ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΝΑΝΟΕΛΑΙΩΝ

Κ.Σ. Κουτσιαρά[1], Γ.Δ. Πέππας[2], Α.Δ. Πολυκράτη[3], Β. Χαραλαμπάκος[2], Ε.Χ. Πυργιώτη[2], Α. Κυρίτσης[1], Ι.Φ. Γκόνος[3]

[1]Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Τ.Κ. 15772, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα

[2]Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, Πάτρα, Τ.Κ. 26504

[3] Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Τ.Κ. 15780, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα

e-mail: peppas@ece.upatras.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται μετρήσεις που διεξήχθησαν, στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ, σε συνεργασία με τη Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ και το Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών του Πανεπιστήμιο Πατρών, σε δείγματα ελαίων, που προορίζονται για χρήση ως μέσο μόνωσης και ψύξης των τυλιγμάτων σε μετασχηματιστές ηλεκτρικής ενέργειας. Τα δείγματα που εξετάζονται είναι: καθαρό συνθετικό έλαιο φυτικής προέλευσης, τέσσερα δείγματα του ίδιου ελαίου με νανοσωματίδια μαγνητίτη και δύο δείγματα με γραφένιο. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή θερμοκρασιών 10 – 120 °C.

Το πρώτο στάδιο των πειραματικών μετρήσεων αφορά στη θερμική αγωγιμότητα των ρευστών δειγμάτων. Τα πειράματα ανέδειξαν τη σημαντική επίδραση της αβεβαιότητας του *Cp* στον προσδιορισμό της αβεβαιότητας των τιμών της θερμικής αγωγιμότητας *λ*. Το δεύτερο στάδιο πειραματικών μετρήσεων αφορά στη διηλεκτρική συμπεριφορά των νανοελαίων. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Ευρείας κλίμακας συχνοτήτων (Alpha Analyzer του οίκου Novocontrol) με χρήση ειδικής κυψελίδας υγρών. Μελετήθηκαν το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, *σ**, και της διηλεκτρικής συνάρτησης, *ε**.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής αναπτύχθηκε μία μεθοδολογία για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας υγρών. Με την μεθοδολογία που αναπτύχθηκε μπορούν να μελετηθούν και άλλα θερμομονωτικά υλικά σχεδόν στο όριο μέτρησης της συσκευής, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλη για μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας και άλλων τεχνολογικών υλικών, όπως τα πολυμερή.

Λέξεις-Κλειδιά: θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ειδική θερμότητα, πυκνότητα.

Abstract

This work presents measurements carried out in the Dielectric Laboratory of Physics of the School of Applied Mathematics and Physics NTUA, in collaboration with the School of Electrical and Computer Engineering, NTUA as well as with the Department of Electrical Engineering and Computer Technology, University of Patras, on samples of oils used for insulation and cooling of transformers windings. These samples were: pure synthetic oil of vegetable origin, four samples of the same oil with magnetite nanoparticles and two samples with graphene.

The first stage of the experimental measurements relates to the thermal conductivity of the liquid samples. The experiments highlighted the significant influence of uncertainty of Cp to determine the uncertainty of thermal conductivity values λ.

The second stage of experimental measurements relates to the dielectric behavior of the nano-oils. All measurements were made in Broadband Dielectric Spectroscopy apparatus (Alpha Analyzer by Novocontrol) using special fluid cell. The real part of electric conductivity σ^*, as well as of dielectric function, ε^* were studied.

According to the methodology developed, insulating materials can be measured almost at the limit of the measuring range of the device which would make it appropriate for measurements of other materials such as polymers, with a wide range of applications.

Keywords: thermal conductivity, electric conductivity, specific heat, density

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ερευνητικό ενδιαφέρον για τα νανοέλαια, όπου διάφορα νανοσωματίδια ενσωματώνονται με έλαια-μήτρες προκειμένου να βελτιώσουν τις μονωτικές τους ιδιότητες. Στα πλαίσια αυτά ερευνάται η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νέων υλικών (Eastman et al. 2001, Huifei et al. 2014, Hwang et al. 2010, Lv et al. 2014, Mergos et al. 2012, Saidur et al. 2011, Taha-Tijerina et al. 2012, Wang et al. 1999).

Η ακριβής μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας αποτελεί μία δύσκολη διαδικασία, ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ενώ συγκεκριμένες τεχνικές είναι ακριβέστερες σε συγκεκριμένες γεωμετρίες δειγμάτων-υλικών (π.χ. λεπτά υμένια).

Διακρίνονται οι μέθοδοι σταθερής κατάστασης (steady state methods) στις οποίες ανήκουν μεταξύ άλλων, οι απόλυτες μέθοδοι (μετράται η ηλεκτρική ισχύς που προσφέρεται) και οι συγκριτικές (γίνεται γενικά συγκριτική μέτρηση με ένα υλικό αναφορά γνωστών φυσικών ιδιοτήτων) και οι μέθοδοι μη σταθερής κατάστασης (non steady state/Transient methods), στις οποίες ανήκει και η τεχνική Flash, που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτήν την εργασία. Στις πρώτες παρατηρούνται μεγάλες απώλειες ενέργειας, υπάρχει θερμική αντίσταση των αισθητήρων θερμοκρασίας και χρειάζεται αρκετός χρόνος αναμονής ώστε να σταθεροποιηθεί σε μόνιμη κατάσταση (χωρίς μεταβολές) μία διαφορά θερμοκρασίας. Αντίθετα, στις μεθόδους μη σταθερής κατάστασης, οι πηγές θερμότητας παρέχονται είτε με περιοδικό τρόπο είτε με παλμικό, με συνέπεια το αποτέλεσμα της μέτρησης να είναι περιοδικό (π.χ. σήμα με φάση ως έξοδο) ή

εν γένει μη σταθερό (π.χ. η έξοδος να είναι κάποιο πλάτος, ένα μέγιστο) λόγω αλλαγής της θερμοκρασίας του δείγματος αντίστοιχα.

