

EIN INSTATIONÄRES VERFAHREN ZUR MESSUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON FLÜSSIGKEITEN UND GASEN

P. GRASSMANN und W. STRAUMANN

Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Switzerland

(Received 30 June 1959)

Zusammenfassung—Die nachstehend beschriebene Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen ist eine Weiterentwicklung der bekannten instationären Drahtverfahren. Die Apparatur gestattet, auf einfachste Weise rasche und dennoch genaue Messungen auszuführen: Nach einer Heizdauer von nur wenigen Sekunden kann die Wärmeleitfähigkeit mit einer Genauigkeit von ± 1 Prozent unmittelbar auf einem Registriergerät abgelesen werden.

Abstract—The method described here for measuring the thermal conductivity of liquids and gases is an extension of the well-known non-steady-state hot wire method. The equipment developed for this purpose offers a simple practical means for obtaining rapid and exact measurements: with heating for only a few seconds, the thermal conductivity with an accuracy of ± 1 per cent can be read off directly from an instrument.

Résumé—La méthode décrite ici pour mesurer la conductibilité thermique des liquides et des gaz est une extension de la méthode classique du fil chaud en régime non permanent. L'équipement construit à cet effet utilise des moyens simples et pratiques pour l'obtention de mesures exactes et rapides: par un chauffage de quelques secondes seulement, la conductibilité thermique peut être lue directement sur l'instrument avec une précision de $\pm 1\%$.

Abstract—Предлагается метод экспериментального определения коэффициента теплопроводности жидкости и газов, основанный на закономерностях нестационарного температурного поля неограниченной среды, создаваемого линейным источником тепла. Разработанная аппаратура позволяет получить надёжные необходимые расчётные данные после нескольких секунд нагревания. Точность определения коэффициента теплопроводности $\pm 1\%$.

GRUNDLAGEN INSTATIONÄRER DRAHTVERFAHREN

DIE mathematischen Grundlagen der instationären Drahtverfahren wurden erstmals von Pfriem [1] sowie Eucken und Englert [2] angegeben. Seither sind nach diesem Prinzip weitere Verfahren entwickelt und messtechnisch verbessert worden [3-12]. Das Prinzip sei anhand von Abb. 1 kurz erläutert: Ein dünner Draht vom Radius r_0 befindet sich senkrecht in einem unendlich ausgedehnten Medium mit der Wärmeleitfähigkeit λ und der Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda/c\rho$. Durch elektrische Heizung vom Zeitpunkt $t = 0$ an, wird eine pro Zeit- und Längeneinheit konstante Wärmemenge \dot{q} im

Draht entwickelt und durch Wärmeleitung ins umgebende Medium abgeführt. Die Rechnung zeigt [13], dass nach einer gewissen Anlaufzeit die Temperatur T an der Drahtoberfläche mit dem Logarithmus der Zeit linear ansteigt, und zwar in dimensionsloser Schreibweise nach der Beziehung

$$\frac{4\pi\lambda T}{\dot{q}} = \ln \frac{4at}{r_0^2} - 0,5772 \quad (1)$$

Wird der Temperaturanstieg des Drahtes in verschiedenen Medien als Funktion der Zeit gemessen und in einen logarithmischen Zeitmasstab umgezeichnet, so ergeben sich nach

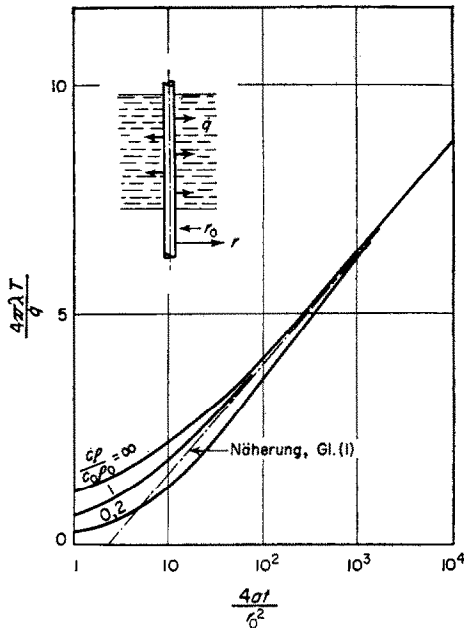


ABB. 1. Grundlage der instationären Drahtverfahren: Anstieg der dimensionslosen Temperatur an der Drahtoberfläche in Funktion der dimensionslosen Zeit. Kurven nach [14].
 Draht: $c_0\rho_0$ Medium: c, ρ, λ

