WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA im. Jarosława Dąbrowskiego



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Piotr Zbińkowski

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TERMOFIZYCZNYCH MODYFIKOWANYCH WOSKÓW PARAFINOWYCH POD KĄTEM MOŻLIWOŚCI ICH ZASTOSOWANIA DO CHŁODZENIA PANELI LED DUŻEJ MOCY

Promotor prof. dr hab. inż. Janusz ZMYWACZYK

Promotor pomocniczy ppłk dr inż. Michał FRANT

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania

Panu Profesorowi Januszowi Zmywaczykowi za inspirację, ogrom przekazanej wiedzy oraz wszelką pomoc w toku realizacji tej pracy

Moim Rodzicom Dorocie i Jackowi za to, że zawsze we mnie wierzyli

Niniejszą pracę dedykuję mojej żonie Anecie, której bezgraniczna cierpliwość, wsparcie i wyrozumiałość były nieocenione

SPIS TREŚCI

W	/YKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW	7
I	WPROWADZENIE	13
1.	. Geneza	13
	1.1.Literatura	15
II	ANALIZA STANU ZAGADNIENIA	17
2.	. Dioda LED mocy	17
	2.1.Zasada działania i konstrukcja	17
	2.2. Przegląd dostępnych diod LED mocy	18
	2.3. Wpływ temperatury złącza T_j na podstawowe parametry pracy	20
	2.4. Podsumowanie	22
	2.5. Literatura	22
3.	. Systemy chłodzenia układów LED	25
	3.1. Opór cieplny w strukturze diody LED	25
	3.2. Pasywne systemy chłodzenia	28
	3.3. Aktywne systemy chłodzenia	33
	3.4. Podsumowanie	36
	3.5. Literatura	36
4.	. Materiały zmiennofazowe PCM (<i>Phase Change Material</i>)	39
	4.1. Charakterystyka, klasyfikacja i zastosowanie	39
	4.2. Woski parafinowe	46
	4.3. Podsumowanie	47
	4.4. Literatura	47
5.	. Sposoby niwelowania negatywnych skutków niskiej przewodności cieplnej organicznych materiałów PCM	49
	5.1. Wypełnienie komórkowe	49
	5.2. Domieszkowanie nanoproszkami	54
	5.3. Podsumowanie	51
	5.4. Literatura	61

III	TEZA I CEL PRACY	65
IV	BADANIA DOŚWIADCZALNE	67
6.	Materiał badawczy	67
	6.1.Woski parafinowe	67
	6.2. Próbki do badań z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) oraz nanodrutów srebra (SNW)	68
	6.3. Panel diod Power LED	70
	6.4. Literatura	71
7.	Badanie właściwości termofizycznych oraz efektów cieplnych – metodyka	73
	7.1. Szybkość i temperatura degradacji termicznej – jednoczesna analiza termograwimetryczna (STA)	73
	7.2. Efekty cieplne oraz ciepło właściwe – różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	76
	7.3. Dyfuzyjność cieplna – metoda impulsowa (LFA)	83
	7.4. Gęstość – metoda wyporowa Archimedesa	87
	7.5. Przewodność cieplna – metoda pośrednia	88
	7.6.Literatura	88
8.	Badanie wymiany ciepła podczas pasywnego chłodzenia panelu LED dużej mocy	91
	8.1.Konstrukcja pasywnego układu chłodzenia	91
	8.2. Układ pomiarowy i akwizycja danych	94
	8.3. Przebieg badania	95
	8.4. Podsumowanie	96
	8.5. Literatura	96
v	WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH	97
9.	Właściwości termofizyczne i efekty cieplne badanych materiałów PCM	97
	9.1. Wyniki analizy TGA czystych wosków parafinowych POLWAX	97
	9.2. Wyniki badań efektów cieplnych oraz ciepła właściwego metodą DSC	98
	9.2.1.Czyste woski parafinowe POLWAX	98
	9.2.2. Wosk parafinowy z domieszką MWCNT	102
	9.2.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW	104
	9.2.4.Podsumowanie badań DSC	107
	9.3. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej metodą LFA	108
4		

9.3.1.Czyste woski parafinowe POLWAX	108
9.3.2. Wosk parafinowy z domieszką MWCNT	110
9.3.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW	111
9.3.4.Podsumowanie badań dyfuzyjności cieplnej	112
9.4.Wyniki badań gęstości	112
9.5. Wyniki badań przewodności cieplnej	113
9.5.1.Czyste woski parafinowe POLWAX	114
9.5.2. Wosk parafinowy z domieszką MWCNT	115
9.5.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW	116
9.5.4.Podsumowanie badań przewodności cieplnej	117
9.6. Literatura	117
10. Wyniki badań pasywnego układu chłodzenia diod LED dużej mocy	119
10.1. Wyniki pomiarów zmian temperatury w czasie	119
10.2. Podsumowanie	123
VI ANALIZA NUMERYCZNA	125
11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy.	125
 Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy	125
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy. 11.2. Założenia modelu numerycznego 	125 126 127
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy. 11.2. Założenia modelu numerycznego	125 126 127 130
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy 11.2. Założenia modelu numerycznego 11.3. Warunki graniczne 11.4. Przebieg oraz wyniki symulacji numerycznych 	125 126 127 130 133
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy	125 126 127 130 133 133
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy	125 126 127 130 133 133 134
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy. 11.2. Założenia modelu numerycznego 11.3. Warunki graniczne 11.4. Przebieg oraz wyniki symulacji numerycznych . 11.4.1. Siatka obliczeniowa 11.4.2. Wyniki I etapu symulacji . 	125 126 127 130 133 133 134 137
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy	125 126 127 130 133 133 134 137 140
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy. 11.2. Założenia modelu numerycznego	125 126 127 130 133 133 134 137 140 141
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy	125 126 127 130 133 133 134 137 140 141
 11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy. 11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy. 11.2. Założenia modelu numerycznego 11.3. Warunki graniczne . 11.4. Przebieg oraz wyniki symulacji numerycznych . 11.4.1. Siatka obliczeniowa . 11.4.2. Wyniki I etapu symulacji . 11.4.3. Wyniki II etapu symulacji . 11.5. Podsumowanie . 11.6. Literatura . VII PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI KOŃCOWE .	125 126 127 130 133 133 134 137 140 141

WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

Α	[m]	szerokość radiatora
а	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	dyfuzyjność cieplna
b	[m]	długość radiatora/ żebra
С	$[\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}]$	prędkość światła w próżni (≅ 2,998 · 10 ⁸ m · s ^{−1})
С	[m]	szerokość kanału międzyżebrowego
c_p	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$	ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
d	[m]	średnica
d_p	[m]	średnica porów
d_f	[m]	średnica włókien
Eg	[eV]	szerokość przerwy energetycznej $(1eV \cong 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J})$
е	[-]	parametr dobierany eksperymentalnie
F	[m ²]	pole powierzchni
F _p	[m ²]	pole powierzchni przekroju podłużnego żebra
g	$[\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-2}]$	przyśpieszenie ziemskie (\cong 9,81 m \cdot s ⁻²)
Н	[J]	entalpia
Н	[m]	wysokość radiatora
h	$[J \cdot kg^{-1}]$	entalpia właściwa
h	[J · s]	stała Plancka (≅ 6,626 · 10 ^{−34} J · s)
h	[m]	wysokość żebra
h _r	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$	współczynnik wymiany ciepła przez promieniowanie
Ι	[A]	natężenie prądu
I_F	[A]	natężenie prądu w kierunku przewodzenia
Κ	[-]	współczynnik wzmocnienia
k	[-]	wsp. proporcjonalności
k	[-]	wsp. rozszerzenia niepewności pomiaru
L	[m]	długość
l	[m]	charakterystyczny wymiar liniowy
l	[m]	grubość próbki
т	[kg]	masa
m_p	[kg]	masa próbki w powietrzu

m_w	[kg]	masa próbki w wodzie
Р	[W]	moc prądu elektrycznego
P_{LED}	[W]	moc zasilania diody LED
R	[Ω]	rezystancja elektryczna
R _{th}	$[^{\circ}C \cdot W^{-1}]$	opór cieplny
R_{thz}	$[^{\circ}C \cdot W^{-1}]$	opór cieplny zastępczy
R_r	$[^{\circ}C \cdot W^{-1}]$	opór cieplny radiacyjnej wymiany ciepła
R_{α}	$[^{\circ}C \cdot W^{-1}]$	opór cieplny przejmowania ciepła
R_{λ}	$[^{\circ}C \cdot W^{-1}]$	opór cieplny przewodzenia ciepła
$s = \rho \cdot c_p$	$[J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}]$	objętościową pojemność cieplna
Т	[°C, K]	temperatura
T_{∞}	[V]	skorygowana wartość napięcia sygnału detektora, która jest proporcjonalna do adiabatycznego wzrostu temperatury
t	[s]	czas
$t_{0,5}$	[s]	czas połówkowy
Q	[J]	energia dostarczona na sposób ciepła
Q_{imp}	[J]	energia impulsu
Q_s	[J]	sumaryczna ilość ciepła
$\dot{Q} = dQ/dt$	[W]	strumień ciepła
$\dot{q} = d\dot{Q}/dF$	$[W \cdot m^{-2}]$	gęstość powierzchniowa strumienia ciepła
<i>q</i> _{ted}	$[W \cdot m^{-3}]$	objętościowe źródło ciepła wynikające z tłumienia termosprężystego
\dot{q}_V	$[W \cdot m^{-3}]$	wydajność objętościowego, wewnętrznego źródła ciepła
U	[V]	napięcie elektryczne
U_F	[V]	spadek napięcia w kierunku przewodzenia
u	$[\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}]$	prędkość
W	[%]	udział masowy
V	[m ³]	objętość
V_p	[m ³]	objętość porów
x_b	[m]	współrzędna bieżąca wzdłuż długości żebra
α	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$	współczynnik przejmowania (wnikania) ciepła
$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$	[K ⁻¹]	współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej
$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	[K ⁻¹]	współczynnik obj. rozszerzalności cieplnej
8		

β	$[^{\circ}C \cdot s^{-1}]$	szybkość grzania/ chłodzenia
δ	[m]	szerokość żebra
ба	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	niepewność pomiarowa dyfuzyjności cieplnej
δ_p	[m]	wysokość podstawy radiatora
δs	$[J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}]$	niepewność pomiarowa objętościowej pojem- ności cieplnej
δ_{wp}	[m]	grubość warstwy przyściennej
Δ	[°C]	przyrost wielkości fizycznej
ε	[-]	emisyjność
Е	[-]	porowatość
$\eta = \Phi/P$	$[lm \cdot W^{-1}]$	skuteczność świetlna (wydajność) diody LED
θ	[°C]	nadwyżka temperatury
Λ	[m]	długość fali elektromagnetycznej
λ	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	przewodność cieplna
ν	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	kinematyczny współczynnik lepkości
ρ	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	gęstość
σ	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}]$	stała Stefana-Boltzmanna (≅ 5,67 · 10 ⁻⁸ W · m ⁻² · K ⁻⁴)
υ	[s ⁻¹]	częstotliwość fali elektromagnetycznej
φ_{1-2}	[-]	współczynnik konfiguracji
${\Phi}$	[lm]	strumień świetlny
Φ	$[mW \cdot mg^{-1}]$	strumień ciepła w badaniach DSC
Φ_m	$[mW \cdot mg^{-1}]$	sygnał pomiarowy DSC
Φ_{bl}	$[mW \cdot mg^{-1}]$	interpolowana linia bazowa krzywej DSC
ϕ	[-]	udział objętościowy
ω	[PPI]	gęstość liniowa porów

Indeksy:

Ι	przemiana fazowa w ciele stałym
II	topnienie/ krzepnięcie
0	wartość początkowa/ odniesienia
Ag	srebro
a, amb	otoczenie (ambient)
ap	pozorny (<i>apparent</i>)
apr	aproksymacja

С	chłodzenie (<i>cooling</i>)
ef	efektywny (<i>effective</i>)
end	końcowy (<i>endset</i>)
f	osnowa
gnz	gniazdo
graf	grafit
h	grzanie (<i>heating</i>)
hs	radiator (<i>heat sink</i>)
j	złącze (junction)
kr	krytyczny
m	topnienie (<i>melting</i>)
max	maksymalny
nano	nanoproszek
l	ciecz (<i>liquid</i>)
l	charakterystyczny wymiar liniowy
n	liczba porządkowa
on	początkowy (<i>onset</i>)
opt	optymalny
p	płyn
рот	pomiar
R	próbka referencyjna/ odniesienia (<i>reference</i>)
r	radiator
S	próbka badana (<i>sample</i>)
S	ciało stałe (<i>solid</i>)
sp	punkt lutowniczy (<i>solder point</i>)
sr	średni
st	stały
śr	wartość średnia
th	cieplny (<i>thermal</i>)
v	parowanie (vaporization)
ż	żebro

Liczby podobieństwa [-]:

$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda_s}$	liczba podobieństwa Biota
$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda_p}$	liczba podobieństwa Nusselta
$\mathrm{Gr} = \frac{g \cdot \iota^3}{\nu^2} \cdot \beta \cdot \Delta T$	liczba podobieństwa Grashofa
$\Pr = \frac{\nu}{a}$	liczba podobieństwa Prandtla
$\operatorname{Re} = \frac{u \cdot l}{v}$	liczba podobieństwa Reynoldsa

Skróty:	
BTMS	Battery Thermal Management System
CCT	Correlated Color Temperature
CNT	Carbon Nanotubes
CR	Cooling Rate
CRI	Color Rendering Index
CWU	Centralna Woda Użytkowa
DC	Direct Current
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
EG	Expanded Graphite
EPCM	Encapsulated PCM
FEM	Finite Element Method
GE	General Electric
HR	Heating Rate
hf	heat flux
IBM	International Business Machines Corporation
IR	Infrared
LED	Light Emiting Diode
LFA	Lighting Flash Aparatus
LHS	Latent Heat Storage
LHTES	Latent Heat Thermal Energy Storage
МСРСВ	Metal Core Printed Circuit Board
MES	Metoda Elementów Skończonych
MIT	Massachusetts Institute of Technology

MWCNT	Multi Walled Carbon Nanotubes
PCB	Printed Circuit Board
PCM	Phase Change Material
p-n	positive type - negative type junction
PPA	Poliftalamid
PPI	Pores Per Inch
PV	Photovoltaics
RCA	Radio Corporation of America
SEM	Scanning Electron Microscope
SHS	Sensible Heat Storage
SNW	Silver Nanowires
ST	Solar Thermal
STA	Simultaneous Thermal Analyzer
SWCNT	Single Walled Carbon Nanotubes
TES	Thermal Energy Storage
TG	Thermogravimetry
TGA	Thermogravimetric Analysis
THS	Thermochemical Heat Storage
TIM	Thermal Interface Material
TDP	Thermal Design Power

I WPROWADZENIE

1. Geneza

W 2014 roku, w trakcie rozmów prowadzonych z firmą BioSolution Sp. z o.o. na temat taniego i wydajnego oświetlenia ulic lub dużych powierzchni użytkowych za pomocą paneli LED, pojawiło się zapotrzebowanie na opracowanie efektywnego i bezawaryjnego układu chłodzenia takiego źródła oświetlenia. Wynikało to wprost z oczekiwań stawianych przez potencjalnych klientów, którzy mieli na uwadze długi czas działania lamp LED i ich dużą niezawodność. Z uwagi na zapewnienie dużej niezawodności pracy lampy LED wybór padł na opracowanie pasywnego układu chłodzenia.

Diody LED (ang. Light Emiting Diode) są obecnie jednymi z najszybciej rozwijających się technologii oświetleniowych, mających coraz szersze zastosowanie w komunikacji i transporcie, systemach obrazowania, hodowli roślin czy iluminacji świetlnej. W głównej mierze swój sukces zawdzięczają wysokiej energooszczędności oraz wydajności świetlnej. Wydajność (skuteczność) świetlna komercyjnie wytwarzanych diod LED dużej mocy, nazywanych też diodami LED mocy, osiąga $100 \div 200 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, stawiając lampy tego typu na równi z sodowymi lampami niskoprężnymi, stosowanymi w oświetleniu drogowym. Na rynku dostępne są komercyjnie wytwarzane diody LED emitujace promieniowanie w zakresie od 275 nm do 950 nm [1], czyli obejmujące część zakresu ultrafioletu (275 \div 380), całe widmo widzialne (380 \div 780 nm) oraz bliską podczerwień (780 ÷ 950 nm). W zakresie widzialnym diody LED dają możliwość uzyskania światła o wymaganej barwie oraz światła białego o różnych temperaturach barwowych. Dodatkowo, do zalet diod LED można zaliczyć: odporność na przeciążenia mechaniczne, niewielką masę wynikającą z ich miniaturowych rozmiarów oraz stosunkowo długi czas życia dochodzący do 35000 ÷ 50000 godzin (czas życia tradycyjnej żarówki to ok. 1500 godzin) [2].

Mimo wielu zalet, półprzewodnikowe źródła światła dużej mocy posiadają też wady. Przykładowa dioda LED generująca światło w zakresie widzialnym, przekształca średnio $15 \div 25\%$ dostarczonej mocy prądu elektrycznego na emisję światła, a pozostałe $75 \div 85\%$ wydzielane jest w postaci ciepła. Jeżeli ciepło to nie zostanie odprowadzone ze struktury diody, wówczas nastąpi wzrost temperatury złącza półprzewodnikowego T_j . Wzrost ten ma negatywny wpływ na kluczowe parametry pracy diody LED, takie jak: wartość strumienia świetlnego ϕ , temperaturę barwową czy żywotność [3, 4].

Zastosowanie diod LED mocy w wymagających aplikacjach oświetleniowych wymusza zaprojektowanie całego układu pod kątem zapewnienia maksymalnej sprawności i niezawodności źródła światła oraz zachowania nominalnych parametrów podczas pracy. Częściowo cele te można osiągnąć stosując zaawansowane systemy zasilania ze stabilizacją prądową, które kompensują silny wpływ temperatury na charakterystykę prądowo-napięciową diody [5]. Pomimo tego, decydującym czynnikiem zapewniającym sprawną i niezawodną pracę diod LED dużej mocy jest układ chłodzenia (radiator), który ogranicza temperaturę złącza T_j do wymaganej, bezpiecznej wartości nieprzekraczającej 115 °C. W zależności od charakteru aplikacji oraz założeń projektowych stosuje się chłodzenie aktywne lub pasywne. Przyjęcie rozwiązania w postaci pasywnego układu chłodzenia niesie ze sobą wymierne korzyści takie jak: bardzo wysoka niezawodność (brak elementów ruchomych), duża wydajność pochłaniania ciepła podczas topnienia materiału PCM i związana z tym duża objętościowa gęstość energii dostarczonej na sposób ciepła, a także zdolność do zapewnienia stabilizacji temperatury pracy oraz eliminacja poboru energii elektrycznej przez układ chłodzenia.

Spełnienie kryteriów wydajności i optymalnej temperatury pracy całego układu chłodzenia wymaga doboru odpowiedniego materiału zmiennofazowego. Materiał taki powinien charakteryzować się możliwie wysoką entalpią właściwą topnienia, które powinno zachodzić w określonym zakresie wartości temperatury oraz niską ceną. Wymienione cechy posiadają organiczne materiały PCM na bazie wosków parafinowych. Największą wadą tych substancji, pod kątem stosowania w układach chłodzenia, jest ich relatywnie niska przewodność cieplna wynosząca średnio $\lambda \sim 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Powoduje to pewne ograniczenia w szybkości absorbowania oraz rozpraszania ciepła w cyklach topnienia – krzepnięcia.

Opracowanie efektywnego układu pasywnego chłodzenia panelu diod LED dużej mocy, wykorzystującego utajone ciepło topnienia materiału zmiennofazowego wymagało rozwiązania szeregu problemów badawczych. Dobór optymalnego wosku parafinowego wymuszał przeprowadzenie badań właściwości cieplnofizycznych oraz efektów cieplnych materiałów dostępnych w handlu detalicznym. Należało również podjąć próby zwiększenia przewodności cieplnej λ wybranego materiału PCM. Jednym z zastosowanych sposobów na osiagniecie takiego efektu było domieszkowanie wosku parafinowego nanomateriałami takimi jak wielościenne nanorurki węglowe lub nanodruty srebra, które charakteryzują się wysoką wartością przewodności cieplnej. Zaprojektowany i wykonany pasywny układ chłodzenia poddano badaniom mającym na celu wyznaczenie charakterystyk temperaturowych, które stanowiły kryterium oceny efektywności odprowadzania ciepła z panelu LED. Finalnie opracowano model numeryczny rozważanych konfiguracji układu chłodzenia, który pozwalał na wykonanie symulacji nieustalonej wymiany ciepła (panel LED - układ chłodzenia - otoczenie) na drodze przewodzenia ciepła z uwzględnieniem przemian fazowych pierwszego rodzaju. Wyniki przeprowadzonych badań symulacyjnych umożliwiły ocenę wpływu nanododatków w materiale PCM na efektywność wymiany ciepła całego układu chłodzenia.

Zaprojektowane i wykonane własne wersje pasywnego układu chłodzenia zawierającego PCM jest w dużej mierze rozwiązaniem innowacyjnym i może być przydatne w aplikacjach wykorzystujących układy elektroniczne (w tym LED). Potwierdza to brak takich rozwiązań na rynku krajowym. Zwalidowane doświadczalnie wyniki symulacji numerycznych opracowanych radiatorów mogą z kolei być wykorzystane w procesie optymalizacji ich kształtów na drodze obliczeń.

Powyżej wyszczególnione problemy badawcze stanowiły podstawę do podjęcia tematu pracy.

1.1 Literatura

- [1] <u>What Is The Wavelength Of Light Emitted By LED?</u>, (https://toolsaccord.com/) (dostęp: 04.04.2022)
- [2] U.S. Department od Energy, *Lifetime of White LEDs*, PNNL-SA-50957, September 2009
- [3] <u>Thermal Management of Cree XLamp LEDs</u>, (https://cree-led.com/) (dostęp: 04.04.2022)
- [4] <u>Thermal Management of White LEDs</u>, (https://www1.eere.energy.gov/) (dostęp:04.04.2022)
- [5] R. Šoklarovski, Zasilanie diod LED, *ELEKTRONIKA PRAKTYCZNA* 9/2010

II ANALIZA STANU ZAGADNIENIA

2. Dioda LED mocy

Diody LED dużej mocy, zwane również diodami LED mocy lub diodami Power LED są półprzewodnikowymi źródłami światła, których prąd przewodzenia umownie wynosi nie mniej niż $I_F = 350 \text{ mA}$, a całkowita moc zasilania osiąga co najmniej $P_{LED} = 1 \text{ W}$. Diody LED wykorzystują zjawisko elektroluminescencji, polegające na emisji promieniowania z ciała stałego pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego.

Pierwsza obserwacja zjawiska elektroluminescencji została dokonana w 1907 r. przez H. J. Round'a, który prowadził badania nad kryształami SiC pod kątem możliwości ich zastosowania do demodulacji sygnałów radiowych w detektorach kryształowych [1].

Początek rozwoju technologii LED datuje się na wczesne lata 60-te, kiedy zespoły badawcze z IBM, MIT, GE i RCA prowadziły zaawansowane prace nad diodą LED, emitującą promieniowanie w zakresie podczerwieni oraz laserem półprzewodnikowym, które wykonano na bazie Arsenku Galu (GaAa) [2]. Przez kolejne trzy dekady trwały intensywne prace nad emiterami światła o właściwościach quasi-monochromatycznych.

W połowie lat 90-tych zespół pod przewodnictwem S. Nakamury opracował diodę niebieską na bazie GalnN, uzyskując wysoką skuteczność świetlną [3]. Wykorzystanie żółtego luminoforu (pokrywającego diodę niebieską) jako konwerter długości fali [4] umożliwiło stworzenie współczesnej diody LED, emitującej światło białe.

Szybki rozwój technologii wykonania struktur półprzewodnikowych oraz samej konstrukcji diod elektroluminescencyjnych skutkował wzrostem uzyskiwanych strumieni świetlnych oraz mocy. Trendy te zapoczątkowały erę diod LED dużych mocy. Jedną z pierwszych diod tego typu była Luxeon 1, którą wprowadziła na rynek w roku 2002 firma Lumileds. Dioda Luxeon 1 charakteryzowała się mocą 1 W oraz strumieniem świetlnym 18 lm (dla światła białego) [5]. Szacuje się, że skuteczność świetlna pojedynczego emitera LED może wynosić nawet $300 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ [2].

2.1. Zasada działania i konstrukcja

Elektroluminescencja występująca podczas pracy diod LED, swoje podłoże fizyczne opiera na zjawiskach kwantowych zachodzących w strukturze półprzewodnikowej w obrębie złącza *p-n*. Polaryzacja złącza w kierunku przewodzenia powoduje ruch elektronów w obszarze zubożonym złącza umożliwiając przy tym rekombinacje elektronów i dziur. Takie przejście elektronu z wyższego poziomu energetycznego na niższy może spowodować emisję fotonu, którego energia jest zależna od szerokości przerwy energetycznej E_g . Długość fali wyemitowanego w ten sposób fotonu jest opisana następująco [6]:

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{hc}{E_g} \tag{2.1}$$

gdzie:

c – prędkość światła (~3 · 10⁸ m · s⁻¹); v – częstotliwość fali świetlnej [s⁻¹]; h – stała Plancka (~6,626 · 10⁻³⁴ J · s);

Dobór odpowiednich materiałów oraz technologii wykonania struktury półprzewodnika, w pewnym stopniu umożliwia uzyskanie przerwy energetycznej, która odpowiadać będzie wymaganej długości fali świetlnej.

Diody LED projektowane są w sposób pozwalający na uzyskania jak największej skuteczności świetlnej. Zasadniczy wpływ na ten parametr mają między innymi czynniki takie jak: sprawność procesu elektroluminescencji w strukturze półprzewodnikowej i konwersji długości fali w warstwie luminoforu, sprawność układu optycznego oraz temperatura złącza *p-n*, która stanowi jeden z głównych wątków tej pracy.

Wysoka moc zasilania pojedynczej diody, przekraczająca nawet 10 W, w połączeniu z niewielką powierzchnią złącza p-n ($\sim 1 \text{ mm}^2$) generuje duże wartości gęstości strumienia ciepła. Stawia to pewne wymagania względem konstrukcji diod LED dużej mocy, która musi charakteryzować się niskim oporem cieplnym. Popularne diody wyposażone są w miedziany rdzeń (ang. *heat slug*) o wysokiej przewodności cieplnej (rys.2.1), który znacznie ułatwia odprowadzanie ciepła ze złącza do płytki obwodu drukowanego, oprawy oświetleniowej i dalej do otoczenia. Pozostałe elementy obudowy wykonane są z tworzyw sztucznych, których udział w odprowadzaniu ciepła ze złącza p-n jest niewielki i często pomijalny w rozważaniach numerycznych [7].



Rys. 2.1 Przekrój przedstawiający konstrukcję typowej diody LED dużej mocy [2]

2.2. Przegląd dostępnych diod LED mocy

Sprawdzenie obecnego stanu zaawansowania technologii oświetleniowej LED dużej mocy, wymaga porównania flagowych pozycji wytwarzanych przez wiodące firmy. W poniższej tabeli przedstawiono komercyjnie produkowane białe diody LED mocy o najwyższych skutecznościach świetlnych.

Tab. 2.1 Wybrane diody LED dużej mocy barwy białej charakteryzujące się najwyższą skutecznością świetlną na rynku. Maksymalna temperatura złącza T_j przedstawionych diod zawiera się w przedziale $125 \div 150$ °C. Typowe napięcie przewodzenia U_F oraz skuteczność świetlną η określono dla $T_j = 85$ °C [8-12]

Producent	Model	Skuteczność świetlna η / lm · W ⁻¹	Typowe napięcie przewodzenia <i>U_F /</i> V	Maksymalny prąd przewodzenia I _F / mA	Zdjęcie poglądowe
Cree	XLamp XP- G3	199 (<i>I_F</i> = 350 mA)	2,7	2000	
SAMSUNG	LH351B	197 (<i>I_F</i> = 350 mA)	2,75	1500	
SAMSUNG	LH351C	185 (<i>I_F</i> = 700 mA)	2,85	2000	\diamond
SAMSUNG	LH351D	185 (<i>I_F</i> = 1050 mA)	2,9	3000	
Seoul Semicon- ductor	SZ5-M4- W0-C7	182 (<i>I_F</i> = 700 mA)	2,85	2000	\bigcirc
Cree	XLamp XP- G2 (standard)	181 (<i>I_F</i> = 350 mA)	2,72	1500	
Cree	XLamp XM- L3	177 (<i>I_F</i> = 700 mA)	2,75	5000	
LUMILEDS	LUXEON TX	176 (<i>I_F</i> = 350 mA)	2,8	1500	T
OSRAM	GW PUSRA1.P M	174 (<i>I_F</i> = 700 mA)	2,84	1500	
LUMILEDS	LUXEON HL2X	168 (<i>I_F</i> = 700 mA)	2,8	2500	

2.3. Wpływ temperatury złącza T_i na podstawowe parametry pracy

Wartość temperatury złącza T_j ma kluczowy wpływ na charakterystyki głównych parametrów pracy diody LED.

Wzrost temperatury T_j powoduje zwiększenie absorbcji światła w strukturze półprzewodnika, zmniejsza prawdopodobieństwo rekombinacji nośników w obszarze aktywnym oraz proporcjonalnie zwiększa szybkość rekombinacji niepromienistych. Zjawiska te prowadzą do spadku wartości strumienia świetlnego Φ , a co za tym idzie również skuteczności świetlnej η [13-15].

Charakterystykę strumienia świetlnego względem temperatury złącza $\Phi(T_j)$ dla danego prądu przewodzenia I_F przedstawia się w notach katalogowych udostępnianych przez producentów diod. Przykładowy przebieg względnego strumienia świetlnego diody wiodącego producenta przedstawiono na rysunku 2.2. Na podstawie tej charakterystyki można wywnioskować, że wzrost wartości temperatury złącza T_j o 100 °C obniża wartość strumienia świetlnego Φ nawet o 20%.



Rys. 2.2 Charakterystyka względnego strumienia świetlnego względem temperatury złącza diody białej Cree XLamp XP-G3 ($I_F = 350 \text{ mA}$) [16]

Innym zjawiskiem związanym ze wzrostem temperatury złącza diody LED jest zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego w strukturze półprzewodnikowej. Skutkuje to przesunięciem charakterystyki widmowej emitowanego światła w kierunku fal dłuższych oraz spadkiem amplitudy widma (rys.2.3a i b). Zmianie ulega również temperatura barwowa LED, której wartość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury złącza T_j . Przykładowo dla diody LED na bazie GaN wzrost temperatury barwowej nie przekracza 0,5 % przy wzroście temperatury złącza o $\Delta T_j = 10$ °C [17].

Wpływ temperatury złącza T_j na charakterystykę widmową objawia się również zmianami wartości wskaźnika oddawania barw CRI (ang. *Colour Rendering Index*) [18].





Rys. 2.3a Rozkład widmowy białej diody LED, która wykorzystuje emisję promieniowania barwy niebieskiej oraz żółty luminofor. Charakterystyki przedstawiono dla różnych wartości temperatury złącza T_i [19]

Rys. 2.3b Zależność temperatury barwowej od prądu przewodzenia I_F diody Cree XR-E dla różnych wartości temperatury otoczenia [13].

Utrzymanie nominalnej temperatury złącza T_j podczas pracy jest szczególnie ważne ze względu na długość czasu życia diody LED. Wyższa wartość temperatury T_j wpływa na tempo degradacji złącza obniżając żywotność diody. Przyjmuje się, że żywotność diod jest czasem, po osiągnięciu którego wartość strumienia świetlnego osiągnie 70% swojej wartości nominalnej [20]. Przykładowe charakterystyki średniego czasu życia białej diody LED dużej mocy wyznaczone względem temperatury złącza T_j dla różnych prądów przewodzenia I_F i wartości temperatury otoczenia T_{amb} przedstawiono na rysunkach 2.4a i 2.4b [21]. Zmniejszenie temperatury złącza T_j już o 10 °C (dla $I_F = 350$ mA) prowadzi do wydłużenia czasu życia nawet o 20 000 h.



Rys. 2.4a Średni czas życia diody Cree Xlamp XR-E względem temperatury złącza T_j dla trzech różnych wartości prądu przewodzenia I_F . Temperatura otoczenia $T_{amb} = 35$ °C [21]

Rys. 2.4b Średni czas życia diody Cree Xlamp XR-E względem temperatury złącza T_j dla różnych wartości temperatury otoczenia T_{amb} . Prąd przewodzenia $I_F = 350$ mA [21]

2.4. Podsumowanie

Obecnie dostępne na rynku diody LED dużej mocy osiągają wysoką skutecznością świetlną dochodzącą do $200 \text{ Im} \cdot \text{W}^{-1}$, co czyni je jednymi z najbardziej wydajnych źródeł światła. Ciągły rozwój technologii LED prowadzi do osiągania coraz wyższych wartości tego parametru, a optymalizacja samej konstrukcji diody pozwala osiągać prądy przewodzenia, których wartości dochodzą do $I_F = 5 \text{ A}$ dla pojedynczego źródła (Cree Xlamp XM-L3). Prowadzi to do generowania dużej mocy cieplnej ze złącza *p-n*, co przekłada się na znaczny wzrost jego temperatury.

