

Łukasz WIERZBICKI

Politechnika Śląska, Wydział Transportu, Katedra Transportu Kolejowego

e-mail: lukasz.wierzbicki@polsl.pl

Przewodność cieplna żywicy epoksydowej napełnianej stopem wooda

Streszczenie: W niniejszym artykule dokonano oceny wpływu obecności stopu niskotopliwego na przewodność cieplną żywicy epoksydowej. Drugą, nie mniej ważną, kwestią było zbadanie wpływu warunków przeprowadzania badania na wartość uzyskiwanego współczynnika przewodzenia ciepła. Głównym celem eksperymentu było określenie zmian przewodności cieplnej na skutek zmiany stanu fizycznego niskotopliwego napełniacza. W badaniach wykorzystano jako osnowę Epidian 6 i stop Wooda jako napełniacz. Badania przeprowadzono w różnych warunkach temperaturowych, co umożliwiło potwierdzenie założeń eksperymentu.

Słowa kluczowe: przewodność cieplna, żywica epoksydowa, napełniacze metalowe, stop niskotopliwy, stop Wooda.

THERMAL CONDUCTIVITY OF EPOXY RESIN FILLED BY WOODS ALLOY

Abstract: This article describes the effect of adding low-melting alloy on the thermal conductivity of the epoxy resin. The second, no less important issue was investigate the influence of the research conditions on the value obtained thermal conductivity. The main purpose of this experiment was to determine the thermal conductivity caused by changes in the physical state of the low-melting alloy filler. The study used as base Epidian 6 and Woods alloy as filler. Testing carried out in different temperature conditions, which allowed confirmation of the assumptions of the experiment.

Keywords: thermal conductivity, epoxy resin, metallic fillers, low melting point alloy, Wood's alloy.

1. WSTĘP

Przewodność cieplna jest zdolnością materiału do wyrównywania energii wewnętrznej. Miarą tejże zdolności jest współczynnik przewodności cieplnej λ . Wartość współczynnika zależy zarówno od samego materiału jak i czynników zewnętrznych. Wśród cech materiałowych wpływających na wartość współczynnika należy wyróżnić: stan skupienia materiału, jednorodność chemiczną i strukturalną oraz gęstość. Czynniki zewnętrzne, które wpływają na wartość współczynnika przewodności cieplnej to temperatura oraz wilgotność powietrza [1].

W przypadku tworzyw polimerowych rządzą te same zasady. Zmianę przewodności cieplnej można uzyskać głównie poprzez napełnianie tworzyw polimerowych. W artykule [2] zaproponowano następujący podział kompozytów polimerowych, właśnie ze względu na przewodność cieplną. Można rozróżnić tworzywa:

- znikomo przewodzące ciepło ($\lambda < 0,1$ W/mK). Tak małe przewodnictwo uzyskuje się głównie dzięki napełnieniu tworzyw mikrosferami szklanymi;
- kompozyty polimerowe o stosunkowo dużej przewodności cieplnej ($0,1$ W/mK $> \lambda < 10$ W/mK). W tej kategorii -tworzywa są napełniane najpopularniej stosowanymi napełniaczami. Przykładem mogą być włókna szklane, które poprawiają przewodność cieplną o około 20–30%;
- kompozyty o wyjątkowo wysokim przewodnictwie cieplnym ($\lambda > 10$ W/mK). W tej grupie do wzrostu przewodności cieplnej wykorzystuje się wysokie stężenia napełniaczy, takich jak włókna grafitowe, metalizowane włókna szklane, srebro [3], proszki i włókna aluminiowe oraz wszelakie inne metale. Również wprowadza się wysoko przewodzące nanonapełniacze takie jak [4,5] grafen czy nanorurki węglowe [6].

