

---

# TK04 Application Note

## Messungen an Fragmenten und Pulver

© 2015 TeKa, Berlin, Germany

---

### Prinzip

Die Wärmeleitfähigkeit von losen Materialien wie Fragmenten und Pulver setzt sich aus den Wärmeleitfähigkeiten des festen Anteils und der Porenfüllung (Luft) zusammen. Sie ist stark vom Mengenverhältnis des Festmaterials zum Porenraum abhängig, da Luft eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dieses Mengenverhältnis ist bei lose geschütteten Proben jedoch nicht genau definiert, sondern verändert sich erheblich bei jedem Schütteln des Probenbehälters und bei jedem erneuten Abfüllen einer Probe desselben Materials.

Die Wärmeleitfähigkeit solcher Proben kann daher nicht direkt gemessen werden, die Messwerte wären nicht reproduzierbar und würden keine gesicherten Aussagen über die Wärmeleitfähigkeit des festen Materialanteils zulassen.

Diese Probleme vermeidet man, indem man die Luft zwischen den Körnern durch ein Fluid mit vorab bekannter Wärmeleitfähigkeit ersetzt, dessen Anteil an der Gesamtprobe durch Wiegen vor und nach Flüssigkeitszugabe bestimmt werden kann. Aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit der Mischung, den flüssigen und festen Anteilen in der Probe und der bekannten Wärmeleitfähigkeit des Fluids wird dann die sog. **Matrixwärmeleitfähigkeit** (d. h. die Wärmeleitfähigkeit, die ein nicht poröser Festkörper aus dem festen Materialanteil hätte) berechnet. Das Verfahren wird als 2-Phasen-Messung bezeichnet, weil die Probe aus einer festen und einer flüssigen Phase besteht.

$$WLF_{\text{Mischung}} = (WLF_{\text{Fluid}})^v * (WLF_{\text{Pulver}})^{1-v}$$

$WLF_{\text{Mischung}}$	Wärmeleitfähigkeit der Mischung
$WLF_{\text{Fluid}}$	Wärmeleitfähigkeit des Fluids (bekannt)
$WLF_{\text{Pulver}}$	Matrix-Wärmeleitfähigkeit des Pulvers
$v$	Volumenanteil Fluid in der Probe

### Geeignete Fluide

Das verwendete Fluid darf das Probenmaterial nicht lösen oder mit ihm chemisch reagieren, und seine Wärmeleitfähigkeit muß vorab genau bekannt sein. Das Verfahren ist anwendbar, wenn die Wärmeleitfähigkeit des trockenen Probenmaterials maximal das 15-fache der Wärmeleitfähigkeit des Fluids beträgt. Da die Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei Raumtemperatur ca.  $0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  beträgt, kann es für wasserunlösliche Materialien bis maximal  $9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  Wasser als Fluid eingesetzt werden. Die im folgenden für Wasser beschriebene Vorgehensweise gilt für andere Fluide analog.

## **Empfohlene Hilfsmittel**

Für die Durchführung von 2-Phasen-Messungen ist ein zylindrischer Probenbehälter erhältlich, dessen Innendurchmesser genau auf die Standard-HLQ-Sonde abgestimmt ist. Zum Anpressen der Sonde an die Probenmischung und Entfernen der überschüssigen Flüssigkeit empfehlen wir die als Zubehör verfügbare Kontaktpresse mit Druckbegrenzung.

Für die Längenmessungen zur Volumenbestimmung eignet sich ein Messschieber am besten. Für die Gewichtsbestimmung wird eine Waage benötigt, Messbereich mindestens bis 3000g und Genauigkeit nicht schlechter als  $\pm 1g$ .

Wir stellen im Kunden-Downloadbereich unserer Webseite kostenlos ein Arbeitsblatt für OpenOffice, LibreOffice oder Microsoft Excel zur Verfügung, das Schritt für Schritt durch die Probenvorbereitung, Messung und Auswertung führt. Der temperaturabhängige Verlauf der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit von Wasser ist in der Datei enthalten, bei Verwendung von Wasser als Fluid erfolgen daher alle Berechnungen automatisch.

## **Vorbereitung des Probenmaterials**

Die Probe darf keine groben oder scharfkantigen Bestandteile enthalten, gröbere Stücke müssen auf eine Korngröße von max. 1 mm zerkleinert werden. Das Probenmaterial muß vor dem Mischen mit dem Fluid vollständig trocken sein. Eventuell vorhandene Restfeuchte verfälscht das Ergebnis.

Wir empfehlen, das feste Probenmaterial und das Fluid bereits am Vortag zum Temperaturngleich ins Labor zu bringen.

## **Wasservolumenanteil in der Probe bestimmen**

Der Volumenanteil Wasser in der Probe ergibt sich als Quotient aus dem Wasservolumen und dem Gesamtvolumen.