Kluczowe parametry pracy diody LED takie jak wydajność świetlna, temperatura barwowa czy czas życia charakteryzują się dużą podatnością na wartość temperatury złącza T_j . Główne metody przeciwdziałania negatywnym skutkom wzrostu i fluktuacjom temperatury złącza *p-n*, polegają na zastosowaniu zaawansowanych układów zasilania oraz wykorzystaniu wydajnych układów chłodzenia. Te ostatnie będą przedmiotem dalszych badań i analiz, zawartych w tej pracy.

2.5 Literatura

- [1] H.J. Round, A note on carborundum, *Electrical World*, 49: 309. 9 February 1907.
- [2] E.F Schubert, *Light-emitting diodes*, Cambridge University Press 2006.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, High-brightness InGaN blue, green, and yellow light emitting diodes with quantum well structures, *Japanese Journal of Applied Physics* 34, L797 (1995).
- [4] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, 1997.
- [5] Lumileds: Luxeon 1-Watt Emitter Technical Data DS25.
- [6] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Podstawy fizyki,* Warszawa, PWN 2011.
- [7] J. Zhou, J. Huang, Y. Wang, Z. Zhou, Thermal distribution of multiple LED module, *Applied Thermal Engineering* 93 (2016) 122-130.
- [8] <u>https://cree-led.com/products/xlamp-leds</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [9] <u>https://www.samsung.com/led/lighting/high-power-leds/3535-leds</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [10] <u>http://www.seoulsemicon.com/en/product</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [11] <u>https://lumileds.com/products/high-power-leds/</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [12] <u>https://www.osram.com/cb/</u> (dostęp: 04.04.2022).

- [13] M. Oleksy, J. Kraśniewski, W. Janke, Wpływ temperatury na charakterystyki optyczne i elektryczne diod LED mocy, *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, ISSN 0033-2097, R. 90 NR 9/2014.
- [14] C. Huh, W.J. Schaff, L.F. Eastman, Temperature Dependence of Performance of InGaN/GaN MQW LEDs With Different Indium Compositions, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, Vol. 25, No. 2, FEBRUARY 2004.
- [15] G. Weling, J. Xuejiao, Y. Fei, C. Bifeng, G. Wei, L. Ying, Y. Weiwei, Characteristics of high power LEDs at high and low temperature, *Journal of Semiconductors*, Vol. 32, No. 4, April 2011.
- [16] <u>https://cree-led.com/products/xlamp-leds-discrete/xlamp-xp-g3</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [17] A. Rammohan, C. Kumar Ramesh, A Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED), *Journal of Engineering Science and Technology Review* 9 (4) (2016) 165 – 176.
- [18] K. Baran, *Temperatura panelu oświetleniowego ze źródłami LED i jej wpływ na wybrane parametry świetlne*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Rzeszowska Wydział Elektrotechniki i Informatyki, 2019.
- [19] Y. Guo, K. Pan, G. Ren, F. Yuan, Research on LED Temperature Characteristic and Thermal Analysis at Low Temperatures, International Conference on Electronic Pack-aging Technology & High Density Packaging, 2012, str.1411-1415.
- [20] <u>Cree XLamp Long-Term Lumen Maintenance</u>, (https://cree-led.com/) (dostęp: 04.04.2022).
- [21] R. Šoklarovski, Zasilanie diod LED, *ELEKTRONIKA PRAKTYCZNA* 9/2010.

3. Systemy chłodzenia układów LED

Potrzeba chłodzenia paneli LED, szczególnie tych zawierających diody LED dużej mocy (> 1 W) wynika z silnego nagrzewania się złącza *p-n* w trakcie pracy. Przykładowa dioda LED generująca światło w zakresie widzialnym przekształca średnio $15 \div 25\%$ dostarczonej mocy prądu elektrycznego na świecenie, a pozostałe $75 \div 85\%$ wydzielane jest w postaci ciepła w złączu *p-n*, głównie kondukcyjnie [1], powodując jego nagrzewanie. Transport ciepła przez promieniowanie jest zwykle pomijany ze względu na stosunkowo małe powierzchnie wymiany ciepła i relatywnie niskie wartości temperatury (do $150 \,^{\circ}$ C) [2]. O wielkości wydzielonego strumienia ciepła na złączu *p-n* diody LED może świadczyć następujący przykład.

Niech przedmiotem rozważań będzie dioda LED o mocy 1 W pracująca z 20% konwersją energii elektrycznej na światło, w której złącze p-n zajmuje powierzchnię 1 mm^2 , a zewnętrzna powierzchnia rdzenia metalowego (rys. 2.1) o średnicy $d_{sp} = 5,6 \text{ mm}$ wynosi 24,6 mm². Przyjmując, że z całkowitej ilości energii dostarczonej do diody pozostałe 80% jest zamieniane na ciepło, stąd obliczona gęstość powierzchniowa strumienia ciepła złącza p-n wynosi $\dot{q}_j = \frac{0.8 \text{ W}}{\text{mm}^2} = 800 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$, zaś gęstość strumienia ciepła na zewnętrznej powierzchni rdzenia metalowego $\dot{q}_{sp} = \frac{0.8 \text{ W}}{24.6 \text{ mm}^2} = 32,52 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$. Zakładając, że temperatura T_j złącza nie powinna przekroczyć $T_j < 115$ °C, a opór cieplny pomiędzy złączem *p-n*, a powierzchnią zewnętrzną rdzenia wynosi $R_{th} = 12 \frac{\circ c}{w}$, wówczas temperatura tej powierzchni nie może przekroczyć $T_{sp}^{W} < 103$ °C . Odprowadzenie nadmiarowego ciepła \dot{q}_{sp} tylko na drodze konwekcji do otoczenia o temperaturze $T_p = 20$ °C wymagałoby zapewnienia chłodzenia złącza płynem ze współczynnikiem przejmowania ciepła $\alpha \ge \frac{32520}{103-20} = 392 \frac{W}{m^2 \cdot K}$. Otrzymany wynik oznacza, że stabilizacja temperatury złącza p-n poniżej temperatury 115 °C wymaga zapewnienia bardzo efektywnego systemu chłodzenia. Można to przełożyć na prędkość z jaką powietrze powinno opływać zewnętrzną powierzchnię rdzenia diody LED. Wzór korelacyjny na średnią liczbę Nusselta dla przepływu turbulentnego wzdłuż płaskiej płyty ma postać $\overline{\mathrm{Nu}}_p = 0,037 \cdot \mathrm{Re}_p^{0,8} \cdot \mathrm{Pr}_p^{0,43} \cdot \left(\frac{\mathrm{Pr}_p}{\mathrm{Pr}_s}\right)^{0,25}$ [14] gdzie $\overline{\mathrm{Nu}}_p = \frac{\overline{\alpha} \cdot l}{\lambda_p}$, $\mathrm{Re}_p = \frac{u \cdot l}{\nu_p}$, a parametry termofizyczne płynu określono dla temperatury płynu – indeks p lub temperatury ścianki – indeks s. Przyjmując $T_p = 20$ °C oraz $T_s = 103$ °C parametry termofizyczne suchego powietrza są równe: $v_p = 15,06 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$, $\lambda_p = 2,59 \cdot 10^{-2} \frac{W}{m \cdot K}$, Pr_p = 0,703, Pr_s = 0,688. Wówczas otrzymujemy, że dla $l = d_{sp} = 5,6$ mm oraz $\overline{\alpha} = 392 \frac{W}{m^{2} \cdot K}$ prędkość powietrza *u* powinna wynosić 51,1 $\frac{m}{s}$.

3.1 Opór cieplny w strukturze diody LED

Parametrem, na podstawie którego dobiera się optymalny układu chłodzenia aplikacji LED jest opór cieplny struktury diody. Znajomość oporu cieplnego pozwala również na oszacowanie temperatury pracy złącza LED

w danej konfiguracji chłodzenia oraz określenie maksymalnej temperatury otoczenia dla parametrów nominalnych diody.

Opór cieplny R_{th} jest zdefiniowany jako stosunek różnicy temperatury pomiędzy dwoma punktami do strumienia ciepła generującego tę różnicę temperatury:

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \tag{3.1}$$

Zależność (3.1) jest równaniem opisującym wymianę ciepła i stanowi analogię do prawa Ohma dla przepływu prądu elektrycznego:

Równanie (3.1) (a)Prawo Ohma (b)
$$\Delta T = \dot{Q} \cdot R_{th}$$
 $U = I \cdot R$ (3.2a/b)

gdzie:

U – różnica potencjałów, odpowiadająca różnicy temperatury ΔT ;

I – natężenie prądu elektrycznego, odpowiadające strumieniowi ciepła \dot{Q} . *R* – rezystancja elektryczna, odpowiadająca oporowi cieplnemu R_{th} .

Bazując na analogii (3.2) można wyznaczyć opór cieplny przewodzenia ciepła R_{λ} dla ścianki płaskiej o grubości δ i polu powierzchni *F* wprost z prawa Fouriera:

$$R_{\lambda} = \frac{\delta}{\lambda \cdot F} \tag{3.3}$$

a w przypadku gdy jest ona omywana płynem o temperaturze T_p i współczynniku przejmowania ciepła α , opór cieplny przejmowania ciepła R_{α} ,wyznaczony z prawa Newtona, ma postać:

$$R_{\alpha} = \frac{1}{\alpha \cdot F} \tag{3.4}$$

Podobnie jak poprzednio, można wyrazić opór cieplny R_r związany z wymianą ciepła na drodze promieniowania pomiędzy ścianką o temperaturze T_1 , emisyjności ε i współczynniku konfiguracji φ_{1-2} , a otoczeniem o temperaturze T_2 jako:

$$R_r = \frac{1}{h_r \cdot F} \tag{3.5}$$

gdzie h_r jest odpowiednikiem współczynnika przejmowania ciepła w przypadku promieniowania.

$$h_r = \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot \varphi_{1-2} \cdot \left(T_1^4 - T_2^4\right)}{\Delta T}$$
(3.6)

Określenie wypadkowego oporu cieplnego R_{thz} układu złożonego z kilku warstw odbywa się w taki sam sposób jak w przypadku wyznaczania rezystancji zastępczej połączonych rezystorów. Wyróżnia się dwa rodzaje połączeń:

Połączenie szeregowe (a)Połączenie równoległe (b)
$$R_{thz} = R_{th1} + R_{th2} + \dots + R_{thn}$$
 $\frac{1}{R_{thz}} = \frac{1}{R_{th1}} + \frac{1}{R_{th2}} + \dots + \frac{1}{R_{thn}}$ (3.7a/b)

Przykład szeregowego połączenia oporów cieplnych można zaobserwować w strukturze pojedynczej diody LED (rys. 3.1). Ciepło wytwarzane w złączu diody jest przewodzone przez strukturę układu do radiatora, z którego może być oddane do otoczenia w procesie konwekcji i radiacji.



Rys. 3.1 Schemat rezystancji termicznych układu pojedynczej diody LED. Wypadkowy opór cieplny układu R_{i-a} wyznacza się wg zależności dla połączenia szeregowego (3.7a) [3]

W układach wielodiodowych tj. matrycach LED (rys.3.2) występują opory cieplne, które obliczane są tak, jak dla połączeń równoległych.





Wypadkową rezystancję cieplną R_{j-a} takiego układu (przy założeniu, że diody w nim występujące są identyczne) można wyrazić następująco:

$$R_{j-a} = \frac{R_{j-sp}}{n} + \frac{R_{sp-PCB}}{n} + R_{PCB-TIM} + R_{TIM-hs} + R_{hs-a}$$
(3.8)

Efektywność pracy diody LED jest zależna od temperatury jej złącza. Dopuszczalny zakres wartości T_j określony jest w nocie katalogowej dostarczonej przez producenta diody. Ze względów konstrukcyjnych użytkownik nie jest w stanie bezpośrednio zmierzyć jej wartości, dla tego pomiar temperatury dokonuje się najczęściej w punktach lutowniczych (T_{sp}). Wówczas wartość temperatury T_j złącza LED określa się następująco:

$$T_j = T_{sp} + R_{th} \cdot P_{th} \tag{3.9}$$

gdzie:

 R_{th} – opór cieplny pomiędzy złączem, a punktem lutowniczym (R_{j-sp}) – podawany w nocie katalogowej producenta diody LED;

 P_{th} – moc cieplna generowana przez diodę LED [W].

Ze względu na ograniczoną sprawność układów LED przyjmuje się, że:

$$P_{th} = 0.75 \cdot P_{LED} \tag{3.10}$$

gdzie P_{LED} jest mocą elektryczną diody LED określaną jako iloczyn napięcia U_f i prądu elektrycznego I_f spolaryzowanych w kierunku przewodzenia [2].

Zastosowanie efektywnego układu chłodzenia jest niezbędne do utrzymania bezpiecznej temperatury złącza. Pierwszym etapem doboru takiego układu jest określenie jego maksymalnej rezystancji cieplnej. W kolejnych etapach należy wykonać symulacje komputerowe oraz badania laboratoryjne na gotowym prototypie w celu wyznaczenia optymalnego punktu pracy aplikacji LED. Zależnie od wymaganej wydajności systemów chłodzenia i rozwiązań technicznych układy te można podzielić na dwie grupy: systemy aktywne oraz systemy pasywne.

3.2. Pasywne systemy chłodzenia

Pasywne systemy chłodzenia nie wymagają dostarczania energii elektrycznej z zewnątrz. Działanie takich systemów jest oparte na: gromadzeniu ciepła w postaci utajonego ciepła topnienia podczas przejść fazowych pierwszego występowania rodzaju materiałach W zmiennofazowych, wykorzystaniu materiałów o możliwie dużej pojemności cieplnej, jak również polega ono na nieodwracalnym rozpraszaniu ciepła do otoczenia przy wykorzystaniu ciepłowodów, i/lub odpowiednio wykonanych radiatorów.

Najczęściej spotykanymi pasywnymi układami chłodzenia są radiatory, które wykorzystują mechanizm konwekcji naturalnej. Radiatory budowane są z materiałów o wysokiej przewodności cieplnej tj. z aluminium lub miedzi, aby zminimalizować opór cieplny pomiędzy chłodzoną powierzchnią, a płynem odbierającym ciepło. Ze względu na technologię wytwarzania, można wyróżnić kilka podstawowych rodzajów radiatorów (tab.3.1).

Tab. 3.1 Zestawienie przykładowych radiatorów [4-10] wykonanych w różnych technologiach [11-12]





Dobór materiału i technologii wykonania ma istotny wpływ na wydajność radiatora, jednak decydującym czynnikiem jest jego geometria. Najważniejsze parametry geometryczne radiatora przedstawiono na rysunku 3.3.



Rys. 3.3 Charakterystyka geometryczna radiatora o żebrach prostych: *H* – wysokość radiatora, *A* – szerokość radiatora, *b* – długość radiatora/ żebra, *h* – wysokość żebra, δ_p – wysokość podstawy radiatora, δ – szerokość żebra, *c* – szerokość kanału międzyżebrowego

Optymalny kształt radiatora jest złożonym zagadnieniem optymalizacyjnym, polegającym na maksymalizacji odprowadzanego strumienia ciepła do otoczenia przy osiągnięciu minimalnych gabarytów układu lub możliwie małej masy. Analiza równania bilansu ciepła przepływającego przez żebro proste prostokątne oraz wyniki badań empirycznych dostępnych w literaturze [13-15] pozwalają na określenie podstawowych kryteriów, które należy wziąć pod uwagę podczas projektowania geometrii radiatora - rys.3.3. Należą do nich:

• możliwie duża zewnętrzna powierzchnia wymiany ciepła F_r . Wynika to wprost z prawa Newtona, za pomocą którego można opisać strumień ciepła oddawany do otoczenia przez powierzchnię radiatora:

$$\dot{Q}_{\alpha} = F_r \cdot \alpha_r \cdot \left(T_{\pm r} - T_p\right) \tag{3.11}$$

Przybliżoną powierzchnię F_r określa się następująco:

$$F_r = 2 \cdot \left(h + \frac{\delta}{2}\right) \cdot b \cdot n \tag{3.12}$$

gdzie:

 α_r – średni współczynnik przejmowania ciepła przez płyn otaczający powierzchnię radiatora;

 T_{sr} – średnia temperatura powierzchni radiatora;

n – liczba żeber;

 odpowiednia szerokość kanału międzyżebrowego c. Przyjmuje się, że szerokość ta powinna być co najmniej dwukrotnie większa niż grubość warstwy przyściennej, tworzącej się na powierzchniach bocznych żebra. Zależnie od charakteru przepływu, grubość warstwy przyściennej (dla płynu omywającego powierzchnię płaskiej płyty) może być określona za pomocą zależności:

Dla przepływu laminarnego $(Re < Re_{kr})$ (a)	Dla przepływu turbulentnego $(Re > Re_{kr})$ (b)	
$\delta_{wp} = \frac{5 \cdot x_b}{\sqrt{Re_{x_b}}}$	$\delta_{wp} = 0.37 \cdot x_b \cdot \frac{1}{Re^{0.2}}$	(3.13a/b)
$Re = \frac{u \cdot l}{v}$		(3.14)

gdzie:

Re – liczba Reynoldsa, która określa charakter przepływu;

 Re_{kr} – krytyczna liczba Reynoldsa, której wartość stanowi granicę między przepływem laminarnym, a turbulentnym ($Re_{kr} = 1900 \div 2300$);

 x_b – bieżąca odległość od czoła żebra, wzdłuż jego długości b [m];

 Re_{x_h} – lokalna liczba Reynoldsa;

u – prędkość płynu omywającego żebro, którego ruch może być następstwem konwekcji naturalnej lub wymuszonej [m · s⁻¹];

l – wymiar charakterystyczny (dla płaskiej płyty $l = x_b$) [m];

 ν – kinematyczny współczynnik lepkości płynu [m² · s⁻¹].

Zbyt mała szerokość kanału *c* skutkuje obniżeniem wartości współczynnik α_r co przekłada się na spadek przejmowanego strumienia ciepła \dot{Q}_{α} (3.11);

• optymalna wysokość *h* i szerokość żebra δ . Zwiększenie szerokości żebra powoduje wzrost strumienia ciepła doprowadzanego przez jego podstawę o powierzchni przekroju $F_{\dot{z}} = \delta \cdot b$. Tym samym nadmierne zwiększenie szerokości δ może prowadzić do redukcji liczby żeber ograniczając przy tym powierzchnię radiatora F_r (3.12) i wartość strumienia ciepła \dot{Q}_{α} (3.11). Przyjmując stałą wartość powierzchni przekroju podłużnego żebra $F_p = \delta \cdot h = \text{const}$ można wyznaczyć jego optymalną szerokość δ_{opt} :

$$\delta_{opt} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot F_p^2 \cdot \alpha}{1,419^2 \cdot \lambda}}$$
(3.15)

z czego wynika optymalna wysokość żebra h_{opt} równa:

$$h_{opt} = \frac{F_p}{\delta_{opt}} \tag{3.16}$$

• odpowiednia grubość podstawy radiatora δ_p , która ma kluczowy wpływ na opór rozchodzenia ciepła pomiędzy powierzchnią chłodzoną, a żebrami. Dobór grubości podstawy δ_p zależy między innymi od

stosunku powierzchni chłodzonej F_c do powierzchni podstawy radiatora $F_b = A \cdot b$, oraz liczby Biota $Bi = \frac{\alpha \cdot A}{\lambda}$ [15]. W popularnych konstrukcjach grubość podstawy radiatora zawiera się w przedziale $\delta_p = 2 \div 5 \text{ mm}$ [16].

Ponadto należy również zadbać o dobrą jakość styku radiatora z powierzchnią chłodzoną co ma istotny wpływ na kondukcyjny transport ciepła zachodzący w materiale radiatora. Efekt ten uzyskuje się między innymi poprzez zachowanie płaskości powierzchni styku, wykorzystanie mocowań zapewniających dużą siłę docisku, oraz zastosowanie materiałów termoprzewodzących tj. pasty lub podkładki, niwelujące przestrzenie powietrzne pomiędzy stykającymi się elementami.

Pasywne systemy chłodzenia o dużej wydajności często wykorzystują rury cieplne zwane też ciepłowodami (rys. 3.4a). Rury cieplne wykorzystują zamknięty w ich wnętrzu czynnik roboczy, który absorbuje ciepło z powierzchni chłodzonej w wyniku jego odparowania. Po odparowaniu czynnik roboczy, który występuje już w fazie gazowej, przemieszcza się do drugiego końca rurki, umieszczonego w obszarze o niższej temperaturze.



Rys. 3.4a Schemat ideowy rury cieplnej ze strukturą kapilarną [17]



Rys. 3.4b Przekrój poprzeczny rury cieplnej. Na wewnętrznych ściankach rurki widoczna jest porowata struktura, umożliwiająca przepływ kondensatu do obszaru parowania [18]

Czynnik ulega skropleniu oddając ciepło do ścianek rurki, a przez nie dalej do otoczenia. Skroplony płyn powraca do strefy parowania ściekając po wewnętrznej ściance rurki lub w kierunku przeciwnym do działania siły ciężkości, wykorzystując zjawisko podciągania kapilarnego. W tym przypadku wewnętrzna powierzchnia ciepłowodu jest pokryta porowatą strukturą, umożliwiającą ten proces (rys. 3.4a). Cykl powtarza się, a ciepło jest transportowane ze strefy parowania do strefy kondensacji (rys. 3.4b), gdzie następnie może być efektywnie oddawane do otoczenia. Zaletą rur cieplnych jest możliwość przenoszenia dużej gęstości strumienia ciepła rzędu 500 \div 700 W \cdot cm⁻² w zakresie temperatury od 20 do 230 °C [11].

Przykładowe pasywne systemy chłodzenia w aplikacji Power LED przedstawiono na rysunkach 3.5 a, b, c.



Rys. 3.5b Radiator w aplikacji Power LED

Rys. 3.5c Moduł Power LED wykorzystujący system chłodzenia składający się z radiatora i ciepłowodów

Największą zaletą pasywnych systemów chłodzenia jest ich wysoka niezawodność, wynikająca z braku elementów ruchomych, które często ograniczają czas życia całego układu i generują dźwięk. Ponadto układy pasywne nie wymagają zasilania elektrycznego, ograniczając koszty eksploatacji.

3.3. Aktywne systemy chłodzenia

Aktywne systemy chłodzenia charakteryzują się koniecznością dostarczania energii z zewnątrz do zasilania układu. Zwykle energia ta jest wykorzystywana do napędu elementu czynnego, który wymusza przepływ płynu chłodzącego (najczęściej wody lub powietrza) przez ożebrowanie radiatora, zwiększając przy tym współczynnik przejmowania ciepła α . Omywający żebra płyn przejmuje nadmiar energii wytworzonej na sposób ciepła przez układ. Przykłady komercyjnych rozwiązań tego typu przedstawiono na rysunkach 3.6(a-d).



Rys. 3.6a Chłodzenie powietrzne SILENTIUMPC Spartan 3 LT HE1012, wykorzystujące układ rur cieplnych, połączonych z ożebrowaniem, przez które przepływa powietrze. Ruch powietrza jest wymuszony przez wentylator (TDP = 125 W) [19]

Rys. 3.6b Chłodzenie wodne ARCTIC Liquid Freezer 240 - przepływ wody jest wymuszany przez pompę elektryczną. Wentylatory służą do odprowadzania energii cieplnej z czynnika chłodzącego do otoczenia (TDP = 300 W) [20, 21]





Rys. 3.6c Sandia Cooler - prototypowy układ chłodzenia z wirującym radiatorem ($R_c = 0,16 \,^{\circ}\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$) [22]

Rys. 3.6d Chłodzenie powietrzne wykorzystujące wentylator piezoelektryczny. Przepływ powietrza wzbudzany jest przez drgania elastycznej płytki [23]

Wydajność aktywnych systemów chłodzenia może być definiowana za pomocą parametru TDP (ang. Thermal Design Power), który określa maksymalną ilość ciepła jaką może odebrać układ w warunkach testowych. Relacja pomiędzy parametrem TDP, a oporem cieplnym jest następująca [24]:

$$TDP = \frac{T_{j-max} - T_a}{R_{j-a}}$$
(3.26)

Innym przykładem aktywnego układu chłodzenia mogą być ogniwa Peltiera. W urzadzeniach tych, W trakcie pracy występuja efekty termoelektryczne: Peltiera, Sebecka i Thomsona. W zjawisku Peltiera (1834 r.), ma miejsce wytwarzanie oraz pochłanianie ciepła na stykach dwóch różnych 34

metali lub półprzewodników, przez które płynie prąd elektryczny, niezależnie od ciepła Joule'a związanego z oporem elektrycznym. Kierunek wytwarzanego strumienia ciepła jest zależny od kierunku przepływu prądu. Typowe ogniwo Peltiera składa się z dwóch półprzewodników typu n i p, które na jednym końcu są połączone ze sobą miedzianą płytką, natomiast pomiędzy dwa pozostałe końce doprowadzone jest napięcie elektryczne. Napięcie to powoduje pobieranie energii generowanej na sposób ciepła przez elektrony o niższej energii (przepływające z półprzewodnika typu p do półprzewodnika typu n) aby mogły znaleźć się na wyższym poziomie energetycznym. Przy odwrotnej polaryzacji następuje generowanie ciepła przez elektrony przechodzące na niższy poziom energetyczny.

Ogniwa Peltiera posiadają wiele zalet, z których najważniejsze to: możliwość precyzyjnego sterowania ilością pochłanianego ciepła, wysoka żywotność dochodząca do 200 tys. godzin oraz ich kompaktowość ze względu na niewielkie rozmiary i masę [25]. Największą wadą elementów Peltiera

jest wysokie zapotrzebowanie na energię elektryczną, która przykładowo dla modułu STONECOLD TEC1-12715 (TDP = 136 W) dochodzi do 230 W [26].



Rys. 3.7a Moduły Peltiera firmy STONECOLD ($TDP = 9,5 \div 136$ W) [26]

Rys. 3.7b Schemat budowy modułu Peltiera [27]

Pasywne systemy chłodzenia są rozwiązaniem zasadniczo mniej wydajnym niż systemy aktywne, natomiast są one dużo bardziej niezawodne (brak elementów ruchomych) i nie wymagają zewnętrznego zasilania elektrycznego, ograniczając w ten sposób koszty eksploatacji. Jednym ze sposobów zwiększenia efektywności pasywnych układów chłodzenia lub układów stabilizujących temperaturę pracy może być wykorzystanie materiałów zmiennofazowych PCM jako medium pochłaniające nadmiarowe ciepło lub kompensujące zmiany temperatury. W związku z powyższym, cele dalszych badań i analiz zawartych w tej pracy są skupione na opracowaniu koncepcji pasywnego systemu chłodzenia z wykorzystaniem PCM, określeniu eksperymentalnym wpływu nanodomieszek na efektywną przewodność cieplną PCM i jego pozorne ciepło właściwe oraz wykonaniu modelowego układu chłodzenia pełniącego rolę upustu ciepła.

3.4. Podsumowanie

Potrzeba chłodzenia układów LED wynika z 75÷85% konwersji energii elektrycznej na ciepło wydzielane na złączu p-n diody LED podczas pracy. Zdefiniowano opór cieplny w strukturze LED wyodrębniając jego składową kondukcyjną, konwekcyjną i radiacyjną, następnie zidentyfikowano opory cieplne dla pojedynczej diody LED jak i układu matrycy LED. Omówiono pokrótce pasywne oraz aktywne układy chłodzenia podając ich zalety oraz wady. Zwrócono uwagę na kryteria (pole powierzchni, szerokość kanału międzyżebrowego, optymalna wysokość i szerokość żeber, grubość podstawy radiatora, jakość styku cieplnego radiatora z powierzchnią chłodzoną), którymi należy się kierować podczas projektowania geometrii radiatora o żebrach prostych, pod kątem intensyfikacji wymiany ciepła.

3.5 Literatura

- [1] <u>Thermal Management of White LEDs</u>, (https://www1.eere.energy.gov/) (dostęp:04.04.2022).
- [2] <u>Thermal Management of Cree XLamp LEDs</u>, (https://cree-led.com/) (dostęp: 04.04.2022).
- [3] E. Schütt, *Thermal management and design optimization for a high power LED work light,* Degree Thesis, Plastics Technology 2014.
- [4] <u>https://www.fischerelektronik.de/web_fischer/en_GB/heatsinks</u> (dostęp: 01.06.2020).
- [5] <u>Fischer Elektronik</u>, (https://www.fischerelektronik.de/) (dostęp: 29.03.2022).
- [6] <u>http://pl.acgcooling.com/cold-forged/cold-forging-process-definition.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [7] <u>https://www.indiamart.com/proddetail/bonded-heat-sink-14932045833.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [8] <u>http://www.cjtools.com/engineering-heatsinks.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [9] <u>https://www.boydcorp.com/thermal/accessories-components.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [10] <u>https://pantum.en.made-in-china.com/product/WXgxTnrHuqpL/China-Aluminium-Cooler-Copper-Skiving-Heat-Exchanger-Heat-Pipe-Cu-Radiator-Heat-Sink.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [11] M. Szlaferek, J Parzych, Układy chłodzenia diod i matryc LED, *Electrical Engineering* No 88, Poznan University Of Technology Academic Journals (2016).
- [12] <u>https://www.electronics-cooling.com/2007/08/design-for-</u> manufacturability-of-forced-convection-air-cooled-fully-ducted-heatsinks (dostęp: 29.03.2022).
- [13] T. Pelec, J. Borczyński, *Odprowadzanie ciepła z przyrządów półprze*wodnikowych, WKiŁ Warszawa 1986, ISBN 83-206-0515-6.
- [14] S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, Wydanie II zmienione, PWN Warszawa 1988.
- [15] S. Lee, S. Song, V. Au, K.P. Moran, Constriction/spreading resistance model for electronics packaging, ASME/JSME Thermal Engineering Conference: Volume 4 ASME 1995.
- [16] Optimizing Heat Sink Base Spreading Resistance to Enhance Thermal Performance, (https://www.qats.com/) (dostęp: 29.03.2022).
- [17] <u>http://www.eioba.pl/a/1w3h/rury-cieplne</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [18] <u>Heat pipe Wikipedia, wolna encyklopedia</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [19] <u>https://www.silentiumpc.com/pl/product/spartan-3-lt-he1012/</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [20] <u>https://www.arctic.ac/eu_en/products/cooling/cpu.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [21] <u>http://pcfoster.pl/artykul/arctic-liquid-freezer-240-%E2%80%93-test-chlodzenia-cpu/1677-1.html</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [22] J.P. Koplow, A Fundamentally New Approach to Air-cooled Heat Exchangers, Sandia National Laboratories 2010.
- [23] <u>https://piezo.com/</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [24] C.M. Jha, L. Choobineh, A. Jain, *Microprocessor Temperature Sensing and Thermal Management,* Thermal Sensors: Principles and Applications for Semiconductor Industries, Springer (2015).
- [25] M. Szlaferek, J Parzych, Ogniwa Peltiera w układach chłodzenia diod i matryc LED, *Electrical Engineering* No 92, Poznan University of Technology Academic Journals (2017), ISBN 1897-0737.
- [26] <u>https://www.tme.eu/en/katalog/peltier-modules_112888/</u> (dostęp: 29.03.2022).
- [27] <u>https://tromil.pl/moduly-peltiera/</u> (dostęp: 29.03.2022).

4. Materiały zmiennofazowe PCM (Phase Change Material)

4.1. Charakterystyka, klasyfikacja i zastosowanie

Materiały zdolne do efektywnego magazynowania energii na sposób ciepła (TES – *Thermal Energy Storage*) można podzielić, ze względu na sposób magazynowania, na trzy grupy:

 SHS (Sensible Heat Storage) – poprzez zwiększenie temperatury materiału bez zmiany jego fazy. Ilość zmagazynowanego ciepła ΔQ_{SHS} dla określonego przyrostu temperatury ΔT jest wprost proporcjonalna do pojemności cieplnej materiału, co można zapisać jako:

$$\Delta Q_{SHS} = C_p \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot \Delta T \tag{4.1.}$$

• LHS (*Latent Heat Storage*) – podczas przejść fazowych przy nagrzewaniu ciała (topnienie, parowanie, sublimacja, przemiana polimorficzna związana ze zmianą struktury krystalicznej fazy stałej) w materiale PCM zachodzi pochłanianie utajonego ciepła przemiany określone wielkością entalpii przejścia fazowego ΔH . Ten sposób magazynowania ciepła charakteryzuje się dużą gęstością energii w stałej temperaturze T_m odpowiadającej temperaturze przemiany fazowej, bądź w pewnym jej zakresie $T_m \pm \Delta T$. Proces ten jest odwracalny termodynamicznie i wiąże się z wydzielaniem utajonego ciepła przemiany podczas chłodzenia PCM. Ilość zmagazynowanego utajonego ciepła przemiany ΔQ_{LHS} jest zależna od energii potrzebnej do pokonania sił oddziaływań międzycząsteczkowych danego materiału i jest wprost proporcjonalna do masy PCM:

$$\Delta Q_{LHS} = \Delta H = m \cdot \Delta h \tag{4.2.}$$

 TES (*Thermochemical Heat Storage*) – magazynowanie następuje podczas reakcji chemicznej, pochłaniającej ciepło z otoczenia. Przykładem takiej reakcji może być proces rozpadu wiązań chemicznych, np. dysocjacja termiczna.