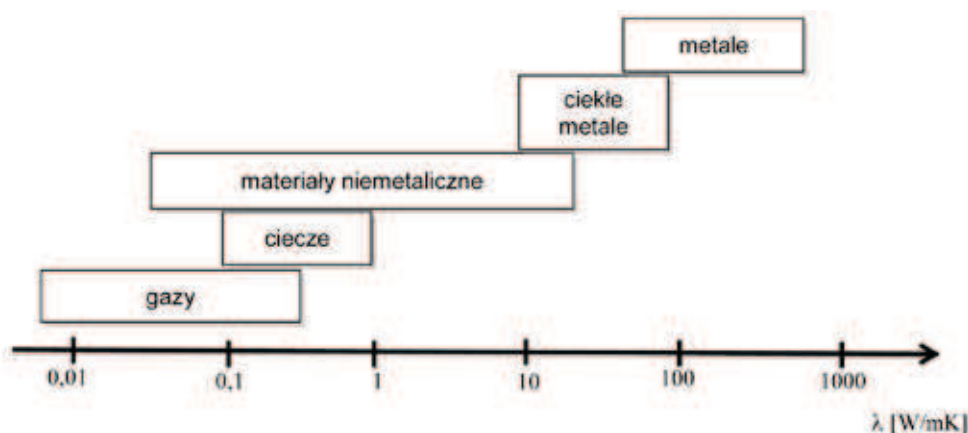
W niniejszym artykule przedstawiono badania kompozytów epoksydowych napełnionych

stopem Wooda ($\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{25}\text{Sn}_{12.5}\text{Cd}_{12.5}$). Jest to jeden ze stopów metalicznych o niższej temperaturze topnienia (około $65\text{ }^\circ\text{C}$) [7,8].

Przewodność cieplna żywic epoksydowych waha się w dość dużym zakresie. Typowa żywica ma wartość współczynnika przewodności cieplnej od 0,140 do 1,208 W/mK. W przypadku żywic epoksydowych modyfikowanych, w taki sposób by zwiększyć ich przewodnictwo cieplne lub elektryczne, wartość ta może sięgać nawet 29 W/mK [11]. Z tych powodów wykonano badanie przewodności cieplnej kompozytów, a także próbki wykonanej z samej żywicy epoksydo-

żywica epoksydowa Epidian 6. Jest to niemodyfikowana żywica epoksydowa na bazie Bisfenolu A. Żywicę utwardzano trietylenotetraminą (utwardzacz Z-1). Oba składniki produkowane są przez firmę CIECH Sarzyna. Napełniaczem był stop Wooda ($\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{25}\text{Sn}_{12.5}\text{Cd}_{12.5}$) produkcji firmy Innovator. Temperatura topnienia tego stopu wynosi $65\text{ }^\circ\text{C}$.

Przygotowano próbki materiału kompozytowego o stężeniach wagowych: 0, 20, 40, 60 i 80% stopu Wooda w żywicy epoksydowej. W tym celu w stalowym ogrzewanym cylindrze został umieszczony stop Wooda.



Rys. 1. Przewodność cieplna różnych materiałów [9,10]

Fig. 1. The thermal conductivity of various materials [9,10]

wej. W prowadzonym eksperymencie założono, że za transport ciepła odpowiada przede wszystkim metaliczny napełniacz. Zatem zmniejszenie wartości współczynnika przewodzenia ciepła kompozytu, podczas badań w wyższej temperaturze, będzie świadczyć o zmianie stanu skupienia stopu Wooda, będącego w tym eksperymencie napełniaczem. Założenie to oparto na fakcie, że ciekłe metale, i ich stopy, mają niższą wartość współczynnika przewodności cieplnej w stosunku do materiału w stanie stałym (Rys. 1) [7,8].

