

УДК 544.03:0.8; 543.572.3

**ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕКЛА
(TeO₂)_{0.72}(WO₃)_{0.24}(La₂O₃)_{0.04} МЕТОДОМ ДСК**

© 2012 г.

А.Д. Плехович^{1,2}, *А.М. Кутыин*², *В.В. Дорофеев*²¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Н. Новгород

kutyin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 13.03.2012

Усовершенствована методика определения теплопроводности материала по зависимости наклона линейного участка ДСК-кривой плавления ряда металлов от теплового потока через исследуемые образцы различной толщины. Совместная обработка результатов термографирования эталонных образцов кварцевого стекла и исследуемого стекла (TeO₂)_{0.72}(WO₃)_{0.24}(La₂O₃)_{0.04} позволила с погрешностью 2% найти значения коэффициента теплопроводности последнего: $\lambda(T, K) = 1.13(429.75); 1.27(505.05); 1.40(600.65)$ Вт/(м·К) при температурах плавления индия, олова и свинца соответственно.

Ключевые слова: теплопроводность, теллуридное стекло, дифференциальная сканирующая калориметрия, тепловой поток, термическое сопротивление.

Введение

Интерес к теллуридным стеклам объясняется значительной нелинейностью их оптических свойств, низкими энергиями фононов, возможностью введения в них больших концентраций ионов редкоземельных элементов, что дает возможность эффективного применения этих стекол в оптоэлектронике и волоконной оптике. Задачи оптимизации формирования волоконных световодов из заготовок теллуридного стекла и исследования их оптических характеристик требуют знания физико-химических свойств этих стекол. К числу свойств, знание которых необходимо для решения указанных задач, относится теплопроводность.

Для определения теплопроводности методом ДСК Хакворт и Ван-Райен [1] предложили следить за плавлением кусочка чистого металла (галлия, индия и др.), находящегося на верхней поверхности цилиндра или диска из изучаемого материала. В ходе нагревания такой системы в измерительной ячейке ДСК-анализатора достигается точка плавления металла, и его температура остается постоянной, пока весь металл не расплавится. По измеряемой ДСК-анализатором температуре нижней поверхности диска, а также подводимого к ней теплового потока можно вычислить теплопроводность образца.

Цель настоящей работы – усовершенствование методики обработки термографических данных для определения теплопроводности твердых веществ и нахождение коэффициента теплопроводности стекла (TeO₂)_{0.72}(WO₃)_{0.24}(La₂O₃)_{0.04} в интервале температур 430–600 К.

Теоретические основы методики

В стационарных условиях поток теплоты \dot{Q} через образец материала с тепловым сопротивлением R_s пропорционален разности температур между границами тела ΔT :

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_s} \Delta T, \quad (1)$$

где $R_s = \frac{h}{\lambda A}$ определяется коэффициентом теплопроводности λ материала образца и его геометрическими характеристиками: высотой h , площадью поперечного сечения $A = \pi d^2/4$, в частности цилиндрического образца диаметром d .

Величина потока теплоты от датчика анализатора к металлу на верхней поверхности образца (рис. 1) зависит не только от теплового сопротивления самого образца, но и от так называемых контактных тепловых сопротивлений. Поэтому формула (1) для рассматриваемой системы в силу аддитивности тепловых сопротивлений имеет вид

$$\dot{Q}(T) = \frac{(T - T_m)}{R_{ds} + R_s + R_{sm}}. \quad (2)$$

Холостой опыт с пустыми тиглями (так называемая базовая линия), компенсационно исключая из анализируемого дифференциального сигнала часть контактных сопротивлений с участием тиглей, оставляет в формуле (2) следующие контактные термосопротивления: датчик – образец (R_{ds}) и образец – металл (R_{sm}).

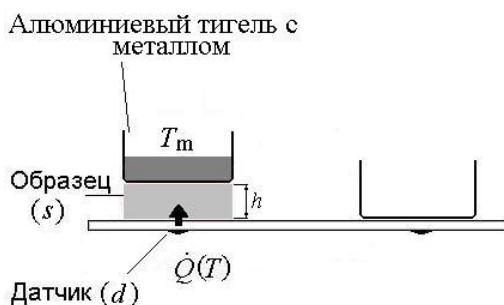


Рис. 1. Схема размещения исследуемого образца на датчике ДСК-анализатора

Наличие экспериментально наблюдаемого линейного участка температурной зависимости ДСК-сигнала $\varphi(T)$ и выражение (2) позволяют допустить пропорциональность потока и ДСК-сигнала $\dot{Q} = k\varphi$ или соответствующего их изменения от начала плавления: $\Delta\dot{Q} = k\Delta\varphi$.