Sumaryczna ilość ciepła $Q_s[J]$ zmagazynowana w materiale PCM o masie m [kg] podczas jego nagrzewania w zakresie temperatury od T_1 do T_2 jest równa [1]

$$Q_{s} = \int_{T_{1}}^{T_{m}} mc_{ps}(T)dT + mw_{l}\Delta h + \int_{T_{m}}^{T_{2}} mc_{pl}(T)dT$$
(4.3)

gdzie w_l oznacza udział masowy fazy ciekłej [-], c_{ps} , c_{pl} [J·kg⁻¹·K⁻¹] stanowią odpowiednio ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu fazy stałej oraz ciekłej, Δh [J·kg⁻¹] jest entalpią właściwą przemiany fazowej.



Rys. 4.1 Przebieg temperatury w funkcji ilości zmagazynowanego ciepła przez materiał TES. Linią ciągłą oznaczono przebieg z przemianą fazową ciało stałe - ciecz, linią przerywaną przebieg bez zmiany fazy [2, 3]

W niniejszej pracy uwagę poświęcono głównie magazynowaniu typu LHS, a w mniejszym stopniu magazynowaniu typu SHS w odniesieniu do materiałów PCM.

Materiały zmiennofazowe PCM charakteryzują się zdolnością do szybkiego magazynowania lub rozpraszania relatywnie dużych ilości ciepła podczas występowania przejść fazowych pierwszego rodzaju o charakterze endotermicznym albo egzotermicznym. Przebieg cyklu pracy materiału PCM przedstawia rysunek 4.2.





Wzrost temperatury otoczenia powoduje topnienie danego materiału i absorpcję ciepła (przemiana endotermiczna). Jeżeli temperatura otoczenia spada, wcześniej roztopiony materiał PCM rozpoczyna proces krystalizacji, wydzielając ciepło (przemiana egzotermiczna). Entalpie wymienionych przejść fazowych zwane są utajonym ciepłem topnienia/ krzepnięcia, a ich wartości liczbowe są teoretycznie takie same, natomiast podczas badań eksperymentalnych metodą DSC można zauważyć, że są one do siebie zbliżone. Dane przejście fazowe rozpoczyna się w określonej dla danego materiału temperaturze, a jego przebieg mieści się w pewnym przedziale temperatury, zwykle obejmującym kilka lub kilkanaście stopni Celsjusza.

Doskonały materiał PCM, który mógłby być wykorzystany w systemie chłodzenia paneli LED mocy lub innych układów elektronicznych powinien charakteryzować się:

- możliwie wysoką wartością entalpii właściwej przemiany fazowej Δh determinującej możliwą do zmagazynowania ilość ciepła w jednostce masy materiału;
- wysoką wartością pojemności cieplnej właściwej c_p, która określa jaką ilość ciepła można zmagazynować w jednostce masy materiału w zakresie temperatury obejmującym magazynowanie ciepła typu SHS;
- wysoką wartością przewodności cieplnej λ, mającej zasadniczy wpływ na zdolność absorpcji i rozpraszania ciepła podczas cyklów topnienia i krzepnięcia materiału.;
- dogodną, z punktu widzenia zakresu pracy aplikacji, temperaturę przejścia fazowego;
- możliwie niewielkim stopniem przechłodzenia, który określa różnicę pomiędzy teoretyczną, a rzeczywistą temperaturą krystalizacji;
- ze względów konstrukcyjnych układu niską bezwzględną wartością rozszerzalności objętościowej podczas zmiany fazy substancji czynnej;
- nietoksycznością i stabilnością chemiczną;
- łatwą dostępnością i niskim kosztem zakupu.

Materiały zmiennofazowe można podzielić, ze względu na ich budowę chemiczną, na organiczne, nieorganiczne oraz eutektyczne, co przedstawiono na rysunku 4.3.



Rys. 4.3 Klasyfikacja materiałów PCM [5]

Organiczne materiały PCM charakteryzują się nieznacznym lub całkowitym brakiem stanu przechłodzenia, stabilnością termiczną i chemiczną, wysoką wartością entalpii właściwej przejścia fazowego ($h \sim 100 \div 250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz są nietoksyczne. Do wad tych materiałów można zaliczyć: stosunkowo niskie wartości przewodności cieplnej ($\lambda \sim 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) oraz w pewnym stopniu łatwopalność. Szersza charakterystyka materiałów organicznych na bazie parafiny zostanie przedstawiona w dalszej części pracy.

Nieorganiczne materiały PCM to przeważnie mieszaniny wodne soli, które charakteryzują się zbliżonymi do materiałów organicznych wartościami entalpii przejścia fazowego ($h \sim 200 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz średnio dwukrotnie wyższą gęstością ($\rho \sim 1700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), co przekłada się na potencjalnie znacznie wyższą efektywność w stosunku do materiałów organicznych. Przewodność cieplna również jest wyższa i oscyluje w okolicy $\lambda \sim 0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Niestety hydraty-zowane sole wykazują niestabilność chemiczną w podwyższonej temperaturze, przechłodzenie dochodzące do kilkunastu stopni Celsjusza oraz silne właściwości korozyjne. Wadą tych materiałów jest nieodwracalny spadek pojemności cieplnej w trakcie trwania cykli grzania (proces dehydratacji PCM), co ogranicza efektywność potencjalnego układu i często eliminuje możliwość zastosowania takich substancji w aplikacjach technicznych.

Materiały metaliczne nie są wykorzystywane w pasywnych układach chłodzenia układów elektronicznych ze względu na ich zbyt wysokie wartości temperatury przejść fazowych.

Eutektyczne materiały PCM są mieszaninami substancji z dwóch poprzednich grup. Mieszaniny te są często tworzone w celu uzyskania optymalnej temperatury przejścia fazowego lub maksymalizacji pojemności cieplnej, wykorzystując dostępne składniki PCM [2, 4, 6].



Rys. 4.4 Entalpie przemian fazowych oraz temperatury topnienia poszczególnych grup materiałowych PCM [3]

Materiały PCM mają lub mogą mieć szerokie spektrum zastosowań w różnych obszarach przemysłu. Zależnie od stopnia zaawansowania układu można przedstawić kilka wybranych aplikacji lub projektów koncepcyjnych wykorzystujących właściwości materiałów PCM:

 ogrzewacze termiczne do rąk lub kompresy bazujące na krystalizacji przesyconego roztworu octanu sodu (CH₃COONa) umieszczonego w saszetce z tworzywa sztucznego. Przemiana fazowa jest inicjowana przez gwałtowne potrząsanie ogrzewaczem lub przez impuls akustyczny, wywołany przełamaniem metalowej blaszki (rys. 4.5.);



Rys. 4.5 Chemiczny ogrzewacz do rąk firmy MFH Magic Hot Cold Pack. Po lewej stronie ogrzewacz "naładowany" przed krystalizacją, po prawej ogrzewacz "rozładowany" po krystalizacji [7]

 materiały budowlane o zwiększonej pojemności cieplnej oraz systemy akumulujące i rozpraszające ciepło w trakcie temperaturowego cyklu dobowego [5, 8]. Szacuje się, że aż 40% wytwarzanej światowej energii jest wykorzystywana w sektorze budownictwa w głównej mierze na ogrzewanie i chłodzenie budynków [5]. Technologie te mogą umożliwić utrzymanie komfortowej dla użytkowników temperatury w pomieszczeniach, znacznie redukując zapotrzebowanie energetyczne. Symulacje komputerowe wykazały, że zastosowanie pustaków ceramicznych z wbudowanymi zasobnikami z materiałem PCM umożliwiło zmniejszenie fluktuacji temperatury w analizowanym pomieszczeniu rzędu 14% zadanej temperatury otoczenia, podczas gdy dla pustaków bez PCM spadek ten wyniósł 28%. Ponadto dla próbki z PCM uzyskano opóźnienie temperatury szczytowej o ponad trzy godziny, podczas gdy dla próbki bez PCM opóźnienie to wyniosło jedną godzinę (rys. 4.6) [9];



Rys. 4.6 Obszar I i II reprezentuje opóźnienie szczytowych wartości temperatury względem symulowanej temperatury otoczenia [9]

hybrydowe układy chłodzenia paneli fotowoltaicznych (PV - *PhotoVoltaic*) z dystrybucją ciepła do zasobnika centralnej wody użytkowej (CWU) w gospodarstwie domowym (ST - *Solar Thermal*). Schemat proto-typowego panelu przedstawiony jest na rysunku 4.7a, b. Promieniowanie słoneczne w zakresie widzialnym i ultrafioletowym wykorzystywane jest przez ogniwo PV do wytworzenia energii elektrycznej, natomiast promieniowanie z zakresu podczerwieni oraz nadmiar ciepła wydzie-lanego na ogniwie, pochłaniane są przez warstwę materiału PCM. Jeżeli znaczna część materiału PCM ulegnie stopnieniu, a temperatura układu osiągnie zadaną wartość maksymalną, następuje aktywacja pompy obiegowej, wymuszającej przepływ czynnika (najczęściej wody) i transfer ciepła z materiału PCM do zasobnika CWU (rys.4.7c). Zastosowanie takiego układu obniża i stabilizuje temperaturę pracy ogniwa PV, zwiększając jego sprawność o około 9% [10];



Rys. 4.7 (a) Panel PV/ST/PCM, (b) przekrój panelu wraz z opisem poszczególnych warstw, (c) schemat obiegu czynnika chłodzącego na przykładzie instalacji CWU w gospodarstwie domowym [10]

- systemy zarządzające ciepłem w urządzeniach elektronicznych, wyposażonych w akumulatory litowo-jonowe (*Li-lon*). Czas życia takich akumulatorów jest silnie zależny od czynników takich jak wahania temperatury oraz temperaturowy zakres pracy, które wprost proporcjonalnie wpływają na tempo obniżania mocy oraz pojemności w trakcie użytkowania baterii. Systemy BTMS (*Battery Thermal Management System*) wykorzystujące materiał PCM są w stanie znacznie ograniczyć ten problem [11];
- wydajny system chłodzenia akumulatorów samochodów elektrycznych w trakcie szybkiego ładowania, eliminujący wibracje i hałas elementów chłodzących. Obecne systemy chłodzenia wykorzystują elektryczne sprężarki chłodnicze (rys. 4.8), charakteryzujące się niską kulturą pracy, spowodowaną wibracjami licznych elementów ruchomych. Jest to niedopuszczalne ze względu na komfort użytkowników auta [12]. Zastosowanie pasywnego systemu chłodzenia na bazie materiału PCM, który absorbuje nadwyżkę ciepła w trakcie szybkiego ładowania i rozprasza ją podczas jazdy, mogłoby wyeliminować ten problem.



Rys. 4.8 Orientacja kompresora chłodzącego układ akumulatora w obecnej generacji samochodów elektrycznych marki BMW [12]

system mający na celu redukcję emisji pary wodnej do atmosfery, który minimalizowałby pobór wody jako czynnika chłodzącego. Ponad 40% poboru wody słodkiej w Stanach Zjednoczonych wykorzystywane jest do zasilania elektrowni cieplnych, co skutkuje zaburzeniem ekosystemu zwłaszcza w rejonach o umiarkowanych zasobach wodnych. System taki wykorzystywać wosk parafinowy jako mógłby materiał PCM w zakapsułkowanej formie (EPCM - Encapsulated PCM). Według projektu koncepcyjnego kapsułki umieszczone w dyskach obrotowych, opłukiwanych przez gorącą wodę (wypływającą ze skraplacza), ciepło podczas topnienia absorbowałyby wosku parafinowego. Ostudzona woda byłaby powtórnie wykorzystywana. Obrót dysków przemieszczałby kapsułki w obszar, w którym byłyby schładzane temperatury umożliwiającej krystalizację powietrzem do wosku parafinowego. Nastepnie cykl by sie powtarzał (rys. 4.9) [13].



Rys. 4.9 Koncepcyjny układ chłodzenia w elektrowni kondensacyjnej, wykorzystujący zakapsułkowany materiał PCM jako medium pochłaniające nadmiar ciepła [13]

Opisy innych zastosowań wykorzystywanych w transporcie, budownictwie oraz w użytecznych dla ludzkiego ciała aplikacjach zawarte są w literaturze [3]. Przedstawione przykłady ukazują potencjalnie szerokie spektrum stosowalności materiałów PCM. Znakomita większość z przedstawianych w literaturze aplikacji ogranicza się do rozwiązań symulacyjnych lub prototypowych. Stan ten sprawia, że istnieje potrzeba prowadzenia dalszych badań nad materiałami PCM oraz systemami LHTES (*Latent Heat Thermal Energy Storage*), pod kątem zwiększenia ich efektywności.

4.2. Woski parafinowe

Materiałami, które spełniają większość kluczowych wymagań idealnego materiału PCM pod kątem zastosowania w pasywnych systemach chłodzenia diod LED dużej mocy, mogą być woski parafinowe (organiczne PCM).

Woski parafinowe są mieszaninami stałych węglowodorów nasyconych (zwanych alkanami) i mogą być wytwarzane w procesie rafinacji ciężkich frakcji ropy naftowej lub w procesie syntezy Fishera-Tropsha z węgla, gazu ziemnego lub biomasy [14]. Ogólny wzór sumaryczny wosków parafinowych ma postać C_nH_{2n+2} (gdzie $n = 20 \div 40$). Zależność temperatury topnienia i entalpii przejścia fazowego od liczby atomów węgla w cząsteczce omawianej substancji, przedstawiono w tabeli 4.1. Można zauważyć, że wzrost liczby atomów węgla w cząsteczce parafiny, powoduje zwiększenie temperatury topnienia i entalpii przejścia fazowego, a wg. innych źródeł również ich gęstości ($\rho \sim 0.76 \div 0.93 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) [15] i ciepła właściwego ($c_p \sim 2.14 \div 2.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [16]. Zależność ta umożliwia optymalny dobór konkretnej parafiny pod kątem temperaturowego zakresu pracy w danej aplikacji.

Liczba atomów węgla	Temperatura topnienia [°C]	Utajone ciepło topnienia [J · g ⁻¹]
14	5,5	228
15	10	205
16	16,7	237,1
17	21,7	213
18	28	244
19	32	222
20	36,7	246
21	40,2	200
22	44	249
23	47,5	232
24	50,6	255
25	49,4	238
26	56,3	256
27	58,8	236
28	61,6	253
29	63,4	240
30	65,4	251
31	68	242
32	69,5	170
33	73,9	268
34	75,9	269

Tab. 4.1 Liczba atomów węgla w cząsteczce wosku parafinowego, temperatura topnienia oraz utajone ciepło przemiany fazowej [6]

Woski parafinowe oprócz typowych zalet materiałów organicznych cechują się również powszechną dostępnością, niewygórowaną ceną i nie powodują korozji w kontakcie z materiałami konstrukcyjnymi.

Zasadniczą wadą wosków parafinowych jest wcześniej wspomniana relatywnie niska wartość ich przewodności cieplnej ($\lambda \sim 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), która ogranicza zdolność do efektywnego absorbowania/rozpraszania ciepła podczas zmiany fazy. Ponadto woski parafinowe wykazują niekompatybilność chemiczną z tworzywami sztucznymi oraz łatwopalność w umiarkowanym stopniu. Zauważalne są również zmiany objętości w procesach topnienia/ krzepnięcia, co sprawia pewne trudności podczas projektowania zamkniętych układów [6].

Istnieje szereg sposobów, aby wyeliminować lub ograniczyć wady wosków parafinowych, ułatwiając wykorzystanie ich jako materiał PCM w zastosowaniach LHTES. Sposoby te zostaną szczegółowo opisane w kolejnym rozdziale.

4.3. Podsumowanie

Sklasyfikowano materiały PCM, ze względu na sposób magazynowania ciepła (SHS, LHS, TES) oraz ich budowę chemiczną (materiały organiczne, nieorganiczne, eutektyczne). Omówiono główne wady i zalety materiałów PCM oraz przedstawiono możliwości aplikacyjne tych substancji.

Ze względu na niski koszt, względnie wysoką wartość entalpii właściwej przemiany fazowej oraz odpowiedni zakres temperatury topnienia uwagę skierowano na popularne w Polsce woski parafinowe. Materiały te charakteryzują się niską wartością przewodności cieplnej co jest ich zasadniczą wadą. Dostępna literatura dostarcza przykładów, w których przedstawiono sposoby zwiększenia efektywnej przewodności cieplnej materiałów PCM na bazie wosków parafinowych.

4.4. Literatura

- [1] I. Sarbu, C. Sebarchievici, A Cpmprehensive Review of Thermal Energy Storage, *Sustainability* 2018, 10, 191.
- [2] N. Kumar, D. Banerjee, *Phase Change Materials,* Handbook of Thermal Science and Engineering 2213-2275, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature (2018), ISBN 978-3-319-26694-7.
- [3] H. Mehling, L.F. Cabeza, Heat and cold storage with PCM An up to date introduction into basics and applications, 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-68556-2, Heat and Mass Transfer ISSN: 1860-4846.
- [4] J.M.P. Delgado, J.C. Martinho, A. Vaz Sá, A.S. Guimarães, V. Abrantes, *Thermal Energy Storage with Phase Change Materials - A Literature Review of Applications for Buildings Materials,* Springer Nature Switzerland AG 2019, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, ISBN 978-3-319-97498-9, ISSN 2191-530X.

- [5] Z.A.A.S. Al-Absi, M.H.M. Isa, M. Ismail, Application of Phase Change Materials (PCMs) in Building Walls: A Review, The Advances in Civil Engineering Materials 73-82, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2019), ISBN 978-981-13-2510-6, ISSN 2366-2557.
- [6] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318–345
- [7] <u>http://rafalkosik.com/chemiczny-ogrzewacz-do-rak</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [8] G. Hed, Service Life Estimations in the Design of a PCM Based Night Cooling System, Doctoral Thesis, Department of Technology and Built Environment, University of Gävle, Sweden (2005), ISBN 91-7178-141-2.
- R. Vicente, T. Silva, Brick masonry walls with PCM macrocapsules: An experimental approach, *Applied Thermal Engineering* 67 (2014) 24-34, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019, ISBN 978-981-13-2510-6, ISSN 1359-4311.
- [10] C.S. Malvi, D.W. Dixon-Hardy, R. Crook, Energy balance model of combined photovoltaic solar-thermal system incorporating phase change material, *Solar Energy* 85 (2011) 1440–1446.
- [11] Z. Ling, Z. Zhang, G. Shi, X. Fang, L. Wang, X. Gao, Y. Fang, T. Xu, S. Wang, X. Liu, Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 427–438.
- [12] <u>BMW seeking silent cooling technologies for fast charging of electric vehicles</u>, (https://electriccarsreport.com/) (dostęp: 04.04.2022).
- [13] <u>Drexel Engineers: To Save Water, Cool Power Plants With Wax,</u> (https://drexel.edu/) (dostęp: 04.04.2022).
- [14] A. Andrews, J. Logan, *Fischer-Tropsch Fuels from Coal. Natural Gas. and Biomass: Background and Policy,* Congressional Research Service Report for Congress (2008).
- [15] N. Ukrainczyk, S. Kurajica, J. Šipušić, Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 24 (2) 129–137* (2010).
- [16] <u>Measuring specific heat capacity of parafin wax using the tps specific heat method</u>, (https://thermtest.com/) (dostęp: 01.06.2021).

5. Sposoby niwelowania negatywnych skutków niskiej przewodności cieplnej organicznych materiałów PCM

Stosunkowo niska przewodność cieplna organicznych materiałów PCM rzędu $\lambda = 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ powoduje, wydłużenie czasu zajścia przemiany fazowej w cyklach topnienia i krzepnięcia, co przekłada się na występowanie stosunkowo dużych gradientów temperatury na granicy rozdziału faz stałej i ciekłej. Efekt ten sprawia pewne ograniczenia w zastosowaniu materiałów PCM w wydajnych systemach chłodzenia oraz w układach magazynujących LHTES.

Przeprowadzona analiza literatury [1,2] wykazała, że istnieją sposoby niwelowania negatywnych skutków, bedacych następstwem niskiej przewodności cieplnej, wosków parafinowych. Jednym ze sposobów, a zarazem dość często stosowanym, jest zwiększenia efektywnej przewodności cieplnej λ_{ef} organicznych materiałów PCM poprzez zastosowanie wypełnień strukturalnvch komórkowych wykonanych materiałów Ζ 0 wysokiej przewodności cieplnej, w których to porach umieszcza się materiał zmiennofazowy (np. poprzez wstrzyknięcie płynnego wosku). W dostępnej literaturze można znaleźć opracowania [3-5], z których wynika, że na szczególną uwagę, ze względu na kształt komórki, zasługują wypełnienia komórkowe typu plaster miodu.

Bezpośrednią metodą zwiększenia efektywnej przewodności cieplnej materiału PCM jest domieszkowanie go nanoproszkami, nanorurkami lub nanodrutami o wysokiej przewodności cieplnej. Powstała w ten sposób mieszanina jest określana jako *nano-PCM*.

5.1. Wypełnienie komórkowe

Wypełnienia komórkowe są porowatymi materiałami, przypominającymi swą strukturą gąbkę. W celu zapewnienie wydajnego kondukcyjnego transportu ciepła wykonuje się je z metali o wysokiej przewodności cieplnej, tj. z miedzi $(\lambda \sim 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, z aluminium $(\lambda \sim 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ (rys. 5.1a) lub z materiałów węglopochodnych [6]. Wytwarzanie metalicznych wypełnień komórkowych może być realizowane na kilka różnych sposobów, tj. spienianie ciekłego metalu lub stopu metalu w wyniku wtłaczania do niego gazu, albo domieszkowanie go środkami porotwórczymi, jak również powodując wytrącenie się gazu, który był wcześniej rozpuszczony w ciekłym metalu [7]. Innymi metodami są: wygrzewanie mieszanin proszków metali ze środkiem spieniającym, odlewanie lub wykorzystanie technik przyrostowych.



Rys. 5.1 (a) Pianka aluminiowa o wysokiej porowatości, (b) pianka aluminiowa w powiększeniu - zdjęcie wykonane elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM). Na zdjęciu zaznaczono węzeł (*Node*), sześciokątny bok pojedynczej komórki (*Ligament*) [8]

Porowata struktura pianek metalicznych charakteryzuje się wysoką sztywnością przy zachowaniu bardzo niskiej gęstości oraz posiada zdolność do absorbowania energii kinetycznej [7]. Stwarza to potencjalnie szerokie zastosowanie pianek metalicznych w przemyśle motoryzacyjnym lub ortopedii. Ponadto pianki metaliczne można wykorzystać w procesach filtracji oraz w różnego rodzaju dedykowanych konstrukcjach.

Wypełnienie komórkowe można scharakteryzować za pomocą następujących parametrów geometrycznych:

• porowatości ε – określającej stosunek objętości porów lub pustych przestrzeni V_p do objętości całego ciała V. Porowatość zawiera się w przedziale $0 \le \varepsilon \le 1$



Rys. 5.2 Struktura morfologiczna pianki aluminiowej dla trzech różnych porowatości i wielkości pojedynczych komórek [9]

- gęstości liniowej porów ω opisującej liczbę porów przypadających na odcinek o długości jednego cala, którą podaje się w PPI (*pores per inch*);
- średnicy porów d_p i średnicy włókien d_f (rys. 5.3).

Zależności wiążące średnicę porów d_p od gęstości porów ω , jak również średnicę włókien d_f od porowatości ε i średnicy porów d_p , opisują odpowiednio wzory (5.2), (5.3) [10].

$$d_p = \frac{22.4}{\omega} [\text{mm}] \tag{5.2}$$

$$d_f = 1.18 \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{3\pi}} \left(\frac{1}{1-e^{-(1-\varepsilon)/0.04}}\right) d_p$$
(5.3)



Rys. 5.3 Widok pojedynczej komórki pianki aluminiowej z zaznaczonymi średnicami: poru (d_p) i włókna (d_f) [9,11]

Pojedyncze komórki pianki metalicznej podczas procesu formowania, najczęściej przyjmują kształt sześciokąta oraz kwadratu. Widoczny na rysunku 5.4 model pojedynczej komórki pianki składa się z ośmiu sześciokątów i sześciu kwadratów (*tetrakaidecahedron*). Model ten odpowiada strukturze pianki aluminiowej pokazanej na rysunku 5.1b. Opis tej struktury opublikował Lord Kelvin w *Philosophical Magazine* w 1887 r.

Przegląd modeli analitycznych opisujących przewodzenie ciepła w metalicznej strukturze komórkowej w płynnej osnowie przedstawia literatura [8]. Aktualne modele analityczne 3D bazują na geometrii komórki wcześniej zaproponowanej przez Lorda Kelvina (rys. 5.4).



Rys. 5.4 Model pojedynczej komórki składający się z sześciokątów i kwadratów. W miejscu łączeń krawędzi (o kołowym przekroju poprzecznym) znajdują się sześcienne objętości odpowiadające węzłom. Zaznaczony obszar jest objętością kontrolną, na podstawie której tworzono model analityczny [11]

Rozwiązanie jednowymiarowego modelu przewodzenia ciepła dla trójwymiarowej struktury widocznej na rysunku 5.4, umożliwiło wyznaczenie efektywnej przewodności cieplnej wypełnień komórkowych λ_{ef} [11,12]:

$$\lambda_{ef} = \frac{\sqrt{2}}{2(R_A + R_B + R_C + R_D)}$$
(5.4)

$$R_A = \frac{4d}{\left(2e^2 + \pi d(1-e)\right)\lambda_s + \left(4 - 2e^2 - \pi d(1-e)\right)\lambda_f}$$
(5.5)

$$R_B = \frac{(e-2d)^2}{(e-2d)e^2\lambda_s + (2e-4d-(e-2d)e^2)\lambda_f}$$
(5.6)

$$R_C = \frac{\left(\sqrt{2} - 2e\right)}{\sqrt{2}\pi d^2 \lambda_s + \left(2 - \sqrt{2}\pi d^2\right)\lambda_f}$$
(5.7)

$$R_D = \frac{2e}{e^2\lambda_s + (4 - e^2)\lambda_f}$$
(5.8)

$$d = \sqrt{\frac{\sqrt{2}\left(2 - \frac{3}{4}e^{3}\sqrt{2} - 2\varepsilon\right)}{\pi(3 - 2e\sqrt{2} - e)}}$$
(5.9)

e = 0,339 (5.10)

gdzie: R_A , R_B , R_C , R_D są oporami cieplnymi poszczególnych sekcji objętości kontrolnej widocznej na rysunku 5.4, λ_s i λ_f są współczynnikami przewodzenia ciepła kolejno dla materiału pianki metalicznej λ_s i płynnej osnowy λ_f . Wartość parametru e = 0,339 dobrano eksperymentalnie.

Zależność efektywnej przewodności cieplnej λ_{ef} obliczonej ze wzoru (5.4) dla nasyconego porowatego ośrodka aluminiowego o przewodności cieplnej $\lambda_s = 218 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ i porowatości $\varepsilon = 0,95 \text{ w}$ funkcji przewodności cieplnej osnowy λ_f przedstawiono na rysunku 5.5. W zakresie $\lambda_f = 0,01 \div 0,40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ względna zmiana efektywnej przewodności cieplnej $\frac{\Delta \lambda_{ef}}{\lambda_{ef}}$ wynosi 5% swej wartości początkowej i praktycznie jest pomijalna. W skrajnym przypadku, dla przewodności cieplnej osnowy $\lambda_f = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ efektywna przewodność cieplna osiąga wartość $\lambda_{ef} = 18,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, co oznacza względną zmianę procentową $\frac{\Delta \lambda_{ef}}{\lambda_{ef}} = 124\%$.



Rys. 5.5 Charakterystyka efektywnej przewodności cieplnej wypełnienia komórkowego w funkcji przewodności cieplnej samej osnowy λ_f . Materiałem komórkowym jest aluminium o przewodności cieplnej $\lambda_s = 218 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ i porowatości $\varepsilon = 0.95$ [11]

Qu i inni [13] przedstawili wyniki badań wymiany ciepła pasywnego układu przeznaczonego do chłodzenia urządzeń elektronicznych w postaci kilku wersji radiatorów (rys. 5.6) zawierających kompozyt parafinowo-miedziany spiekany w pustej wnęce z żebrami zamocowanymi na górze. Autorzy przykleili na spodzie radiatora elektryczny grzejnik cienkowarstwowy o wymiarach $100 \times 100 \times 0.15 \text{ mm}^3$ generujący strumień ciepła o gęstości $\dot{q} = 30 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, który symulował wytwarzanie ciepła przez układ elektroniczny. Efektem przeprowadzonych eksperymentów były zmierzone za pomocą termoelementu typu T, w środkowej części powierzchni grzewczej, zmiany temperatury w funkcji czasu (rys. 5.7). Autorzy przedstawili również wpływ konwekcji naturalnej na intensywność wymiany ciepła w badanym radiatorze (rys. 5.8), obracając go o 180° w płaszczyźnie rysunku i mierząc ponownie temperaturę w tym samym, co poprzednio, punkcie. Stwierdzono (rys. 5.8), wyraźny wpływ konwekcji swobodnej na wymianę ciepła bowiem pod koniec procesu topnienia wosku parafinowego temperatura, przy ogrzewaniu od dołu, spadła o prawie 6 °C.



Rys. 5.6 Badane radiatory w różnych konfiguracjach wypełnienia: (a) miedziane wypełnienie komórkowe z woskiem parafinowym, (b) wypełnienie z samego wosku parafinowego, (c) blok miedziany bez dodatkowego wypełnienia [13]



Rys. 5.7 Zmiany temperatury w funkcji czasu powierzchni grzewczej dla trzech konfiguracji radiatora (lewy rysunek) oraz wpływ wypełnienia komórkowego z parafiną dla różnych wartości porowatości ε pianki miedzianej (prawy rysunek) [13]

Jak można zauważyć na lewym rysunku 5.7 kompozyt pianka miedziana - PCM skrócił czas topnienia wosku i obniżył o niemal 15°C maksymalną wartość temperatury powierzchni grzewczej.



Rys. 5.8 Wpływ konwekcji swobodnej na temperaturę powierzchni grzewczej dla różnych konfiguracji wypełnień radiatora (parametry pianki : $\varepsilon = 0.98$, $\omega = 5$ PPI) [13]

Inne przykłady badania wymiany ciepła w piance metalicznej z woskiem parafinowym przedstawiono w literaturze [14-17].

5.2. Domieszkowanie nanoproszkami

Zwiększenie efektywnej przewodności cieplnej organicznego materiału PCM poprzez domieszkowanie, wymaga zastosowania nanoproszków o wysokiej wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ . Potencjalnymi kandydatami spełniającymi ten wymóg są nanododatki na bazie węgla ($\lambda < 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), srebra ($\lambda \sim 429 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), miedzi ($\lambda \sim 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), złota ($\lambda \sim 317 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) lub aluminium ($\lambda \sim 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), które mogą przyjmować formę nanodrutów lub nanorurek. Popularnymi przykładami tego typu materiałów mogą być nanorurki węglowe (*CNT - Carbon Nanotubes*), grafit ekspandowany (*EG - Expanded Graphite*) lub nanodruty srebra czy miedzi, które są stosunkowo łatwo dostępne na rynku.

Podstawowe parametry fizyczne mieszaniny nano-PCM można wyznaczyć zakładając, że oddziaływanie pomiędzy nanocząstkami, a materiałem PCM są zgodne z modelem jednofazowym, którego kryteria są następujące [1]:

- mieszanina nano-PCM jest jednorodna;
- właściwości termofizyczne mieszaniny są średnią ważoną pomiędzy właściwościami materiału PCM, a właściwościami nanododatku.

W oparciu o model jednofazowy wyznaczono równania opisujące podstawowe właściwości termofizyczne nano-PCM [18,19]:

gęstość ρ_{nanoPCM}

$$\rho_{nanoPCM} = (1 - \phi)\rho_{PCM} + \phi\rho_{nano}$$
(5.11.)

• objętościowa pojemność cieplna $\left(\rho c_p\right)_{nanoPCM}$

$$(\rho c_p)_{nanoPCM} = (1 - \phi)(\rho c_p)_{PCM} + \phi(\rho c_p)_{nano}$$
(5.12.)

przewodność cieplna λ_{nanoPCM} według równania Maxwella-Garneta (model MG) [19]:

$$\lambda_{nanoPCM} = \lambda_{PCM} \frac{\lambda_{nano} + 2\lambda_{PCM} - 2\phi(\lambda_{PCM} - \lambda_{nano})}{\lambda_{nano} + 2\lambda_{PCM} + \phi(\lambda_{PCM} - \lambda_{nano})}$$
(5.13.)

(równanie Maxwella, Treatise on electricity and magnetism, 1873r.)

• entalpia przejścia fazowego *H*_{nanoPCM} [19]:

$$H_{nanoPCM} = \frac{(1-\phi)(\rho H)_{PCM}}{\rho_{nanoPCM}}$$
(5.14.)

gdzie:

$$\phi = \frac{V_{nano}}{V_{nanoPCM}} \tag{5.15.}$$

jest udziałem objętościowym nanododatków w mieszaninie nano-PCM.

Eksperymentalne wyznaczenie właściwości termofizycznych nano-PCM przedstawiono w pozycjach literaturowych [20, 21].

Wpływ nanocząstek tlenku miedzi (CuO) i dwutlenku tytanu (TiO₂) na właściwości termofizyczne wosku parafinowego przedstawiono w literaturze [20]. Wykorzystując dyfuzometr LFA 447 NanoFlash autorzy wyznaczyli charakterystykę przewodności cieplnej nano-PCM w funkcji udziału masowego nanocząstek do 1%, która przedstawiona jest na rysunku 5.9. Największy wzrost tego parametru w stosunku do czystej parafiny wyniósł 51,49 % dla maksymalnej zawartości tlenku miedzi.