2. BADANIA WŁASNE

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Próbki badawcze zostały wykonane z dwóch składników. Osnową była dostępna na rynku

Po zmianie stanu skupienia stopu ze stałego w ciekły, zbiornik został uzupełniony odmierzoną porcją żywicy epoksydowej. Przygotowane składniki zostały poddane procesowi mieszania za pomocą tarczy disolwującej typu Z, z prędkością obrotową równą 10 000 obr/min, co odpowiada prędkości liniowej 13 m/s. W celu sporządzenia mieszaniny użyto mieszalnika wysokoobrotowego Dispermat LC30. Proces mieszania prowadzono w czasie 15 minut i w temperaturze $90\text{ }^\circ\text{C}$. Czas mieszania, oraz temperatura mieszania wynikała z wcześniejszych eksperymentów autora prowadzonych dla układu żywica epoksydowa – stop Wooda, które zostały przedstawione w artykułach [14–17].

Po ostudzeniu mieszaniny do temperatury $30\text{ }^\circ\text{C}$, do cylindra wprowadzono utwardzacz

w ilości 13 g na każde 100 g żywicy, a następnie mieszano kolejną 1 minutę przy użyciu mieszalnika, z prędkością 2000 obr/min.

W następnym kroku odlano próbki do form blaszanych, prostokątnych o wymiarach 120x20x4 mm. Odlane próbki pozostawiono w formach do ich pełnego usieciowania. Wyjęte z form próbki badano na stanowisku służącym do określania współczynnika przewodności.

2.2. METODYKA BADAŃ PRZEWODNOŚCI CIEPLNEJ

Badania przewodności cieplnej wykonano na stanowisku skonstruowanym w oparciu o normę PNEN12667:2002. W skład stanowiska badawczego wchodzi następujące elementy (Rys. 2) [12,13]:

- komputer z kartą przetwarzającą sygnał analogowy na cyfrowy, z oprogramowaniem przetwarzającym sygnały wejściowe na wartości używanych temperatur,
- źródło prądu stałego,
- chłodnica jednej ze stron próbki,
- grzałka na przeciwległej stronie próbki,
- 3 termopary (2 górne i 1 dolna),
- obudowa szklana umożliwiająca uzyskanie próżni wokół próbki.

Komputer służył do rejestracji sygnału z termopar oraz wartości prądu zasilającego grzałkę. Rejestracja tych danych następowała co 10 sekund.

W metodzie tej przewodność wyliczono na podstawie pomiarów temperatury z górnej-grzanej i dolnej-chłodzonej powierzchni badanej próbki. Szklana obudowa umożliwiała uzyskanie próżni wokół próbki i w ten sposób minimalizowała wpływ czynników zewnętrznych na odczytywane wartości temperatur na obu powierzchniach badanej próbki. Ustabilizowana różnica temperatur pomiędzy tymi powierzchniami umożliwia wyliczenie przewodności cieplnej ze wzoru (1) [13]:

$$\lambda = \frac{P \cdot \text{grub}}{dl \cdot \text{sze} \cdot \Delta T}, \quad (1)$$

gdzie:

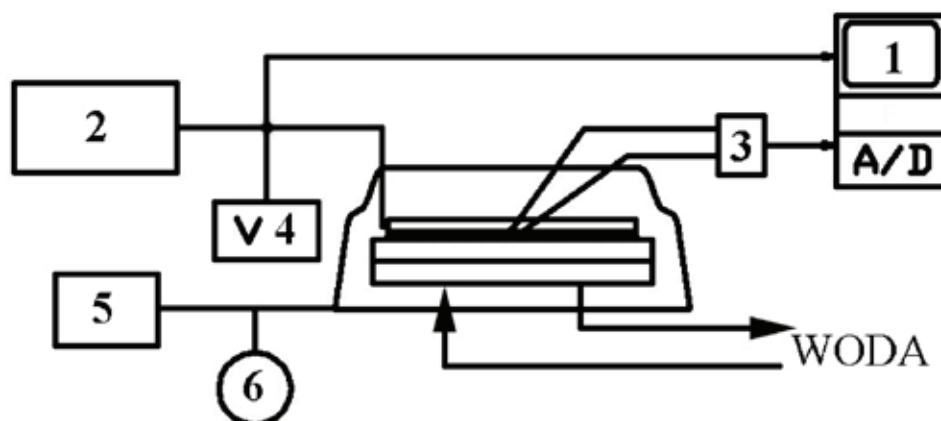
λ – przewodność cieplna [W/mK],

P – moc elektryczna [W],

grub, dl , sze – grubość, długość i szerokość badanej próbki [m],

ΔT – różnica pomiędzy górną i dolną temperaturą pomiaru [K].