Με την τεχνική flash δεν υπάρχει η ανάγκη εξ'επαφής μέτρησης, συνεπώς μηδενίζονται οι παρασιτικές αντιστάσεις, ενώ οι απώλειες ενέργειας από τα δείγματα ελαχιστοποιούνται με μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να αποφευχθεί η μείωση θερμοκρασίας στο δείγμα κι άρα η απώλεια θερμότητας. Η τεχνική αυτή γνωστοποιήθηκε αρχικά το 1961 από τον Parker (Parker et al., 1961) και σύμφωνα με αυτήν το δείγμα προς μέτρηση ακτινοβολείται για μικρό χρόνο από παλμό laser ή λάμπας στη μία του πλευρά, η θερμότητα διαδίδεται μέσα του και υπάρχει ένας υπέρυθρος αισθητήρας στον άλλη πλευρά του δείγματος, ο οποίος ανιχνεύει τη θερμότητα που ακτινοβολεί το δείγμα σ'αυτόν. Στην τεχνική flash μετράται άμεσα ο συντελεστής θερμικής διάχυσης (mm^2/s), που δείχνει την ταχύτητα διάδοσης της θερμότητας μέσα στο υλικό (thermal diffusivity) και υπολογίζεται έμμεσα ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού που μετράται.

Το δείγμα θεωρείται ομογενές και ισοτροπικό. Εάν η αρχική θερμοκρασία του δείγματος, πάχους *L*, πριν την ακτινοβόλησή του, έχει μία τιμή *T(x,0)*, η θερμοκρασία του μετά από χρόνο *t* θα είναι, σύμφωνα με τους Carslaw και Jaeger:

$$T(x,t) = \frac{1}{L}\int_0^L T(x,0)dx + \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} exp\left(\frac{-n^2\pi^2\alpha t}{L^2}\right) \times \cos\frac{n\pi x}{L}\int_0^L T(x,0)\cos\frac{n\pi x}{L}dx \qquad (1)$$

με α ο συντελεστής θερμικής διάχυσης σε cm^2/s. Εάν το δείγμα στιγμιαία και ομογενώς απορροφήσει παλμό ενέργειας *Q* cal/cm^2 σε βάθος g από την πλευρά που ακτινοβολείται ($x = 0$), η θερμοκρασία τη δεδομένη στιγμή θα είναι:

$$T(x,0) = Q/\rho C_g \text{ και } T(x,0) = 0 \qquad (2)$$

για $0 < x < g$ και $g < x < L$ αντίστοιχα. Με αυτήν την αρχική συνθήκη, η σχέση (1) τροποποιείται ως:

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho CL}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\cos\frac{n\pi x}{L}\frac{\sin(n\pi g/L)}{(n\pi g/L)} \times exp\left(\frac{-n^2\pi^2}{L^2}\alpha t\right)\right] \qquad (3)$$

όπου ρ η πυκνότητα του υλικού σε g/cm^3 και *C* η ειδική θερμότητα σε cal/g^oC. Το g, δηλαδή το βάθος διείσδυσης, είναι μικρό, συνεπώς γίνεται η προσέγγιση **sin(nπg/L) ≈ nπg/L**. Στην πάνω πλευρά, δηλαδή την πλευρά που δεν ακτινοβολείται και έχει διεύθυνση προς τον αισθητήρα ($x = L$), η θερμοκρασιακή εξέλιξη έχει τη μορφή:

$$T(L,t) = \frac{Q}{\rho CL}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n exp\left(\frac{-n^2\pi^2}{L^2}\alpha t\right)\right] \qquad (4)$$

Ορίζονται δύο αδιάστατες παράμετροι: κανονικοποιημένη θερμοκρασία (*V*) και αδιάστατος χρόνος (ω). Η κανονικοποιημένη θερμοκρασία είναι η σχέση (4) προς τη μέγιστη τιμή της και ο αδιάστατος χρόνος είναι ο ένας παράγοντας στο εκθετικό κομμάτι της σχέσης (4), όπως φαίνεται απ' τις σχέσεις (5):

$$V(L,t) = T(L,t)/T_M \quad \text{και} \quad \omega = \pi^2\alpha t/L^2 \qquad (5)$$

Έτσι, συνδυάζοντας πλέον τις σχέσεις (4) και (5), προκύπτει η σχέση:

$$V = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n exp(-n^2\omega) \qquad (6)$$

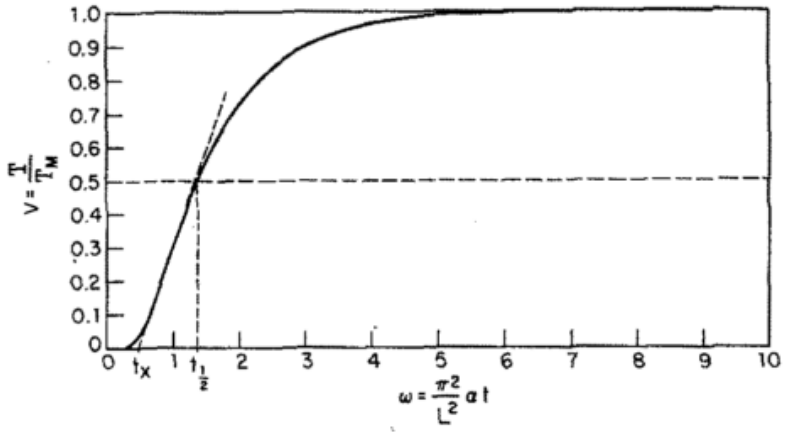
η οποία έχει τη μορφή του σχήματος 1 (Parker et al,1961).

