

APPLICATION NOTE

Pulver – LFA 467 HT HyperFlash

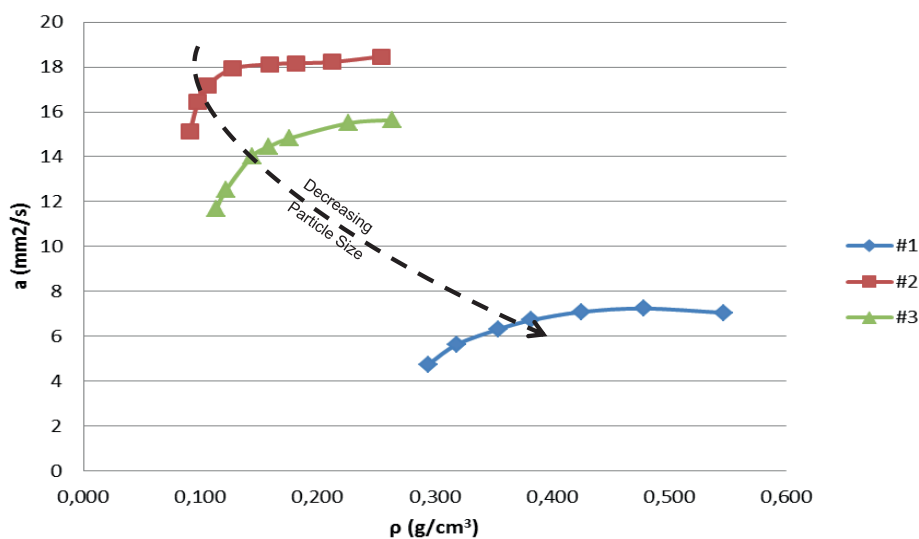
Wärmeleitfähigkeit komprimierbarer Proben – Einfluss von Partikelgröße und Dichte

Dr. Martin Brunner, Martin Hager und Dr. André Lindemann

Einleitung

Aufgrund der speziellen Struktur von Pulvermaterialien, z.B. CNT-Pulver, sind deren thermophysikalische Eigenschaften nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig. NETZSCH hat daher einen speziellen Probenhalter entwickelt, der kalibrierte Drücke bis zu 15 MPa und Messungen bis 300 °C ermöglicht. Die Probe wird zwischen zwei Metallplatten gemessen. Die Auswertung der Messung erfolgt mit dem in der Software integrierten 3-Schichten-Model.

Neben einer ungewöhnlich hohen Wärmeleitfähigkeit weisen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) einzigartige elektronische und mechanische Eigenschaften auf. Die Kenntnis der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit sind ausschlaggebende thermophysikalische Parameter beim Einsatz von CNT-Polymer-Nanokompositen. Abbildung 1 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Dichte von der Temperaturleitfähigkeit. Für verbesserte Messbedingungen für solche Materialien und auch Fasern wurde ein spezieller Probenhalter für Laser-Flash-Analysen (LFA) entwickelt.



1 CNT-Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen, gemessen im Druck-Probenhalter

Der Druck-Probenhalter

Der Druck-Probenhalter (Abbildung 2) wurde konzipiert, um Proben in Pulverform untersuchen zu können. Zwei Aluminiumscheiben und eine Druckschraube ermöglichen ein Verdichten der zu untersuchenden Probe. Im Folgenden werden verschiedene Messungen in Abhängigkeit von Messzeit und den Einfluss des Probenhalters eingegangen.