Das Gesamtvolumen der Probe wird aus dem einheitlichen Innendurchmesser des Probenbehälters (88 mm) und der Füllhöhe berechnet. Zur Bestimmung der Füllhöhe wird die Sonde vorab in den leeren Probenbehälter gestellt und der Abstand zwischen Oberseite der Sonde und Oberkante des Behälters gemessen (s. u. Schritt 01). Nach Abschluß der Wärmeleitfähigkeitsmessung wird der Abstand dann mit Probenmaterial und aufgesetzter Sonde erneut gemessen (s. u. Schritt 09). Die Differenz ergibt die Füllhöhe.

Das in der Probe enthaltene Wasservolumen wird aus dem Wassergewicht (Wiegen des Behälters vor und nach Wasserzugabe) und der bekannten Dichte von Wasser berechnet. Der temperaturabhängige Verlauf der Dichte von Wasser ist in dem als Download zur Verfügung stehenden Arbeitsblatt (s. o.) enthalten, die Probentemperatur zum Zeitpunkt der Messung kann man sich entweder mit dem TK04-Messprogramm anzeigen lassen oder direkt aus der Messdatei (\*.dwl) entnehmen (s. u. Schritt 11).

## **Wärmeleitfähigkeit der Mischung messen**

Die Wärmeleitfähigkeit der Mischung wird mit TK04 gemessen. Da bei feuchten Proben mit Konvektion der enthaltenen Flüssigkeit gerechnet werden muss, sollte die Heizleistung möglichst niedrig gewählt werden (Power Control ca. 2.0).

## Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei Messtemperatur

Da die Wärmeleitfähigkeit von Wasser temperaturabhängig ist, enthält unser als Download verfügbares Arbeitsblatt (s. o.) den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Wasser als Funktion der Temperatur und bestimmt den richtigen Wert automatisch, wenn die Messtemperatur in das vorgesehene Feld eingetragen wird.

## Wärmeleitfähigkeit der festen Phase berechnen

Die Wärmeleitfähigkeit des festen Probenanteils wird nach der oben angegebenen Formel aus den Wärmeleitfähigkeiten der Mischung und der flüssigen Phase sowie dem Volumenanteil der flüssigen Phase berechnet. Das Ergebnis entspricht der Wärmeleitfähigkeit, die ein homogener, nicht poröser Festkörper aus dem festen Materialanteil hätte (sog. Matrixwärmeleitfähigkeit). Wenn das TeKa-Arbeitsblatt (s. o.) verwendet wird, erfolgt die Berechnung automatisch.

## Schritt-für-Schritt-Anleitung

Im Folgenden wird ein in der Praxis erprobter Messablauf beschrieben. Alle Mess- und Wiegeergebnisse werden in das Tabellenblatt **Form** der von uns zur Verfügung gestellten Tabellenkalkulationsdatei eingetragen, das die Berechnungen automatisch vornimmt. Zur Dokumentation kann anschließend das Tabellenblatt **Protocol** ausgedruckt werden. Wird ein anderes Fluid als Wasser verwendet, müssen die Felder für Dichte und Wärmeleitfähigkeit des Fluids (jeweils bei Messtemperatur) von Hand ausgefüllt werden.



### 01 - Leerhöhe des Probenbehälters bestimmen

Die Sonde wird in den leeren Behälter gestellt und die Höhe von ihrer Oberseite bis zur Oberkante des Behälters mit einem Messschieber gemessen.

Das Ergebnis wird in das Feld **Height (empty) - H1** eingetragen.



### 02 - Feste Phase einfüllen

Das vorbereitete trockene Probenmaterial in den Probenbehälter füllen. Um den relativen Fehler durch die Volumenbestimmung und das Wiegen gering zu halten, sollten Gesamtvolumen und Gewicht der Probe möglichst hoch sein, d. h. der Behälter sollte bis 1 oder 2 cm unter die Oberkante gefüllt werden.



### 03 - Trockengewicht bestimmen

Den gefüllten Probenbehälter zusammen mit der Sonde wiegen (die Sonde noch nicht auf die Probe aufsetzen).

Das Gewicht wird in das Feld **Weight (dry sample + probe + container) - W<sub>dry</sub>** eingetragen.



#### 04 - Flüssige Phase einfüllen

In mehreren Schritten Wasser zugeben und mit einem Spatel o. ä. verteilen, bis die Probe vollständig gesättigt ist. Es empfiehlt sich, einen Behälter mit Wasser bereits am Vortag zusammen mit dem festen Probenmaterial im Labor aufzustellen, damit die Probenbestandteile eine einheitliche Temperatur haben und an die Messtemperatur angeglichen sind.



#### 05 - Luftblasen entweichen lassen

Probe etwas stehenlassen und ggf. Behälter rütteln, bis die noch in der Probe enthaltene Luft vollständig durch Wasser ersetzt ist.



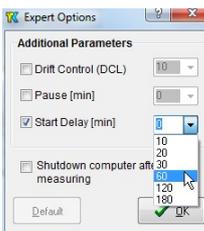
#### 06 - Sonde aufsetzen

Sonde aufsetzen und vorsichtig andrücken, so daß etwaige Luftblasen durch die seitlichen Schlitze im Sondenkörper entweichen können. Falls nötig, den Probenbehälter etwas schräg halten. Eingeschlossene Luft beeinträchtigt den Kontakt zwischen Sonde und Probe.