Υπάρχουν δύο τρόποι να υπολογιστεί το α από τη σχέση (6) και τη γραφική παράσταση του σχήματος 1. Στην πρώτη περίπτωση, όταν το *V* είναι στο 50%, δηλαδή στο 0.5, το ω είναι ίσο με 1.38. Συνεπώς, λύνοντας ως προς α, βρίσκεται ότι

$$\alpha = \left(1.38L^2/\pi^2 t_{\frac{1}{2}}\right) \quad (7)$$

με $t_{1/2}$ τον χρόνο που χρειάζεται η θερμοκρασία της πίσω επιφάνειας του δείγματος (της μη ακτινοβολούμενης) να φτάσει στο 50% της μέγιστης θερμοκρασίας. Στην δεύτερη περίπτωση, από την γραφική παράσταση, προεκτείνεται το γραμμικό κομμάτι του διαγράμματος μέχρι να τμήσει τον άξονα *x* σε μία χρονική στιγμή t_x που αντιστοιχεί σε ω ίσο με 0.48. Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$\alpha = \left(0.48L^2/\pi^2 t_{\chi}\right) \quad (8)$$



Σχήμα 1: Διάγραμμα της σχέσης (6) συναρτήσει του αδιάστατου χρόνου, όπως δημοσιεύθηκε απ'τον Parker et al. (1961)

Και οι δύο σχέσεις πολύ χρήσιμες, ευρέως διαδεδομένη και εφαρμοζόμενη είναι η σχέση (7). Μετρώντας λοιπόν το α με την τεχνική flash και γνωρίζοντας την πυκνότητα και την ειδική θερμότητα του δείγματος, όπως έδειξε και ο Parker, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του δείγματος δίνεται ως το γινόμενο των τριών αυτών μεγεθών:

$$\boldsymbol{\lambda = \alpha \rho C_p} \quad (9)$$

Για να υπολογιστεί σωστά ο συντελεστής θερμικής διάχυσης α στην τεχνική flash, σημαντικό ρόλο παίζει το πάχος του δείγματος, ώστε να ικανοποιούνται οι αναγκαίες οριακές συνθήκες για την εφαρμογή των εξισώσεων (1) έως (4). Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής έγκεινται στην ταχύτητα των μετρήσεων, καθώς και στην ικανότητα πειραματικής μέτρησης μικρών δειγμάτων (διάμετρος ~mm). Ωστόσο, υπάρχουν κάποια λεπτά σημεία που μπορεί να σταθούν εμπόδιο σε μια ακριβή μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας υγρών με την τεχνική flash. Κατ'αρχήν, η ειδική θερμότητα και η πυκνότητα του δείγματος πρέπει να είναι γνωστά ή να έχουν μετρηθεί σε ξεχωριστά πειράματα, γεγονός που συνεισφέρει κατά πολύ στην αβεβαιότητα της μέτρησης, λόγω προσθετικών σφαλμάτων. Επιπλέον, η θέρμανση της ειδικής θέσης που τοποθετείται το δείγμα στη διάταξη (sample holder) μπορεί να οδηγήσει σε αποτέλεσμα με μεγάλο σφάλμα εάν δεν συνυπολογιστεί και αξιολογηθεί σωστά. Το σημαντικό σε κάθε περίπτωση είναι πως μ'αυτήν την τεχνική μπορούν να μετρηθούν στερεά, υγρά, ακόμη και σκόνες.

2. Πειραματική διάταξη και διαδικασία

2.1 Δείγματα

Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν καθαρό έλαιο φυτικής προέλευσης με τύπο FR3 EnviroTemp της Gargill, τέσσερα δείγματα νανοελαίων με 0.004%, 0.006%, 0.008% και 0.012% περιεκτικότητα κατά βάρος σε νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4, σχήμα 2α) και δύο δείγματα με περιεκτικότητα 0.010% και 0.012% κατά βάρος σε γραφένιο (gc8 και dc42, σχήμα 2β). Ο τρόπος παρασκευής των πρώτων δειγμάτων περιγράφεται αναλυτικά στην δημοσίευση Peppas et al. (2015), ενώ η κατάλληλη τροποποίηση του γραφενίου ώστε να αποτελέσει έγκλεισμα στην ελαϊκή μήτρα στην Chronopoulos et al. (2017).

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων, επειδή τα δείγματα νανοελαίου όσον αφορά στην πυκνότητά τους, έχουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις νανοεγκλεισμάτων, θεωρήθηκε ίδια η πυκνότητα σε όλα τα δείγματα, με τιμή 0.92 (g/cm^3). Αυτή η τιμή χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς για όλα τα δείγματα.