2 Der neue Druck-Probenhalter

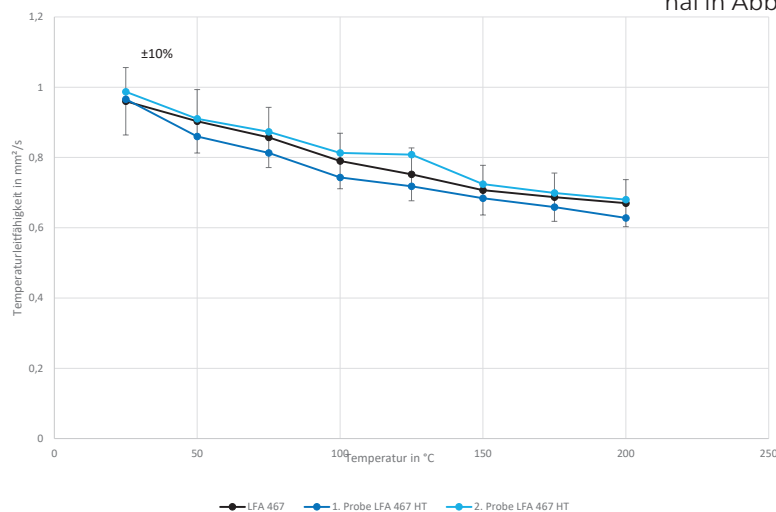
Allgemeine Daten:

- Volumen, maximal: 0,5 ml
- Drehmoment-Bereich: min. 0,6 Nm

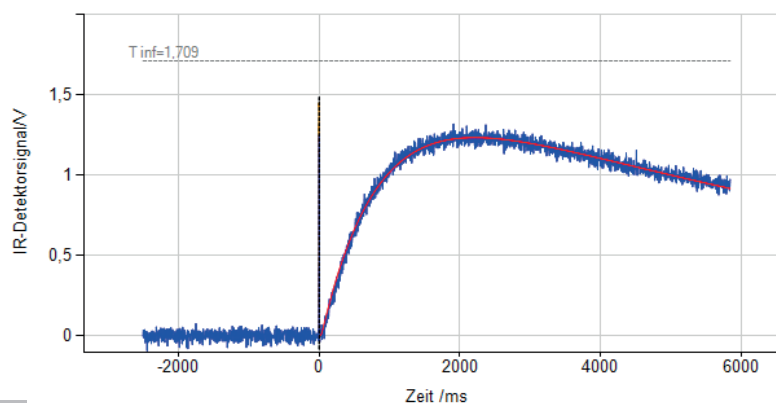
Vorbereitung des Probenhalters:

1. Aluminiumscheiben, jeweils auf der Außenseite mit Grafit beschichtet
2. Eine Aluminiumscheibe in den Probenhalter einlegen
3. Probenhalter mit Pulver befüllen und zweite Aluminiumscheibe einlegen
4. Mit dem Drehmomentschlüssel ein Drehmoment von min. 0,6 Nm auf die Druckschraube aufbringen
5. Probendicke mittels Bügelmessschraube ermitteln (Die Grafitschicht darf dabei nicht beschädigt werden).

Die Messungen der Temperaturleitfähigkeit zeigen folgende Ergebnisse (Abbildung 3 sowie das Detektorsignal in Abbildung 4).



3 Untersuchung von Grafitpulver im Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C, mittleres Drehmoment



4 Detektorsignal von Grafitpulver bei 200 °C

Aufgrund fehlender Referenzmaterialien in Pulverform wurden zusätzlich feste Proben untersucht. Vespel mit geringer Temperaturleitfähigkeit (2.0 mm Dicke) kann bei üblicher Messzeit (10 Halbzeiten) mit $\pm 5\%$ zum Literaturwert ($0,249 \text{ mm}^2/\text{s}$) gemessen werden. Der Einfluss der Messzeit auf den Messfehler ist in Tabelle 1 ersichtlich.

Probenaufbau:

- Messungen 1 bis 5: Standardmodell, nur Berücksichtigung der Probe ohne Aluminiumscheibe zur Untersuchung des Einflusses des Probenhalters. Gesamtdicke: 2 mm
- Messungen 6 bis 8: 3-Schicht-System, Aluminiumscheiben wurden mit Dicke und den thermophysikalischen Eigenschaften berücksichtigt. Gesamtdicke: 4 mm.