Rys. 5.9 Zdjęcia SEM przedstawiające: (a) tlenek miedzi (CuO) przyjmujący formę prętów, (b) dwutlenek tytanu (TiO₂) w formie sferycznej, (c) mieszanina CuO + TiO₂, (d) mieszanina CuO + TiO₂ w osnowie wosku parafinowego w udziale masowym 1% [20]



Rys. 5.10 Wpływ nanododatków tj. TiO₂, CuO oraz 50% CuO + 50% TiO₂ na efektywną przewodność cieplną λ_{ef} wosku parafinowego. Wyznaczono dla udziałów masowych 0,25%, 0,5%, 0,75% i 1% [20]

Ponadto autorzy przedstawili wpływ liczby cykli topnienia i krzepnięcia na kluczowe parametry termofizyczne badanego nano-PCM (Tab. 5.1). Okazuje się, że na 1000 cykli topnienia i krzepnięcia temperatura topnienia wzrasta średnio o 0,36%, natomiast utajone ciepło topnienia maleje średnio o 0,91%. Zarówno wzrost temperatury topnienia jak i spadek entalpii przejścia fazowego wraz ze wzrostem liczby cykli są zjawiskami negatywnymi z punktu widzenia potencjalnych aplikacji, lecz wartości te są pomijalnie małe.

Tab. 5.1 V	Vpływ liczby c	ykli top	onier	nia i krze	pnięcia	na wartoś	ć liczbową	tempera	atury początku
topnienia	(krzepnięcia)	oraz	na	utajone	ciepło	przejścia	fazowego	wosku	parafinowego
z dodatkie	em 50% CuO +	50% 7	ΓiΟ ₂	o udziale	e masov	wym 1% [2	0]		

Liczba cykli	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura krzepnięcia [°C]	Utajone ciepło topnienia [kJ · kg ⁻¹]	Utajone ciepło krzepnięcia [kJ · kg ⁻¹]
0	60,84	56,96	190,06	182,73
500	60,99	57,09	189,27	181,27
1000	61,15	57,22	188,34	180,78
1500	61,06	57,31	187,18	179,24
2000	61,28	57,42	186,59	178,57

Wpływ dodatku płatków grafitu (rys. 5.11) na przewodność cieplną wosku parafinowego został opisany w literaturze [22,23]. Uzyskane rezultaty dla wybranych udziałów masowych grafitu przedstawiono w tabeli 5.2 oraz na rysunku 5.12. Rozbieżności wyników pomiędzy badaniami są następstwem różnych sposobów przygotowania próbek.



Rys. 5.11 Zdjęcie SEM grafitu naturalnego (a), który po obróbce chemicznej przyjmuje postać grafitu płatkowego (b), zaś po zmieszaniu z parafiną (c) uzyskano strukturę badanego kompozytu (d) [23]

Tab. 5.2 Wpływ udziału	i dodatku grafitu na	przewodność cieplną	kompozytu parafinowego	[22]
------------------------	----------------------	---------------------	------------------------	------

Udział masowy grafitu [%]	Przewodność cieplna kompozytu [W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	Maksymalny błąd względny [%]	Wskaźnik wzrostu przewodności cieplnej [%]
0	0,150	1,5	0
5	0,204	1,3	36,0
10	0,229	2,3	52,7
15	0,310	3,2	106,7
20	0,482	2,7	221,3



Rys. 5.12 Względna przewodność cieplna (λ/λ_0) kompozytu parafinowego w funkcji udziału masowego grafitu ($\lambda_{graf} \cong 2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) dla temperatury pokojowej (a) oraz przewodność cieplna w funkcji temperatury czystej parafiny ($\lambda_0 \cong 0,22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) i kompozytu z grafitem o udziale masowym 0,5% (b) [23]

W publikacjach [24-26] do zwiększenia przewodności cieplnej wykorzystano grafit ekspandowany (rys. 5.13), który jest porowatą strukturą, składającą się z równolegle ułożonych arkuszy, odkształconych w nieregularny sposób.



Rys. 5.13 Zdjęcie SEM grafitu ekspandowanego (EG) (a) widok pojedynczej cząstki, (b) widok struktury [25].

Według Yin i innych [24] odpowiednie domieszkowanie wosku parafinowego nanocząstkami EG w ilości 6,25% masy kompozytu umożliwiło uzyskanie przewodności cieplnej równej $\lambda = 4,676 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (rys. 5.14). Wartość ta jest ponad 17 razy wyższa niż w przypadku czystego wosku parafinowego, którego wykorzystano w badaniu. Dalsze zwiększania masowego udziału grafitu ekspandowanego skutkowało gwałtownym spadkiem przewodności cieplnej kompozytu. Jest to spowodowane występowaniem wolnych przestrzeni w strukturze próbki, które są następstwem dużego udziału masowego EG.



Rys. 5.14 Efektywna przewodność cieplna kompozytu grafitowo-parafinowego w funkcji masowej zawartości grafitu ekspandowanego (EG) [24]

Zageszczenie nanoproszku [25, 26] ilość porów EG redukuje wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych przyczyniając się do wzrostu efektywnej przewodności cieplnej matrycy kompozytowej. Mills i inni [25] badali wpływ zwiększenia gęstości nasypowej proszku EG będącego w osnowie wosku parafinowego na wartość efektywnej przewodności cieplnej całego kompozytu (rys. 5.15). Uzyskano znaczący, od 20 do 130 razy, wzrost przewodności cieplnej matrycy kompozytowej w stosunku do przewodności cieplnej zastosowanej parafiny ($\lambda_0 = 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Na wartość przewodności cieplnej kompozytu oprócz stopnia zagęszczenia proszku EG mają również wpływ takiej czynniki jak: kierunek działania ciśnienia zagęszczającego, sposób przygotowania ekspandowanego grafitu oraz jakość penetracji proszku przez parafinę (czas nasycania parafiną). Negatywnym skutkiem zagęszczenia EG w kompozycie parafinowym jest wprost proporcjonalny spadek utajonego ciepła przemiany fazowej, wynikający z redukcji udziału objętościowego samej parafiny (rys. 5.16).



Rys. 5.15 Współczynnik przewodzenia ciepła nanoproszku EG w funkcji jego gęstości nasypowej. Kompresja nanoproszku EG przeprowadzona była w celu osiągnięcia gęstości wyższych niż $\rho \cong 50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pełnymi kwadratami oznaczono próbki, które poddano ciśnieniu zagęszczającemu o kierunku prostopadłym do kierunku pomiaru przewodności cieplnej, natomiast puste kwadraty reprezentują próbki o równoległym kierunku działania ciśnienia zagęszczającego [25]



Rys. 5.16 Charakterystyka przedstawiająca stosunek entalpii właściwych topnienia kompozytu parafinowego z grafitem ekspandowanym h_{PCM+EG} i czystego materiału PCM w postaci wosku parafinowego h_{PCM} w funkcji gęstości nasypowej nanoproszku EG. Wycinki do badań pobrano z walcowej próbki z punktów P1(wnętrze), P2 i P3 (powierzchnia czołowa) [25]

Autorzy publikacji [25] podjęli również próbę zastosowania kompozytu parafinowego o podwyższonej przewodności cieplnej (z dodatkiem EG) jako pasywny system zarządzania temperaturą w module baterii litowo-jonowej. Zastosowanie nano-PCM pozwoliło na dwukrotne wydłużenie czasu pracy baterii podczas cyklu rozładowania. Czas ten mierzono do osiągnięcia temperatury maksymalnej równej 86 °C, zaś pomiar temperatury dokonywany był w wewnętrznych częściach modułu.

Przykłady zastosowania nanorurek węglowych wielościennych (*MWCNT* - *Multi Walled Carbon Nanotubes*) lub jednościennych (*SWCNT* - *Single Walled Carbon Nanotubes*) (rys. 5.17) do zwiększenia efektywności magazynowania energii cieplnej bazowego materiału PCM można znaleźć w pracach [21,27].



Rys. 5.17 Zdjęcia SEM wraz z odpowiadającym im trójwymiarowym modelem struktury jednościennej nanorurki węglowej (SWCNT) (a) oraz wielościennej nanorurki węglowej (MWCNT) (b) - wymiary orientacyjne [28]

W pracy [27] Wang, Xie i Xin przedstawili wyniki badań wpływu nanodomieszki w postaci wielościennych nanorurek węglowych na przewodność cieplną kompozytu parafinowego (rys. 5.18). Przy maksymalnym udziale masowym MWCNT wynoszącym 2% uzyskano wzrost efektywnej przewodności cieplnej o 35% dla fazy stałej i o 40% dla fazy ciekłej względem czystego wosku parafinowego bez domieszki.



Rys. 5.18 Przewodność cieplna w funkcji temperatury dla czystej parafiny i kompozytu (MWCNT/parafina) z różnymi udziałami masowymi nanorurek węglowych (w zakresie od 0,2 do 2%) (a) oraz względny przyrost przewodności cieplnej względem czystej parafiny w funkcji temperatury (b) [27]

Shaikh, Lafdi i Hallinan [21] badali wpływ dodatku nanorurek węglowych na utajone ciepło przemiany fazowej wosku parafinowego. Na podstawie uzyskanych wyników badań doświadczalnych stwierdzono wzrost utajonego ciepła przemiany fazowej o 12,98% przy zastosowaniu SWCNT o średnicy 1 nm oraz o 10,08% w przypadku MWCNT o średnicy 10 nm przy udziałach objętościowych równych 1%. Efekt ten jest następstwem zwiększenia sił oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa. Siły te są większe pomiędzy parafiną, a nanorurkami węglowymi niż pomiędzy cząstkami samej parafiny, co przekłada się na pewien wzrost utajonego ciepła przemiany fazowej. Przeprowadzone symulacje numeryczne wykazały silne zależności korelacyjne pomiędzy wartością utajonego ciepła przemiany fazowej a: średnicą zastosowanych nanorurek, odległością pomiędzy sąsiednimi nanorurkami w osnowie wosku parafinowego, udziałem objętościowym i stopniem dyspersji nanododatku.

Przedstawione w podrozdziale 5.2 wyniki badań właściwości cieplnych nano-PCM są zachęcające do podjęcia, na drodze doświadczalnej, własnych prób zwiększenia efektywnej przewodności cieplnej oraz entalpii przejścia fazowego wosków parafinowych domieszkowanych nanoproszkami na bazie węgla i srebra. Zagadnienie to będzie omówione w kolejnych rozdziałach pracy.

5.3 Podsumowanie

Dokonano kwerendy literatury pod kątem określenia sposobów niwelowania negatywnych skutków związanych z niską wartością przewodności organicznych materiałów zmiennofazowych cieplnej (qłównie wosków parafinowych) na ich przydatność do budowy pasywnych systemów chłodzenia układów elektronicznych (np. paneli LED). Omówiono wybrane wypełnienia komórkowe podając ich rodzaje, sposoby wytwarzania oraz charakterystyczne parametry geometryczne (średnicę poru d_p oraz włókna d_f , porowatość ε , gęstość porów ω). Pokazano wyniki badań wpływu wypełnienia komórkowego dla trzech różnych konfiguracji radiatora oraz wpływu porowatości ε pianki miedzianej na zmiany temperatury w funkcji czasu powierzchni grzewczej. W dalszej części przedstawiono wpływ nanododatków (TiO2, CuO, 50% CuO + 50% TiO₂, nanorurek węglowych, nanoproszku z grafitu ekspandowanego EG) na efektywną przewodność cieplną λ_{ef} wosku parafinowego. Przybliżono również wyniki badań podanych w pracy [21] dotyczących wpływu dodatku nanorurek weglowych na utajone ciepło przemiany fazowej wosku parafinowego

5.4 Literatura

- [1] B. Buonomo, D. Ercole, O. Manca, S. Nardini, Nanoparticles and Metal Foam in Thermal Control and Storage by Phase Change Materials Handbook of Thermal Science and Engineering 859-883, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature (2018), ISBN 978-3-319-26694-7.
- [2] Z. Ling, Z. Zhang, G. Shi, X. Fang, L. Wang, X. Gao, Y. Fang, T. Xu, S. Wang, X. Liu, Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 427–438.
- [3] Biao Xie, Wen-long Cheng, Zhi-ming Xu, Studies on the effect of shapestabilized PCM filled aluminum honeycomb composite material on thermal control, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 91 (2015) 135-143.
- [4] K.A.R. Ismail, C.L.F. Alves, M.S. Modesto, Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder, *Applied Thermal Engineering* 21 (1) (2001) 53–77.
- [5] T.Y. Kim, B.-S. Hyun, J.-J. Lee, J. Rhee, Numerical study of the spacecraft thermal control hardware combining solid–liquid phase change material and a heat pipe, *Aerospace Science and Technology* 27 (1) (2013) 10–16.
- [6] <u>https://www.tmaxcn.com/graphene-foam-sheet-for-lab-research_p1095.html</u> (dostęp: 04.04.2022).

- J. Banhart, Manufacturing Routes for Metallic Foams, JOM, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 52 (12) (2000), 22-27.
- [8] X.H. Yang, J.X. Bai, H.B. Yan, J.J. Kuang, T.J. Lu, T. Kim, An Analytical Unit Cell Model for the Effective Thermal Conductivity of High Porosity Open-Cell Metal Foams, *Transport in Porous Media* (2014) 102, 403– 426.
- [9] J.G. Fouriea, J.P. Du Plessis, Pressure drop modelling in cellular metallic foams, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2781 2789.
- [10] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, Forced convection in high porosity metal foams, *ASME Journal of Heat Transfer* 122:557-565 (2000).
- [11] K. Boomsma, D. Poulikakos, On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 827–836.
- [12] Z. Dai, K. Nawaz, Y. Park, J. Bock, A. Jacobi, Correcting and extending the Boomsma–Poulikakos effective thermal conductivity model for threedimensional, fluid-saturated metal foams, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37 (2010) 575–580.
- [13] Z.G. Qu, W.Q. Li, J.L. Wang, W.Q. Tao, Passive thermal management using metal foam saturated with phase change material in a heat sink *International Communications in Heat and Mass Transfer* 39 (2012) 1546–1549.
- [14] Z. Chen, D. Gao, J. Shi, Experimental and numerical study on melting of phase change materials in metal foams at pore scale, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (2014) 646–655.
- [15] C.Y. Zhao, W. Lu, Y. Tian, Heat transfer enhancement for thermal energy storage using metal foams embedded within phase change materials (PCMs), *Solar Energy* 84 (2010) 1402–1412.
- [16] W.Q. Li, Z.G. Qu, Y.L. He, W.Q. Tao, Experimental and numerical studies on melting phase change heat transfer in open-cell metallic foams filled with paraffin, *Applied Thermal Engineering* 37 (2012) 1-9.
- [17] D. Zhou, C.Y. Zhao, Experimental investigations on heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous materials, *Applied Thermal Engineering* 31 (2011) 970-977.
- [18] S.S. Sebti, M. Mastiani, H. Mirzaei, A. Dadvand, S. Kashani, S.A. Hosseini, Numerical study of the melting of nano-enhanced phase change material in a square cavity, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 14, (2013) 307-316.

- [19] J.M. Khodadadi, S.F. Hosseinizadeh, Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 34 (2007) 534–543.
- [20] S. Harikrishnan, K. Deepak, S. Kalaiselvam, Thermal energy storage behavior of composite using hybrid nanomaterials as PCM for solar heating systems, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2014) 115:1563–1571.
- [21] S. Shaikh, K. Lafdi, K. Hallinan, Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials, *Journal of Applied Physics* 103, 094302 (2008).
- [22] Y. Zhang, J. Ding, X. Wang, R. Yang, K. Lin, Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1692–1702.
- [23] N. Wang, X.R. Zhang, D.S. Zhu, J.W. Gao, The investigation of thermal conductivity and energy storage properties of graphite/paraffin composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2012) 107:949–954.
- [24] H. Yin, X. Gao, J. Ding, Z. Zhang, Experimental research on heat transfer mechanism of heat sink with composite phase change materials, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 1740–1746.
- [25] A. Mills, M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 1652–1661.
- [26] Z. Ling, J. Chen, T. Xu, X. Fang, X. Gao, Z. Zhang, Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model, *Energy Conversion and Management* 102 (2015) 202–208.
- [27] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes, *Thermochimica Acta* 488 (2009) 39–42.
- [28] M. Kaseem, K. Hamad, Y.G. Ko, Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: A review, *European Polymer Journal* 79, (June 2016) 36-62.

III TEZA I CEL PRACY

Zapotrzebowanie rynku na wydajne, niezawodne, ekologiczne, o długim czasie życia rzędu 50 000 godzin i relatywnie tanie oświetlenie ulic czy też dużych powierzchni użytkowych spowodowało stopniowe odeiście od stosowania tradycyjnych żarówek, lamp sodowych, halogenowych oraz fluorescencyjnych na korzyść opraw LED mocy. Duży wpływ na wybór źródła światła ma polityka Unii Europejskiej ukierunkowana na ochronę środowiska naturalnego i energooszczedność. Kwerenda literatury wykazała, że dostępne na rynku diody LED dużej mocy osiągają wysoką skuteczność świetlną dochodzącą do $200 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ czyli porównywalną z sodowymi lampami niskoprężnymi stosowanymi w oświetleniu drogowym, co czyni je jednymi z najbardziej wydajnych źródeł światła. Należy jednak mieć na uwadze, że typowa dioda LED generująca światło w zakresie widzialnym przekształca średnio 15 ÷ 25% dostarczonej mocy prądu elektrycznego na świecenie, a pozostałe 75÷85% jest wydzielane na złaczu *p-n* diody w postaci ciepła. Przy braku chłodzenia temperatura złącza T_i szybko osiąga wartość 115 °C co w konsekwencji przy jej dalszym wzroście może doprowadzić do uszkodzenia fizycznego diody LED. Z tego względu zapewnienie stabilnych temperaturowo warunków pracy opraw LED-owych dużej mocy jest niezbędne. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury można stwierdzić, że niekontrolowany wzrost temperatury złącza T_i powoduje utratę nominalnych parametrów diody LED co objawia się spadkiem strumienia świetlnego (0,2% na $\Delta T_i = 1$ °C), wzrostem temperatury barwowej (0,5% na $\Delta T_i = 10$ °C), zmianami wartości wskaźnika oddawania barw CRI oraz skróceniem czasu życia. Przykładowo dla diody Cree Xlamp XR-E, ze 140 tys. do 60 tys. godzin przy wzroście temperatury T_i od 60 do 115 °C przy uwzględnieniu natężenia prądu w kierunku przewodzenia $I_F = 350 \text{ mA}.$

Stosowane obecnie rozwiązania konstrukcyjne systemów chłodzenia układów elektronicznych, w tym paneli LED mocy, sprowadzaja sie do budowy wydajnych radiatorów aktywnych wymagających zasilania zewnętrznego oraz radiatorów pasywnych zawierających (lub nie) komorę wypełnioną materiałem zmiennofazowym, które nie wymagają zasilania, a niewątpliwą ich zaletą jest duża niezawodność działania i trwałość. Bogata literatura przedmiotu dotycząca pasywnych układów chłodzenia paneli LED mocy dostarcza szeregu cennych informacji wynikających z prowadzonych przez jednostki naukowe i duże firmy doświadczalnych oraz wykonywanych symulacji numerycznych. badań Wiadomo jest jaki jest wpływ żeber mających kształt płytek, walców, stożków na intensywność wymiany ciepła, bowiem ich rola sprowadza się głównie do rozwinięcia powierzchni wymiany ciepła radiatora. Dalszy wzrost efektywności chłodzenia można uzyskać stosując materiały zmiennofazowe (PCM), które umieszcza się w komorze radiatora z żebrami wewnątrzkomorowymi i zewnętrznymi. Z literatury znany jest również wpływ kształtu żeber i ich grubość, parametrów geometrycznych (wysokość, odstep), rodzaj zastosowanego materiału zmiennofazowego oraz nannododatków, dodawanych do PCM w celu zwiększenia jego efektywnej przewodności cieplnej na efektywność chłodzenia.

Przeprowadzona możliwie szeroko kwerenda literatury nie dostarczyła jednak odpowiedzi na temat:

- możliwości wykorzystania w pasywnym systemie chłodzenia paneli LED mocy krajowych wosków parafinowych produkowanych przez firmę POLWAX S.A. takich jak: LTP 56/20, LUXILINA, LUXOLINA ST, LTP ST;
- określenia wpływu nanododatków w postaci wielościennych nanorurek węgłowych oraz nanodrutów srebra na efektywną przewodność cieplną, ciepło właściwe, dyfuzyjność cieplną oraz entalpię właściwą związaną z topnieniem lub krzepnięciem wosku parafinowego;
- ✓ wykonania radiatora zapewniającego stabilną, potwierdzoną kilkudniowym pomiarem temperatury, pracę panelu LED mocy na poziomie 58 °C przy temperaturze otoczenia wynoszącej 22 °C.
 W przypadku braku radiatora, temperatura płytki LED zasilanej prądem stałym o mocy 34,5 W osiąga wartość 90 °C już po 7 min.

W oparciu o przeprowadzoną na podstawie dostępnej literatury analizę stanu zagadnienia sformułowano następującą tezę pracy:

Możliwe jest opracowanie wydajnego pasywnego systemu chłodzenia, wykorzystującego ciepło utajone przemiany fazowej materiału PCM na bazie wosku parafinowego, pod kątem zastosowania tego systemu w chłodzeniu diod LED dużej mocy.

Tak sformułowana teza pracy wymusiła realizację następujących celów pracy:

- przeprowadzenie możliwie szerokiej i krytycznej kwerendy literatury przedmiotu ze względu na pojawiające się miejscami sprzeczne doniesienia odnośnie wpływu nanododatków na efektywną przewodność cieplną i entalpie topnienia/ krzepnięcia PCM;
- zbadanie właściwości termofizycznych i efektów cieplnych wybranych wosków parafinowych produkowanych w Polsce;
- zbadanie możliwości zwiększenia przewodności cieplnej wybranego wosku parafinowego, wykorzystując do tego celu nanoproszki metali o wysokiej wartości tego parametru – wykonanie badań właściwości termofizycznych i efektów cieplnych otrzymanych mieszanin;
- opracowanie i wykonanie kilku wersji pasywnego systemu chłodzenia wykorzystującego utajone ciepło przemiany fazowej materiału PCM oraz sprawdzenie skuteczności tego systemu w chłodzeniu panelu diod LED dużej mocy;
- przeprowadzenie analizy numerycznej procesu wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu diod LED dużej mocy pod kątem oceny wpływu nanododatków w materiale PCM na efektywność odprowadzania ciepła z tego układu.

IV BADANIA DOŚWIADCZALNE

6. Materiał badawczy

6.1. Woski parafinowe

Przedmiotem badań doświadczalnych są woski parafinowe dostarczone przez krajową firmę POLWAX S.A. z siedzibą w Jaśle. Spółka ta jest największym w Polsce i wiodącym w Europie producentem jak również dystrybutorem wosków parafinowych oraz komponentów na bazie parafin. Spośród dostarczonego asortymentu (rys. 6.1) wybrano cztery próbki do badań, o różnej zawartości dodatku stearyny (tab. 6.1), kierując się wstępnie danymi podanymi przez producenta [1].

Decydującym kryterium doboru wosku parafinowego był zakres temperatury przemiany fazowej zbliżony do $45 \div 55$ °C. Wynika to z temperaturowego zakresu pracy danej aplikacji – w tym przypadku matrycy diod LED dużej mocy.



Rys. 6.1 Próbki wosków parafinowych dostarczonych przez producenta - firmę POLWAX

Tab. 6.1 Cztery woski parafinowe firmy POLWAX wybrane do wyznaczenia właściwości termofizycznych i efektów cieplnych [1,2]

Komercyjne nazwy wosków parafinowych	Proces technologiczny	Zawartość stearyny lub oleju [%]	Temperatura krzepnięcia [°C]
LTP 56/20 [3]	otrzymywane z przeróbki ropy naftowej, mieszaniny stałych, wysokocząsteczkowych węglo- wodorów, głównie n-parafinowych	olej: ≤ 0,75	54,0 ÷ 58,0
LUXOLINA [4]	rafinacja kontaktowa gaczy para- finowych przy użyciu odpowied- nich adsorbentów	olej: ≤ 4,0	52,0 ÷ 60,0
LUXOLINA ST [5]	komponowanie rafinowanych wę- glowodorów parafinowych z kwa- sem stearynowym	olej: \leq 4,0 stearyna: \leq 10	≥ 54,0
LTP ST [6]	Komponowanie parafin z kwasem stearynowym	olej: $\leq 0,75$ stearyna: ≤ 30	48,0 ÷ 56,0

6.2. Próbki do badań z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) oraz nanodrutów srebra (SNW)

Spośród badanych wosków parafinowych wybrano LTP ST, który posiadał najkorzystniejsze właściwości cieplnofizyczne. Wosk ten poddano domieszkowaniu wybranymi nanomateriałami w celu zwiększenia jego przewodności cieplnej. Wykorzystano wielościenne nanorurki węglowe oraz nanodruty srebra, które są dostępne w krajowej sieci handlowej.

Wielościenne nanorurki węglowe (rys. 6.2) zakupiono w firmie SMART NANOTECHNOLOGIES. Parametry geometryczne nanorurek według danych producenta zestawiono poniżej [7]:

- średnica zewnętrzna: 5 ÷ 20 nm;
- długość: 1 ÷ 25 μm;
- liczba ścianek: 2 ÷ 15.



Rys. 6.2 Zdjęcia skaningowe/ transmisyjne wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) firmy SMART NANOTECHNOLOGIES [7]

Drugim nanomateriałem były nanodruty srebra (rys. 6.3), zakupione w firmie 3D NANO. Wymiary geometryczne nanodrutów SNW podane przez producenta wynoszą [8]:

- średnia średnica: 50 nm;
- długość: 5 ÷ 50 μm.



Rys. 6.3 Poglądowe zdjęcia SEM nanodrutów srebra [9,10]

Zarówno próbki z domieszką nanorurek węglowych jak i nanodrutów srebra wykonano metodą mechanicznego mieszania z roztopionym woskiem parafinowym w aluminiowym tyglu. Ciągłe mieszanie podczas procesu studzenia pozwoliło na uzyskanie względnie jednorodnej mieszaniny tylko w przypadku dodatku MWCNT. Udział masowy domieszki MWCNT wyznaczano za pomocą wagi laboratoryjnej RADWAG X/60/220, o dokładności odczytu $\pm 0,01$ mg dla obciążenia mniejszego od 60g, przez dwukrotne ważenie tygla z samym nanododatkiem, a następnie po dolaniu do niego wosku parafinowego. Wycinek materiału badawczego pobierano ze środkowej części danego odlewu.

Tym sposobem uzyskano próbki z domieszką MWCNT o udziałach masowych: 1,99%, 3,49%, 5,35%, 10,49%. Wyższe wartości masowego udziału nanorurek węglowych, były trudne do osiągnięcia ze względu na zmianę konsystencji mieszaniny z płynnej na stałą w trakcie mieszania.

Próbki wosku parafinowego LTP ST z domieszką SNW w przeciwieństwie do próbek z MWCNT, pomimo intensywnego mieszania powstałego roztworu, okazały się być niejednorodne w swej objętości. W tym przypadku określenie udziału masowego nanodrutów srebra w osnowie parafiny przeprowadzono dwojako. Raz, wyznaczając metodą wyporową gęstość czystego wosku LTP ST oraz gęstość wosku LTP ST z dodatkiem SNW stosując wzór (6.1), dwa, metodą termograwimetryczną TG/DTG-DTA wykorzystując do tego celu analizator STA 2500 Regulus firmy NETZSCH i próbki materiału uprzednio poddane badaniom efektów cieplnych i ciepła właściwego metodą DSC. Udziały masowe w_{SNW} nanodrutów srebra w wosku parafinowym LTP ST wyznaczone pierwszą metodą wyniosły: 0,26%, 0,32% oraz 1,06%, natomiast wyznaczone z badań termograwimetrycznych były równe: 2,1% oraz 7,35%.

$$w_{SNW} = \frac{\rho_{LTP ST+SNW} - \rho_{LTP ST}}{\rho_{Ag} - \rho_{LTP ST}} \cdot 100\%$$
(6.1)

gdzie:

 $\rho_{LTP ST}$ – gęstość wosku parafinowego LTP ST wyznaczona doświadczalnie, $\rho_{LTP ST+SNW}$ – gęstość mieszaniny LTP ST i SNW wyznaczona doświadczalnie, ρ_{Ag} – gęstość srebra w temperaturze pokojowej równa 10,50 g · cm⁻³ [11] Wytłumaczenie powstałych różnic procentowych udziałów masowych SNW w LTP ST może być następujące. Gęstość wosku oraz wosku z nanodrutami srebra była określona dla próbek przygotowanych do badań dyfuzyjności cieplnej za pomocą dyfuzometru niskotemperaturowego LFA 467 firmy NETZSCH. Próbki miały kształt walca o średnicy 12,7 mm i wysokości 2,15 \div 2,20 mm . Można przypuszczać, że nanodruty srebra były dość równomiernie rozłożone w takiej objętości wosku. Zatem wyznaczone ze wzoru (6.1) udziały masowe SNW w LTP ST mogą być uważane za reprezentatywne. W przypadku zaś pomiarów termograwimetrycznych masa próbek do badań wynosiła kilka miligramów. Stąd przy tak małej masie próbek zajmujących objętość rzędu 25 µl (każda) można było natrafić na obszar roztworu parafiny, w którym skupiły się nanodruty srebra. Kierując się wynikami badań termograwimetrycznych przyjęto, w badaniach DSC, że udziały masowe nanodrutów srebra w wosku parafinowym LTP ST były równe: 2,1% oraz 7,35%.

6.3. Panel diod Power LED

Wykorzystany w badaniach wymiany ciepła panel LED o mocy znamionowej 28 W, składa się z aluminiowej płytki bazowej, wykonanej w technologii MCPCB (ang. *Metal Core Printed Circuit Board*) oraz z 28 popularnych diod High Power LED o mocy 1 W każda (rys. 6.4). Geometrię panelu LED przedstawiono na rysunku 6.5.



Rys. 6.4 Panel diod Power LED, wykorzystany do badań wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia PCM oraz powiększony widok pojedynczej diody LED



Rys. 6.5 Geometria wykorzystanego panelu LED

Specyfikację techniczną i charakterystykę prądowo-napięciową wykorzystanych diod High Power LED przedstawiono w tabeli 6.2 oraz na rysunku 6.6.

Tab. 6.2 Specyfikacja techniczna diody High Power LED dla prądu przewodzenia $I_F = 350 \text{ mA}$ i temperatury otoczenia $T_a = 25 \text{ °C}$ [12]

Producent	Shenzhen Getian Opto-electronics Co.				
Oznaczenie	GT-P04W54101130				
Parametr (symbol)	Min.	Śred.	Max.	Jednostka	
Strumień świetlny ($arPhi$)	130	÷	140	lm	
Skorelowana temp. barwowa (CCT)	5000	÷	5500	К	
Wskaźnik oddawania barw (CRI)	60	÷	90	-	
Napięcie przewodzenia (U_F)	3,0	÷	3,6	V	
Moc elektryczna (P)	1,05	÷	1,26	W	
Opór cieplny (R _{th})		12		$^{\circ}\text{C}\cdot\text{W}^{-1}$	
Maksymalna temp. złącza (<i>T_{j-max}</i>)			115	°C	
Temperatura pracy (T_{op})	-40	÷	60	°C	
Temperaturowy wsp. napięcia		-5		$mV \cdot {}^{\circ}C^{-1}$	
Czas życia		50 000		h	



Rys. 6.6 Charakterystyka prądowo-napięciowa diody GT-P04W54101130 [12]

6.4. Literatura

- [1] https://www.polwax.pl (dostęp: 18.04.2022)
- [2] Korespondencja: Grzegorz Kubosz Kierownik Działu technologii Polwax S.A. (2017)
- [3] Polwax S.A., Parafiny niskozaolejone LTP Warunki techniczne nr WT-2004/LP-01, nr wyd. 14, 24.03.2022

- [4] Polwax S.A., Parafina Luxolina Warunki techniczne nr WT-2004/LP-06, nr wyd. 12, 05.02.2020
- [5] Polwax S.A., Parafina Luxolina ST Warunki techniczne nr WT-2009/LP-54, nr wyd. 7, 05.08.2015
- [6] Polwax S.A., Parafina LTP ST Warunki techniczne nr WT-2007/LP-43, nr wyd. 8, 05.08.2015
- [7] <u>https://www.smartnanotechnologies.com.pl</u> (dostęp: 04.04.2022)
- [8] <u>https://3d-nano.com</u> (dostęp: 04.04.2022)
- [9] <u>https://www.novarials.com/ProductsAgNWsA70.html</u> (dostęp: 18.04.2022)
- [10] <u>https://cswinnie.diytrade.com/sdp/1923163/4/pd-6533200/10547154-2495138/Silver_Nanowires.html</u> (dostęp: 18.04.2022)
- [11] S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, PWN Warszawa 1988, ISBN 83-01-07917-7
- [12] <u>https://www.gt-led.com/</u> (dostęp: 04.04.2022)
7. Badanie właściwości termofizycznych oraz efektów cieplnych – metodyka

Zastosowanie wosku parafinowego jako medium magazynujace ciepło w układzie chłodzenia i stabilizacji temperatury pracy panelu LED dużej mocy jest efektywne pod warunkiem, że dysponujemy wiedzą na temat właściwości termofizycznych tej substancji. Niestety producenci wosków parafinowych ograniczają się do publikowania szczątkowych informacji podając orientacyjne wartości temperatury topnienia lub krzepniecia oraz informacji użytkowych, nie związanych z tematyką podjętą w tej pracy [1]. Dostępna literatura przedmiotu nie podaje wyników kompleksowych badań właściwości termofizycznych wosków parafinowych, a przedstawiane w niej dane [2-4] są często rozbieżne. Zazwyczaj badana jest wybrana wielkość lub zbierane sa wyniki pomiarów z kilku różnych publikacji. Wykorzystanie wosków parafinowych produkcji krajowej, jedynie w oparciu o nazwy handlowe tych produktów i szczątkowe informacje podawane przez producentów o ich składzie chemicznym i temperaturze topnienia lub krzepnięcia, rodzi potrzebę przeprowadzenia badań własnych, w celu poznania właściwości termofizycznych i efektów cieplnych tych substancji.