Badanie przeprowadzono przy różnych wartościach prądu zasilającego grzałkę, co pozwoli-



Rys. 2. Schematy blokowy stanowiska do pomiaru własności cieplnych: 1 – komputer PC z kartą A/D, 2 – zasilacz prądu stałego, 3 – termopary, 4 – woltmierz, 5 – pompa próżniowa, 6 – wakuometr [12,13]

Fig. 2. Is a block diagrams for measuring the position of thermal properties: 1 – PC card A / D, 2 – DC power supply, 3 – thermocouple, 4 – voltmeter, 5 – vacuum pump, 6 – vacuum gauge [12,13]

ło uzyskać cztery moce grzewcze: 2, 5, 8 i 12 W. Celem tego działania było uzyskanie wzrostu temperatury na powierzchni próbki, tak aby przekroczyć temperaturę topnienia stopu Wooda czyli 65 °C.

Próbki umieszczono pomiędzy grzałką a chłodnicą. Dobry kontakt pomiędzy powierzchniami zapewniała pasta termoprzewodząca typu H firmy AG TermoPasty oraz docisk realizowany kilogramowym obciążnikiem.

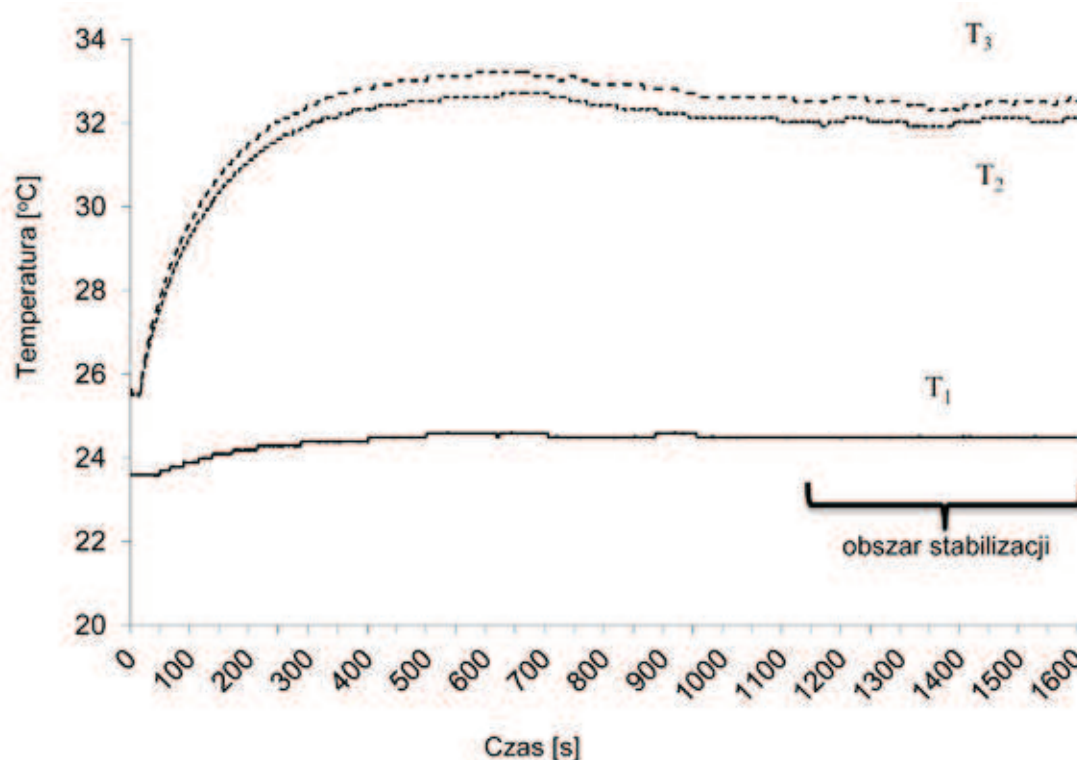
Czas badania był zmienny i wynikał z okresu w którym udało się uzyskać stabilizację temperatur na powierzchni próbek (Rys. 3).