Messergebnisse und deren Beurteilung

Aus den Messungen 1 - 5 (Tabelle 1) geht hervor, dass Proben mit einer geringen Temperaturleitfähigkeit (Vespel) innerhalb einer Toleranz von $\pm 5\%$ gegenüber der Literatur bei 25 °C gemessen werden können (Vespel bei 25 °C : $0,249 \text{ mm}^2/\text{s}$). Deutlich geringer sind die Abweichungen bei einer Messzeit von 5 Halbzeiten, was vermutlich auf Fremdwärmeströme über den Probenhalter zurückzuführen ist.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Pulverproben bis zu einer maximalen Dicke von 1 mm gemessen werden können. Bei dickeren Proben verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, und es können keine zuverlässigen Messwerte generiert werden. Bei den temperaturabhängigen Ergebnissen des Graphitpulvers liegt diese Toleranz innerhalb $\pm 10\%$ gegenüber dem Literaturwert.

Die sehr hohen Abweichungen (Messungen 7 - 8) lassen sich auf den Einfluss des thermischen Kontaktwiderstands zurückführen. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Messungen des Kontaktwiderstands durchgeführt und diese bei der Auswertung berücksichtigt.

Tab. 1 Einfluss der Messzeit bei einem Material geringer Temperaturleitfähigkeit

#	Messzeit	Messzeit absolut/ms	Modell	Messwert/ mm^2/s	Messwert/ mm^2/s (5 Halbzeiten)	Abweichung/%	Abweichung/% (5 Halbzeiten)
1	10 Halbzeiten	23000	Standard	0,237	0,251	-4,8	0,8
2	20 Halbzeiten	49000	Standard	0,235	0,251	-5,6	0,8
3	30 Halbzeiten	70000	Standard	0,231	0,254	-7,2	2,0
4	40 Halbzeiten	93000	Standard	0,237	0,243	-4,8	-2,4
5	Lange Datenerfassung	83000	Standard	0,237	0,254	-4,8	2,0
6	10 Halbzeiten	25000	3-Schicht	0,161		>20	
7	10 Halbzeiten	30000	3-Schicht (grafitklebend)	0,191		-20	
8	10 Halbzeiten	30000	3-Schicht (WLP)	0,214		-14,1	

Berücksichtigung des Kontaktwiderstands

Die Messungen #6 bis #8 in Tabelle 1 berücksichtigen keine Kontaktwiderstände. Somit sind die Abweichungen in der berechneten Temperaturleitfähigkeit entsprechend hoch. Für den Fall #6 wurden Zusatzmessungen

des Kontaktwiderstandes vorgenommen. Durch Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes reduziert sich die Abweichung unter Verwendung von zwei Metallscheiben ohne Wärmeleitpaste auf ca. 11 %, wie nachfolgende Berechnung darlegt:

$$\lambda_{\text{gem}} = \alpha \cdot c_p \cdot \rho = (\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 1,073 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 1,42 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 0,245 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\frac{d}{\lambda_{\text{gem}}} = 2 \cdot R_K + \frac{d}{\lambda_{\text{Real}}}$$

$$\lambda_{\text{Real}} = \frac{0,002 \text{ m}}{\frac{0,002 \text{ m}}{0,245 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})} - 2 \cdot 171,4891506 \cdot 10^{-5} (\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1})}$$

$$\lambda_{\text{Real}} = 0,423 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\frac{\lambda_{\text{Real}}}{\lambda_{\text{Lit}}} = \frac{0,423 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}{0,379 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})} = 1,11$$