В результате используемая для определения коэффициента теплопроводности формула (2) приобретает вид

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta T}{k(R_n + \frac{h}{\lambda A})}, R_c = R_{ds} + R_{sm}, \quad (3)$$

где R_c суммирует значимые в этой задаче контактные тепловые сопротивления.

По результатам термографирования нескольких эталонных дисковых образцов с различающимися геометрическими параметрами h_i и A_i , изготовленных из материала с известной теплопроводностью λ_{st} , на первом этапе используемой методики находятся параметры k и R_c . Наиболее удобная для решения этой задачи форма уравнения (3) имеет вид

$$1/D_i = k(R_c + h_i/(\lambda_{st} A_i)), \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad (4)$$

где определяемая тангенсом угла наклона линейного участка термограммы величина

$$D_i = \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right)_i = \left(\frac{d\varphi}{dT} \right)_i. \text{ Очевидно, что минимальное}$$

количество эталонных образцов, определяющих указанные параметры, равно двум ($I = 2$). При этом

$$R_c = \frac{h_2 D_2 / A_2 - h_1 D_1 / A_1}{\lambda_{st} (D_1 - D_2)}, \quad k = \frac{1}{D_i (R_c + \frac{h_i}{\lambda_{st} A_i})}, \quad (5)$$

$$i = 1 \text{ или } 2.$$

Непосредственное решение переопределенной системы уравнений (4) методом наименьших квадратов по результатам измерений 3-х и более эталонных образцов кроме средних значений параметров модели (5) позволяет рассчитать их погрешность, преимущественно обусловленную влиянием контактных термических сопротивлений.

Допущение постоянства входящих в R_c контактных термических сопротивлений при переходе от стандартных образцов к образцам из исследуемого материала дает возможность определить искомый коэффициент теплопроводности

$$\lambda = \frac{h}{A(1/(kD) - R_c)}. \quad (6)$$

Экспериментальная часть

Для измерения теплопроводности по изложенной методике использованы следующие чистые металлы: индий, олово и свинец, плавящиеся при $T_m = 156.6, 231.9$ и 327.5°C [2], которые вблизи температур плавления не имеют полиморфных переходов, практически не сублимируют, воспроизводимо плавятся и кристаллизуются при повторном использовании.

Измерения выполнены на термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch. При этом в отличие от первоначального варианта методики [1], когда кусочек чистого металла помещался непосредственно на цилиндрический образец, мы использовали алюминиевый тигель. Это упрощает эксперимент и предотвращает прибор от возможных загрязнений. При подготовке тигля для многократного использования масса навески чистого металла (около 100 мг) выбрана с таким расчетом, чтобы при плавлении он полностью покрыл дно тигля. Термографически найденные температура и энтальпия плавления использованных металлов соответствуют литературным данным.

Объектом исследования являлось синтезированное в ИХВВ РАН высокочистое теллуричное стекло $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$. Три дисковых образца одинакового диаметра $d = 4.51$ мм имели высоты $h = 0.51, 1.51$ и 2.51 мм. Эталонные образцы из высокочистого кварцевого стекла при диаметре 5.89 мм имели высоты, соответственно равные 1.02, 2.03, 2.49 мм.

Для экспериментов использовалась следующая программа термографирования. До температуры, приблизительно на 20° меньшей температуры плавления металла, скорость нагрева составляла 10 К/мин. Для снижения температурного градиента в образце скорость нагрева в области пика плавления уменьшалась до 0.5 К/мин. Измерения велись в токе аргона с расходом 60 мл/мин.

Обсуждение результатов

Температурные производные линейных участков термограмм плавления металлов D_i определены по соответствующим тангенсам углов касательных, как это показано на примере пика плавления индия на кварцевом диске (рис. 2).

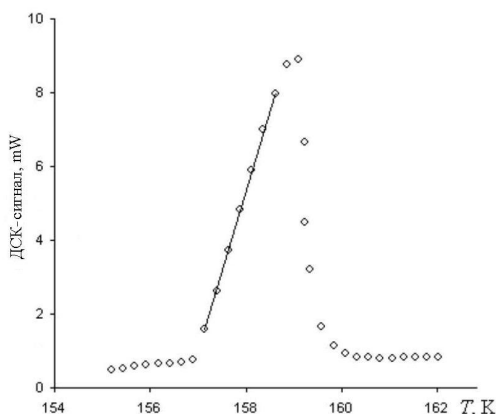
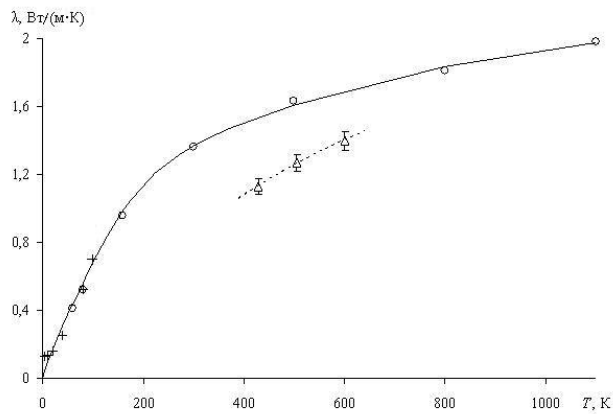