Σχήμα 2: αριστερά (α): δείγματα μαγνητίτη, δεξιά (β): δείγματα γραφενίου

2.2 Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας

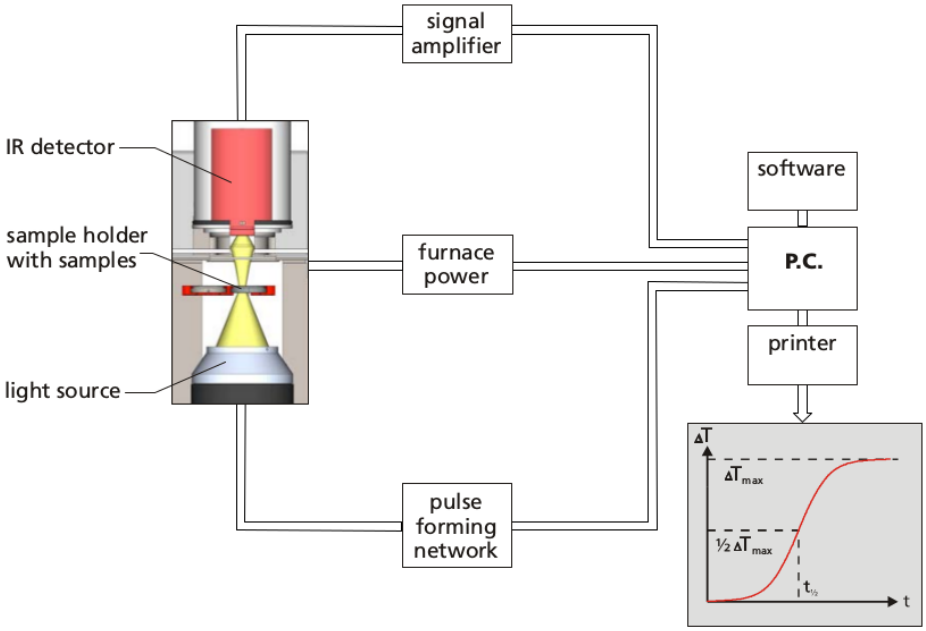
Οι μετρήσεις του συντελεστή θερμικής διάχυσης, *α,* και ο έμμεσος υπολογισμός της θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη LFA467 της εταιρείας Netzsch του εργαστηρίου Διηλεκτρικών του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, η οποία χρησιμοποιεί την τεχνική flash που αναφέρθηκε στην εισαγωγή.

Η συσκευή έχει δυνατότητα μετρήσεων σε θερμοκρασιακό εύρος από θερμοκρασίες δωματίου έως 500ºC, εφόσον έχει υπέρυθρο ανιχνευτή InSb με αυτό το εύρος λειτουργίας. Το εύρος τιμών του *α* που μπορεί να μετρηθεί είναι 0.01 έως 1000 mm^2/s, με αντίστοιχες τιμές θερμικής αγωγιμότητας 0.1 – 2000 W/mK. Πηγή της θερμότητας αποτελεί μία λάμπα xenon στο κάτω μέρος της διάταξης (σχήμα 3), με ενέργεια παλμού μέχρι και 10 J και εύρος παλμού 20 έως 1200 μs. Οι παράμετροι του πειράματος και η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων γίνονται με τα αντίστοιχα δύο λογισμικά της συσκευής. Η αβεβαιότητα σε κάθε μέτρηση του *α* σύμφωνα με τον κατασκευαστή είναι 3% και η επαναληψιμότητα 2% (Netzsch LFA467 Hyperflash MANUALS).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3, πάνω ακριβώς από τη λάμπα xenon, βρίσκεται το επίπεδο (sample tray) με τις θέσεις που θα μπουν τα δείγματα. Το επίπεδο αυτό έχει τέσσερεις

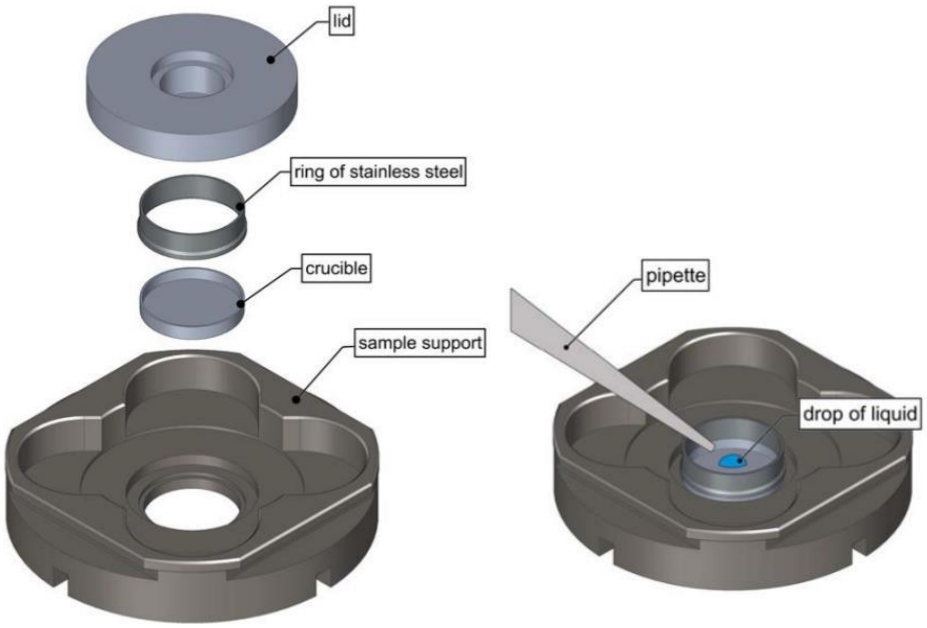
κενές θέσεις, κυκλικού σχήματος, όπου τοποθετούνται οι τέσσερεις δειγματοφορείς (sample holders). Κάθε δειγματοφορέας μπορεί να φέρει τέσσερα δείγματα κυκλικής διατομής, διαμέτρου 12.7mm (samples). Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα 16 δείγματα, σε σειρά μετρήσεων. Ακριβώς από πάνω, βρίσκεται φακός (lens) για να εστιαστεί η ακτινοβολία που θα εκπεμφθεί από το δείγμα στον υπέρυθρο ανιχνευτή (IR detector). Στο τελευταίο στάδιο, από τον ανιχνευτή, το θερμικό σήμα θα μεταφραστεί σε ηλεκτρικό ώστε να μπορέσει να απεικονιστεί και μελετηθεί στον Η/Υ. Η απεικόνιση του σήματος γίνεται σε πραγματικό χρόνο και καταγράφεται, για μετέπειτα ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Γενικά, ανάλογα με την αναμενόμενη τιμή θερμικής αγωγιμότητας του δείγματος, προτείνεται συγκεκριμένο εύρος πάχους του δείγματος, εφόσον αλλάζει με την εκάστοτε περίπτωση η ταχύτητα διάδοσης της θερμότητας μέσα στο υλικό.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας της διάταξης σε πείραμα (Netzsch LFA467 Hyperflash MANUALS)