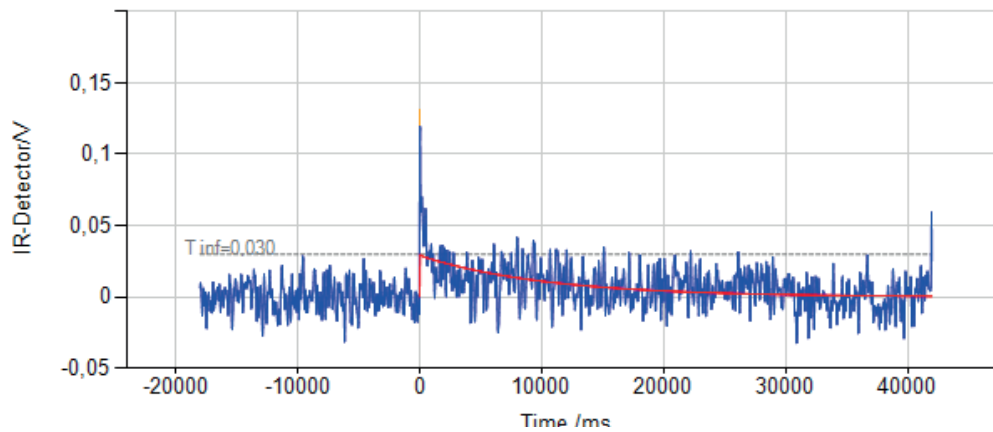
Zur Beurteilung des Wärmeflusses über den Probenhalter wurden Messungen ohne Probe durchgeführt (Abb. 5). Erwartet wird ein Detektorsignal möglichst nahe der Null-Linie, um Wärmeströme über die Probenhalterwandung auszuschließen. Der steile Anstieg zu Beginn (Peak) lässt sich vermutlich auf die Wärmeleitung durch die Luftschicht erklären. Hier könnten weiterführende Messungen unter Vakuum Aufschluss darüber geben. Oberhalb 10000 ms ist ein weiteres Maximum erkennbar. Im weiteren Verlauf bis 40000 ms ist eine leichte Abnahme bis zur 0-Linie erkennbar. Dieses deutet auf leichte Fremdwärmeströme durch den Probenhalter hin. Unter Berücksichtigung der Vespel-Messungen mit stärkeren Abweichungen oberhalb 10000 ms Messzeit lässt sich daraus die Empfehlung ableiten, die Schichtdicke von Pulverproben so zu wählen, dass die Messzeit (10 Halbzeiten) einen Wert von 10000 ms nicht übersteigt. Sollte dieses nicht möglich sein, ist die Zeit für die Berechnung (Set Range for Calculation) auf max.

10000 ms zu setzen. Oberhalb 10000 ms wird die Überlagerung des erwähnten Fremdwärmestromes, der das Signalmaximum und damit die Halbzeit zu höheren Werten verschiebt (= geringere Temperaturleitfähigkeit!), erwartet.

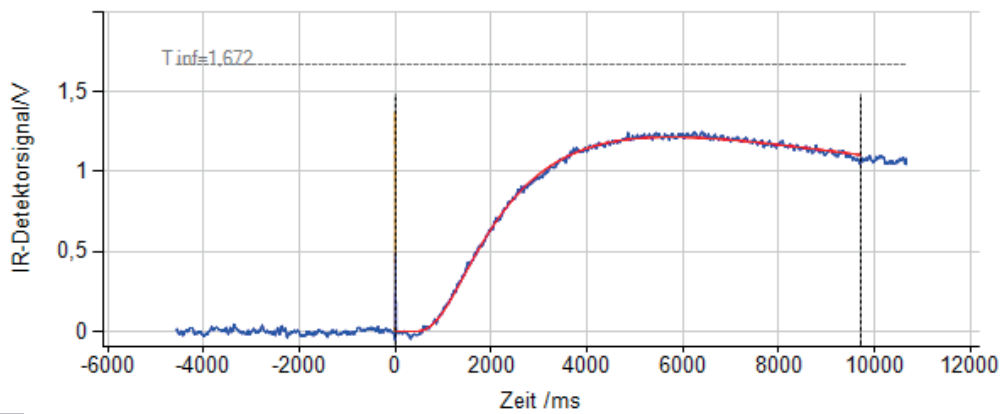
Um den Einfluss des Kontaktwiderstandes zu berücksichtigen, wurden zusätzliche 2-Schicht-Messungen (2 Metallplatten aufeinander) durchgeführt. Der bestimmte Kontaktwiderstand wurde dann zur Korrektur der Wärmeleitfähigkeit verwendet (Addition der thermischen Widerstände). Es muss erwähnt werden, dass die Kontaktwiderstandsmessungen im Anschluss mit veränderter Lage der Metallscheiben vorgenommen wurden (veränderter Luftspalt/Kontakt). Es werden 11 % Messunsicherheit für den Druckprobenhalter veranschlagt.