Badanie kończyło się wraz z uzyskaniem stanu ustalonego tzn. gdy wartości temperatur mierzonych na powierzchni próbki wahały się już tylko nieznacznie o ok. 0,1 °C.

Współczynnik przewodzenia ciepła określano na podstawie uśrednionych temperatur (ostatnie 60 pomiarów) z powierzchni próbek według wzoru (1).

3. WYNIKI BADAŃ

Zgodnie z przedstawioną metodą pomiaru współczynnik przewodności cieplnej obliczano na podstawie różnicy temperatur na powierzchniach badanej próbki. Zgodnie z założeniami eksperymentu, konieczne jest określenie maksymalnej temperatury (T_{\max}) mierzonej z górnej-ogrzewanej powierzchni próbki oraz określenie różnicy temperatur powierzchni ogrzewanej i chłodzonej (ΔT). Wartości te zestawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Krzywa badawcza dla kompozytu z 80% udziałem stopu Wooda gdzie: ---- i ×××× to krzywe przebiegu temperatury mierzonej przez termopary z górnej, ogrzewanej powierzchni próbki; — krzywa temperaturowa mierzona na dolnej, chłodzonej powierzchni.

Fig. 3. Curve research for composite with 80% share of the alloy Wood wherein: ---- is ×××× and waveforms temperature detected by the thermocouple an upper heated surface of the sample; — temperature curve measured at the bottom, cooled surface.

Tabela 1. Uzyskane największe temperatury T_{\max} oraz różnice temperatur ΔT pomiędzy górną i dolną powierzchnią próbki, w zależności od mocy grzewczej

Table 1. Obtained the highest temperature T_{\max} and the temperature difference between the upper and lower surface of the sample, depending on the heating power

stopu Wooda [%]	Moc grzałki [W] Zawartość wag.	2	5	8	12	
	T_{\max} [°C]					
0		35	60	77	115	
20		34	57	75	105	
40		32	63	65	102	
60		33	55	73	100	
80		33	42	72	95	
		ΔT [°C]				
0		15	38	52	88	
20			29	48	77	
40		11	37	42	74	
60		11	27	44	72	
80		10	20	36	57	

Tabela 2. Wartości współczynnika przewodności cieplnej w zależności od użytej mocy grzałki

Table 2. Coefficient of thermal conductivity depending on the heater power used

stopu Wooda [%]	Moc grzałki [W] Zawartość wag.	2	5	8	12
	Współczynnik przewodności cieplnej [W/mK]				
0		0,256	0,253	0,265	0,233
20		0,274	0,311	0,306	0,234
40		0,329	0,331	0,332	0,291
60		0,341	0,348	0,337	0,311
80		0,375	0,471	0,417	0,384