Για τα υγρά υπάρχει ειδική κυψελίδα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4, όπου με τη βοήθεια πιπέτας τοποθετείται το δείγμα στο κάτω επίπεδο (crucible) αφού έχει τοποθετηθεί πάνω του το μεταλλικό δαχτυλίδι (ring) και τέλος κλείνει με καπάκι (lid).



Σχήμα 4: Ειδική κυψελίδα υγρών στον δειγματοφορέα (Netzsch LFA467 Hyperflash MANUALS)

Πριν γίνει η οποιαδήποτε μέτρηση, η επιφάνεια του δείγματος, που θα ακτινοβοληθεί, καθώς και η επιφάνεια του δείγματος, που θα μεταδώσει τη θερμότητα ως ακτινοβολία στον ανιχνευτή, επικαλύπτονται με σπρέυ γραφίτη. Με τον γραφίτη ενισχύεται η απορρόφηση της θερμότητας του παλμού από το δείγμα, ενισχύεται η μετάδοση όλης της ακτινοβολίας στον ανιχνευτή και αυξάνεται ο λόγος σήματος προς θόρυβο.

Η διάταξη είναι συνδεδεμένη με φυάλη αζώτου και chiller για το απαιτούμενο σύστημα ψύξης, όπως επίσης και ο αισθητήρας υπερύθρου, με δικό του δοχείο στη συσκευή, που πριν από κάθε μέτρηση απαιτεί υγρό άζωτο.

2.2 Πρωτόκολλο μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας

Η συσκευή έχει δυνατότητα υπολογισμού της ειδικής θερμότητας αλλά μόνον για στερεά δείγματα καθώς η κυψελίδα για τα υγρά είναι σύνθετη και το λογισμικό της συσκευής την ταυτοποιεί ως «σύστημα τριών στρωμάτων» (3-Layer system). Για τον λόγο αυτό η ειδική θερμότητα μετρήθηκε με συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης Q200 (TA Instruments).

Η μέτρηση έγινε με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμορφούμενο ρυθμό θέρμανσης (TMDSC) κατά την οποία μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και της κενής αναφοράς (αδρανής αναφορά), ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας, υπό τις ίδιες συνθήκες μεταξύ τους, χρησιμοποιώντας ως προφίλ θέρμανσης ημιτονοειδή ρυθμό, ως ταλάντωση, η οποία επιπροστίθεται στην συμβατική γραμμική κλίση θέρμανσης. Ρυθμίζονται τρεις μεταβλητές: Ρυθμός/ταχύτητα θέρμανσης (heating rate, 0 – 10 ^{o}C/min), Περίοδος (modulation period, 10 – 100 s), και Εύρος θερμοκρασίας (temperature amplitude, ±0.1 – 10 ^{o}C).

Η ειδική θερμότητα του δείγματος προσδιορίζεται συνεχώς διαιρώντας το πλάτος της διαμορφωμένης ροής θερμότητας με το διαμορφωμένο ρυθμό θέρμανσης:

$$C_p = KC_p \times \frac{Heat\ Flow\ (Sample) - Heat\ Flow\ (Blank)}{Heating\ Rate} \quad (10)$$

με *KCp* τη σταθερά βαθμονόμησης. Μπορεί επίσης να υπολογιστεί με δύο μετρήσεις στο ίδιο δείγμα αλλά με δύο διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης:

$$C_p = KC_p \times \frac{Heat\ Flow\ at\ Rate\ 2 - Heat\ Flow\ at\ Heat\ Rate\ 1}{Heating\ Rate\ 2 - Heating\ Rate\ 1} \quad (11)$$