In den Abbildungen 6 bis 12 sind die zugehörigen Detektorsignale für die Vespel-Messungen dargestellt.

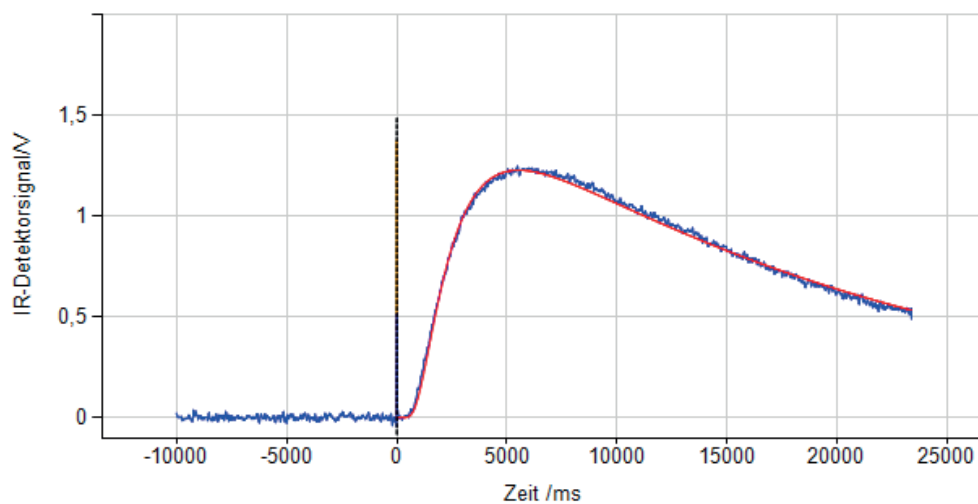
APPLICATIONNOTE Wärmeleitfähigkeit komprimierbarer Proben – Einfluss von Partikelgröße und Dichte



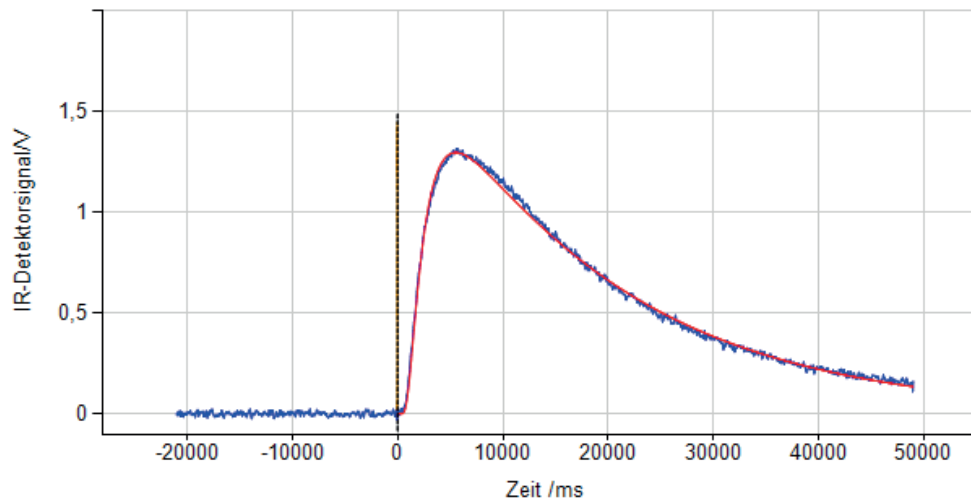
5 Leersignal des Druck-Probenbehälters; 2 Aluminiumscheiben und PEEK-Abstandhalter uner Luft