Uzyskane na drodze doświadczalnej wyniki badań własnych parametrów termofizycznych wosków parafinowych mogą być dalej wykorzystane w procesie modelowania numerycznego wymiany ciepła i masy pod kątem opracowania optymalnych rozwiązań konstrukcyjnych radiatorów dla pasywnych układów chłodzenia układów elektronicznych

7.1. Szybkość i temperatura degradacji termicznej – jednoczesna analiza termograwimetryczna (STA)

Termograwimetria jest techniką pomiarową, pozwalającą na precyzyjny pomiar zmian masy próbki, która ulega zmianom w trakcie realizacji, zadanego przez użytkownika, programu temperaturowego. Zwykle jest to liniowy wzrost temperatury o szybkości $\beta = \Delta T / \Delta t = \text{const} > 0$. Podczas zmiany temperatury w badanym materiale mogą zachodzić przemiany fizyczne lub chemiczne, mające wpływ na masę próbki. Wszelkie zmiany masy próbki są rejestrowane za pośrednictwem czułej termowagi. W trakcie realizacji zadanego programu temperaturowego uzyskuje się krzywą TG, reprezentującą zależność masy próbki od czasu m = m(t), którą można przedstawić, dzięki liniowej zależności temperatury od czasu, w funkcji temperatury m = m(T). Pochodna tego sygnału jest określana jako krzywa DTG, która przedstawia szybkość zmiany masy próbki w czasie $\frac{\Delta m(t)}{\Delta t}$ lub względem temperatury $\frac{\Delta m(t)}{\Delta t} \frac{\Delta t}{\Delta T} = \frac{1}{\beta} \frac{\Delta m(t)}{\Delta t}$. Przykładowy termogram TG/DTG dla wosku parafinowego Bolsius przedstawiono na rysunku 7.1. Badaną próbkę poddano nagrzewaniu ze stałą szybkością $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ w zakresie od temperatury pokojowej do 450 °C. Po osiągnięciu pewnej wartości temperatury rozpoczyna się proces degradacji termicznej. Przyjmuje się umownie, że jest to punkt na krzywej TG, w którym początkowa masa próbki uległa zmniejszeniu o 5%. Osiągnięcie wartości 0% jest jednoznaczne z odparowaniem całego materiału i końcem procesu. Krzywa DTG jest

pomocna przy określaniu charakterystycznych wartości temperatury, tj. temperatury końca i początku reakcji oraz temperatury, przy której szybkość reakcji jest najwieksza. Analiza DTG umożliwia również separacje reakcji, które mogą nakładać się na siebie lub zachodzić w zbliżonej temperaturze [5].



Rys. 7.1 Krzywe TG i DTG w funkcji temperatury dla wosku parafinowego otrzymanego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH TG 209 F3 Tarsus w atmosferze ochronnej azotu. Prędkość grzania próbki HR i jej masa m_s podane są na rysunku [6 – badania własne]

Do badań procesu degradacji termicznej wosków parafinowych POLWAX wykorzystano analizator STA 2500 Regulus firmy NETZCH (rys. 7.2), którego najważniejsze parametry pomiarowe przedstawiono w tabeli 7.1.

Tab. 7.1 Charakterystyka urządzenia pomiarowego NETZCH STA 2500 Regulus [7]			
Parametry pieca			
Maksymalna temperatura	1100 °C		
Zakres prędkości grzania (HR lub eta)	$0,001 \div 100 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$		
Precyzja pom. temperatury (powtarzalna)	0,3 K		
Parametry termowagi			
Zakres wagi	$\pm 250~{ m mg}$, maksymalna masa próbki 1 g		
Rozdzielczość termograwimetryczna	0,03 μg		
Czujnik temperatury	Termoelement typu S		



Rys. 7.2 Analizator termiczny TG/DTG-DTA - NETZCH STA 2500 Regulus [7]

Głównym elementem czynnym układu pomiarowego jest termowaga samozerująca o wysokiej czułości, składająca się z dwóch szalek usytuowanych w przestrzeni pomiarowej pieca, układu kinematycznego oraz elektromagnetycznego systemu kompensującego wychylenie szalek, sprzężonego z sensorem optycznym (rys. 7.3 a i b).



Rys. 7.3a Schemat układu termowagi, wykorzystywanej w urządzeniu NETZCH STA 2500 Regulus [7]

Rys. 7.3b Fotografia szalek układu pomiarowego. Po lewej puste naczynko referencyjne, po prawej naczynko z badanym woskiem parafinowym.

Pomiar rozpoczyna się od umieszczenia dwóch bliźniaczych tygli ceramicznych bądź metalowych na szalkach wagi oraz wytarowaniu układu.

W jednym z tygli umieszcza się badany materiał i wyznacza jego masę. Masy poszczególnych próbek wprowadza się do dedykowanego oprogramowania pomiarowego – NETZSCH *Proteus – Thermal Analysis 6.1.* Pusty tygiel jest naczyniem referencyjnym, względem którego mierzona jest zmiana masy próbki. Na szalki z przygotowanymi do pomiaru naczyńkami opuszcza się piec elektryczny, którego działanie określa zadany program temperaturowy (zwykle grzanie ze stałym przyrostem temperatury). Pomiar temperatury próbki odbywa się za pośrednictwem termoelementu, którego gorący koniec umieszczony jest na spodzie szalki.

Czyste woski parafinowe POLWAX, scharakteryzowane w tabeli 6.1, umieszczano kolejno w tyglu korundowym o masie 49 mg, które przed każdym pomiarem było wygrzewane w temperaturze 800 °C przez jedną godzinę. Zabieg ten miał na celu eliminację związków organicznych, które mogłyby wpływać na wyniki pomiarów. Badanie przeprowadzano podczas grzania próbki w zakresie temperaturowym $30 \div 800$ °C , z prędkością grzania HR = $10 \,^{\circ}\text{C} \cdot \min^{-1}$. Do komory pomiarowej pieca podawano obojętny hel o objętościowym natężeniu przepływu równym 50 ml·min⁻¹. Masa badanych próbek zawierała się w przedziale 2,5 ÷ 6,0 mg.

Rozpoczęcie cyklu badań od wykonania analizy termograwimetrycznej było podyktowane wstępną oceną charakteru przemian zachodzących w badanej próbce i doborem optymalnego zakresu temperatury do dalszych badań właściwości termofizycznych i efektów cieplnych wosków parafinowych.

7.2. Efekty cieplne oraz ciepło właściwe – różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. *Differential Scanning Calorimetry*) umożliwia precyzyjny pomiar różnicy przepływu strumieni cieplnych ($\Delta \Phi_{SR}$): badana próbka – otoczenie (Φ_S) oraz próbka odniesienia (referencyjna) – otoczenie (Φ_R) (7.1). Strumienie cieplne pojawiają się wskutek różnicy temperatury pomiędzy daną próbką, a otoczeniem, którego temperatura jest zgodna z zadanym programem temperaturowym.

$$\Delta \Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R \tag{7.1}$$

Do badań efektów cieplnych oraz ciepła właściwego wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy NETZCH DSC 404 F1 Pegasus typu przepływowego hf-DSC (ang. *heat flux DSC*). Oznacza to, że badana substancja jest umieszczona w jednym z dwóch identycznych tygli, które są umieszczone we wspólnym piecu. Temperatura pieca jest wcześniej zaprogramowana w sposób umożliwiający pomiar przy zachowaniu stałej szybkości grzania lub chłodzenia $\beta = \Delta T / \Delta t = \text{const} \neq 0$. Sygnałem pomiarowym jest różnica temperatury pomiędzy tygielkiem pomiarowym zawierającym badaną próbkę, a pustym tygielkiem odniesienia. Sygnał ten jest generowany przez termoelementy połączone różnicowo, których gorące końce znajdują się w podstawie, kolejno pod poszczególnymi próbkami (rys. 7.4 a i b).



Rys. 7.4a Schemat ideowy komory pomiarowej hf-DSC - NETZCH 404 F1 Pegasus [8]

Rys. 7.4b Podstawa na próbki wyposażona w termoelementy typu K oraz aluminiowe tygle [9]

Różnica pojemności cieplnej próbek powoduje wystąpienie różnicy temperatury $\Delta T_{SR} = T_S - T_R \neq 0$, która jest proporcjonalna do różnicy strumieni cieplnych (7.2).

$$\Delta \Phi_{SR} = -k \cdot \Delta T_{SR} \tag{7.2}$$

gdzie:

 k – współczynnik proporcjonalności wyznaczany doświadczalnie, będący odwrotnością oporu cieplnego pomiędzy piecem, a badaną próbką.

Efektem pomiarów jest krzywa DSC, która reprezentuje strumień ciepła wymieniany przez badaną substancję z otoczeniem w funkcji czasu $\Delta\Phi_{SR} = f(t)$ lub temperatury $\Delta\Phi_{SR} = f(T)$. Analiza przebiegu krzywej DSC pozwala na określenie temperatury występowania przemian fizykochemicznych zachodzących w badanej substancji oraz poznania ich ilościowego i jakościowego charakteru. Przykładami zastosowań metody DSC może być analiza przemian fazowych, tj. topnienie, krystalizacja, zmiana struktury krystalicznej oraz pomiar entalpii przejść fazowych.

Przykładowy przebieg krzywej DSC dla wosku parafinowego Bolsius przedstawiono na rysunku 7.5. Podczas ogrzewania próbek ze stałą szybkością ($\beta = \text{const} > 0$), po osiągnięciu pewnej temperatury, widoczna jest reakcja endotermiczna (topnienie) – pik ku górze (krzywa czarna i czerwona). Reakcja egzotermiczna (krystalizacja) objawia się jako pik skierowany ku dołowi (krzywa niebieska) i zachodzi podczas ochładzania próbki ($\beta = \text{const} < 0$), będącej początkowo w fazie ciekłej. Wartość entalpii przejścia fazowego *H* (7.3) jest polem pomiędzy pikiem krzywej DSC, a linią bazową (linia przerywana). Linia bazowa jest wyznaczona poprzez interpolację krzywej DSC przed i za pikiem w kierunku argumentu odpowiadającego jego maksymalnej wartości.

$$H = \int_{t_1}^{t_2} [\Phi_m(t) - \Phi_{bl}(t)] dt$$
 (7.3)

gdzie:

- $\Phi_m(t)$ strumień ciepła badanej substancji, przedstawiony jako krzywa DSC;
- $\Phi_{bl}(t)$ strumień ciepła, reprezentowany przez interpolowaną linię bazową efektu cieplnego.



 t_1 i t_2 – czas początku i końca przemiany fazowej.

Rys. 7.5 Przebiegi krzywych DSC w funkcji temperatury dla wosku parafinowego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 214 Polyma w atmosferze ochronnej azotu. Wartości szybkości grzania/ chłodzenia (HR/ CR) oraz masę próbki m_s przedstawiono na rysunku. Krzywe czarną i czerwoną wyznaczono kolejno podczas pierwszego i drugiego grzania [6 – badania własne]

Charakterystyczne wartości temperatury tj. temperatura początku i końca przemiany fazowej, są wyznaczane jako punkty przecięcia ekstrapolowanej linii bazowej ze stycznymi w punktach przegięcia piku odpowiednio w części narastającej (onset) i spadkowej (endset).

Różnicowa kalorymetria skaningowa pozwala również na wyznaczenie ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu $c_p(T)$ badanej substancji. Parametr ten wyznacza się dla stałej szybkości grzania ($\beta = \text{const} > 0$) i dla zakresu temperatury, w którym próbki nie ulegają przemianom z efektem cieplnym. Precyzyjny pomiar ciepła właściwego substancji wg. DIN 51007 przebiega trójetapowo [10, 11]:

- 1. Pierwszy etap polega na wyznaczeniu linii zerowej Φ_{m0} dla dwóch pustych tygli ($m_S = m_R = 0$): tygla na badaną substancję (*S*) oraz tygla odniesienia (*R*). Oba tygle powinny być identyczne pod względem geometrii, masy ($m_{N,S} = m_{N,R}$) i materiału ($c_{N,S} = c_{N,R}$). Linia zerowa Φ_{m0} pozwala na kompensację pewnych asymetrii badanego układu tygli.
- 2. W drugim etapie w tyglu (S) umieszczany jest materiał referencyjny o znanym cieple właściwym, charakteryzujący się wysoką stabilnością termiczną w wymaganym zakresie temperatury. Tygiel odniesienia

pozostaje pusty. Wygenerowany przebieg DSC jest strumieniem ciepła do materiału referencyjnego Φ_{mR} . Wykorzystując przebiegi Φ_{m0} i Φ_{mR} można zapisać:

$$\Phi_{mR} - \Phi_{m0} = c_R \cdot m_R \cdot \beta \tag{7.4}$$

3. Ostatni etap rozpoczyna się od zamiany materiału referencyjnego w tyglu (*S*) na badaną substancję. Tygiel odniesienia nadal pozostaje pusty. Uzyskany przebieg DSC reprezentuje strumień ciepła do badanej substancji Φ_{mS} . Wówczas:

$$\Phi_{mS} - \Phi_{m0} = c_S \cdot m_S \cdot \beta \tag{7.5}$$

Przykładowe przebiegi Φ_{m0} , Φ_{mS} , Φ_{mR} przedstawiono na rysunku 7.6 a. Wszystkie trzy krzywe DSC wyznacza się w oparciu o identyczny program temperaturowy. Przykładowy program temperaturowy przedstawiono na rysunku 7.6 b.



Rys. 7.6 (a) Przykład trzech przebiegów DSC niezbędnych do wyznaczenia ciepła właściwego badanej substancji c_s metodą DIN 51007. (b) Przebieg temperatury podczas wyznaczania krzywych DSC. Pomiar rozpoczyna się od kilkominutowej części izotermicznej. Następnie próbki są podgrzewane ze stałą szybkością $\beta = \text{const} > 0$. Po osiągnięciu zadanej temperatury T_{end} program przechodzi w kolejny zakres izotermiczny [11]

Pojemność cieplną właściwą badanej substancji można wyznaczyć porównując strumienie entalpii (7.4) i (7.5):

$$\frac{\Phi_{mS} - \Phi_{m0}}{\Phi_{mR} - \Phi_{m0}} = \frac{c_S \cdot m_S \cdot \beta}{c_R \cdot m_R \cdot \beta} \Rightarrow c_S(T) = \frac{m_R(\Phi_{mS} - \Phi_{m0})}{m_S(\Phi_{mR} - \Phi_{m0})} c_R(T)$$
(7.6)

Zastosowanym materiałem referencyjnym był syntetyczny szafir (α -Al₂O₃). Charakterystyka ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu w funkcji temperatury $c_R(T)$ tego materiału dostępna jest w literaturze [12, 13]. Dokładne wartości masy badanej substancji m_S i materiału referencyjnego m_R wyznaczane są za pomocą wagi laboratoryjnej tuż przed rozpoczęciem danego pomiaru. Przykładową charakterystykę ciepła właściwego $c_p(T)$ dla wosku parafinowego Bolsius przedstawia rysunek 7.7. Obszar z widocznym podwójnym pikiem przedstawia pozorne ciepło właściwe.



Rys. 7.7 Utajone ciepło właściwe w funkcji temperatury dla wosku parafinowego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano różnicowym kalorymetrem skaningowym NETZCH DSC 213 Polyma w atmosferze azotu. Wartości prędkości grzania HR oraz masę próbki m_s przedstawiono na rysunku [6 – badania własne]

Zakres wykonanych badań DSC sprowadzał się do realizacji następujących punktów:

- precyzyjnym wyznaczeniu charakterystycznych wartości temperatury;
- obserwacji i klasyfikacji efektów cieplnych;
- określeniu entalpii przejść fazowych (topnienie krzepnięcie);
- określeniu ciepła właściwego badanego materiału.

Najważniejsze parametry różnicowego kalorymetru skaningowego NETZCH DSC 404 F1 Pegasus (rys. 7.8), za pomocą którego przeprowadzono badania czystych oraz domieszkowanych wosków parafinowych, przedstawiono w tabeli 7.2.

Zakres temperaturowy pieca	$-150 \div 1600$ °C (zależnie od pieca)
Zakres prędkości grzania (HR lub eta)	$0,001 \div 50 \text{ K} \cdot \min^{-1}$ (zależnie od pieca)
Pomiar różnicy temperatury próbek	Termoelement typu K
Zakres pomiarowy pieca zimnego (piec stalowy, z lewej strony – rys. 7.8)	−150 ÷ 1000 °C (atmosfera obojętna)
Zakres pomiarowy ciepła właściwego	do 5 J \cdot g ⁻¹ \cdot K ⁻¹
Błąd względny pomiaru ciepła właściwego	±2,5 %
Jakość uzyskiwanej próżni	10 ⁻² Pa (próżnia wysoka)
Atmosfera pomiarowa	obojętna / utleniająca / redukująca / korodująca / próżnia

 Tab. 7.2
 Charakterystyka różnicowego kalorymetru skaningowego NETZCH DSC 404 F1

 Pegasus [9]
 Pegasus [9]



Rys. 7.8 Różnicowy kalorymetr skaningowy NETZCH DSC 404 F1 Pegasus, który wykorzystano w badaniach efektów cieplnych i ciepła właściwego wosków parafinowych [9]

Celem zapewnienia wysokiej dokładności pomiaru temperatury, strumienia cieplnego oraz efektów cieplnych, przed wykonaniem danej serii pomiarów przeprowadzono kalibrację aparatury, tj.:

- kalibrację temperaturową polegającą na przypisaniu temperaturze wskazującej przez urządzenie temperatury rzeczywistej określonej na bazie stabelaryzowanych wartości temperatury topnienia (onset) dedykowanych materiałów referencyjnych [10,14]. Kalibrację temperaturową przeprowadzono w oparciu o materiały referencyjne: ind (In), cyna (Sn), bizmut (Bi) i cynk (Zn).
- kalibrację strumienia ciepła sprowadzającą się do wyznaczenia współczynnika proporcjonalności pomiędzy mierzonym strumieniem

ciepła $\Delta \Phi_{SR}$, a tym prawdziwym Φ_m : $(k_{\Phi} = \frac{\Phi_m}{\Delta \Phi_{SR}})$. Kalibrację strumienia ciepła przeprowadzono wykorzystując syntetyczny szafir α -Al₂O₃ o znanej zależności ciepła właściwego od temperatury $c_p(T)$.

 kalibrację ilości wymienianego ciepła – polegającą na wyznaczeniu współczynnika proporcjonalności pomiędzy zmierzonym ciepłem przemiany fazowej Q_{pom} = m_S · Δh_{pom}, a tym prawdziwym Q_m: (k_Q = ^{Qm}_{Qpom}). Do tego celu posłużyły materiały wzorcowe o znanym cieple topnienia Q_m, tj. ind (In), cyna (Sn), bizmut (Bi) i cynk (Zn).

Kalibracje strumienia ciepła oraz ilości wymienianego ciepła w literaturze są opisywane jako kalibracja czułości (ang. *sensitivity calibration*) [14]. Wyżej wymienione kalibracje przeprowadza się indywidualnie dla danej konfiguracji układu pomiarowego DSC przy stałej szybkości grzania $\beta = \Delta T / \Delta t = \text{const.}$

Pomiary DSC czystych wosków parafinowych wykonano w oparciu o program temperaturowy przedstawiony na rysunku 7.9. Program ten składa się z dwóch cykli grzania oraz chłodzenia w zakresie temperatury $-80 \div 120$ °C przy ustalonej wartości parametru $\beta = \pm 10 \text{ K} \cdot \min^{-1}$. Niezwykle ważny z punktu widzenia poprawności otrzymywanych wyników jest pierwszy etap grzania, który przeprowadza się w celu eliminacji wewnętrznych naprężeń próbki podczas jej topnienia oraz redukcji oporów cieplnych pomiędzy pokruszonym (jeszcze niestopionym) woskiem parafinowym, a spodem aluminiowego tygla. Właściwy pomiar jest dokonywany dopiero podczas pierwszego chłodzenia oraz drugiego grzania. Kolejne przebiegi pomiarowe nie są wymagane ale są dopuszczalne w celach weryfikacyjnych. Kilkominutowe okresy izotermiczne pomiędzy cyklami grzania i chłodzenia pozwalają zredukować wpływ bezwładności termicznej próbek oraz układu grzewczego na przebiegi pomiarowe w początkowych fazach poszczególnych cykli.



Rys. 7.9 Program temperaturowy, na podstawie którego wykonano pomiary DSC próbek parafinowych

Pomiary DSC próbek z nanodomieszkami przeprowadzono, wykorzystując analogiczny program (rys. 7.9) ale w innym zakresie temperatury. Próbki z dodatkiem MWCNT badano w zakresie $-60 \div 120$ °C, natomiast próbki z dodatkiem SNW w zakresie $-30 \div 90$ °C.

Materiał badawczy w postaci czystych wosków parafinowych POLWAX (tab. 6.1) oraz parafiny LTP ST z dodatkiem nanomateriałów umieszczano w tyglach aluminiowych z pokrywką z wykonanym w niej otworem (ang. *pinhole*). Przed pomiarem tygle były wygrzewane przez 20 min w temp. 520°C w celu eliminacji możliwych zanieczyszczeń. Masa tygli wynosiła średnio 51,7 mg. Masy próbek czystych wosków parafinowych umieszczanych kolejno w tyglach aluminiowych zawierały się w zakresie $4,6 \div 10,61$ mg, natomiast w przypadku wosków parafinowych z domieszką nanomateriałów przedział ten wyniósł $11,49 \div 14,02$ mg. Pomiar odbywał się w atmosferze obojętną helu o wydatku 40 ml·min⁻¹. Do chłodzenia próbek wykorzystywano ciekły azot, którego przepływ był ustalany automatycznie. Uzyskane dane pomiarowe opracowano wykorzystując oprogramowanie NETZSCH *Proteus – Thermal Analysis 6.1*.

7.3. Dyfuzyjność cieplna – metoda impulsowa (LFA)

Kolejny etap badań wosków parafinowych polegał na wyznaczeniu dyfuzyjności cieplnej *a*, która określa względną zdolność materiału do przewodzenia ciepła względem jego zdolności do gromadzenia ciepła w warunkach nieustalonej wymiany ciepła. Dyfuzyjność cieplną *a* wyprowadza się z równania Fouriera-Kirchhoffa, opisującego nieustalone przewodzenie ciepła dla ciał izotropowych. W kartezjańskim układzie współrzędnych równanie to ma postać [15, 16]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T + \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{q_V}{\rho c_p}$$
(7.7)

natomiast dyfuzyjność cieplna a jest opisana zależnością:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \tag{7.8}$$

gdzie:

 $t - czas; \rho - gęstość; x, y, z - współrzędne przestrzenne;$

 ∇^2 – operator Laplace'a, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

 q_V – wydajność objętościowego, wewnętrznego źródła ciepła, $[q_V] = \frac{W}{m^3}$;

Zakładając brak wewnętrznych źródeł ciepła $q_V = 0$ oraz niezależność przewodności cieplnej od temperatury $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0$, równanie (7.7) przyjmuje postać różniczkowego równania Fouriera:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \tag{7.9}$$

Dyfuzyjność cieplna charakteryzuje kinetykę przepływu ciepła na drodze przewodzenia, tj. zdolność ciała do wyrównywania temperatury [17].

Badania wosków parafinowych pod kątem dyfuzyjności cieplnej przeprowadzono metodą impulsową (*ang. Flash Method*), opracowaną przez Parkera [18]. Metoda ta polega na wytworzeniu krótkiego impulsu cieplnego (rzędu 1 ms) na powierzchni czołowej badanej próbki oraz analizie odpowiedzi termicznej na przeciwległej powierzchni tej próbki (rys. 7.10). Powierzchniowy impuls cieplny generowany jest przez laser bądź lampę błyskową. Rejestracja odpowiedzi termicznej odbywa się za pomocą czujnika podczerwieni IR (ang. *Infrared sensor*) bądź za pomocą termoelementu przymocowanego do tylnej powierzchni próbki.



Rys. 7.10 Model wymiany ciepła stosowany w metodzie Parkera wraz z warunkami początkowymi oraz historia zmian nadwyżki temperatury $\theta(t)$ na tylnej powierzchni badanej próbki. Z analizy otrzymanego wykresu można wyznaczyć dyfuzyjność cieplną [19]

Uzyskana w powyższy sposób historia temperatury T(t) lub nadwyżki temperatury $\theta(t)$ zawiera informacje o właściwościach termofizycznych próbki. Wykorzystując rozwiązanie modelu analitycznego można bezpośrednio określić wartość dyfuzyjności cieplnej. Na podstawie omawianej metody impulsowej Parkera dyfuzyjność cieplną oblicza się z zależności:

$$a = \frac{1,38l^2}{\pi^2 t_{0,5}} \tag{7.10}$$

gdzie:

 $t_{0,5}$ – czas połówkowy, po osiągnięciu którego na tylnej powierzchni próbki nadwyżka temperatury $\theta(t)$ osiąga połowę swojej wartości maksymalnej θ_{mx} ;

l – grubość próbki;

Powyższa metoda posiada ograniczenia wynikające z szeregu założeń modelowych [19], trudnych do spełnienia w warunkach laboratoryjnych. Obecnie stosowane systemy pomiarowe, bazujące na metodzie impulsowej, wykorzystują modele uwzględniające między innymi [20, 21]: skończony czas

trwania impulsu wymuszającego, radiacyjne straty ciepła, niejednorodny rozkład temperatury początkowej. Dobór optymalnego sposobu estymacji jest podyktowany geometrią, strukturą i rodzajem próbki oraz temperaturowym zakresem badań [22, 23].

Pomiary dyfuzyjności cieplnej a(T) badanych wosków parafinowych oraz ich nano-kompozytów wykonano za pomocą dyfuzometru NETZCH LFA (*ang. Lighting Flash Aparatus*) 467 HyperFlash (rys. 7.11), którego charakterystykę przedstawiono w tabeli 7.3.

Zakres temperaturowy	−100 ÷ 500 °C
Maksymalna prędkość grzania (HR lub eta)	$50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$
Zakres pomiarowy dyfuzyjności cieplnej a	$0,01 \div 2000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Zakres pomiarowy przewodności cieplnej λ	$0,1 \div 4000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Błąd względny pomiaru	dyfuzyjności cieplnej $a: \pm 3 \%$ ciepło właściwe $a: \pm 5 \%$
Powtarzalność pomiaru	dyfuzyjności cieplnej $a: \pm 2 \%$ ciepło właściwe $a: \pm 3 \%$
Parametry źródła promieniowania	energia impulsu: 10 J szerokość impulsu: 10 ÷ 1500 μs
Błąd względny pomiaru ciepła właściwego	±2,5 %
Częstotliwość próbkowania ukł. akwizycji	2 MHz
Jakość uzyskiwanej próżni	< 150 mbar (próżnia niska)
Atmosfera pomiarowa	obojętna / utleniająca (statyczna/ dynamiczna)

Tab. 7.3 Charakterystyka dyfuzometru NETZCH LFA 467 HyperFlash [23]



Rys. 7.11 Widok ogólny oraz schemat dyfuzometru NETZCH LFA 467 HyperFlash [23]

Przygotowanie materiału badawczego polegało na wykonaniu odlewów parafinowych w postaci walców o średnicy 12,7 mm i wysokości 2,15÷2,2 mm. Obie powierzchnie próbek pokryto cienką (kilka mikrometrów) warstwą grafitu 33 (Kontakt Chemie, Niemcy) o wysokiej emisyjności. Gotowe do badań próbki wraz z materiałem referencyjnym Pyroceram 9606 (w postaci walca o wysokości 2,48 mm, średnicy 12,69 mm, oraz gęstości 2,61 g·cm⁻³) umieszczono w dedykowanym uchwycie, wyposażonym w cztery gniazda (rys. 7.12). Celowość zastosowania materiału referencyjnego opisano w dalszej części pracy.



Rys. 7.12a Widok komory pomiarowej NETZCH LFA 467 HyperFlash



Rys. 7.12b Uchwyt na próbki walcowe

Podczas pomiaru badane próbki były izotermicznie wygrzewane/ wychładzane w atmosferze ochronnej helu o wydatku 20 ml·min⁻¹, celem uzyskania jednakowej temperatury w całej swej objętości. Chłodzenie badanych materiałów odbywało się automatycznie z wykorzystaniem ciekłego azotu. Próbkę, w danej temperaturze, poddawano trzykrotnie wymuszeniu cieplnemu impulsem generowanym przez lampę ksenonową, każdorazowo wykorzystując w modelu teoretycznym warunek początkowy $T(x,0) = T_0$ (rys.7.10). Potrójny pomiar umożliwił wyznaczenie wartości średniej dyfuzyjności cieplnej. Powyższą procedurę powtarzano co 20 °C w zakresie temperatury $-50 \div 30$ °C. Pomiarów nie przeprowadzono dla wyższych wartości temperatury ze względu na konfigurację komory pomiarowej urządzenia, która nie była przystosowana do substancji płynnych. Kontrolę nad przebiegiem pomiarów oraz późniejszą obróbkę danych umożliwiło oprogramowanie NETZSCH *Proteus – LFA Analysis 7.0*.

Estymację sygnału IR reprezentującego historię termiczną na tylnej powierzchni próbki przeprowadzono w oparciu o model Cape-Lehmana uwzględniający radiacyjne straty ciepła z powierzchni próbki oraz korekcją impulsu inicjującego (*ang. radiation* + *pulse correction*) [20, 24, 25].

Aparatura LFA 467 HyperFlash umożliwiła również pomiar objętościowej pojemności cieplnej, która pośrednio pozwala na wyznaczenie przewodności cieplnej badanego materiału. Sposób ten szerzej opisano w kolejnym rozdziale.

7.4. Gęstość – metoda wyporowa Archimedesa

Do pomiaru gęstości wosków parafinowych wykorzystano metodę wyporową Archimedesa, która sprowadzała się do pomiaru masy próbki w powietrzu oraz w wodzie destylowanej o znanej temperaturze, a zatem również gęstości [26]. Do tego celu wykorzystano wagę laboratoryjną RADWAG X/60/220 w konfiguracji umożliwiającej pomiar materiałów o gęstości mniejszej niż gęstość wody (materiałów unoszących się na wodzie). Wykorzystane próbki były identyczne jak do badań LFA. Badanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej 24,5 °C. Wartości gęstości próbek wyznaczono następująco:

$$\rho = \frac{m_p \cdot \rho_{\rm H_2O}}{m_p - m_w} \tag{7.11}$$

gdzie:

 m_p – masa próbki w powietrzu; m_w – masa próbki w wodzie; $\rho_{\rm H_2O}$ – gęstość wody destylowanej o znanej (zmierzonej) temperaturze – wartość zaczerpnięto z tabeli [27].

Powyższe badanie nie uwzględnia związku gęstości próbki z jej temperaturą, który jest następstwem rozszerzalności cieplnej ciał. Dla materiałów izotropowych relację tę można opisać następująco [20]:

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}(T)\right)^3}$$
(7.12)

gdzie:

 ρ_0 – gęstość początkowa próbki, $\rho_0 = \rho(T_0)$;

 ΔL – przyrost długości próbki; L_0 – długość początkowa próbki.

Przyjęte założenie $\rho(T) \cong \rho(T_0 = 20^{\circ}\text{C})$ generuje pewien błąd, którego maksymalna wartość względna nie przekracza 4,5 % [28] dla skrajnej (ujemnej) wartości temperatury z rozpatrywanego zakresu badań ($-30 \div 20^{\circ}\text{C}$).