#### 07 - Überschüssige Flüssigkeit entfernen

Die Sonde mit Hilfe der Hebelpresse langsam und vorsichtig auf das Probenmaterial drücken, so daß überschüssige Flüssigkeit entweicht. Die in die Sondenunterseite eingelassene Nadel muß auf der gesamten Länge Kontakt zur Probe haben.



#### 08 - Wärmeleitfähigkeit messen

Da durch die Probenpräparation das thermische Gleichgewicht gestört wird, ist i. d. R. eine Wartezeit vor Beginn der Messung erforderlich. Diese kann mit Hilfe des *Start Delay*-Parameters im TK04-Messprogramm konfiguriert werden (siehe TK04-Manual Kapitel 3.2.4). Wir empfehlen ein *Start Delay* von 60 Minuten.

Das Ergebnis der Wärmeleitfähigkeitsmessung wird in das Feld **Result of TC measurement - TC<sub>mixture</sub>** eingetragen.



#### 09 - Probenhöhe bestimmen

Nach Abschluss der Wärmeleitfähigkeitsmessung wird die Presse geöffnet und der Abstand von der Oberseite der Sonde bis zur Oberkante des Behälters gemessen. Falls die Sonde über den Behälter hinausragt, wird der Abstand mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Der gemessene Wert wird in das Feld **Height (with sample) - H2** eingetragen.

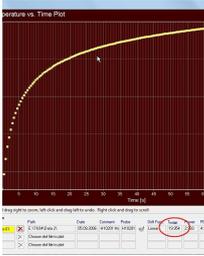


## 10 - Feuchtgewicht bestimmen

Flüssigkeitsreste auf der Oberseite der Sonde vorsichtig entfernen und den Behälter einschließlich Sonde wiegen.

Das Gewicht wird in das Feld

**Weight (moist sample + probe + container) -  $W_{\text{saturated}}$**  eingetragen.



## 11 - Proben temperatur ermitteln

Da Dichte und Wärmeleitfähigkeit von Wasser temperaturabhängig sind, muß zur Ermittlung der richtigen Werte die Proben temperatur während der Messung bekannt sein. Mit Hilfe des Heizkurven-Plots der TK04-Software (siehe TK04-Manual Kapitel 3.5) kann man sich nach Abschluß der Messung die Starttemperatur  $T_{\text{initial}}$  anzeigen lassen. Bei Messreihen kann sich die Proben temperatur von Einzelmessung zu Einzelmessung geringfügig verändern. Wir empfehlen die relativ ungestörte Starttemperatur direkt vor Beginn der ersten Messung zu verwenden.

```

ST16-01.dwl
V11041.LM1,TR04 V5.3.5,20.06.2014
ST16-01-.05 (1.613 W/mK) Power 3W/m V11041
Heating Power [W/m] = 3.0210
Slope = 0.00001 (0.2287) Bsd = 0.00012 T =
Reserved
56156-78
390

```

T [K]	t [s]	R [K]
20.97844	0.00	111
21.12307	0.50	110
21.33030	1.00	117
21.50028	1.50	114
21.67366	2.00	118

Alternativ kann man die dwl-Datei der ersten Messung in einem Dateibetrachter oder Editor öffnen und die Temperatur T zum Zeitpunkt  $t=0.00$  s notieren oder kopieren. Die dwl-Dateien befinden sich in dem vom Benutzer gewählten Datenverzeichnis.

Die ermittelte Proben temperatur wird in das Feld

**Sample temperature (at start time) -  $T_{\text{initial}}$**  eingetragen.

## 12 - Ergebnis berechnen

Wenn die Mess- und Wiegeergebnisse aus den vorherigen Schritten korrekt in das Arbeitsblatt eingetragen wurden, wird die Wärmeleitfähigkeit der festen Phase automatisch nach der oben angegebenen Formel berechnet.

### Genauigkeit

Die Messungenauigkeit einer 2-Phasen-Messung setzt sich zusammen aus den Messungenauigkeiten der Wärmeleitfähigkeitsmessung selbst, der Volumenbestimmung und der Gewichtsbestimmung. Das Ergebnis einer 2-Phasenmessung ist daher ungenauer als das einer direkten Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Fehler beim Wiegen und Messen gehen nichtlinear in den Gesamtfehler ein, ihr Einfluß hängt von den konkreten Proben- und Fluidmengen sowie den Wärmeleitfähigkeiten von fester und flüssiger Phase ab. Um die Größenordnung abzuschätzen, kann man in einem vollständig ausgefüllten Arbeitsblatt für 2-Phasen-Messungen die Werte für Probenhöhen oder Gewicht variieren und prüfen, wie groß der Einfluß auf das Wärmeleitfähigkeits-Resultat ist.

Da nicht die absoluten, sondern die relativen Fehler der Volumen- und Gewichtsbestimmung in den Gesamtfehler eingehen, kann man die Genauigkeit verbessern, wenn man ein möglichst großes Probenvolumen und -gewicht verwendet, d. h. den Probenbehälter möglichst hoch befüllt.