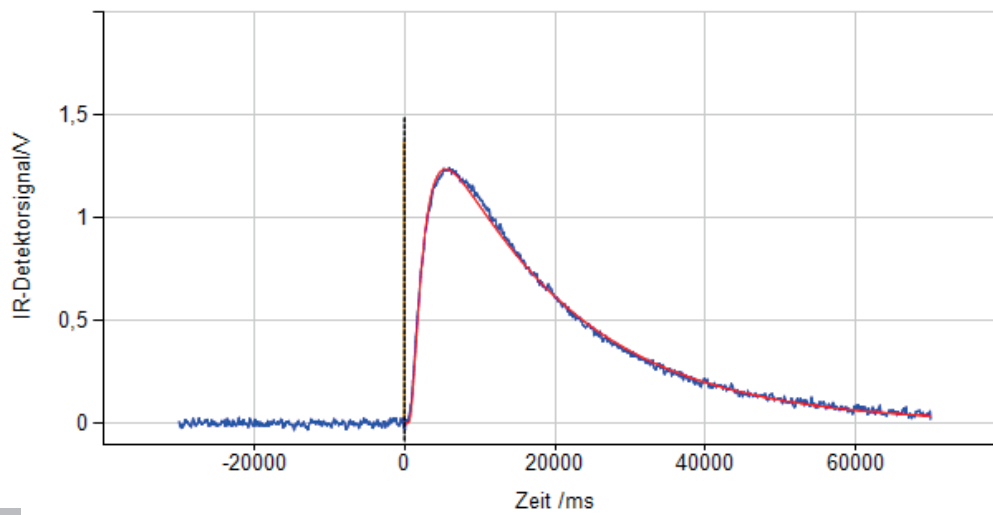
6 Detektorsignal bei einer Messzeit von 5 x Halbzzeit



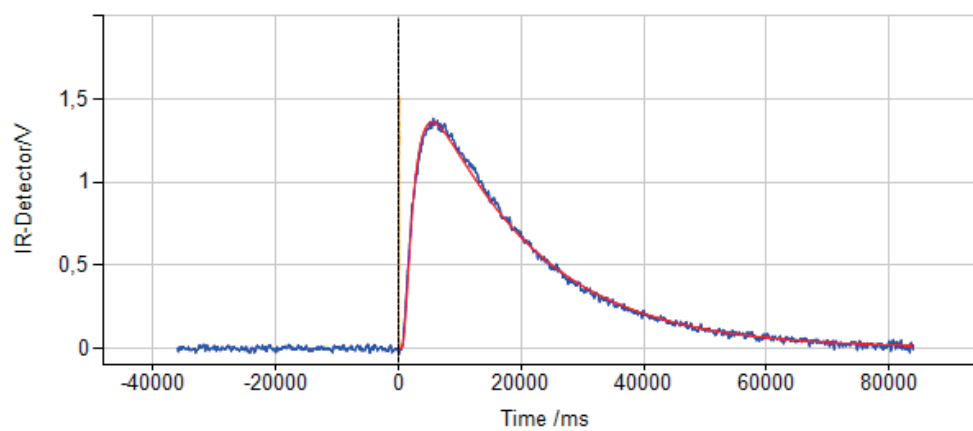
7 Detektorsignal bei einer Messzeit von 10 x Halbzzeit