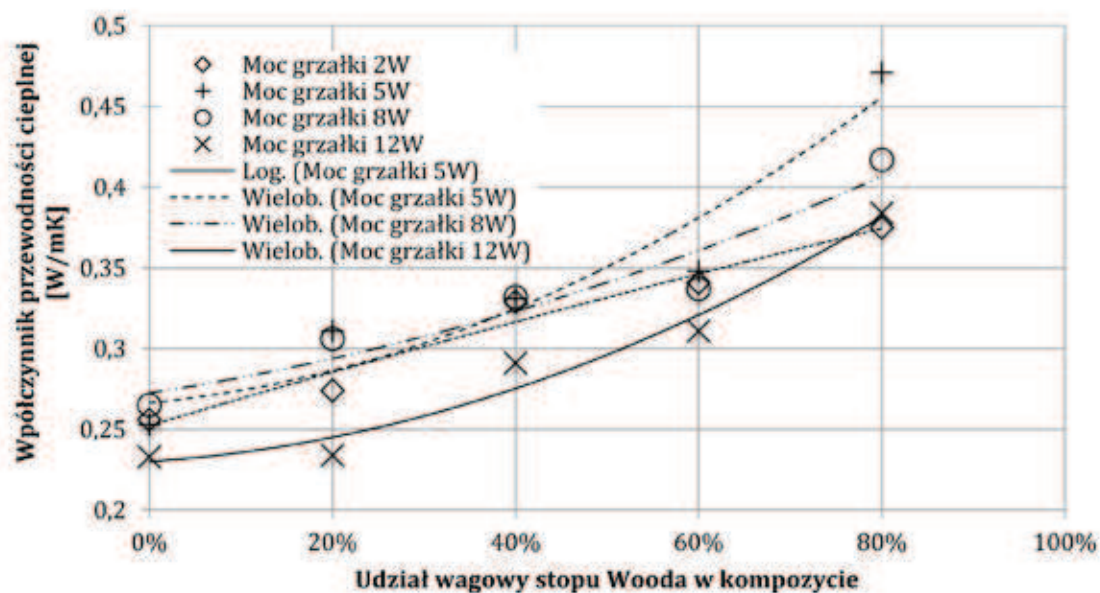
Temperatura (T_{\max}) na powierzchni próbki wzrasta wraz ze wzrostem mocy grzewczej. Dodatkowo można zauważyć spadek maksymalnej temperatury wraz ze wzrostem zawartości stopu Wooda w kompozycie. Analizując natomiast wartość ΔT można stwierdzić, że następuje zmniejszanie różnicy temperatur wraz ze wzrostem dodatku stopowego. Obie te przesłanki świadczą o zwiększeniu przewodności cieplnej materiału.

Przy zastosowaniu mocy grzałki wynoszącej 12 W, uzyskano temperaturę wyższą niż 65 °C, a więc przekraczającą temperaturę topnienia stopu Wooda. Moc grzałki 8 W także zapewnia

temperaturę przekraczającą katalogową wartość temperatury topnienia, jednakże ze względu na badany materiał kompozytowy, gdzie osnową jest żywica epoksydowa znikomo przewodząca ciepło, nie spodziewano się istotnego (wystarczająco zauważalnego) wpływu na wartość λ .

Na podstawie pomiarów temperatury obliczono wartość współczynnika przewodności cieplnej λ , a wyniki zestawiono w tabeli 2.

Zmianę przewodności cieplnej w zależności od udziału wagowego stopu Wooda oraz mocy grzałki, przedstawiono na rysunku 4. W tabeli 3 przedstawiono wzory korelacyjne funkcji widocznych na wykresie (Rys. 4).



Rys. 4. Wpływ stopu Wooda na przewodność cieplną w kompozycje

Fig. 4. Influence of Wood's alloy thermal conductivity in the composite

Tabela 3. Wzory korelacyjne dla krzywych z wykresu (Rys. 4)

Table 3. Formulas for the correlation curves of the graph (Fig. 4)

Moc grzałki [W]	Wzór korelacyjny	Współczynnik determinacji R ²
2	$y = -0,0196x^2 + 0,1682x + 0,2524$	0,96649
5	$y = 0,2268x^2 + 0,0551x + 0,2663$	0,91620
8	$y = 0,1018x^2 + 0,0861x + 0,2725$	0,92277
12	$y = 0,1911x^2 + 0,0366x + 0,2301$	0,96939