Η ολική ροή θερμότητας στο TMDSC υπολογίζεται ως η μέση τιμή του σήματος της ροής θερμότητας με τη βοήθεια ανάλυσης μετασχηματισμού Fourier, που χρησιμοποιείται για τον συνεχή υπολογισμό της μέσης τιμής αντί να χρησιμοποιούνται δύο σημεία (μέγιστο και ελάχιστο) ανά κύκλο. Ο συντελεστής αντιστρεπτής ειδικής θερμότητας (reversing *Cp*) προσδιορίζεται μέσω μετατροπής της μετρούμενης ειδικής θερμότητας σε ροή θερμότητας μέσω της σχέσης:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p\beta + f(T,t) \quad (12)$$

με β το μέσο ρυθμό θέρμανσης και f(*T*,*t*) την ροή θερμότητας λόγω κινητικότητας. Τελικά:

Reversing *Cp* = *Cp* x Average Heating Rate (13)

Πριν τις μετρήσεις η συσκευή βαθμονομήθηκε με δύο διαδικασίες Cell Resistance & Capacitance, Cell Constant, and Temperature Calibration (η πρώτη) και Heat Capacity TMDSC Calibration (η δεύτερη) χρησιμοποιώντας ως πρότυπο υλικό το ίνδιο στην πρώτη και το ζαφείρι στη δεύτερη. Έγιναν πολλές μετρήσεις και βαθμονομήσεις μέχρι να προκύψει σφάλμα ±0.02 J/g °C για όλα τα δείγματα.

Αφού μετρηθεί η ειδική θερμότητα επιλέγονται οι συνθήκες με τις οποίες θα γίνει η ακτινοβόληση. Μετά από δοκιμές σήμα χωρίς θόρυβο λήφθηκε για τάση 230 V, εύρος παλμού 500 μs, διάρκεια παλμού 4957,14 ms, gain 2.000 και pre-gain 10.000. Καταχωρούνται οι θερμοκρασίες στις οποίες θα γίνει μέτρηση, εν προκειμένω στις θερμοκρασίες [25, 50, 70, 90, 110, 130] ºC και επιστροφή στους 25 ºC πριν κλείσει η συσκευή. Η ποσότητα του δείγματος ώστε να γίνει σωστή μέτρηση χωρίς υπερχείλιση της κυψελίδας πρέπει να είναι 210 μl. Επιπλέον καταχωρείται θερμοκρασία αναφοράς 20 ºC, η πυκνότητα στη θερμοκρασία αναφοράς, η οποία είναι 0.92 όπως προαναφέρθηκε, καθώς και πίνακας *Cp*, με το αρχείο που προέκυψε από τη μέτρηση *Cp* στο Q200 (TMDSC). Η διαδικασία επαληθεύτηκε για το καθαρό έλαιο, που είναι γνωστές οι ιδιότητές του, αλλά και για το νερό. Όποιες αποκλίσεις και θόρυβος ή αβεβαιότητα στις μετρήσεις, έγκεινται πλέον στο σφάλμα που υπεισέρχεται λόγω μέτρησης του *Cp* στο MDSC, αλλά και στο σφάλμα λόγω διάδοσης της θερμότητας στην ίδια την κυψελίδα, εφόσον είναι τριών στρωμάτων και μεταδίδεται διαφορετικά από στρώμα σε στρώμα (Heckmann, 1973). Ο επαναϋπολογισμός του *α* έγινε με το μοντέλο *3L heatloss + pulse correction* που είναι πιο πλήρες καθώς διορθώνει την τιμή βάση απωλειών θερμότητας και κάνοντας διόρθωση παλμού, άρα και διόρθωση σήματος ανιχνευτή για να υπολογίσει βάση της θεωρίας του Parker το *α*.

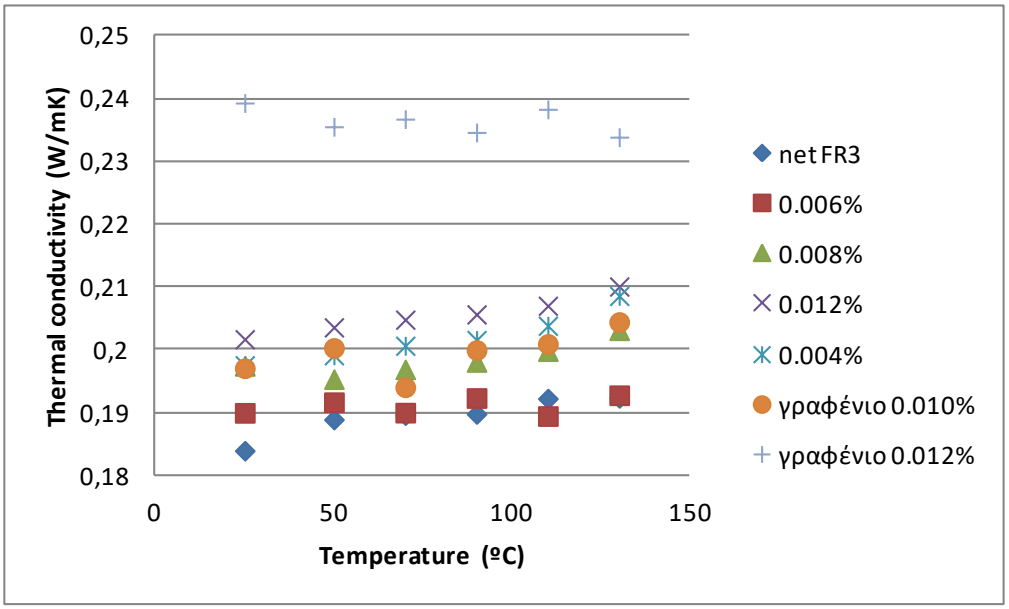
2.3 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγιναν με διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής Σχολής ΕΜΦΕ ΕΜΠ. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο τάσης πλάτους 0.5