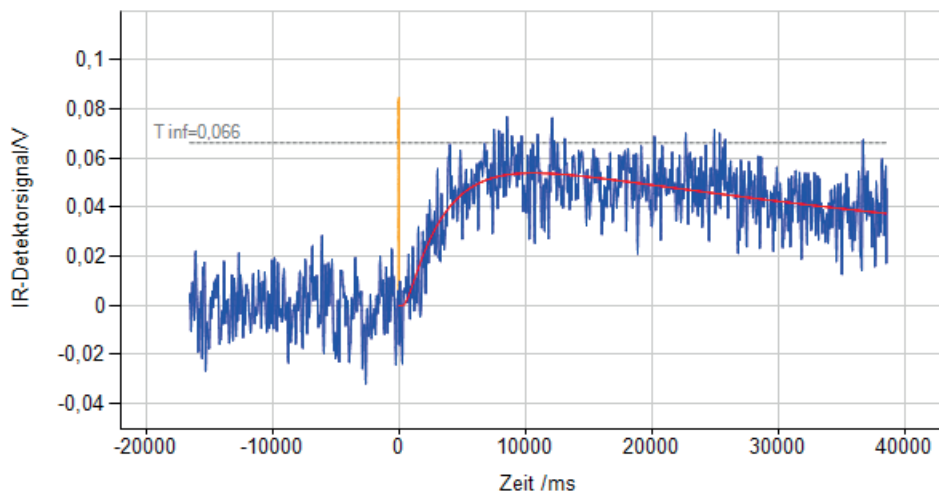
8 Detektorsignal bei einer Messzeit von 20 x Halbzeit



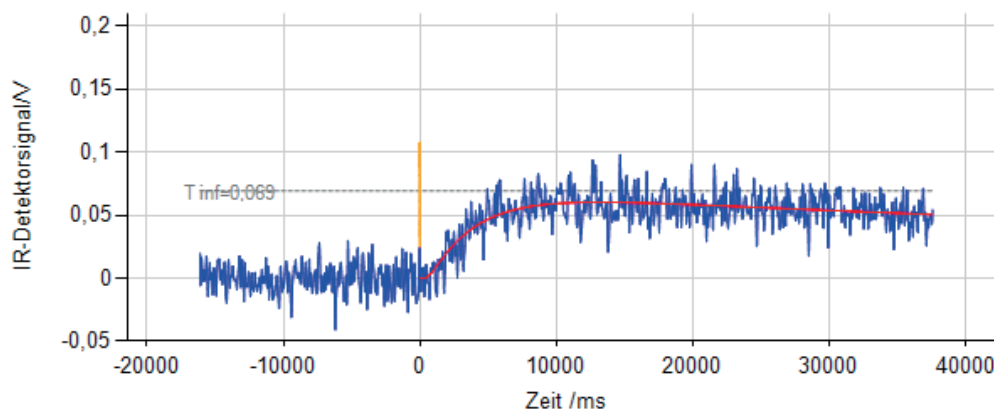
9 Detektorsignal bei einer Messzeit von 30 x Halbzeit



10 Detektorsignal bei der maximalen Messzeit von 80 s



11 Detektorsignal bei einer Messung mit 3-Schicht-System



12 Schuss unter Vakuum (Vespel)

Zusammenfassung

Für die LFA 467 HT HyperFlash® ist ein spezieller Probenhalter für pulverförmige Proben verfügbar. Dieser erlaubt Messungen unter mechanischem Druck und erfordert ein hohes Maß an Probenvorbereitung. Bei sorgfältiger Auswahl der Schichtdicke und Aufbringen der Graphitschicht werden Messunsicherheiten von $\pm 5\%$ erreicht. Testmessungen mit Referenzproben (kein Pulver) im Probenhalter haben gezeigt, dass zusätzliche Kontaktwiderstände zwischen den Metallplatten und der Probe das Ergebnis signifikant verändern können.

Bestellnummern der Probenhalter

Die Probenhalter sind unter folgenden Bestellnummern erhältlich:

LFA 467: 6.257.1-91.9.00*
LFA 467 HT: LFA46700B96.020-00*

*Empfehlung: Messzeit < 10000 ms.