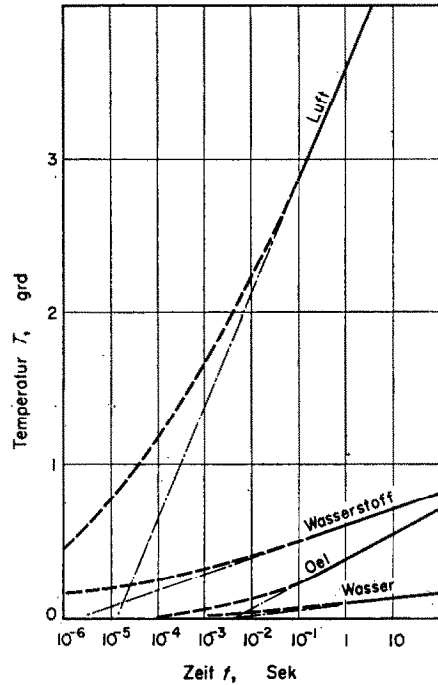


ABB. 2. Temperaturanstieg in Funktion der Zeit bei verschiedenen Medien.
 Draht $\phi = 50\mu$ $\dot{q} = 0,1 \text{ W/m}$

Abb. 2 für den Gültigkeitsbereich der Näherung (1) Geraden. Schreibt man Gl. (1) in der Form

$$T = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\lambda}{c\rho r_0^2} + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \ln t - \frac{0,5772\dot{q}}{4\pi\lambda} \quad (2)$$

so erkennt man, dass die Steigung der Geraden

$$\frac{dT}{d \ln t} = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \quad (3)$$

nur eine Funktion von λ und \dot{q} ist, während z.B. die Wärmekapazität $c\rho$ nur als additive Konstante eingeht. Diese vergleichsweise einfache Abhängigkeit ist eine Eigenheit der radial-symmetrischen Anordnung, worauf schon Eucken und Englert [2] hingewiesen haben.

NEUES VERFAHREN, RELATIVMETHODE

Die für die Auswertung nach Gl. (3) erforderliche Umzeichnung auf eine logarithmische Zeitachse lässt sich vermeiden, wenn man den Temperaturanstieg unmittelbar in

Funktion des Logarithmus der Zeit registriert. Die logarithmische Zeitskala wird dabei durch die Erwärmung eines zweiten, gleichen Drahtes erzeugt, der sich in einem Vergleichsmedium von bekannter Wärmeleitfähigkeit befindet. Mit Vorteil verwendet man als Vergleichsmedium einen festen Körper, z.B. ein vergießbares Kunstharz. Diese Vorrichtung sei im folgenden log-Schaltelement genannt. Bei Drähten von z.B. 10μ Durchmesser und bei einem bestimmten Verhältnis $c_0\rho_0/c\rho$ der Wärmekapazitäten von Draht und umgebendem Medium kann die Anlaufzeit, nach deren Ablauf das logarithmische Gesetz bis auf 1% genau befolgt wird, in die Größenordnung von Millisekunden gebracht werden.