Przedstawione na rysunku 4 krzywe, przedstawiające zależność współczynnika przewodzenia ciepła od udziału stopu Wooda w kompozycje, wykazują trend wzrostowy. Trend ten jest zauważalny przy każdej mocy grzałki. Uzyskane wartości współczynnika determinacji R² dla poszczególnych krzywych dowodzą o bardzo dobrym dopasowaniu równania korelacyjnego do uzyskanych wyników eksperymentalnych.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Wraz ze wzrostem zawartości stopu Wooda w kompozycje, wzrasta przewodność cieplna.
2. Moc grzewcza wpływa na uzyskane wartości współczynnika przewodzenia ciepła kompozytów.
3. W przypadku próbki wykonanej tylko z żywicy epoksydowej, wahania wartości współczynnika zależą nieznacznie od mocy grzewczej. Co może dowodzić wiodącej roli napełniacza metalicznego w transporcie ciepła.
4. W przypadku gdy grzałka generuje strumień ciepła pozwalający na uzyskanie temperatury przekraczającej temperaturę topnienia stopu Wooda obserwuje się znaczący spadek wartości współczynnika przewodzenia ciepła.

5. Zmiana ta może dowodzić, że znaczna część rozproszonego w żywicy stopu Wooda ulega stopieniu.

LITERATURA

1. A. Kmieć, Procesy cieplne i aparaty. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
2. C.J.M. Lasance, Thermal conductivity of filled plastics, *Electronics Cooling Magazine*, 15/2 (2009) 1887–1897.
3. W. Głuchowski, Z.M. Rdzawski, Thermal stability of properties in silver – rare earth metals alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 28/2 (2008) 143-149.
4. I. Tavman, Y. Aydogdu, M. Kök, A. Turgut, A. Ezan, Measurement of heat capacity and thermal conductivity of HDPE/expanded graphite nanocomposites by differential scanning calorimetry, *Archives of Materials Science and Engineering* 50/1 (2011) 56-60.
5. Tavman, A. Turgut, M. Chirtoc, H.P. Schuchmann, S. Tavman, Experimental investigation of viscosity and thermal conductivity of suspensions containing nano sized ceramic particles, *Archives of Materials Science and Engineering* 34/2 (2008) 99-104.
6. www.materialsvviews.com/how-to-improve-the-thermal-behaviour-of-polymer-nanocomposites. Dostęp: 08.09.2016.
7. ASTM B774-00, Standard Specification for Low Melting Point Alloys.
8. PN-91/H-87203, Stopy niskotopliwe.
9. J. Banaszak, Wyznaczanie współczynnika przewodzenia ciepła w materiałach porowatych. <http://palmy.zameknet.pl/temperatury/dom%2002-21/Przewodzenie%20ciep%B3a.pdf>. Dostęp: 08.09.2016.
10. <http://www.akts.com/time-to-maximum-rate-adiabatic/runaway-reactions-akts-thermal-safety-software.html>. Dostęp: 08.09.2016.
11. www.matweb.com. Dostęp: 09.09.2016.
12. A. Pusz, Z. Chrobok, Projekt stanowiska do badań przewodności cieplnej laminatów, *Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne*, Olsztyn 2010, s. 285–291.
13. A. Pusz, A. Januszka, S. Lesz, R. Nowosielski, Thermal conductivity measuring station for metallic glasses, *Archives of Materials Science and Engineering* 47/2 (2011) 95-102.
14. Ł. Wierzbicki, J. Stabik, Rezystywność skrośna kompozytów epoksydowych ze stopami niskotopliwymi. *Przetwórstwo Tworzyw* Nr 1 (163) / 21, 50–53.
15. Ł. Wierzbicki, Wpływ stopu Lipowitza na oporność elektryczną żywicy epoksydowej. *Przetwórstwo Tworzyw* 4 (153)/19, 414–417.
16. Ł. Wierzbicki, A. Pusz, Ocena własności tribologicznych żywicy epoksydowej napełnionej stopem Lipowitza, *Przetwórstwo Tworzyw* 4Nr 2 (158) / 20, 168–173.
17. J. Stabik, Ł. Wierzbicki, Influence of low melting point alloy on strength properties of epoxy resin, *Archives of Materials Science and Engineering* 60/1 (2013) 13-23.

Publikację przyjęto do druku 02–01–2017