7.5. Przewodność cieplna – metoda pośrednia

Ostatni etap badań właściwości termofizycznych wosków parafinowych oraz ich nano-kompozytów polegał na wyznaczeniu przewodności cieplnej $\lambda(T)$. Przewodność cieplną badanych materiałów można określić wykorzystując znaną zależność (7.8). Uwzględniając związek wartości parametrów termofizycznych z temperaturą można wówczas zapisać:

$$\lambda(T) = \underbrace{a(T)}_{\mathsf{LFA}} \cdot \underbrace{s(T)}_{\mathsf{LFA}} - \underbrace{objętościowa pojemność}_{cieplna}$$
(7.13)

gdzie:

$$s(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \tag{7.14}$$

Dyfuzyjność cieplną a(T) oraz objętościową pojemność cieplną s(T)(7.14) wyznaczono na podstawie wspólnych pomiarów LFA, w których zastosowano wcześniej wspomniany materiał referencyjny Pyroceram 9606. Wykorzystane oprogramowanie pozwoliło na wyznaczenie parametru *s* zgodnie z zależnością [20]:

$$s = \frac{T_{\infty,R}}{T_{\infty,S}} \cdot \frac{Q_{imp,S}}{Q_{imp,R}} \cdot \frac{K_S}{K_R} \cdot \frac{\rho_R \cdot l_R}{l_S} \cdot \frac{d_{gnz,S}^2}{d_{gnz,R}^2} \cdot c_R(T)$$
(7.15)

gdzie:

 T_{∞} – skorygowana wartość napięcia sygnału detektora uwzględniająca straty ciepła, która jest proporcjonalna do adiabatycznego wzrostu temperatury; Q_{imp} – energia impulsu; K – współczynnik wzmocnienia; ρ – gęstość próbki; l – grubość próbki; d_{gnz} – średnica wykorzystanego gniazda na próbkę; $c_R(T)$ – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu materiału referencyjnego – standardowa charakterystyka zaimportowana ze zbiorów dostarczonych przez producenta oprogramowania; indeksy *S* i *R* dotyczą kolejno badanego materiału i materiału referencyjnego.

7.6. Literatura

- [1] P. Zbińkowski, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk, Experimental Investigations of Thermophysical Properties of Some Paraffin Waxes Industrially Manufactured in Poland, THERMOPHYSICS 2017 - 22nd International Meeting of Thermophysics 2017 and 4th Meeting of EnRe 2017, American Institute of Physics Conference Proceedings, vol. 1866, 21 July 2017.
- [2] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318–345.

- [3] N. Ukrainczyk, S. Kurajica, J. Šipušić, Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials, Chemical and Biochemical Engineerining, Quarterly 24 (2) 129–137 (2010).
- [4] H. Mehling, L.F. Cabeza, Heat and cold storage with PCM An up to date introduction into basics and applications, 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-68556-2, Heat and Mass Transfer ISSN: 1860-4846.
- [5] M. Szumera, *Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1),* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, AGH Kraków (2017).
- [6] J. Zmywaczyk, P. Zbińkowski, H. Smogór, A. Olejnik, P. Koniorczyk Cooling of High-Power LED Lamp Using a Commercial Paraffin Wax, *International Journal of Thermophysics* (2017) 38:45, TEMPMEKO 2016, Springer.
- [7] <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-</u> solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanningcalorimetry/sta-2500-regulus/ (dostęp: 04.04.2022).
- [8] <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [9] <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/produkty-</u> <u>rozwiazania/skaningowa-kalorymetria-roznicowa</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [10] Poradniki producenta dedykowanego oprogramowania NETZSCH Proteus analysis 6.1.0. dostępny w zakładce: Help/ (DSC 404 F1 Pegasus – kalibracja, przebieg i opracowanie pomiarów).
- [11] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, Differential Scanning Colorimetry, Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003, ISBN 978-3-642-05593-5.
- [12] D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein, E.D. West, Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (α-Al₂O₃) from 10 to 2250 K, JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards Vol. 87, No. 2, March-April 1982.
- [13] M. Cegła, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk, Dynamic mechanical analysis of double base solid rocket propellant with the addition of soot, *Thermophysics Conference*, Podkylava, 13-15 Nov. 2013.
- [14] M. Szumera, Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.2), Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, AGH Kraków (2018).

- [15] S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, PWN Warszawa 1988, ISBN 83-01-07917-7.
- [16] B. Staniszewski, *Wymiana ciepła podstawy teoretyczne,* PWN Warszawa 1979, ISBN 83-01-00243-3.
- [17] A.J. Panas, *Pomiar dyfuzyjności cieplnej w warunkach uporządkowanej wymiany ciepła,* WAT, Warszawa 2006.
- [18] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity,* Journal of Applied Physics 32 1679 (1961).
- [19] J. Terpiłowski, *Pomiar dyfuzyjności cieplnej metodą impulsową* Rozdział 8 w *Termodynamika Pomiary cieplne* WAT, Warszawa 1994.
- [20] Poradniki producenta dedykowanego oprogramowania NETZSCH *LFA* analysis 7.1.0. dostępny w zakładce: Help/ (*LFA 467 HyperFash* – modele, kalibracja, przebieg i opracowanie pomiarów).
- [21] M. Szumera, Zaawansowane Metody Badań Wyznaczanie przewodnictwa cieplnego wybranych materiałów, AGH, Kraków (2011).
- [22] W. Stryczniewicz, A.J. Panas, Zastosowanie metody odwrotnej do wyznaczania dyfuzyjności cieplnej materiału warstwy pokrycia próbki w badaniach metodą powierzchniowego wymuszenia impulsowego, *Modelowanie Inżynierskie* nr 52, ISSN 1896-771X (2014).
- [23] <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/produkty-</u> rozwiazania/przewodnosc-cieplna-i-dyfuzyjnosc-cieplna/lfa-467hyperflash (dostęp: 04.04.2022).
- [24] H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson, J. Fricke, R. Hofmann, O. Hahn, Thermal Diffusivity of Semitransparent Materials Determined by the Laser-Flash Method Applying a New Analytical Model, International Journal of Thermophysics, Vol. 19, No. 3, 1998.
- [25] J.A. Cape, G.W. Lehman, Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity, *Journal of Applied Physics* 34, 1909 (1963).
- [26] K.K. Żur, W. Jarmoc, *Wyznaczanie gęstości cieczy i ciał stałych za pomocą wagi hydrostatycznej,* Politechnika Białostocka, Wydział Zarządzania, Białystok 2014.
- [27] <u>http://fizyka.umk.pl/~lab2/tables/H2O.html</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [28] A.H. Warth, *The Chemistry and Technology of Waxes,* Second Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York (1956).

8. Badanie wymiany ciepła podczas pasywnego chłodzenia panelu LED dużej mocy

Badania właściwości termofizycznych wybranych wosków parafinowych pod kątem możliwości ich zastosowania do chłodzenia paneli LED dużej mocy stanowiły punkt wyjścia do:

- opracowania i wykonania kilku wersji radiatorów;
- przeprowadzenia długotrwałych badań wymiany ciepła z przemianą fazową, gdzie źródłem nadmiarowego ciepła był panel LED dużej mocy, pod kątem oceny efektywności chłodzenia i stabilizacji temperatury panelu LED przy wykorzystaniu opracowanych wersji radiatorów.

Uzyskane wyniki badań wymiany ciepła pasywnego układu chłodzenia stanowiły podstawę do walidacji przeprowadzonych symulacji komputerowych, opisanych w dalszej części pracy.

8.1. Konstrukcja pasywnego układu chłodzenia

Do przeprowadzenia badań wymiany ciepła pasywnego systemu chłodzenia oraz analizy porównawczej uzyskanych charakterystyk temperaturowych wykonano trzy różne wersje radiatorów widoczne na rysunku 8.1:

- a) radiator bez wypełnienia PCM bez komory **konfiguracja A**;
- b) radiator z komorą PCM bez użebrowania wewnątrzkomorowego konfiguracja B;
- c) radiator z komorą PCM z użebrowaniem wewnątrzkomorowym **konfiguracja C**.



Rys. 8.1 Wykonane układy chłodzenia i stabilizacji temperatury w trzech konfiguracjach: a) układ pełny (bez PCM), b) układ z komorą PCM, c) układ z komorą PCM, wyposażoną w ożebrowanie wewnętrzne

Poszczególne elementy składowe radiatorów wykonano poprzez obróbkę skrawaniem na frezarce CNC HAAS TM-1P, zapewniając wysoką dokładność odwzorowania geometrii projektu. Jako materiał wykorzystano stop aluminium PA6 (PN/EN: 2017A; ISO: AICu4MgSi(A)) o dobrze znanych właściwościach cieplno-fizycznych [1].

Najważniejsze wymiary geometryczne radiatora w konfiguracji C przedstawiono na rysunku 8.2. Pozostałe konfiguracje (A i B) bazują na tej samej geometrii.



Rys. 8.2 Geometria głównych elementów pasywnego układu chłodzenia – na podstawie konfiguracji C

Konstrukcja radiatora składa się z elementu bazowego, pokrywy, korka wlewowy materiału PCM oraz elementów złącznych i uszczelniających (rys. 8.3).



Rys. 8.3 Rysunek złożeniowy pasywnego układu chłodzenia – na podstawie konfiguracji C. 1 – baza; 2 – pokrywa; 3 – panel Power LED 28W; 4 – korek wlewowy materiału PCM; 5 – uszczelka o-ring Viton (1,8x135); 6 – uszczelka o-ring Viton (2,5x19); 7 – uszczelki o-ring Viton (0,5x2); 8 – śruby mocujące pokrywę do bazy (M2x8 DIN912); 9 – śruby mocujące panel LED do bazy (M4x8 DIN912)

Części bazowe posiadają komory na materiał PCM, których objętości są $V_{PCM-B} = 317,17 \text{ mm}^3$ dla konfiguracji В (bez następujące: żeber wewnątrzkomorowych) oraz $V_{PCM-C} = 257,83 \text{ cm}^3$ dla konfiguracji C (z żebrami wewnątrzkomorowymi). Żebra proste wewnątrz komory PCM mają za zadanie zintensyfikować wymianę ciepła z otoczeniem w wyniku rozwinięcia powierzchni wymiany ciepła pomiędzy panelem LED, a materiałem PCM, a dodatkowo zmniejszyć bezwładność cieplną układu. Do części bazowej mocowana jest pokrywa, wyposażona w żebra proste, ułatwiające odprowadzenie nadmiaru ciepła do otoczenia na drodze konwekcji swobodnej. Liczne połączenia śrubowe zapewniają dobre przyleganie uszczelki oraz czołowych części żeber wewnątrzkomorowych do pokrywy (konfiguracja C), minimalizując opór cieplny na powierzchniach styku. Do uszczelnienia układu wykorzystano uszczelki Viton FKM (na bazie kauczuku fluorowego) typu o-ring, odporne na wysokie wartości temperatury (do 200 °C). Część bazowa posiada boczny otwór umożliwiający napełnienie komory roztopionym materiałem PCM. Otwór zaślepiany jest korkiem wlewowym jakim jest śruba z uszczelką. Układ w konfiguracji bez komory i bez PCM nie posiada korka wlewu i jest zintegrowany z pokrywą – całość wykonano z jednego kawałka stopu aluminium.

Stworzone układy są kompatybilne z wykorzystywanym do badań panelem diod Power LED (rys. 6.4, 6.5), który mocowano za pomocą czterech śrub M4, co zapewniło dobre przyleganie powierzchni. Celem dodatkowej minimalizacji oporu cieplnego na powierzchni styku panel LED – układ chłodzenia PCM zastosowano wysokiej klasy pastę termoprzewodzącą *Kryonaut* – *thermal grizzly* o przewodności cieplnej $\lambda = 12,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

8.2. Układ pomiarowy i akwizycja danych

Pomiaru temperatury w charakterystycznych punktach układu (rys. 8.4) oraz temperatury otoczenia dokonano za pomocą termoelementów płaszczowych typu K (NiCr - NiAl). Temperaturę w głównym punkcie pomiarowym panelu LED obrano jako pośrednie kryterium porównawcze pomiędzy poszczególnymi konfiguracjami pasywnego układu chłodzenia. Kontrolne punkty pomiarowe były niezbędne podczas doboru warunków brzegowych w przeprowadzonych symulacjach komputerowych.



Rys. 8.4 Rozmieszczenie gorących końców termoelementów w badanym układzie (na podstawie konfiguracji *b*). 1 (kolor czerwony) – główny punkt pomiaru temperatury panelu LED; 2÷4 (kolor zielony) – kontrolne punkty pomiaru temperatury kolejno: panelu LED, materiału PCM oraz bocznej powierzchni żebra pokrywy układu

Termoelementy połączone były z kartą termoparową *NI 9211* wpiętą do portu układu *NI cDAQ - 9172* firmy *National Instruments*. Rejestrowany sygnał termoelektryczny był przetwarzany na wartość temperatury i zapisywany na dysku komputera. Cały proces pomiarowy kontrolowany był z poziomu oprogramowania komputerowego *LabVIEW SignalExpress*. Widok układu pomiarowego podczas prowadzonego badania widoczny jest na rysunku 8.5.



Rys. 8.5 Widok układu pomiarowego

8.3. Przebieg badania

Badanie wymiany ciepła w pasywnym systemie chłodzenia panelu LED wykonano dla następujących konfiguracji układu:

- I. panel LED + układ chłodzenia bez komory PCM **konfiguracja A**;
- II. panel LED + układ chłodzenia z komorą PCM, wypełnioną woskiem parafinowym LTP ST **konfiguracja B**;
- III. panel LED + układ chłodzenia z komorą PCM z użebrowaniem wewnątrzkomorowym. Komorę wypełniono woskiem parafinowym LTP ST – konfiguracja C;

Zasilanie panelu LED zapewnił programowalny zasilacz DC marki *AMREL* z funkcją stabilizacji prądu lub napięcia elektrycznego. Wartości prądu i napięcia ustawiono na poziomie: I = 1,5 A oraz U = 23 V, w efekcie czego uzyskano moc zasilania równą P = 34,5 W.

Przygotowany układ badawczy znajdował się w pomieszczeniu o średniej temperaturze wynoszącej $T_{amb} = 22,5$ °C. Po zrównaniu wartości temperatury otoczenia oraz badanego układu, zainicjowano pomiar w programie komputerowym i włączono zasilanie panelu LED. Układ akwizycji danych pomiarowych rejestrował wartości temperatury z czasem odczytu równym $\Delta t = 1 \text{ min}$. Panel LED pracował nieprzerwanie od kilku do kilkudziesięciu godzin. Po osiągnięciu stanu ustalonej wymiany ciepła pomiar kończono.

8.4. Podsumowanie

Przedstawiono konstrukcję obiektu badawczego, usytuowanie termoelementów oraz układ akwizycji danych pomiarowych. Pasywny system chłodzenia panelu LED wykonano w trzech różnych konfiguracjach: pełny układ bez komory PCM, układ z komorą PCM oraz układ z komorą PCM z żebrami wewnątrzkomorowymi. Dało to możliwość wykonania analizy porównawczej i oszacowanie wpływu materiału PCM na wydajność układów. Pomiary przeprowadzano w temperaturze pokojowej każdorazowo do osiągnięcia ustalonej wartości temperatury w punktach pomiarowych. Moc zasilania panelu LED wynosiła P = 34,5 W.

8.5. Literatura

[1] A.J. Panas, J.J. Panas, H. Polakowski, T. Piątkowski, Badania zależności temperaturowych rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwego stopu glinu PA-6, *Biuletyn WAT* Vol. LX, Nr 4, 2011.

V WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

9. Właściwości termofizyczne i efekty cieplne badanych materiałów PCM

9.1. Wyniki analizy TGA czystych wosków parafinowych POLWAX

Analizę termograwimetryczną TGA (ang. *Thermogravimetric Analysis*) przeprowadzono dla czterech rodzajów czystych wosków parafinowych firmy POLWAX: LTP 56/20, LUXOLINAX, LUXOLINA ST, LTP ST (tab. 6.1). Rezultatem wykonanych badań były krzywe: TG (procentowy ubytek masy początkowej próbki względem temperatury) i DTG (pierwsza pochodna krzywej TG po czasie/temperaturze), przedstawione zbiorczo na rysunku 9.1.



Rys. 9.1 Krzywe TG (linie ciągłe) i DTG (linie przerywane) względem temperatury dla czterech wosków parafinowych POLWAX. Pomiar wykonano za pomocą jednoczesnego analizatora cieplnego NETZSCH STA 2500 Regulus w atmosferze obojętnej helu. Prędkość grzania próbki HR = 10 K/min [1 – badania własne]

W wyniku przeprowadzonych badań TGA wytypowanych wosków parafinowych określono, w oparciu o krzywe TG i stosując kryterium 5% ubytku masy początkowej próbki, temperaturę początkową, w której rozpoczyna się proces degradacji termicznej. Stwierdzono, że degradacja termiczna badanych wosków występuje w przedziale temperatury 182,3 °C ÷ 200,3 °C (rys. 9.1). Krzywe DTG, charakteryzujące szybkość degradacji termicznej, osiągają swoje wartości maksymalne w przedziale od 242,3 °C (LUXOLINA ST, $-21,92 \% \cdot \min^{-1}$) do 267,5 °C (LUXOLINA, $-20,23 \% \cdot \min^{-1}$). Najmniejszą szybkość degradacji termicznej równą $-16,98 \% \cdot \min^{-1}$, która ma miejsce w temperaturze 248,6 °C uzyskano dla próbki LTP ST. Otrzymane wyniki badań TG/DTG-DTA zestawiono w tabeli (tab. 9.1):

Tab. 9.1 Wyniki badań TGA czystych wosków parafinowych POLWAX. Przyjęto następujące oznaczenia: temperatura parowania (T_v), temperatura odpowiadająca połowie wartości sygnału TG ($TG_{0,5}$), temperatura odpowiadająca maksymalnej wartości bezwzględnej sygnału DTG ($DTG_{max} / ^{\circ}$ C), wartość ekstremalna sygnału DTG ($DTG_{max} / ^{\circ} \cdot \min^{-1}$), wartość sygnału TG odpowiadająca wartości ekstremalnej sygnału DTG ($TG_{DTG_{max}}$)

Próbka	LTP 56/20	LUXOLINA	LUXOLINA ST	LTP ST
<i>T_ν</i> / °C	192,8	200,3	182,3	191,7
<i>TG</i> _{0,5} / °C	244,2	254,8	229,7	240,2
<i>DTG_{max} / °</i> C	257	267,5	242,3	248,6
$DTG_{max} / \% \cdot \min^{-1}$	-23,21	-20,23	-21,92	-16,98
TG _{DTGmax} / %	22,52	25,85	23,65	35,75

Uzyskane wyniki badań TGA są przydatne nie tylko ze względów poznawczych ale też ze względów praktycznych, gdyż pozwalają zawęzić zakresy temperaturowe badań efektów cieplnych i ciepła właściwego metodą DSC oraz badań dyfuzyjności cieplnej metodą impulsową. Dodatkowo, pozwalają one określić bezpieczny, temperaturowy zakres badań wykorzystanej do tego celu aparatury naukowo-pomiarowej DSC 404 F1 Pegasus oraz LFA 467.

Badania TGA wosków parafinowych wykonano za pomocą aparatu NETZSCH STA 2500 Regulus. Jednoczesna rejestracja sygnałów TG oraz DTA (ang. *Differential Thermal Analysis*) w trakcie wykonywania pomiarów, pozwoliła na wstępne wyznaczenie temperatury topnienia/krzepnięcia badanych próbek. Przebiegi DTA uzyskane w trakcie pomiarów TGA zostały pominięte w tej pracy, a w ich miejsce wstawiono charakterystyki temperaturowe ciepła właściwego oraz entalpii topnienia/krzepnięcia badanych wosków otrzymane metodą DSC, które szczegółowo omówione zostały poniżej.

9.2. Wyniki badań efektów cieplnych oraz ciepła właściwego metodą DSC

9.2.1. Czyste woski parafinowe POLWAX

Pomiary DSC rozpoczęto od przeprowadzenia badań czterech rodzajów czystych wosków parafinowych POLWAX (tab. 6.1). Uzyskane charakterystyki (rys. 9.2) przedstawiają krzywe DSC z efektem endotermicznym (topnienie) dla grzania oraz egzotermicznym (krystalizacja) dla chłodzenia.

Na podstawie otrzymanych wyników DSC (rys. 9.2) można stwierdzić, że przejście fazowe pierwszego rodzaju wosków parafinowych zachodzi dwuetapowo. Na przebiegach DSC występują dwa piki zarówno w kierunku topnienia jak i krzepnięcia. Rozpoczynając analizę w kierunku wzrostu temperatury, widoczny jest pierwszy, mniejszy pik (I), który związany jest z przejściem fazowym ciało stałe – ciało stałe. Takie przejście fazowe prawdopodobnie jest efektem reorganizacji struktury krystalicznej z rombowej na heksagonalną [2], co jest typowe dla alkanów o parzystej liczbie atomów

węgla z zakresu 20 < n < 32 [3]. Początek tej przemiany był obserwowany w okolicy 36,9 °C. Główny pik (II) dotyczy właściwego procesu topnienia wosku, przy czym jego początek zawiera się w przedziale od 42,8 °C (LUXOLINA) do 49,9 °C (LTP 56/20). Przy schładzaniu próbek obserwuje się procesy cieplne związane kolejno z krystalizacją (II) i reorganizacją struktury krystalicznej (I), zachodzące w sposób analogiczny do topnienia. Krystalizacja badanych próbek rozpoczyna się w temperaturze od 55,2 °C (LTP 56/20) do 51,9 °C (LUXOLINA).



Rys. 9.2 Termogram DSC czterech wosków parafinowych POLWAX. Górne charakterystyki dotyczą procesu grzania z szybkością HR=10 K/min, natomiast dolne - procesu chłodzenia z tą samą szybkością CR, co grzania. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus w atmosferze obojętnej helu [1 – badania własne]

Niewielkie przesunięcie temperaturowe pików podczas topnienia i krzepnięcia wosków parafinowych, świadczy o wystąpieniu zjawiska przechłodzenia. Przechłodzenie jest czynnikiem inicjującym procesy nukleacji i propagacji fazy krystalicznej podczas cyklu krystalizacji. Stopień przechłodzenia ΔT_{h-c} badanych materiałów opisany jest jako różnica temperatury końca procesu topnienia T_h^{II-end} i temperatury początku procesu krystalizacji T_c^{II-end} [4]. Otrzymane wartości przechłodzenia mieszczą się w zakresie od 6,5 °C (LTP 56/20) do 3,3 °C (LTP ST). Wartości te są niewielkie w porównaniu do innych nieorganicznych materiałów PCM, dla których przechłodzenia są kilkukrotnie wyższe. Efekt przechłodzenia może być nieco zredukowany przy zastosowaniu mniejszych szybkości grzania/ chłodzenia (HR/ CR) [5].

Analizując przebiegi DSC wosków parafinowych LUXOLINA ST i LTP ST można dostrzec (rys. 9.2) dodatkowy efekt cieplny o zbliżonych wartościach temperatury szczytowej (47,8; 49,4 °C dla grzania i 39,3; 40,9 °C dla chłodzenia), występujący w obrębie głównego piku topnienia/ krzepnięcia. Efekt ten może być związany ze zmianą stanu skupienia stearyny, występującej jako dodatek w badanych woskach parafinowych [6]. Szacowane ilości stearyny w próbkach przedstawiono w tabeli 6.1. Największą ilością tego dodatku (30%) charakteryzuje się parafina LTP ST co odpowiada pikom o najwyższych wartościach bezwzględnych sygnału DSC. Efekt ten nie jest obserwowalny w pozostałych próbkach ze względu na znacznie mniejszą zawartość w nich stearyny. Podczas wyznaczenia entalpii topnienia/krzepnięcia brano pod uwagę wszystkie efekty cieplne występujące podczas danego przebiegu DSC. Największe wartości entalpii właściwych, zarówno w kierunku grzania $h_h = 227,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ jak i chłodzenia $h_c = -230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, uzyskano dla wosku parafinowego LTP ST.

Szczegółowe zestawienie charakterystycznych wartości temperatury oraz entalpii właściwych przemian fazowych przedstawiono w tabeli 9.2. Temperatura początków/ końców poszczególnych efektów cieplnych odpowiada temperaturze *onset/ endset*.

Tab. 9.2 Wyniki badań efektów cieplnych metodą DSC wosków parafinowych POLWAX. Wartości temperatury przemian fazowych (*T*) oznaczono indeksami: indeksy dolne *h* – grzanie, *c* – chłodzenie; indeksy górne *I* – przemiana fazowa w ciele stałym, *II* – topnienie/ krzepnięcie, *on* – początek efektu cieplnego *onset*, *max* – maksymalna wartość piku, *end* – koniec efektu cieplnego *endset* podczas grzania lub początek w przypadku chłodzenia; przechłodzenie (ΔT_{h-c}); entalpie właściwe (*h*_h) – podczas grzania i (*h*_c) podczas chłodzenia

Próbka	LTP 56/20	LUXOLINA	LUXOLINA ST	LTP ST
T_h^{I-on} / °C	29	19,5	28,7	30,8
T_h^{I-max} / °C	39,7	36,9	38,7	38,5
T_h^{II-on} / °C	49,9	42,8	43,6	44,5
T_h^{II-max} / °C	58,4	54,1	47,8/ 55,6	49,4
T_h^{II-end} / °C	61,7	56,9	58,7	55,4
T_c^{II-end} / °C	55,2	51,9	54,5	52,1
T_c^{II-max} / °C	50,3	47,2	39,3/ 50,3	40,9/ 49,1
ΔT_{h-c} / °C	6,5	5	4,2	3,3
h_h / J · g ⁻¹	221,5	206,7	224,5	227,2
$h_c / \mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}$	-226,3	-208,4	-222	-230

Wykorzystując szafir (α – Al₂O₃) jako materiał referencyjny, wyznaczono przebiegi pozornego ciepła właściwego w funkcji temperatury $c_p^{ap}(T)$ dla badanych wosków parafinowych (rys. 9.3). Metoda DSC nie umożliwia bezpośredniego pomiaru termodynamicznego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p w obrębie przemiany fazowej związanej z efektem cieplnym¹. W tym przypadku przyjmuje się, że wartości ciepła właściwego wyznacza ekstrapolowana linia przechodząca przez skrajne fragmenty obejmujące początek i koniec procesu topnienia (rys. 9.4). Podana w tabeli 9.2 wartości

¹W praktyce do obliczeń przewodności cieplnej λ ze wzoru $\lambda = \rho \cdot a \cdot c_p$ przyjmuje się jedynie termodynamiczne ciepło właściwe c_p , aby nie powielać efektu cieplnego związanego z przejściem fazowym, którego można uwzględnić za pomocą innych parametrów termofizycznych, takich jak dyfuzyjność cieplna a oraz rozszerzalność cieplna α_l [P. Koniorczyk et al., *Materials* MDPI, 2021, 14, 6043]

 $T = T_h^{II-on}$ oznacza umowną granicę pomiędzy fazą stałą, a ciekłą. Ekstrapolację liniową przeprowadzono w oparciu o zbiór wartości $c_p^s = c_p^{ap} = f(T):T[^{\circ}C] \in \langle -60, 0 \rangle$ dla fazy stałej oraz $c_p^l = c_p^{ap} = f(T):T[^{\circ}C] \in \langle 65, 100 \rangle$ dla fazy ciekłej. Przykładową interpolację dla wosku parafinowego LTP ST przedstawiono na rysunku 9.4. Opisy funkcji ciepła właściwego względem temperatury dla obu stanów skupienia $c_p^l(T)$ i $c_p^s(T)$ przedstawiono w tabeli 9.3.



Rys. 9.3 Pozorne ciepło właściwe $c_p^{ap}(T)$ dla czterech wosków parafinowych POLWAX. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus w warunkach identycznych jak podczas wyznaczania efektów cieplnych. Przebiegi temperaturowe ciepła właściwego uzyskano metodą trzech krzywych wg. DIN 51007, gdzie materiałem referencyjnym był szafir ($\alpha - Al_2O_3$)



Rys. 9.4 Ekstrapolacja pozornego ciepła właściwego $c_p^{ap}(T)$ wosku parafinowego LTP ST w obszarze przemiany fazowej dla fazy stałej (kolor zielony) i ciekłej (kolor niebieski)

Próbka	LTP 56/20	LUXOLINA	LUXOLINA ST	LTP ST
$c_p^s(T) = A \cdot T + B$	A = 0,011288	A = 0,006219	A = 0,009098	A = 0,009667
/ J · g ⁻¹ · K ⁻¹	B = 2,095293	B = 1,235549	B = 1,840221	B = 2,090619
$c_p^l(T) = A \cdot T + B$	A = 0,008316	A = 0,004259	A = 0,012311	A = 0,010685
/ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}	B = 2,454969	B = 1,442491	B = 1,752476	B = 1,959877

Tab. 9.3 Równania regresji liniowej ciepła właściwego badanych wosków parafinowych POLWAX, przedstawione oddzielnie dla fazy stałej $c_n^s(T)$ oraz fazy ciekłej $c_n^l(T), T[°C]$

9.2.2. Wosk parafinowy z domieszką MWCNT

Wyselekcjonowany wosk parafinowy LTP ST poddano domieszkowaniu wielościennymi nanorurkami węglowymi w celu zwiększenia przewodności cieplnej tego materiału. Próbki o czterech różnych udziałach masowych w zakresie do 10,5% poddano badaniom DSC, przy zachowaniu identycznych procedur i parametrów pomiarowych jak podczas badania czystych wosków parafinowych. Zarejestrowane sygnały DSC przedstawiono na rysunku 9.5. Do celów porównawczych zestawiono również przebieg dla czystego wosku LTP ST.



Rys. 9.5 Termogram DSC wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi rurkami weglowymi. Linia ciągła dotyczy wosku parafinowego LTP ST bez dodatku MWCNT przebieg zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.2)

Porównując otrzymane krzywe DSC (rys. 9.5) można zauważyć, że domieszkowane nanorurkami węgla próbki charakteryzują się, w obszarze przejścia fazowego, znacznie bardziej spłaszczonymi przebiegami niż w przypadku czystego wosku. Przekłada się to na spadek entalpii właściwej topnienia/ krzepnięcia. Najmniejszą wartością entalpii właściwej topnienia równa 170,2 [·g⁻¹ charakteryzuje się próbka LTP ST + 10,49% CNT, czyli próbka o największym udziale masowym nanododatku. Wraz ze wzrostem ilości MWCNT w próbce spada wartość masowego udziału wosku parafinowego, co 102

stanowi przyczynę proporcjonalnego spadku entalpii właściwej przemiany fazowej. Domieszkowanie spowodowało również średnio dwukrotny wzrost przechłodzenia względem czystego wosku LTP ST.

Zestawienie charakterystycznych wartości temperatury oraz entalpii właściwych przemian fazowych wosku LTP ST domieszkowanego MWCNT przedstawiono w tabeli 9.4.

Tab. 9.4 Wyniki badań efektów cieplnych wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT. Charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych (*T*) oznaczono indeksami: indeksy dolne h – grzanie, c – chłodzenie; indeksy górne *I* – przemiana fazowa w ciele stałym, *II* – topnienie/ krzepnięcie, on – początek efektu cieplnego *onset*, max – maksymalna wartość piku, end – koniec efektu cieplnego *endset*; przechłodzenie (ΔT_{h-c}); entalpie właściwe (h_h) – podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia

Próbka	LTP ST	1,99% CNT	3,49% CNT	5,35% CNT	10,49% CNT
T_h^{I-on} / °C	30,8	27,2	26,9	26,1	25,5
T_h^{I-max} / °C	38,5	37,6	37,5	36,9	37
T_h^{II-on} / °C	44,5	42,8	42,8	42,8	41,2
T_h^{II-max} / °C	49,4	49,9	50,1	50,2	51,1
T_h^{II-end} / °C	55,4	57,7	57,4	57	57,9
T_c^{II-end} / °C	52,1	50,9	51	51	51,1
T_c^{II-max} / °C	40,9/ 49,1	37,5/ 45,4	37,7/ 45,5	38,1/ 45,7	38,2/ 45,2
ΔT_{h-c} / °C	3,3	6,8	6,4	6	6,8
h_h / J · g ⁻¹	227,2	192,8	189,2	180,2	170,2
$h_c / \mathbf{J} \cdot \mathbf{g}^{-1}$	-230	-193,2	-187,8	-182	-168

Charakterystyki temperaturowe pozornego ciepła właściwego oraz równania liniowe ekstrapolowanych odcinków dla domieszkowanego nanorurkami węgla wosku LTP ST przedstawiono kolejno na rysunku 9.6 i w tabeli 9.5. Interpolację przeprowadzono w oparciu o zbór wartości $\{T_i, c_{p,i}\}$ – analogicznie jak w przypadku czystych wosków parafinowych.



Rys. 9.6 Pozorne ciepło właściwe w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o udziale masowym: 1,99%, 3,39%, 5,35%, 10,49%. Ciepło właściwe czystego wosku LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.3). Przebiegi wyznaczono wg. DIN 51007, materiał referencyjny: szafir ($\alpha - Al_2O_3$)

Tab. 9.5 Pojemność cieplna właściwa w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z dodatkiem MWCNT, opisana za pomocą funkcji $c_p^s(T)$ dla fazy stałej oraz $c_p^l(T)$ dla fazy ciekłej. $A \cdot T + B$ jest równaniem linii regresji, gdzie T = [°C]

Próbka	1,99% CNT	3,49% CNT	5,35% CNT	10,49% CNT
$c_p^s(T) = A \cdot T + B$	A = 0,006754	A = 0,006431	A = 0,005937	A = 0,004787
/ J · g ⁻¹ · K ⁻¹	B = 1,279391	B = 1,202081	B = 1,090887	B = 0,622237
$c_p^l(T) = A \cdot T + B$	A = 0,001960	A = 0,003323	A = 0,003321	A = 0,003553
/ J · g ⁻¹ · K ⁻¹	B = 1,645020	B = 1,438666	B = 1,298568	B = 0,825954

9.2.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW

Próbki wosku parafinowego LTP ST z domieszką nanodrutów srebra o udziale masowym 2,1% oraz 7,35% poddano analizie DSC. Wyniki badań pokazano na rysunku 9.7.