Abb. 3 zeigt das elektrische Schaltschema. Der Draht (1) im Vergleichsmedium der Wärmeleitfähigkeit λ_A und der Draht (2) im unbekanntem Medium der Wärmeleitfähigkeit λ_B sind als Widerstandsthermometer in zwei gleiche

Wheatstone-Brücken (3) und (4) geschaltet. Werden vom Zeitpunkt $t = 0$ an durch Schließen des Schalters (5) beide Drähte durch die Stromquelle (6) geheizt, so ändern sich die Temperaturen und damit die elektrischen Widerstände R_1 und R_2 der beiden Drähte nach einer

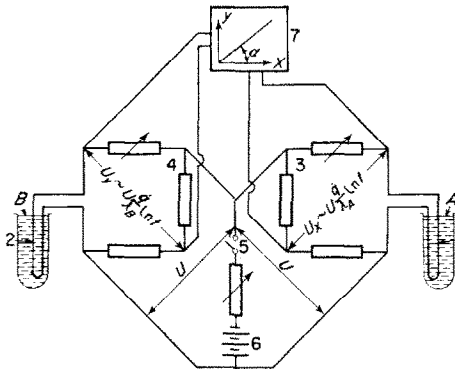


ABB. 3. Elektrisches Schema.

- A Vergleichsmedium des log-Schaltelements
- B unbekanntes Medium
- (1) Draht des log-Schaltelements
- (2) Draht im unbekanntem Medium
- (3) Wheatstone-Brücke des log-Schaltelements
- (4) Wheatstone-Brücke
- (5) Schalter
- (6) Stromquelle
- (7) Registriergerät

gewissen Anlaufzeit linear mit dem Logarithmus der Zeit. In den Brückendiagonalen entstehen die ebenfalls mit dem Logarithmus der Zeit linear veränderlichen Ausgleichsspannungen

$$U_y \sim U \frac{\Delta R_2}{R_2} \sim U \cdot \Delta T \sim U \cdot \frac{\dot{q}}{\lambda_B} \ln t$$

$$\text{und } U_x \sim U \cdot \frac{\dot{q}}{\lambda_A} \ln t \quad (4)$$

Durch ein Koordinaten-Registriergerät (7) werden diese Spannungen in der Form

$$U_y = f(U_x) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} U_x \quad (5)$$

aufgezeichnet, was eine Gerade mit der Steigung λ_A/λ_B darstellt. Die Wärmeleitfähigkeit erhält man nach

$$\lambda_B = \lambda_A \frac{U_x}{U_y} = \frac{\lambda_A}{\operatorname{tg} \alpha} \quad (6)$$

durch einfaches Messen der Steigung $\operatorname{tg} \alpha$ dieser registrierten Geraden.

Abb. 4 zeigt am Beispiel einiger Flüssigkeiten die Gl. (5) entsprechenden Geraden, wie sie von einem elektronischen Koordinatenschreiber aufgezeichnet wurden. Der Durchmesser der Platindrähte betrug 70μ , die Länge 15 cm. Als Vergleichsmedium im Schaltelement diente Paraffinöl. Hier gilt das logarithmische Gesetz mit 1% Genauigkeit erst nach Ablauf von 0,1 sek. Zunfolge der endlichen Einstellzeit des

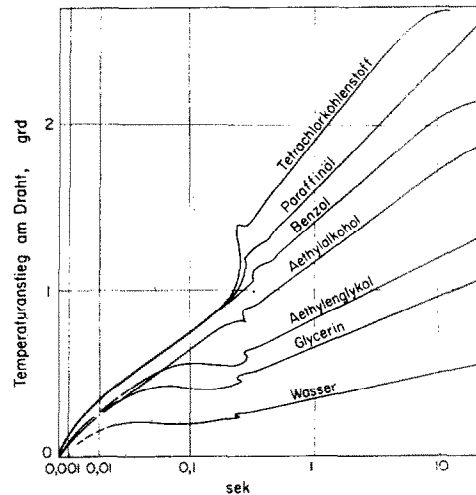


ABB. 4. Temperaturanstieg des Drahtes in verschiedenen Flüssigkeiten als Funktion des Temperaturanstiegs eines Drahtes in Paraffinöl (log-Zeitskala)
Vergleichsmedium: Paraffinöl 20°C.