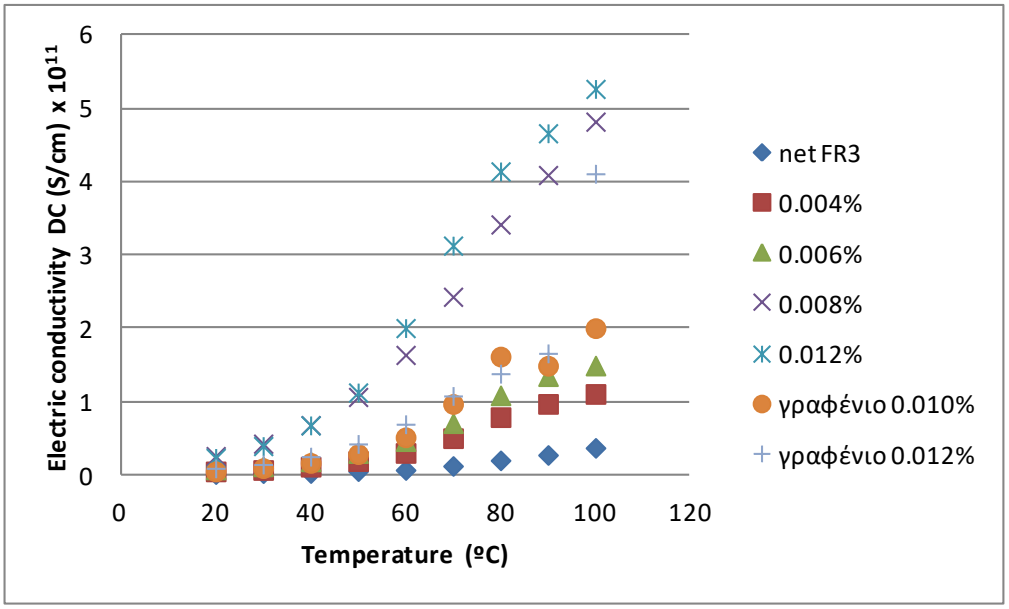
V με εύρος συχνοτήτων 0.1 Hz – 1 MHz και σε θερμοκρασίες 20 – 100 °C, με βήμα 10 °C, στο υπό μελέτη υλικό, το οποίο έχει τοποθετηθεί ανάμεσα σε δύο ορειχάλκινα ηλεκτρόδια, διαμέτρου 10 mm, σχηματίζοντας έτσι έναν επίπεδο πυκνωτή πάχους 1 – 2 mm, του οποίου στην ουσία μελετάται η απόκριση. Μετράται η σύνθετη αντίσταση και προσδιορίζεται από αυτήν η σύνθετη χωρητικότητα και ακολούθως η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού.

3. Αποτελέσματα – Σχόλια

Στα σχήματα 5 και 6 δίνονται αντίστοιχα η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων για όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες για συχνότητα 100 Hz.



Σχήμα 5: Αποτελέσματα θερμικής αγωγιμότητας



Σχήμα 6: Αποτελέσματα dc ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 100 Hz

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5 τα νανοέλαια έχουν υψηλότερες τιμές συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας από το καθαρό έλαιο. Ο χαμηλότερος συντελεστής παρουσιάζεται στο καθαρό έλαιο και ακολούθως με αύξουσα σειρά έρχονται το έλαιο με 0.006% μαγνητίτη, το έλαιο με 0.008% μαγνητίτη με περίπου ίδια συμπεριφορά με εκείνο με 0.010% γραφένιο καθώς και με το έλαιο με 0.004% μαγνητίτη, λίγο υψηλότερες τιμές έχει το έλαιο με 0.012% μαγνητίτη και τέλος, το δείγμα με τις υψηλότερες, που διαφέρει κατά πολύ από τα υπόλοιπα δείγματα, είναι το έλαιο με 0.012% γραφένιο με λ (25ºC) = 0.24 W/mK, έναντι του καθαρού ελαίου που έχει 0.19 W/mK.

Το γραφένιο ως υλικό εμφανίζει τιμές θερμικής αγωγιμότητας, πρόσφατα μετρημένες, 3000-5000 W/mK (https://www.graphene-info.com/graphene-thermal), ενώ ο μαγνητίτης 5.10 W/mK (Ahrens et al. 1995), γεγονός που ίσως εξηγεί γιατί στην ίδια περιεκτικότητα του 0.012% κ.β. το νανοέλαιο με το γραφένιο εμφανίζει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα. Σε κάθε περίπτωση όμως τα νανοεγκλείσματα μαγνητίτη και γραφενίου έχουν ενισχύσει τη θερμική αγωγιμότητα της μήτρας όπως αναφέρεται και σε πολλές δημοσιεύσεις (Abareshi et al. 2010, Fertman et al. 1987, Selvama et al. 2016, Sonawane and Juwar 2016, Sundar et al. 2013).