Rys. 9.7 Termogram DSC wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra. Przebieg czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.2)

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku nanorurek węglowych, analiza DSC wykazała, proporcjonalny do wzrostu zawartości nanodrutów srebra w próbce wosku LTP ST, spadek wartości entalpii właściwych dotyczących topnienia/ krzepnięcia. Charakterystyczne wartości temperatury oraz wartości entalpii przemian fazowych zawarto w tabeli 9.6. Na rysunku 9.8 pokazano charakterystyki temperaturowe pozornego ciepła właściwego w funkcji temperatury dla czystego wosku LTP ST oraz dla tego samego wosku z domieszką 2,1% oraz 7,35% wagowo SNW.

nanodrutów srebra (SNW). Charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych (T)
oznaczono indeksami: indeksy dolne h – grzanie, c – chłodzenie; indeksy górne I – przemiana
fazowa w ciele stałym, II - topnienie/ krzepnięcie, on - początek efektu cieplnego onset, max -
maksymalna wartość piku, end – koniec efektu cieplnego endset; przechłodzenie (ΔT_{h-c});
entalpie właściwe (h_h) – podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia

Tab. 9.6 Wyniki badań efektów cieplnych wosku parafinowego LTP ST	z domieszką
nanodrutów srebra (SNW). Charakterystyczne wartości temperatury przemian	fazowych (T)
oznaczono indeksami: indeksy dolne h – grzanie, c – chłodzenie; indeksy górne r	I – przemiana
fazowa w ciele stałym, II - topnienie/ krzepnięcie, on - początek efektu cieplnego	onset, max –
maksymalna wartość piku, end - koniec efektu cieplnego endset; przechłodz	enie $(\Delta T_{h-c});$
entalpie właściwe (h_h) – podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia	

Próbka	LTP ST	2,1% SNW	7,35% SNW
T_h^{I-on} / °C	30,8	30,9	31
T_h^{I-max} / °C	38,5	39,3	39,5
T_h^{II-on} / °C	44,5	44,3	44,4
T_h^{II-max} / °C	49,4	50,4	50,4
T_h^{II-end} / °C	55,4	57,3	57,6
T_c^{II-end} / °C	52,1	52,8	52,5
T_{c}^{II-max} / °C	40,9/ 49,1	39,8/ 47,7	39,4/ 47,4

ΔT_{h-c} / °C	3,3	4,5	5,1
h_h / J · g ⁻¹	227,2	195,9	191,5
$h_c / J \cdot g^{-1}$	-230	-192,1	-192,5



Rys. 9.8 Pozorne ciepło właściwe w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką nanodrutów srebra o różnych wartościach udziału masowego. Charakterystykę czystego wosku LTP ST zaimportowano z rysunku.5.3. Przebiegi wyznaczono wg. DIN 51007, materiał referencyjny: szafir (α – Al₂O₃)

Równania regresji liniowej ciepła właściwego wosku parafinowego LTP ST z domieszką SNW (2,1% oraz 7,35%) zestawiono w tabeli 9.7, oddzielnie dla fazy stałej $c_p^s(T)$ oraz dla fazy ciekłej $c_p^l(T)$.

Tab. 9.7 Pojemność cieplna właściwa w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z dodatkiem SNW, opisana za pomocą funkcji $c_p^s(T)$ dla fazy stałej oraz $c_p^l(T)$ dla fazy ciekłej. $A \cdot T + B$ jest równaniem prostej, gdzie T = [°C]

Próbka	2,1% SNW	7,35% SNW
$c_p^s(T) = A \cdot T + B$	A = 0,008359	A = 0,009182
/ J · g ⁻¹ · K ⁻¹	B = 0,816031	B = 0,923120
$c_p^l(T) = A \cdot T + B$	A = 0,000203	A = 0,000112
/ J · g ⁻¹ · K ⁻¹	B = 1,243209	B = 1,237207

9.2.4. Podsumowanie badań DSC

Na podstawie uzyskanych wyników badań efektów cieplnych wosków parafinowych POLWAX, stwierdzono, że największy potencjał zastosowania w pasywnym układzie chłodzenia i stabilizacji temperatury panelu LED dużej mocy posiada wosk LTP ST. Materiał ten charakteryzuje się najwyższą wartością entalpii przejścia fazowego $h_h = 227,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ i najniższym stopniem przechłodzenia $\Delta T_{h-c} = 3,3^{\circ}$ C spośród badanych próbek.

Analiza efektów cieplnych domieszkowanych próbek pozwoliła stwierdzić, że względny wzrost stopnia przechłodzenia wyniósł średnio 100% przy dodaniu nanorurek węgla, natomiast przy dodaniu nanodrutów srebra był on równy 36% dla 2,1% SNW i 55% dla 7,35% SNW. Względny spadek entalpii topnienia zawierał się w przedziale 15÷25% dla próbek z dodatkiem MWCNT oraz 14÷16% dla próbek z dodatkiem SNW, przy czym spadek entalpii był tym większy im większy był udział masowy nanododatku w osnowie wosku LTP ST.

Przeprowadzona analiza wyników ciepła właściwego próbek wykazała, że domieszkowanie wielościennymi nanorurkami węglowymi oraz nanodrutami srebra spowodowało spadek wartości ciepła właściwego względem wartości wyjściowej tego parametru dla czystego wosku parafinowego LTP ST. Względny spadek pojemności cieplnej właściwej w funkcji temperatury (rys. 9.9) dla poszczególnych domieszek w osnowie wosku LTP ST określono na podstawie wzoru (9.1).



$$\frac{\Delta c_p}{c_p^{LTP\,ST}} = \frac{c_p^{LTP\,ST}(T) - c_p^{nano}(T)}{c_p^{LTP\,ST}(T)}$$
(9.1)

Rys. 9.9 Względna zmiana ciepła właściwego w funkcji temperatury próbek z domieszką MWCNT oraz SNW w odniesieniu do czystego wosku parafinowego LTP ST. Charakterystyki utworzono w oparciu o dane zawarte w tabeli 9.5 oraz 9.7. Nieciągłości funkcji odpowiadają temperaturze topnienia T_h^{II-on} danej próbki

9.3. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej metodą LFA

9.3.1. Czyste woski parafinowe POLWAX

Pomiary dyfuzyjności cieplnej wykonano dla czterech rodzajów wosków parafinowych POLWAX (tab. 6.1). Do badań wykorzystano dyfuzometr niskotemperaturowy NETZSCH LFA 467

Przykładowy przebieg impulsu inicjującego przepływ ciepła w badanej próbce przedstawiono na rysunku 9.10. Czas trwania krótkotrwałego impulsu świetlnego, generowanego przez lampę ksenonową, przyjęto w programie Proteus ver. 6.1 jako 300 ns. W następstwie absorpcji impulsu świetlnego przez powierzchnię czołową próbki², pojawiła się odpowiedź termiczna zarejestrowana przez detektor podczerwieni InSb (chłodzony ciekłym azotem, T = -195,8 °C) na tylnej powierzchni próbki, wykonanej w kształcie walca o średnicy 12,70 mm. Grubości próbek mieściły się w zakresie od 1,90 mm (LTP ST) do 2,20 mm (LUXOLINA). Na rysunku 9.11 przedstawiono zarejestrowaną odpowiedź termiczną na tylnej powierzchni próbki LTP ST w temperaturze T = -10 °C.



Rys. 9.10 Impuls lampy błyskowej LFA o szerokości 0,3 ms inicjujący przepływ ciepła w próbce LTP ST ($T = -10^{\circ}$ C)

Jak można łatwo zauważyć, odpowiedź termiczna wosku LTP ST pokazana na rysunku 9.11, była rejestrowana przez 30 s od momentu pojawienia się wymuszenia cieplnego. Charakterystyczny jest pik sygnału pomiarowego o wysokości 2 V, który pojawił się dla umownego czasu t = 0 s. Pik ten odpowiada błyskowi lampy ksenonowej, który przeniknął przez materiał próbki zanim nastąpiła dyfuzja ciepła z jej powierzchni czołowej do tylnej. Drugą, charakterystyczną rzeczą jest skokowy wzrost minimum sygnału pomiarowego, w stosunku do poziomu sygnału jałowego (sygnał przed pojawieniem się impulsu świetlnego). Fakt ten wiąże się z półprzezroczystością dla promieniowania materiału próbki. Wpływa to na wybór odpowiedniego modelu teoretycznego, z grupy dostępnych w programie Proteus. W tym przypadku został wybrany model transparentny z korekcją impulsu [10].

² Obie powierzchnie, czołowa oraz tylna, badanej próbki były pokryte grafitem (GRAPHIT 33, Kontakt Chemie, Niemcy) o grubości naniesionej warstwy, na każdą z powierzchni, równą w przybliżeniu 7μm [7] 108


Rys. 9.11 Sygnał odpowiedzi termicznej na impuls lampy błyskowej. Linia czerwona reprezentuje estymację sygnał wg. modelu transparentnego z korekcją impulsu. Próbka: LTP ST ($T = -10^{\circ}$ C)

Otrzymane wyniki dyfuzyjności cieplnej czystych wosków parafinowych wraz z niepewnościami pomiarów przedstawiono na rysunku 9.12 oraz w tabeli 9.8.



Rys. 9.12 Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej czystych wosków parafinowych POLWAX dla danej temperatury otoczenia. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash

Wszystkie wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej przedstawiono wraz z niepewnościami rozszerzonymi o współczynniku rozszerzenia k = 2. Całkowite niepewności standardowe wyznaczono w oparciu o niepewność typu A, związaną z błędami losowymi oraz niepewność typu B, odpowiadającą błędom systematycznym.

Tab. 9.8 Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej czystych wosków parafinowych POLWAX dla danej temperatury otoczenia. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.12

Próbka	LTP 56/20	LUXOLINA	LUXOLINA ST	LTP ST		
Temperatura / °C	Dyfuzyjność cieplna / $\mathrm{mm^2 \cdot s^{-1}}$					
-50	0,246 ± 4,3%	0,139 ± 7,0%	0,216 ± 4,7%	0,238 ± 3,6%		
-30	0,209 ± 2,4%	0,133 ± 3,3%	0,190 ± 5,7%	0,208 ± 1,4%		
-10	0,185 ± 1,5%	0,114 ± 3,6%	0,171 ± 2,6%	0,183 ± 1,6%		
10	0,161 ± 3,0%	0,103 ± 5,8%	0,144 ± 2,9%	0,155 ± 1,0%		
30	0,090 ± 7,9%	0,075 ± 4,6%	0,107 ± 2,8%	0,114 ± 2,9%		

Otrzymane charakterystyki dyfuzyjności cieplnej badanych wosków parafinowych przedstawiają proporcjonalny spadek wartości tego parametru wraz ze wzrostem temperatury.

9.3.2. Wosk parafinowy z domieszką MWCNT

Wyniki dyfuzyjności cieplnej próbek wosku parafinowego LTP ST z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych o masowych udziałach 1,99%, 3,49% i 5,35% przedstawiono na rysunku 9.13 oraz w tabeli 9.9.



Rys. 9.13 Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi o różnych udziałach masowych. Wyniki czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (Rys.9.12). Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash

Tab. 9.9 Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o różnych wartościach udziału masowego domieszki. Celem porównania zestawiono również czysty wosk LTP ST. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.13

Próbka	LTP ST	LTP ST + 1,99% CNT	LTP ST + 3,49% CNT	LTP ST + 5,35% CNT		
Temperatura / °C	Dyfuzyjność cieplna / $\mathrm{mm^2 \cdot s^{-1}}$					
-50	0,238 ± 3,6%	0,293 ± 2,5%	0,316 ± 8,1%	0,335 ± 2,3%		
-30	0,208 ± 1,4%	0,266 ± 3,8%	0,279 ± 2,2%	0,294 ± 4,2%		
-10	0,183 ± 1,6%	0,234 ± 5,0%	0,252 ± 1,9%	0,274 ± 3,8%		
10	0,155 ± 1,0%	0,209 ± 7,5%	0,222 ± 7,7%	0,238 ± 5,4%		
30	0,114 ± 2,9%	0,154 ± 4,1%	0,154 ± 4,6%	0,153 ± 8,4%		

9.3.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW

Próbki wykonane z wosku parafinowego LTP ST z domieszką nanodrutów srebra o udziałach masowych 0,26%, 0,32% i 1,06% poddano analizie LFA. Otrzymane wartości dyfuzyjności cieplnej w funkcji temperatury przedstawiono w tabeli 9.10 oraz na rysunku 9.14 w postacie charakterystyk.



Rys. 9.14 Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra o różnych udziałach masowych. Wyniki czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (Rys.9.12). Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash

Tab. 9.10 Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką SNW o różnych wartościach udziału masowego domieszki. Celem porównania zestawiono również czysty wosk LTP ST. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.14

Próbka	LTP ST	LTP ST + 0,26% SNW	LTP ST + 0,32% SNW	LTP ST + 1,06% SNW
Temperatura / °C		Dyfuzyjność ci	epina / mm² · s ⁻	1
-60		0,303 ± 1,3%	0,340 ± 2,1%	0,490 ± 1,6%
-50	0,238 ± 3,6%	0,282 ± 3,7%	0,299 ± 4,0%	0,464 ± 2,3%
-40		0,272 ± 1,4%	0,287 ± 1,5%	0,435 ± 1,7%
-30	0,208 ± 1,4%	0,258 ± 2,3%	0,274 ± 2,9%	0,413 ± 1,0%
-20		0,240 ± 2,0%	0,255 ± 1,9%	0,390 ± 1,3%
-10	0,183 ± 1,6%	0,226 ± 1,1%	0,239 ± 0,6%	0,368 ± 0,9%
0		0,210 ± 2,1%	0,225 ± 1,1%	0,341 ± 0,9%
10	0,155 ± 1,0%	0,196 ± 0,7%	0,209 ± 1,2%	0,317 ± 1,2%
20		0,158 ± 4,4%	0,175 ± 2,0%	0,270 ± 1,0%
30	0,114 ± 2,9%	0,140 ± 2,5%	0,128 ± 3,7%	0,192 ± 3,2%

9.3.4. Podsumowanie badań dyfuzyjności cieplnej

Na podstawie otrzymanych wyników badań dyfuzyjności cieplnej wytypowanych wosków parafinowych w zakresie temperatury od -60 °C do 30 °C można zaobserwować wzrost jej wartości proporcjonalnie do wzrostu masowego udziału wykorzystanych nanododatków.

Średni wzrost dyfuzyjności cieplnej próbek z dodatkiem MWCNT względem czystego wosku parafinowego wyniósł: 30% dla domieszki 1,99% CNT, 37% dla domieszki 3,49% CNT oraz 44% dla domieszki 5,35% CNT. W przypadku zastosowania domieszki nanodrutów srebra zaobserwowano względny wzrost dyfuzyjności cieplnej na poziomie: 24% dla domieszki 0,26% SNW, 26% dla domieszki 0,32% SNW oraz 91% dla domieszki 1,06% SNW.

9.4. Wyniki badań gęstości

Badania gęstości metodą wyporową przeprowadzono na próbkach wykonanych z czystych wosków parafinowych POLWAX (tab. 9.11) oraz wosków LTP ST z domieszkami SNW, których udziały masowe wynosiły 0,26%, 0,32% oraz 1,06% (tab. 9.13). Gęstości pozostałych domieszkowanych wosków parafinowych tj. LTP ST z dodatkiem MWCNT o udziałach masowych 1,99%, 3,49%, 5,35% (Tab.9.12) oraz LTP ST z dodatkiem SNW o udziałach masowych 2,1% i 7,35% (Tab.9.13) wyznaczono analitycznie na podstawie zależności:

$$\rho = w_{nano} \cdot \rho_{nano} + (1 - w_{nano}) \cdot \rho_{LTP \, ST} \tag{9.2}$$

gdzie:

 w_{nano} – udział masowy nanododatku; ρ_{nano} – gęstość nanododatku;

 $\rho_{\text{LTP ST}}$ – gęstość wosku parafinowego LTP ST;

Tab. 9.11	Gęstość cz	ystych wosków	parafinowycł	n POLWAX
-----------	------------	---------------	--------------	----------

Próbka / gęstość	LTP 56/20	LUXOLINA	LUXOLINA ST	LTP ST
$ ho(T = 24,5^{\circ}\text{C})$ / kg · m ⁻³	890 ± 0,65%	830 ± 0,7%	870± 0,66%	930 ± 0,62%

Tab. 9.12 Gęstość wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego MWCNT. Gęstość domieszki przyjęto $\rho_{MWCNT} = 1740 \pm 160 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [8]

Próbka / gęstość	1,99% CNT	3,49% CNT	5,35% CNT
$\rho(T = 24,5^{\circ}C)$ / kg · m ⁻³	946,12 ± 1,09%	958,27 ± 1,25%	973,34 ± 1,5%

Tab. 9.13 Gęstość wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego SNW. Dla próbek 2,1% oraz 7,35% SNW przyjęto że gęstość domieszki jest równa gęstości czystego srebra $\rho_{\text{SNW}} = 10500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [9]

Próbka / gęstość	0,26% SNW	0,32% SNW	1,06% SNW	2,1% SNW	7,35% SNW
$\rho(T = 24,5^{\circ}\text{C})$	954,76	960,53	1031,57	1130,97	1633,4
/ kg · m ⁻³	± 0,11%	± 0,05%	± 0,08%	± 0,54%	± 0,34%

9.5. Wyniki badań przewodności cieplnej

Wykorzystując aparaturę NETZSCH LFA 467 HyperFlash oraz materiał referencyjny (Pyroceram ³ 9606) przeprowadzono badania przewodności cieplnej wosków parafinowych POLWAX oraz wosku LTP ST domieszkowanego nanomateriałami. Przewodność cieplną λ obliczano ze wzoru (9.3)

³ Właściwości fizyczne Pyroceramu 9606 można znaleźć w pracy D.R. Salmon, R. Brandt, R.P. Tye, Pyroceram 9606, A Certified Ceramic Reference Material For High-Temperature Thermal Transport Properties: Part 2 – Certification Measurements, *International Journal of Thermophysics* (2010) 31:355-377

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot a(T) \cdot c_p(T) \tag{9.3}$$

Uzyskane wyniki pomiarów zawarto w podrozdziałach 9.5.1-9.5.3. Błędy względne przewodności cieplnej wyznaczono w oparciu o niepewność złożoną, w skład której wchodzą: niepewność dyfuzyjności cieplnej δa oraz niepewność standardowa (typu B) objętościowej pojemności cieplnej, której wartość względną przyjęto równą $\frac{\delta s}{|s|} = 5\%$ [10].



9.5.1. Czyste woski parafinowe POLWAX

Rys. 9.15 Wyniki badań przewodności cieplnej względem temperatury wybranych wosków parafinowych POLWAX

Próbka	LTP ST	LTP 56-20	LUXOLINA	LUXLINA ST			
Temperatura / °C	Przewodność cieplna / W \cdot m ⁻¹ \cdot K ⁻¹						
-50	0,285 ± 6,2%	0,291 ± 6,6%	0,143 ± 8,6%	0,261 ± 6,9%			
-30	0,299 ± 5,2%	0,249 ± 5,5%	0,162 ± 6,0%	0,222 ± 7,6%			
-10	0,296 ± 5,2%	0,249 ± 5,2%	0,149 ± 6,2%	0,227 ± 5,6%			
10	0,289 ± 5,1%	0,236 ± 5,8%	0,156 ± 7,6%	0,223 ± 5,7%			
30	0,279 ± 5,7%	0,240 ± 9,3%	0,154 ± 6,8%	0,203 ± 5,7%			

Tab. 9.14 Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury wybranych wosków parafinowych POLWAX. Przedstawione wartości skorelowane są z rysunkiem 9.15





Rys. 9.16 Przewodność cieplna względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi o różnych udziałach masowych. Wyniki dla czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z rysunku 9.15

Tab. 9.15 Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o różnych wartościach udziału masowego domieszki. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.16

Próbka	LTP ST	LTP ST + 1,99% CNT	LTP ST + 3,49% CNT	LTP ST + 5,35% CNT		
Temperatura / °C	Przewodność cieplna / W \cdot m ⁻¹ \cdot K ⁻¹					
-50	0,285 ± 6,2%	0,249 ± 5,6%	0,307 ± 9,5%	0,311 ± 5,5%		
-30	0,299 ± 5,2%	0,261 ± 6,3%	0,304 ± 5,5%	0,327 ± 6,5%		
-10	0,296 ± 5,2%	0,283 ± 7,1%	0,302 ± 5,3%	0,347 ± 6,3%		
10	0,289 ± 5,1%	0,282 ± 9,0%	0,298 ± 9,1%	0,303 ± 7,4%		
30	0,279 ± 5,7%	0,276 ± 6,5%	0,285 ± 6,8%	0,265 ± 9,8%		

9.5.3. Wosk parafinowy z domieszką SNW



Rys. 9.17 Przewodność cieplna względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra o różnych udziałach masowych. Wyniki dla czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z rysunku 9.15

Próbka	LTP ST	LTP ST + 0,26% SNW	LTP ST + 0,32% SNW	LTP ST + 1,06% SNW
Temperatura / °C	Pr	zewodność cie	pina / W \cdot m $^{-1}$ \cdot i	K ⁻¹
-60		0,336 ± 5,2%	0,406 ± 5,4%	0,630 ± 4,9%
-50	0,285 ± 6,2%	0,314 ± 6,2%	0,318 ± 6,4%	0,597 ± 5,1%
-40		0,319 ± 5,2%	0,333 ± 5,2%	0,575 ± 4,9%
-30	0,299 ± 5,2%	0,315 ± 5,5%	0,338 ± 5,7%	0,573 ± 4,7%
-20		0,311 ± 5,4%	0,325 ± 5,3%	0,568 ± 4,8%
-10	0,296 ± 5,2%	0,307 ± 5,1%	0,313 ± 5,0%	0,561 ± 4,7%
0		0,302 ± 5,4%	0,323 ± 5,1%	0,556 ± 4,7%
10	0,289 ± 5,1%	0,304 ± 5,0%	0,326 ± 5,1%	0,560 ± 4,8%
20		0,298 ± 6,7%	0,314 ± 5,3%	0,546 ± 4,7%
30	0,279 ± 5,7%	0,312 ± 5,6%	0,331 ± 6,2%	0,673 ± 5,5%

Tab. 9.16 Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką SNW o różnych wartościach udziału masowego domieszki. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.16

9.5.4. Podsumowanie badań przewodności cieplnej

Uzyskane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że spośród wybranych wosków parafinowych POLWAX najwyższą przewodnością cieplną równą 0,289 W·m⁻¹·K⁻¹ dla T = 10 °C charakteryzuje się LTP ST (tab. 9.14). W odniesieniu do pozostałych wosków parafinowych wyznaczona dla tej samej wartości temperatury T = 10 °C przewodność cieplna LTP ST była o 22% większa niż w przypadku LTP 56-20, o 86% większa niż przewodność cieplna LUXOLINY oraz o 33% większa niż przewodność cieplna LUXOLINY ST. Rezultat ten był kolejnym czynnikiem decydującym o wyborze wosku LTP ST do dalszych badań jako osnowa dla nanododatków zwiększających efektywną przewodność cieplną mieszaniny.

Domieszkowanie wosku parafinowego LTP ST wielościennymi nanorurkami węglowymi nie wykazało znacznej poprawy przewodności cieplnej badanych próbek (tab. 9.15). Dla próbki z największym udziałem masowym MWCNT (5,35%) wzrost przewodności cieplnej względem czystego wosku parafinowego LTP ST (dla temp. T = 10 °C) wyniósł niespełna 5%. Wartość ta mieści się w zakresie błędu pomiarowego. Dla niższych wartości temperatury przyrost ten był nieco większy i dla T = -10 °C wyniósł 17%.

Zastosowanie nanodrutów srebra zwiększyło przewodność cieplną wosku parafinowego LTP ST w większym stopniu niż domieszka MWCNT. Względny wzrost przewodności cieplnej (T = 10 °C) wyniósł 5% dla próbki 0,26% SNW, 13% dla próbki 0,32% SNW oraz 94% dla próbki 1,06% SNW (tab. 9.16).

9.6. Literatura

- [1] P. Zbińkowski, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk, Experimental Investigations of Thermophysical Properties of Some Paraffin Waxes Industrially Manufactured in Poland, *THERMOPHYSICS 2017 - 22nd International Meeting of Thermophysics 2017 and 4th Meeting of EnRe 2017, American Institute of Physics Conference Proceedings,* vol. 1866, 21 July 2017.
- [2] S.Y. Chazhengina, E.N. Kotelnikova, I.V. Filippova, S.K. Filatov, Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals, *Journal of Molecular Structure* 647 (2003) 243–257.
- [3] S. Himran, A. Suwono, G.A. Mansoori, Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Applications as Phase Change Energy Storage Medium, *Energy Sour.* 16, 117–128 (1994).
- [4] W. Balcerowiak, Różnicowa kalorymetria skaningowa i termograwimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne, Materiał tekstowy na SAT-5 (2008), Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, Zakład Analityczny, Laboratorium Analizy Termicznej.

- [5] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Colorimetry*, Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003, ISBN 978-3-642-05593-5.
- [6] Quanying Yan, Qingzhu Fan, Jing Zhang, Study on Thermal Storage Performance of Industrial Paraffin and Fatty Acid Binary Mixture, 2019 International Conference on Applied Chemistry and Industrial Catalysis, IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering* 729 (2020) 012030.
- [7] W. Stryczniewicz, A.J. Panas, Numerical data processing from a laser flash experiment on thin graphite layer, *Computer Assisted Methods in Engineering and Science*, 22: 279–287, 2015.
- [8] S.H. Kim, G.W. Mulholland, M.R. Zachariah, Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization, *Carbon*, Volume 47, Issue 5, April 2009, Pages 1297-1302.
- [9] S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, PWN Warszawa 1988, ISBN 83-01-07917-7.
- [10] <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/produkty-</u> rozwiazania/przewodnosc-cieplna-i-dyfuzyjnosc-cieplna/lfa-467-<u>hyperflash/</u> (dostęp: 04.04.2022)

10. Wyniki badań pasywnego układu chłodzenia diod LED dużej mocy

10.1. Wyniki pomiarów zmian temperatury w czasie

W wyniku przeprowadzonych badań doświadczalnych uzyskano zmiany temperatury w czasie dla rozpatrywanych konfiguracji A, B, C pasywnego układu chłodzenia diod LED dużej mocy (rys. 10.1-10.5). Temperaturę mierzono w punktach pomiarowych, których rozmieszczenie i opis przedstawiono na rysunku 8.4.







Rys. 10.2 Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji A podczas regeneracji układu. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 3-go stopnia



Rys. 10.3 Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji B podczas pracy panelu LED. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 4-go stopnia

Dla konfiguracji B nie prowadzono pomiarów temperatury po wyłączeniu panelu LED.



Rys. 10.4 Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji C podczas pracy panelu LED. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 4-go stopnia



Rys. 10.5 Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji C podczas regeneracji układu PCM. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 3-go stopnia

Charakterystyki przedstawiono dla przedziałów czasowych, w których dany układ pracował w warunkach nieustalonej wymiany ciepła. Dłuższy czas trwania eksperymentu odpowiadał ustalonym wartościom temperatury. Dokładne wartości temperatury panelu LED dla kontrolnych punktów czasowych przedstawiono w tabeli 10.1.

Czas pracy układu / Konfiguracja	1 h [°C]	2 h [℃]	3 h [℃]	4 h [℃]	8 h [°C]
А	48.8	55,7	57,3	57,8	57,8
В	46,3	51,1	53,2	54,2	56,9
С	46,1	50,7	55,1	57,8	58,7

Tab. 10.1 Zestawienie charakterystycznych wartości temperatury pracującego panelu LED względem kontrolnych punktów czasowych dla badanych konfiguracji układu ($T_{amb} \cong 22,5$ °C)

W celu zbiorczego porównania zmian temperatury w czasie dla poszczególnych układów wprowadzono nadwyżkę temperatury $\theta(p_{LED},t) = T(p_{LED},t) - T_{amb}^{apr}(t)$, reprezentującą różnicę pomiędzy temperaturą panelu LED $(T(p_{LED},t))$, a aproksymowaną temperaturą otoczenia $(T_{amb}^{apr}(t))$ w danej chwili tdla danej konfiguracji (rys. 10.6) w punkcie pomiarowym p_{LED} . Oprócz trzech podstawowych charakterystyk zamieszczono również przebieg B', który odpowiada układowi z pustą komorą PCM (bez wypełnienia woskiem parafinowym), oraz przebieg dla samego panelu LED bez układu chłodzenia. Poszczególne nadwyżki temperatury przedstawiono dla zakresów czasowych, w których zachodziła nieustalona wymiana ciepła tj. do osiągnięcia maksymalnej wartości $\theta(p_{LED}, t) = \theta_{max}$.



Rys. 10.6 Nadwyżki temperatury względem czasu dla badanych konfiguracji układu. Konfiguracja B' reprezentuje układ z komorą, której nie wypełniono materiałem PCM. Dodatkowy rysunek uwidacznia całą charakterystykę temperaturową panelu LED bez układu chłodzenia - panel wyłączono po osiągnięciu temperatury 90 °C

Zestawienie szacunkowych czasów stabilizacji temperatury dla pracujących układów podano w tabeli 10.2. Porównanie zmierzonych nadwyżek temperatury panelu LED w układach z komorą wypełnioną materiałem PCM (konfiguracja B, C) względem układu bez komory (konfiguracja A) - (rys. 10.7) umożliwia określenie wpływu materiału PCM na efektywność chłodzenia panelu LED poszczególnych konstrukcji.

Tab. 10.2 Zestawienie czasów stabilizacji termicznej pracującego panelu LED dla badanych konfiguracji układu chłodzenia

Konfiguracja	А	В	B'	С
Czas stabilizacji temperatury / min	260	480	120	330



Rys. 10.7 Różnice wartości temperatury w funkcji czasu pomiędzy konfiguracjami A i B oraz A i C zmierzone na płytce panelu LED po wyłączeniu zasilania (faza rozładowania)

10.2. Podsumowanie

- Układ chłodzenia w konfiguracji A charakteryzuje się zwartą budową co skutkowało stosunkowo niewielkim oporem cieplnym w porównaniu do pozostałych konstrukcji, wyposażonych w komory PCM. Różnica temperatury pomiędzy panelem LED, a punktem pomiarowym umieszczonym na bocznej powierzchni żebra (dla stanu ustalonego) wyniosła średnio 1,1 °C (rys. 10.1).
- Wyposażenie układu (radiatora) w komorę wypełnioną woskiem parafinowym (konfiguracja B) wydłużyło czas stabilizacji termicznej pracującego układu z 260 min do 480 min, czyli o 185% w stosunku do konfiguracji A (tab. 10.2). Zanotowano również spadek maksymalnej nadwyżki temperatury panelu LED o 4,4% względem konfiguracji A (rys. 10.6). Różnica wartości temperatury pomiędzy panelem LED, a żebrem wzrosła do 3,7 °C (rys. 10.3). Wzrost ten jest następstwem większego oporu cieplnego na drodze panel LED żebro. Wynika to z tego, że efektywna przewodność cieplna komory zawierającej PCM dla konfiguracji B jest znacznie mniejsza od przewodności cieplnej litego materiału AW2017A użytego do budowy radiatora w konfiguracji A.
- Konfiguracja C charakteryzuje się dłuższym o 127% czasem stabilizacji termicznej w stosunku do układu A. Różnica temperatury panel LED żebro, wyniosła 2,1 °C (rys. 10.4). Zastosowanie żeber wewnątrz komory PCM usprawniło transfer ciepła do materiału zmiennofazowego oraz do pokrywy z użebrowaniem zewnętrznym. Świadczy o tym bezpośrednie porównanie konfiguracji B i C względem konfiguracji A (rys. 10.7), które wykazuje niższe wartości temperatury powierzchni panelu LED w układzie C w pierwszych 130 minutach pracy. W dłuższym czasie przewagę zyskuje układ B, w którym znajduje się więcej materiału PCM. Komora PCM układu C została pomniejszona o objętość żeber wewnątrzkomorowych, stanowiących 18,7% pierwotnej objętości komory układu B.

- Przebiegi temperaturowe materiału PCM charakteryzują się zmiennym tempem wzrostu temperatury w przedziale 38 ÷ 48 °C co odpowiada topnieniu wosku parafinowego LTP ST i jest zbieżne z wynikami badań doświadczalnych DSC.
- Czasy rozładowania (osiągnięcia temperatury maksymalnej od momentu włączenia panelu LED) i ładowania (osiągnięcia temperatury otoczenia od momentu wyłączenia panelu LED) dla danych konfiguracji są porównywalne, niezależnie od obecności materiału PCM.

VI ANALIZA NUMERYCZNA

11. Symulacje wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia panelu LED dużej mocy

Rozwiązania analityczne przewodzenia ciepła z przemianą fazową sprowadzają się do opisu jednowymiarowych, półnieskończonych przypadków krzepnięcia lub topnienia ciał. Rozwiązania te umożliwiają wyznaczenie rozkładu temperatury w poszczególnych fazach oraz przemieszczenie frontu fazowego wzdłuż półprzestrzeni układu zależnie od czasu. Pierwotne zagadnienie zostało sformułowane przez J. Stefana pod koniec XIX wieku [1]. Zastosowania praktyczne analitycznego rozwiązania zagadnienia Stefana najczęściej sprowadzają się do opisu krzepnięcia/ topnienia ciał o prostej geometrii tj. płyta, cylinder i kula [2], celem określenia np. czasu po którym dany obiekt ulegnie pełnej krystalizacji lub całkowitemu stopieniu [3].