Geräts (automatisch abgleichende Kompensation) vermag der Schreibstift erst ab etwa 0,5 sek den veränderlichen Spannungen stetig zu folgen; die Kurvenzüge bei kleineren Zeiten stellen den Einschwingvorgang des Schreibers dar. Das Abbiegen der Geraden bei wenig viskosen Flüssigkeiten, z.B. Äthylalkohol, Benzol, zeigt das Einsetzen der freien laminaren Konvektion an. Wegen des zusätzlichen Wärmetransportes steigt dabei die Temperatur langsamer als nach dem logarithmischen Gesetz an. Damit sind hier die nutzbaren Messzeiten auf etwa 5 sek beschränkt; jedoch lässt sich die Steigung des verbleibenden Geradenstückes noch auf $\pm 1\%$ genau ausmessen.

Verwendet man ein Registriergerät höherer Empfindlichkeit und Registriergeschwindigkeit,

z.B. einen Elektronenstrahloszillographen, so erhält man schon nach Bruchteilen von Sekunden ein genügend langes Geradenstück. Solch kurze Zeiten werden bei Medien mit rasch einsetzender freier Konvektion, z.B. Gasen, notwendig.

Die Steigung der registrierten Geraden ist entsprechend den Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Medien stark verschieden von 1. Zum genauen Ausmessen wäre jedoch eine Steigung von 1 vorteilhaft. Die Steigung kann nun leicht in die Nähe von 1 gebracht werden, indem man auf der x - und y -Achse des Registriergeräts verschiedene Empfindlichkeiten einstellt oder in den beiden Drähten zwei verschiedene Heizleistungen entwickelt oder auch von beiden Möglichkeiten Gebrauch macht. Da an beiden Drähten die gleiche Spannung liegt, erhält man verschiedene Heizleistungen durch verschiedene Widerstände, z.B. Wahl verschiedener Materialien, Drahtdurchmesser oder Längen L . Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt man diese Verhältnisse durch

$$\lambda_B = \frac{\lambda_A}{\operatorname{tg} \alpha} \cdot \frac{R_1 L_1}{R_2 L_2} \cdot \frac{\text{Empfindlichkeit der } y\text{-Achse}}{\text{Empfindlichkeit der } x\text{-Achse}} \quad (8)$$

ABSOLUTMETHODE

Auch ohne Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit im log-Schaltelement kann ein unbekanntes Medium nach der Absolutmethode gemessen werden. Die elektrische Schaltung bleibt dieselbe wie beim Relativverfahren. Nur muss dazu das log-Schaltelement z.B. mit Hilfe eines elektronischen Zeitgebers geeicht werden. Die Wärmeleitfähigkeit erhält man dann aus der Steigung der registrierten Geraden und einer apparativen Konstanten.

VERGLEICH MIT BEKANNTEN VERFAHREN

Beim beschriebenen Verfahren beträgt die Messzeit nur etwa 5 sek. Dabei muss keine elektrische Grösse wie Strom oder Spannung gemessen werden. Durch Auflegen eines Winkelmessinstrumentes mit Tangenskala auf das Registriergerät kann ohne weitere Auswertung das Resultat abgelesen werden. Eine Verfälschung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit durch freie Konvektion ist ausgeschlossen, da man aus dem Abbiegen der registrierten Geraden das

Einsetzen von Konvektion erkennt und nur das gerade Teilstück zur Winkelmessung benützt. Zwischen zwei Messungen braucht es nur eine Ruhezeit von etwa 2 Minuten, damit sich das erwärmte log-Schaltelement wieder auf Ausgangstemperatur abkühlen kann.

Somit eignet sich das Verfahren besonders für Reihenuntersuchungen, z.B. von Flüssigkeitsgemischen. Eine Anwendung ist auch denkbar zur Analyse von Flüssigkeitsgemischen auf Grund der Wärmeleitfähigkeit, wie das bei Gasen—hier allerdings durch Messen im stationären Zustand—schon üblich ist. Flüssigkeiten und Gase können auch in einem Behälter oder Apparat gemessen werden, da der Heizdraht in einer offenen Sonde ausgespannt ist, die man nur an geeigneter Stelle senkrecht in das Medium eintauchen muss. Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken können ebenfalls leicht vorgenommen werden. Immerhin ist das Verfahren auf die Messung elektrischer Nichtleiter beschränkt, solange es nicht gelingt, den Draht z.B. durch Aufdampfen eines Isolators elektrisch zu isolieren.