Από το σχήμα 6 φαίνεται πως καλή μονωτική συμπεριφορά εμφανίζουν τα δείγματα με 0.006% κ.β. μαγνητίτη και 0.012% κ.β. γραφένιο, ενώ τα δείγματα με 0.008% και 0.012% κ.β. μαγνητίτη είναι ηλεκτρικά πιο αγώγιμα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Σε αντίθεση με τα καθιερωμένα μονωτικά έλαια που χρησιμοποιούνται στους μετασχηματιστές, όλα τα δείγματα λόγω φυτικής προέλευσης αποτελούν υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, με υψηλό σημείο ανάφλεξης. Το μειονέκτημά τους ωστόσο αποτελεί το υψηλό κόστος λόγω τρόπου παρασκευής.

4. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα νανοελαίων με νανοσωματίδια μαγνητίτη και γραφενίου. Το νανοέλαιο με 0.012% κ.β. γραφένιο διακρίθηκε από τα υπόλοιπα δείγματα με υψηλότερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας σε όλες τις θερμοκρασίες Καλή μονωτική συμπεριφορά εμφάνισαν τα δείγματα με 0.006% κ.β. μαγνητίτη και 0.012% κ.β. γραφένιο.

Από τη διαδικασία των μετρήσεων καθιερώθηκε το πρωτόκολλο μετρήσεων για υγρά με τη συσκευή LFA και τα αποτελέσματα ανέδειξαν την σημαντική επίδραση της αβεβαιότητας της ειδικής θερμότητας στον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας. Με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε μπορούν να μελετηθούν θερμικώς μονωτικά υλικά με τιμές θερμικής αγωγιμότητας στα όρια μέτρησης της συσκευής. Η συσκευή είναι κατάλληλη για μέτρηση και άλλων υλικών, όπως τα πολυμερή, που επίσης έχουν μεγάλο φάσμα εφαρμογών και πολύ συχνά ενδιαφέρει η θερμική τους συμπεριφορά.

5. Βιβλιογραφία

Abareshi Maryam, Goharshadi Elaheh K., Zebarjad Seyed Mojtaba, Fadafan Hassan Khandan, Youssefi Abbas, "*Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe_3O_4 nanofluid*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, pp. 3895–3901, 2010.

Ahrens Thomas J., Clauser Christoph, Huenges Ernst, "*Rock Physics & Phase Relations: A Handbook of Physical Constants"*, American Geophysical Union, 1995.

Chronopoulos Demetrios D., Bakandritsos Aristides, Lazar Petr, Pykal Martin, Čépe Klára, Zbořil Radek, Otyepka Michal, "*High-Yield Alkylation and Arylation of Graphene via Grignard Reaction with Fluorographene*", Chem. Mater., 29, pp. 926−930, 2017.

Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., et al., "*Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles*", Appl. Phys. Lett., 78, pp. 718–720, 2001.

Fertman V.E., Golovicher L.E., Matusevich N.P., "*Thermal Conductivity magnetite magnetic fluid*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 65, pp. 211-214, 1987.

Heckmann R.C., "*Finite pulsetime and heatloss effects in pulse thermal diffusivity measurements*", J. Appl. Phys. 44, pp. 1455, 1973.

Huifei Jin; Andritsch T.; Tsekmes I.A; Kochetov R.; Morshuis P.H.F. and Smit, J.J., "*Properties of Mineral Oil based Silica Nanofluids*", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 21, pp.1100-1108, 2014.

Hwang J. G., Zahn M., Sullivan F. M., Pettersson A. A., Hjortstam O. and Liu R., "*Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids*", J. Appl. Phys., 107, pp. 1–17, 2010.

Lv Y.Z., Zhou Y., Li C.R., et al., "*Recent progress in nanofluids based on transformer oil: preparation and electrical insulation properties*", IEEE Electr. Insul. Mag., 30, pp. 23–32, 2014.

Mergos, J.A., Athanassopoulou, M.D., Argyropoulos, T.G., et al., "*Dielectric properties of nanopowder dispersions in paraffin oil*", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 19, pp. 1502–1507, 2012.

Netzsch LFA467 Hyperflash MANUALS

Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., "*Flash Method of Detennining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity*", J. Appl. Phys. 32, pp. 1679, 1961.

Peppas G.D., Charalampakos V.P., Pyrgioti E.C., Polydoropoulou E.I., "*Influence of surface modified Fe3O4 nanoparticles on the dielectric properties of natural ester based nanofluid*", Proc. 19th Int. Symp. on High Voltage (ISH 2015), 2015, Pilsen, Chech Republic.

Saidur R., Leong K.Y., Mohammad H.A., "*A review on applications and challenges of nanofluids*", Renew. Sustain. Energy Rev., 15, pp. 1646–1668, 2011.

Selvama C., Lala Mohan D., Harish Sivasankaran, "*Thermal conductivity enhancement of ethylene glycol and water with graphene nanoplatelets*", 2016.

Sonawane Shriram S., Juwar Vijay, "*Optimization of conditions for an enhancement of thermal conductivity and minimization of viscosity of ethylene glycol based Fe_3O_4 nanofluid*", Applied Thermal Engineering, 2016.

Sundar L. Syam, Singh Manoj K., Sousa Antonio C.M., "*Investigation of thermal conductivity and viscosity of Fe_3O_4 nanofluid for heat transfer applications*", International Communications in Heat and Mass Transfer, 44 pp. 7–14, 2013.

TA Instruments DSC Q200 MANUALS

Taha-Tijerina J., Narayanan T.N., Gao G., et al., "*Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers*", ACS Nano, 6, pp. 1214–1220, 2012.

Wang X., Xu X. and Choi S.U.S., "*Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture*", J. Thermophys, Heat Transf., vol. 13, pp. 474–480, 1999.