Рис. 2 Термограмма плавления индия в алюминиевом тигле на кварцевом диске

Рис. 3. Измеренные значения коэффициента теплопроводности λ для стекла $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$ (треугольники) и аппроксимирующая их линия в сопоставлении с литературными данными о λ кварцевого стекла (крестики – [2], кружки – [3])

Таблица

Значения температурных производных линейного участка термограммы плавления металлов (D_i), характеристики образцов и найденные коэффициенты теплопроводности теллуритного стекла

T_m , К (М)	429.75 (In)	505.05 (Sn)	600.65 (Pb)
Кварцевое стекло, $d = 5.89$ мм			
h , мм	D_i , мВ/К		
1.02	0.2277	0.2056	0.1447
2.03	0.2633	0.2406	0.1818
2.49	0.2723	0.2540	0.2073
λ , Вт/(м·К) [2–5]	1.56	1.61	1.67
k , Вт/мВ	0.00132	0.00146	0.00189
R_c , К/Вт	149.084	117.823	53.541
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$, $d = 4.51$ мм			
h , мм	D_i , мВ/К		
0.51	0.2349	0.2098	0.1452
1.51	0.3041	0.2801	0.2276
2.51	0.3837	0.3478	0.3090
λ , Вт/(м·К)	1.13±0.02	1.27±0.02	1.40±0.02

После значений D_i для трех эталонных образцов с известными λ в таблице приведены найденные решением уравнений (4) значения коэффициента пропорциональности теплового потока и ДСК-сигнала k и контактного сопротивления R_c .

Средние из рассчитанных по формуле (6) значений λ для трех исследованных образцов вместе со среднеквадратичными отклонениями приведены в последней строке таблицы.

Полученные значения коэффициента теплопроводности теллуритного стекла представлены на рис. 3. Теплопроводность теллуритного стекла в исследованном диапазоне температур меньше теплопроводности кварцевого стекла, однако характеризуется большим температурным коэффициентом ее изменения.

Выводы

1. Усовершенствованная ДСК-методика измерения теплопроводности твердотельных материалов, по сравнению с исходным ее вариантом [1], использует алюминиевые тигли для плавящихся металлов, а также математическую модель обработки ДСК-кривых с определением ошибки измерений.

2. Совместная обработка термограмм эталонных и исследуемых образцов кварцевого стекла позволила с погрешностью 2% найти значения коэффициента теплопроводности стекла $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$. Представленная методика измерений применима для исследования стекол различных классов, в том числе органических стекол, а также других твердотельных материалов с не очень высокой теплопроводностью.

Список литературы

1. Hakvoort G., Van Reijen L.L. Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC // *Thermochem. Acta*. 1985. V. 93. P. 317–320.
2. Binnewies M., Mike. E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Second revised. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 936 p.
3. Физические величины. Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
4. Сергеев О.А., Шашков А.Г., Уманский А.С. // *Инженерно-физический журнал*. 1982. Т. 43. № 6. С. 960–970.
5. Lide D.R. *Handbook of chemistry and physics*. 74th edition / Ed. by D.R. Lide. New York: CRC Press, 1994. 2616 p.

MEASUREMENT OF THERMAL CONDUCTIVITY OF $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$ GLASS BY DSC*A.D. Plekhovich, A.M. Kut'in, V.V. Dorofeev*

A method has been developed for the determination of the material thermal conductivity coefficient by the dependence of the slope of the DSC melting curve linear part for a number of metals upon the flow of heat through the test samples of different thickness. The joint analysis of thermographic testing results on quartz glass reference samples and those of $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$ glass has made it possible to find the values of the thermal conductivity of the latter as $\lambda(T, \text{K}) = 1.13(429.75)$; $1.27(505.05)$; $1.40(600,65)$ W/m-K with an error of 2% at the melting points of indium, tin and lead, respectively.

Keywords: thermal conductivity, tellurite glass, differential scanning calorimetry (DSC), heat flow, thermal resistance.