Im Gegensatz dazu benötigen die *Platten- und Ringspaltapparate* zur Messung im stationären Zustand lange Einstellzeiten bis zu mehreren Stunden; ausserdem sind sie in ihrer Handhabung oft umständlich. Die *stationären Hitzdrahtverfahren*, z.B. [15], verwenden ebenfalls einen dünnen Draht in der Achse einer engen Bohrung. Zur Vermeidung von Konvektion bei Flüssigkeiten darf dabei der Bohrungsdurchmesser nur etwa 2 mm betragen; dadurch treten leicht Fehler in der Justierung auf. Ausserdem muss noch der Drahtdurchmesser genau bekannt sein. Die eingangs erwähnten *instationären Hitzdrahtverfahren* arbeiten zwar auch mit kurzen Messzeiten, erfordern jedoch eine graphische Auswertung.

FEHLERQUELLEN

Wie bei allen instationären Drahtverfahren treten auch hier eine Anzahl Fehlerquellen auf. Es sind dies z.B.:

- (1) Nicht konstante Heizleistung zufolge der Widerstandsänderung des Drahtes.
- (2) Änderung der thermischen Konstanten bei Erwärmung des Mediums.

- (3) Wärmeableitung an den Heizdrahtenden.
- (4) Abweichung der gemessenen mittleren Drahttemperatur gegenüber der Temperatur an der Drahtoberfläche zufolge der endlichen Wärmekapazität des Drahtes.
- (5) Wärmeabstrahlung des Drahtes.

Man kann jedoch zeigen, dass bei Drahtdurchmessern unterhalb 70μ und Temperaturerhöhungen von höchstens 2,5 Grad diese Einflüsse teils selber sehr klein sind, teils noch dadurch kompensiert werden, dass zwei Drähte mit denselben Fehlerquellen vorhanden sind.

ANERKENNUNG

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Schweiz. Volkswirtschaftsstiftung für die Bereitstellung der für die Entwicklung dieses Verfahrens benötigten finanziellen Mittel zu danken.

LITERATUR

1. H. PFRIEM, *Z. Ver. deutsch. Ing.* **82**, 71 (1938).
2. A. EUCKEN und H. ENGLERT, *Z. ges. Kälteind.* **45**, 109 (1938).
3. J. WEISHAUPT, *Forsch. IngWesen* **11**, 20 (1940).
4. P. DESTABLE, *Ann. Inst. Bâtim.* Nr. 86, 1 (1949).
5. E. F. M. VAN DER HELD und F. G. VAN DRUNEN, *Physica's Grav.* **15**, 865 (1949).
6. E. F. M. VAN DER HELD, J. HARDEBEL und J. KALS-HOFEN, *Physica's Grav.* **19**, 208 (1953).
7. B. H. VOS, *Appl. Sci. Res. Hague A* **5**, 425 (1955).
8. B. H. VOS, *Bull. Int. Inst. Refrig. Annexe* 1, 47 (1957).
9. D. G. GILLAM und O. LAMM, *Acta Chem. Scand.* **9**, 657 (1955).
10. D. G. GILLAM, L. ROMBEN, H. NISSEN und O. LAMM, *Acta Chem. Scand.* **9**, 641 (1955).
11. R. A. W. HILL, *Proc. Roy. Soc. A* **239**, 476 (1957).
12. P. H. G. ALLEN, Fluid thermal conductivity by a transient method. *Symp. Amer. Soc. Mech. Engrs.*, p. 350 (1959).
13. H. S. CARSLAW und J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Sections 13.7 II, 342 und 13.7 IV, 345 (1959).
14. J. C. JAEGER, *Aust. J. Sci. Res.* **9**, 167 (1956).
15. R. GOLDSCHMIDT, *Phys. Z.* **12**, 417 (1911).