Zastosowanie podejścia analitycznego do badania wymiany ciepła w autorskim układzie chłodzenia PCM napotyka na znaczne ograniczenia. Ze względu na złożoną geometrię układu, zależność parametrów termofizycznych od temperatury oraz nieliniowy charakter utajonego ciepła przemiany fazowej ścisłe rozwiązanie analityczne nie istnieje. Naturalnym więc podejściem w tym przypadku jest poszukiwanie rozwiązania przybliżonego.

Przeprowadzenie symulacji numerycznych miało na celu:

- oszacowanie wartości średniego współczynnika przejmowania ciepła α_{sr} na powierzchni zewnętrznej układu dla danej konfiguracji;
- zbadanie wpływu dodatków termoprzewodzących w materiale PCM na efektywność wymiany ciepła, bez konieczności wykonywania dodatkowych badań doświadczalnych;
- optymalizację kształtów geometrycznych projektowanego układu chłodzenia traktowaną jako zadanie do realizacji w niedalekiej przyszłości.

Zakres wykonywanych symulacji można podzielić na dwa etapy zgodnie z kolejnością ich realizacji (tab. 11.1.):

Etap	Opis etapu	Konfiguracja układu	Materiał PCM
	 Wyznaczenie średniego współ- czynnika przejmowania ciepła 	А	brak
I	α_{sr} na powierzchni zewnętrznej badanych konfiguracji układu chłodzenia;	В	wosk parafinowy LTP ST
	 Badanie wprywu zastosowania - materiału PCM oraz żeber wewnątrzkomorowych na efek- tywność układu chłodzenia. 	С	wosk parafinowy LTP ST

Tab. 11.1 Wykaz realizowanych przypadków obliczeniowych w ramach wykonanych symulacji

			LTP ST + 1,99 % MWCNT
II	 Badanie wpływu zastosowa- nych nanododatków na charak- terrystyki temperaturowe bada- nych konfiguracji układu chło- dzenia. 	В	LTP ST + 3,49 % MWCNT
			LTP ST + 5,35 % MWCNT
			LTP ST + 2,1 % SNW
			LTP ST + 7,35 % SNW
		С	LTP ST + 1,99 % MWCNT
			LTP ST + 3,49 % MWCNT
			LTP ST + 5,35 % MWCNT
			LTP ST + 2,1 % SNW
			LTP ST + 7,35 % SNW

11.1. Model numeryczny i program obliczeniowy

Symulacje przeprowadzono wykorzystując program komputerowy *COMSOL Mulitiphysics*, który pozwala na modelowanie zjawisk fizycznych traktowanych oddzielnie jak również łącznie, w postaci pól sprzężonych za pośrednictwem interfejsu, w obszarach: elektrostatyki, elektrodynamiki, mechaniki ciała stałego i mechaniki płynów, akustyki, wymiany ciepła i masy oraz reakcji chemicznych.

Sposób działania programu obliczeniowego oparty jest na metodzie elementów skończonych - MES (ang. *FEM – Finite Element Method*) [4]. Do modelowania wymiany ciepła w układzie chłodzenia LED wykorzystano moduł *Heat Transfer in Solid (ht)*, umożliwiający badanie zjawisk związanych z nieustaloną wymianą ciepła w ciele stałym.

Moduł *ht* wykorzystuje bazowe równanie, którego ogólna postać przedstawia się następująco [5]:

$$\rho \cdot c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla (\dot{q} + \dot{q}_r) = \dot{q}_V + \dot{q}_{ted}$$
(11.1)

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \nabla T \tag{11.2}$$

gdzie:

 \vec{u}_{trans} – wektor prędkości ruchu translacyjnego [m · s⁻¹]; \dot{q} – gęstość strumienia ciepła przekazywanego na drodze przewodzenia [W · m⁻²]; \dot{q}_r – gęstość strumienia ciepła przekazywanego na drodze promieniowania [W · m⁻²]; \dot{q}_V – objętościowe źródło ciepła [W · m⁻³]; \dot{q}_{ted} – objętościowe źródło ciepła (W · m⁻³]; \dot{q}_{ted} – objętościowe źródło ciepła przekazycznego [W · m⁻³]; zaś wyrażenie (11.2) przedstawia prawo Fouriera przewodzenia ciepła.

Ze względu na brak przemieszczeń w objętości badanego układu, pominięcie wpływu radiacyjnej wymiany ciepła oraz konwekcji w medium zmiennofazowym,

a także braku źródeł ciepła wywołanych tłumieniem drgań wysokoczęstotliwościowych, wyrażenie (11.1) przyjmuje uproszczoną postać równania Fouriera – Kirchhoffa:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda \cdot \nabla T) = \dot{q}_V \tag{11.3}$$

Do modelowania zjawisk endotermicznych związanych z topnieniem materiału PCM podczas pracy układu, wykorzystano dane z analizy DSC. Uzyskane przebiegi pozornych pojemności cieplnych właściwych przy stałym ciśnieniu dla rozważanych materiałów PCM, zawierają informację o entalpii przejść fazowych w rozważanym przedziale temperatury. Program obliczeniowy rozwiązujący równanie (11.3) w analizowanym obszarze uwzględniał charakterystykę temperaturową ciepła właściwego materiału PCM uzyskaną doświadczalnie, którą następnie przybliżono do postaci $c_{p\,DSC}^{app}(T)$ stosując metodę interpolacji.

11.2. Założenia modelu numerycznego

Poszukiwanie, w sposób efektywny, rozwiązania rozważanego zagadnienia początkowo-brzegowego z przemianą fazową metodą MES wymagało na początku przyjęcia pewnych założeń upraszczających w zakresie szczegółów konstrukcyjnych, warunków fizycznych panujących w układzie oraz w jego bezpośrednim otoczeniu. Do najważniejszych założeń upraszczających, które zostały przyjęte do sformułowania modelu matematycznego należą [6]:

- właściwości termofizyczne rozpatrywanych materiałów są izotropowe i w większości niezależne od temperatury (za wyjątkiem pojemności cieplnych właściwych badanych materiałów PCM i materiału zasobnika oraz jego gęstości);
- przewodność cieplna materiałów PCM jest stała w całym zakresie temperatury;
- transport ciepła zachodzi tylko na drodze przewodzenia;
- brak oporów kontaktowych na stykających się powierzchniach;
- na powierzchniach zewnętrznych zachodzi konwekcja swobodna o stałym, średnim współczynniku przejmowania ciepła $\alpha_{\$r}$, którego wartość określono dla warunku ustalonej wymiany ciepła w temperaturze pokojowej;
- 75% mocy elektrycznej dostarczonej do panelu LED jest przekształcane w ciepło i dystrybuowane do układu chłodzenia.

Ponadto modele geometryczne układów, wykorzystywane w symulacjach zostały pozbawione elementów łącznych, uszczelniających, otworów wlewowych oraz kanałów technologicznych umożliwiających instalację termoelementów oraz przewodów zasilających panel LED. Wizualizację uproszczeń konstrukcyjnych na przykładzie układu z komorą PCM bez żeber wewnątrzkomorowych (konfiguracja B) przedstawiono w tabeli 11.2.

Tab. 11.2 Widok uproszczeń konstrukcyjnych na przykładzie układu z komorą PCM bez żeber wewnątrzkomorowych: a) baza układu z komorą PCM w rzucie izometrycznym górnym; b) baza układu z komorą PCM w rzucie izometrycznym dolnym; c) baza z pokrywą w rzucie izometrycznym górnym; d) baza z pokrywą i panelem LED w rzucie izometrycznym dolnym





Doboru podstawowych parametrów cieplnofizycznych materiału obudowy układu (tab.11.3) oraz panelu LED (tab.11.4) dokonano w oparciu o dane literaturowe.

Tab. 11.3 Właściwości termofizyczne stopu aluminium PA6 (PEN: 2017A; ISO: AlCu4MgSi(A))

Wielkość / jednostka	Zależność korelacyjna [<i>T</i>] = °C.	Literatura
$c_p(T)$ / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	$8,3686 \cdot 10^{-1} + 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,8802 \cdot 10^{-7} \cdot T^{2}$ $-3,5907 \cdot 10^{-8} \cdot T^{3}$	[7]
ho(T) / kg · m ⁻³	$2793,4563 - 1731,4234 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1390,8437 \cdot 10^{-7} \cdot T^{2} + 124,382 \cdot 10^{-9} \cdot T^{3}$	[5]
$\lambda(T = 20^{\circ}\text{C}) / W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	120	[7]

Struktura panelu LED wykonanego w technologii MCPCB składa się z trzech warstw [8]: warstwa z folii miedzianej o grubości ok. $35 \,\mu$ m, która stanowi połączenia elektryczne, warstwa dielektryczna o grubości ok. $125 \,\mu$ m oraz warstwa bazowa wykonana z aluminium o grubości ok. $2 \,m$ m. Poglądowy przekrój laminatu przedstawiono na rysunku 11.1.



Rys. 11.1 Struktura laminatu MCPCB [9]

Efektywną przewodność cieplną panelu LED dobrano korzystając z dostępnych danych katalogowych [10]. Całkowitą gęstość i ciepło właściwe przyjęto jak dla płytki bazowej, którą wykonuje się ze stopu aluminium AW-5052 (ISO: AIMg2,5) [11,12]. Diody LED zamodelowano jako jednorodne walce miedziane [6]. Założone wartości parametrów cieplnofizycznych panelu LED przedstawiono zbiorczo w tabeli 11.4.

Wielkość / jednostka	Płytka MCPCB	Dioda power LED	Literatura
c_p / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	0,88	0,385	[11, 12]
ρ / kg · m ⁻³	2682	8960	[11, 12]
λ / W · m ⁻¹ · K ⁻¹	2,2	383	[10, 12]

 Tab. 11.4 Właściwości termofizyczne struktury panelu LED

Do zdefiniowania właściwości termofizycznych rozpatrywanych materiałów PCM, wykorzystano wyniki wcześniej przeprowadzonych badań doświadczanych (rozdział 9). Wartości parametrów cieplno-fizycznych przedstawiono zbiorczo w tabeli 11.5. Przewodność cieplną próbek z dodatkiem SNW o udziałach masowych równych 2,1% oraz 7,35% określono na drodze ekstrapolacji wyników przedstawionych w tabeli 9.15 oraz przyjmując, że przewodność cieplna nanodrutów srebra jest równa czystemu srebru $\lambda_{Ag} = 418 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [13].

Tab. 11.5 Właściwości termofizyczne symulowanych materiałów PCM

Wielkość / jednostka	LTP ST	1,99% CNT	3,49% CNT	5,35% CNT	2,1% SNW	7,35% SNW
$c_{p DSC}^{app}(T)$ / J · g ⁻¹ · K ⁻¹			Załąc	znik l		
$\rho(T = 24,5^{\circ}\text{C})$ / kg · m ⁻³	930	946,12	958,27	973,34	1130,97	1633,4
$\lambda_{LFA}(T = 10^{\circ}\text{C})$ / W · m ⁻¹ · K ⁻¹	0,289	0,282	0,298	0,303	0,92	4,08

11.3. Warunki graniczne

Celem wiernego odwzorowania warunków początkowo-brzegowych wykorzystano wyniki z przeprowadzonych wcześniej badań doświadczalnych.

Początkowo wartości współczynników przejmowania ciepła na poszczególnych powierzchniach układu oszacowano w oparciu o liczbę podobieństwa Nusselta:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda_p} \tag{11.4}$$

gdzie:

 α – współczynnik przejmowania ciepła [W · m⁻² · K⁻¹];

l – charakterystyczny wymiar liniowy [m];

 λ_n – współczynnik przewodzenia ciepła płynu [W · m⁻¹ · K⁻¹];

Zestawienie wykorzystywanych zależności empirycznych opisujących konwekcję naturalną w obrębie danej geometrii, przedstawiono w poniższej tabeli:

Geometria	zależność opisująca liczbę Nusselta	
Pionowa płyta o stałej temp. [13]	$\overline{\mathrm{Nu}_{l}} = \frac{0.902 \cdot \mathrm{Pr}^{0.5}}{(0.861 + \mathrm{Pr})^{0.25}} \left(\frac{\mathrm{Gr}_{l}}{4}\right)^{0.25}$	(11.5)
Pozioma płyta o stałej temp. [14]	$\overline{\mathrm{Nu}_l} = 0.54 \cdot (\mathrm{Gr}_l \cdot \mathrm{Pr})^{0.25}$	(11.6)
Pozioma szczelina [15]	$\overline{\mathrm{Nu}_l} = \frac{1}{24} \cdot \mathrm{Gr}_l \cdot \mathrm{Pr}$	(11.7)
gdzie:		
Gr _l – liczba Grashofa	$\operatorname{Gr}_{l} = \frac{g \cdot l^{3}}{2} \cdot \alpha_{l} \cdot \Delta T$	(11.8)

- liczba Grashofa
$$\operatorname{Gr}_{l} = \frac{g \iota}{\nu^{2}} \cdot \alpha_{l} \cdot \Delta T$$
 (11.8)

 $\Pr - \text{liczba Prandtla} \qquad \qquad \Pr = \frac{\nu}{a_p} \tag{11.9}$

 $\overline{\mathrm{Nu}_{l}}$ – średnia wartość liczny Nusselta wzdłuż wymiaru charakterystycznego; g – przyśpieszenie ziemskie [m·s⁻²]; ν – kinematyczny współczynnik lepkości [m²·s⁻¹]; α_{l} – współczynnik rozszerzalności termicznej [K⁻¹]; ΔT – różnica temperatury [°C]; a_{p} – dyfuzyjność cieplna płynu [m²·s⁻¹].

Obliczone wartości średnich współczynników przejmowania ciepła dla poszczególnych powierzchni zawierały się w przedziale $6 \div 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Do wstępnych symulacji, przyjęto wartość średnią dla powierzchni zewnętrznych układu (rys. 11.1). Takie uproszczenie w kontekście badań jakościowych oraz porównawczych jest dopuszczalne i powszechnie stosowane w literaturze [6, 16-18]. Dokładną wartość średniego współczynnika α_{sr} wyznaczono metodą przeszukiwania parametrycznego, porównując charakterystyczne wartości temperatury układu w stanie ustalonym z wartościami temperatury uzyskanymi na drodze eksperymentu.



Rys. 11.2 Powierzchnie zewnętrzne opisane warunkiem brzegowym trzeciego rodzaju – zaznaczono kolorem fioletowym

Finalnie warunek brzegowy trzeciego rodzaju określono poprzez wyznaczenie średniej, stałej wartość współczynnika przejmowania ciepła α_{sr} dla powierzchni zewnętrznych (rys. 11.2) danej konfiguracji układu. Temperaturę powietrza T_p interpolowano wielomianem bazując na wartościach uzyskanych podczas eksperymentu.

Gęstości strumieni ciepła wymienianego między ciałem, a otoczeniem (prawo Newtona) oraz przewodzonego na granicy ciała (prawo Fouriera) są sobie równe zatem można zapisać:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{s} = -\frac{\alpha_{sr}}{\lambda_{s}} \left(T_{s} - T_{p}\right)$$
(11.10)

Warunek brzegowy drugiego rodzaju zadano na powierzchniach czołowych LED (rys.11.3). Wartość gęstości strumienia ciepła doprowadzanego do układu określono jako stosunek mocy cieplnej generowanej przez diody $P_{th} = 25,875$ W (3.19) do sumy ich powierzchni czołowych.



Rys. 11.3 Powierzchnie czołowe diod LED opisane warunkiem brzegowym drugiego rodzaju - zaznaczono kolorem fioletowym

Boczne powierzchnie diod LED traktowane są jako adiabatyczne. Założenie to jest podyktowane dużym oporem cieplnym obudowy LED [6], którą wykonuje się z żywicy PPA ($\lambda \approx 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).



Rys. 11.4 Powierzchnie adiabatyczne diod LED - zaznaczono kolorem fioletowym

11.4. Przebieg oraz wyniki symulacji numerycznych

11.4.1. Siatka obliczeniowa

Przed rozpoczęciem właściwych symulacji obszar obliczeniowy podzielono na czworościenne elementy skończone. Wbudowane funkcje programu *COMSOL Multiphysics* umożliwiają automatyczne tworzenie nieparametrycznych sieci obliczeniowych, kalibrując ich geometrię pod kątem rozważanego zagadnienia fizycznego oraz kształtu zastosowanego modelu 3D. Optymalne parametry siatki obliczeniowej (tab. 11.7) dobrano sprawdzając wrażliwość badanego modelu na jej gęstość w pierwszym etapie symulacji. Finalny obraz domeny obliczeniowej podzielonej na elementy skończone przedstawiono na rysunku 11.5.

Parametry elementów ciętki	Konfiguracja układu chłodzenia		
Farametry elementow Statki	А	В	С
Liczba elementów	93257	110110	129086
Średnia jakość elementu ⁴	0,6963	0,6841	0,695
Maksymalne tempo wzrostu elementu	3,595	4,584	5,415
Średnie tempo wzrostu elementu	1,757	1,868	1,789

 Tab. 11.7 Parametry zastosowanej siatki obliczeniowej

⁴Jakość elementu (ang. *element quality*) jest wielkością bezwymiarową z zakresu od 0 do 1, gdzie 1 reprezentuje idealnie regularny element, a 0 zdegenerowany element [5].



Rys. 11.5 Siatka obliczeniowa – przedstawiono na przykładzie konfiguracji B

11.4.2. Wyniki I etapu symulacji

Pierwszy etap symulacji rozpoczęto od określenia średnich współczynników przejmowania ciepła α_{sr} dla poszczególnych konfiguracji układu chłodzenia. Otrzymane wartości przedstawiono w tabeli 11.8. Konfrontacja otrzymanych wyników symulacji numerycznych z wynikami pomiarów eksperymentalnych (rys. 11.6÷11.8) stanowiła punkt odniesienia do oceny poprawności fizykalnej zaproponowanego modelu obliczeniowego.

Tab. 11.8 Średnie wartości współczynników przejmowania ciepła $\alpha_{\$r}$ dla badanych konfiguracji układu chłodzenia LED

Konfiguracja	$\alpha_{\mathrm{\acute{s}}r}$ / [W · m ⁻² · K ⁻¹]
А	7,6
В	8,5
С	7,6



Rys. 11.6 Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji A. Wyniki symulacji numerycznych - linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych - linie przerywane



Rys. 11.7 Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji B. Wyniki symulacji numerycznych - linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych - linie przerywane



Rys. 11.8 Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji C. Wyniki symulacji numerycznych - linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych - linie przerywane

Błąd względny wartości temperatury wygenerowanych w symulacjach numerycznych, wyznaczono w odniesieniu do wartości temperatury uzyskanych na drodze eksperymentalnej. W tabeli 11.9 podano maksymalne procentowe wartości błędu względnego.

Konfiguracja	Pkt. pomiarowy	Maksymalny błąd względny [%]	Błąd względny dla stanu ustalonego [%]
٨	panel LED	1,56	0,05
A	żebro	1,66	0,27
	panel LED	1,46	0,03
В	żebro	3,03	1,57
	PCM	6,21	0,97
	panel LED	2,64	0,06
С	żebro	3,02	0,4
	PCM	4	0,94

Tab. 11.9 Błąd względny obliczonych w stosunku do zmierzonych wartości temperatury

11.4.3. Wyniki II etapu symulacji

W drugim etapie symulacji numerycznych wyznaczono charakterystyki temperaturowe dla układów w konfiguracji B i C (rys. 11.9 ÷ 11.12), wypełnionych woskiem parafinowym LTP ST z domieszką MWCNT lub SNW, tworząc mieszaniny o różnych udziałach masowych nanododatków. Uzyskane wyniki umożliwiły określenie wpływu domieszki na efektywność odprowadzania ciepła z panelu LED.



Rys. 11.9 Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED – konfiguracja B. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 1,99/ 3,49/ 5,35% MWCNT



Rys. 11.10 Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED – konfiguracja B. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 2,1/7,35% SNW



Rys. 11.11 Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED – konfiguracja C. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 1,99/ 3,49/ 5,35% MWCNT



Rys. 11.12 Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED – konfiguracja C. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 2,1/7,35% SNW

Bezpośrednie porównanie charakterystyk czasowych zmian temperatury panelu LED w układach wykorzystujących wybrane materiały PCM, przedstawiono na rysunkach 11.13 i 11.14 (konfiguracje B i C). Celem zachowania czytelności rysunków, nie zamieszczono przebiegów dla układów z materiałem PCM o najniższych udziałach masowych MWCNT (LTP ST + 1,99/ 3,49% CNT). Przebiegi te wykazują znikome różnice względem charakterystyk odpowiadających domieszkom 5,35% CNT. Dla obu konfiguracji układu różnice te nie przekraczają wartości maksymalnych, wynoszących 0,88% dla PCM z domieszką 1,99% CNT oraz 0,93% w przypadku domieszki 3,49% CNT.



Rys. 11.13 Charakterystyki temperaturowe panelu LED w konfiguracja B z wybranymi materiałami PCM



Rys. 11.14 Charakterystyki temperaturowe panelu LED w konfiguracja C z wybranymi materiałami PCM

11.5. Podsumowanie

Przeprowadzone symulacje numeryczne w etapie pierwszym pozwoliły oszacować, metodą przeszukiwania parametrycznego, wartości liczbowe średnich współczynników przejmowania ciepła na powierzchniach zewnętrznych badanych układów chłodzenia panelu LED. Otrzymane w ten sposób średnie współczynniki przejmowania ciepła zawierały się w zakresie wartości $\alpha_{sr} = 7.6 \div 8.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (tab. 11.8). Porównanie zmian temperatury w funkcji czasu uzyskanych na drodze symulacji numerycznych oraz pomiarów doświadczalnych przedstawiono na rysunkach 11.6 - 11.8, odpowiednio dla konfiguracji A – C. Maksymalny procentowy błąd względny równy 6,21% dotyczy konfiguracji B dla przypadku pomiaru temperatury w PCM (tab. 11.9), jednak po osiagnieciu stabilizacji temperaturowej, bład ten zmalał do poziomu 0,97%. W każdym z badanych układów radiatora, eksperymentalnie zmierzona temperatura w funkcji czasu jak i uzyskana na drodze symulacji numerycznych, nie przekroczyła wartości 58 °C przy założeniu, że 75 procent mocy elektrycznej dostarczonej do panelu LED zamieniane jest w ciepło. Całkowitą gęstość strumienia ciepła emitowanego z powierzchni aluminiowej płytki bazowej panelu LED o wymiarach 132mm × 75mm (rys. 6.5) obliczono następująco:

$$\dot{q} = 0.75 \cdot \frac{1.5A \cdot 23V}{0.132m \cdot 0.075m} = 2614 \frac{W}{m^2}$$
 (11.11)

Obliczona w ten sposób gęstość strumienia ciepła $\dot{q} = 2614 \frac{W}{m^2}$ jest relatywnie dużą wartością. W przypadku braku radiatora temperatura płytki bazowej panelu LED osiągnęła temperaturę 90 °C po czasie 7 min (rys. 10.6). Spowodowało to konieczność odłączenia zasilania w celu uniknięcia przegrzania diod LED.

Drugi etap symulacji numerycznych umożliwił ocenę wpływu nanododatków w materiale PCM na efektywność chłodzenia panelu LED dla danej konfiguracji układu. Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych miało negatywny wpływ na wartości temperatury panelu LED w stanie nieustalonym. Najwyższa zawartość tego dodatku (5,35%) odpowiadała względnemu wzrostowi temperatury osiągającemu 3,1% dla konfiguracji B (rys. 11.9) oraz 4,5% dla konfiguracji C (rys. 11.11). Przebiegi temperaturowe odpowiadające niższym masowym udziałom CNT (1,99% i 3,49%) nie wykazały znaczących różnic względem przebiegów związanych z dodatkiem 5,35% CNT.

Zastosowanie nanodrutów srebra o udziale masowym 2,1% nie wykazało znaczącego wpływu na wartości temperatury panelu LED względem układu z czystym woskiem parafinowym LTP ST. Istotne różnice zaobserwowano dla układu PCM z dodatkiem 7,35% SNW, w którym maksymalny spadek temperatury panelu LED w stanie nieustalonym wyniósł 7,5% dla konfiguracji B (rys. 11.10) oraz 5,4% dla konfiguracji C (rys. 11.12). W stanie ustalonym spadek ten wyniósł kolejno 1,0% i 0,2%. Porównanie wpływu nanododatków na stabilizację temperatury pokazano na rysunku 11.13 dla układu w konfiguracji B oraz na rysunku 11.14 dla układu w konfiguracji C. W stanie ustalonym wpływ nanododatków na wartości temperatury był pomijalny.

11.6. Literatura

- [1] J. Stefan, Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polaemeer, *Annalen der Physik*, Vol. 278, Issue 2, 269-286 (1890).
- [2] J. Taler, P. Duda, *Rozwiązywanie prostych i odwrotnych zagadnień przewodzenia ciepła*, WNT Warszawa 2003, ISBN 83-204-2803-3.
- [3] Cooling and freezing times of foods. Fundamentals ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers), chap. 29, Atlanta, G. A. 1993.
- [4] O.C. Zienkiewicz, *Metoda elementów skończonych,* Arkady, Warszawa 1972.
- [5] Comsol Multiphysics, *Heat Transfer Module User's Guide*, 1998-2015 Version: COMSOL 5.2.
- [6] J. Zhou, J. Huang, Y. Wang, Z. Zhou, Thermal distribution of multiple LED module, *Applied Thermal Engineering* 93 (2016) 122-130.
- [7] A.J. Panas, J.J. Panas, H. Polakowski, T. Piątkowski, Badania zależności temperaturowych rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwego stopu glinu PA-6, *Biuletyn WAT* Vol. LX, Nr 4, 2011.
- [8] <u>https://elektronikab2b.pl/prezentacje/21204-obwody-z-rdzeniem-aluminiowym-parametry-zastosowania-projektowanie</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [9] W.K.C. Yung, Using Metal Core Printed Circuit Board (MCPCB) as a Solution for Thermal Management, *Journal of the HKPCA*, Issue no. 24 (2007) Q2.
- [10] <u>VT-4A Aluminum Base Laminate/Prepreg</u>, (www.venteclaminates.com) (dostęp: 04.04.2022).
- [11] <u>http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=96d768abc51e415</u> 7a1b8f95856c49028 (dostęp: 04.04.2022).
- [12] <u>http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ca486cc7ce</u> <u>fa44d98ee67d2f5eb7d21f</u> (dostęp: 04.04.2022).
- [13] S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, PWN Warszawa 1988.
- [14] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals* of *Heat and Mass Transfer*, 6th ed., John Wiley & Sons, 2006.
- [15] A. Bejan, *Heat Transfer,* John Wiley & Sons, 1993.

- [16] M. Ha, S. Graham, Development of a rhermal resistance model for chipon-board packaging of high power LED arrays, *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 836-844.
- [17] H.H. Cheng, De-S. Huang, Ming-T. Lin, Heat dissipation design and analysis of high power LED array using the finite element method, *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 905-911.
- [18] A. Christensen, S. Graham, Thermal effects in packaging high power light emittig diode array, *Applied Thermal Engineering* 29 (2009) 364-371.

VII PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI KOŃCOWE

Potrzeba zapewnienia optymalnych warunków pracy lamp LED dużej mocy wynika wprost z zapotrzebowania rynku na wydajne, ekologiczne i niezawodne źródło światła o żywotności nie krótszej niż (30 000 ÷ 50 000) godzin bez widocznej utraty nominalnych parametrów użytkowych. W tym celu niezbędny jest układ chłodzenia panelu LED pełniący również funkcję stabilizatora temperatury podczas jego pracy. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury stwierdzono, że radiatory wypełnione materiałem zmiennofazowym są perspektywicznym rozwiązaniem branym pod uwagę przy projektowaniu pasywnego układu chłodzenia paneli LED dużej mocy. Otwartym problem jest nadal dobór odpowiednego materiału zmiennofazowego oraz określenie wpływu nanodomieszek modyfikujących materiał zmiennofazowy pod kątem uzyskania korzystnych zmian jego właściwości cieplnofizycznych.

Przedmiotem badań był panel zawierający 28 diod POWER LED, każda o mocy 1 W stosowany przez firmę BioSolution Sp. z o.o. w wytwarzanych przez nią oprawach do oświetlania ulic oraz dużych powierzchni użytkowych. Pierwotnym celem pracy było zbadanie właściwości termofizycznych modyfikowanych wosków parafinowych pod kątem możliwości ich zastosowania do chłodzenia paneli LED dużej mocy. W trakcie realizacji pracy nastąpiło jednak poszerzenie przyjętego na początku celu o opracowanie, wykonanie i zbadanie efektywności odprowadzania ciepła z panelu LED poprzez użycie kilku wersji radiatorów (A - radiator z litego materiału, B - radiator z komorą PCM bez użebrowania wewnatrzkomorowego, C - radiator z komorą PCM i użebrowaniem wewnątrzkomorowym). Dodatkowo opracowano również model numeryczny złożonej wymiany ciepła z uwzględnieniem przejść fazowych pierwszego rodzaju oraz jego walidację eksperymentalną. W wyniku zrealizowania wymienionych powyżej celów pracy możliwe było sprawdzenie postawionej w rozdziale III tezy pracy:

Możliwe jest opracowanie wydajnego pasywnego systemu chłodzenia, wykorzystującego ciepło utajone przemiany fazowej materiału PCM na bazie wosku parafinowego, pod kątem zastosowania tego systemu w chłodzeniu diod LED dużej mocy.

W odniesieniu do realizacji pierwotnego celu pracy badaniom mikrokalorymetrycznym DSC poddano organiczne woski parafinowe produkowane w Polsce przez firmę POLWAX. Należą do nich: EKO-LUX, LTP 53-35, LTP 56-20, LTP 56-25, LTP 64-35, LUXOLINA, LUXOLINA ST, LTP ST. Zbadano również wosk parafinowy produkowany przez firmę Bolsius. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań DSC, których część pominięto w tej pracy, wybrano woski: LTP 56/20, LUXOLINA, LUXOLINA ST, LTP ST. Wśród nich wosk LTP ST o gęstości (930 ± 6) kg · m⁻³ w temperaturze pokojowej okazał się być najbardziej odpowiednim kandydatem do zastosowania w pasywnym układzie chłodzenia. Z tego też względu wosk LTP ST poddano modyfikacji z użyciem nanododatków w postaci nanorurek węglowych lub nanodrutów srebra mającej na celu zwiększenie jego przewodności cieplnej. Dla tak zmodyfikowanego wosku określono na drodze eksperymentalnej charakterystyki temperaturowe pozornego ciepła właściwego, dyfuzyjności cieplnej, ciepła właściwego oraz entalpie właściwe topnienia i krzepnięcia.

W celu zrealizowania kolejnych celów pracy wykonano pomiary temperatury w funkcji czasu (nawet przez 96 godzin) w wybranych punktach radiatora (w konfiguraciach A, B i C) dołaczonego do panelu LED zasilanego prądem stałym o mocy 34,5 W. Należy tu dodać, że w przypadku braku temperatura zmierzona w centralnym punkcie powierzchni radiatora montażowej panelu MCPCB zawierającego diody POWER LED osiągnęła wartość 90 °C po czasie 7 min. W dalszej części pracy opracowano model numeryczny złożonej wymiany ciepła dla wykonanych radiatorów z uwzględnieniem przejść fazowych (konfiguracje B i C). W modelu tym wykorzystano wyniki badań DSC pozornego ciepła właściwego wosku LTP ST w postaci funkcji interpolacyjnej zaimplementowanej do równania Fouriera-Kirchhoffa. Wynik symulacji numerycznych uzyskano za pomocą pakietu obliczeniowego COMSOL Multiphysics, które następnie poddano walidacji eksperymentalnej. Na podstawie przeprowadzonej kwerendy literatury oraz przeprowadzonych badań własnych można wyciągnąć następujące wnioski o charakterze ogólnym szczegółowym oraz aplikacyjnym.

A. WNIOSKI OGÓLNE

- Sformułowane w rozdziale trzecim cele szczegółowe pracy zostały zrealizowane, a tym samym została dowiedziona teza pracy.
- Znaczny wzrost przewodności cieplnej wosków parafinowych może być uzyskany, stosując domieszkę nanodrutami srebra. Wosk parafinowy LTP ST domieszkowany tanimi nanodrutami metali o wysokiej przewodności cieplnej może być rozpatrywany jako kandydat PCM na etapie projektowania pasywnego układu chłodzenia.
- Pozytywnie zwalidowany model wymiany ciepła z uwzględnieniem przejść fazowych pierwszego rodzaju, w odniesieniu do zaprojektowanego radiatora typu B lub C, może stanowić podstawę do optymalizacji konstrukcji kolejnych wersji radiatorów w pasywnych układach chłodzenia paneli LED dużej mocy.

B. WNIOSKI SZCZEGÓŁOWE

- Na podstawie badań DSC stwierdzono, że proces topnienia wosku LTP ST, podobnie jak pozostałych, jest dwuetapowy (solid-solid oraz solid-liquid) i zachodzi w zakresie temperatury od 30,8 °C (onset) do 55,4 °C (endset). Materiał ten wykazał największą entalpię właściwą topnienia równą h_h = 227,2 J⋅g⁻¹, najniższy stopień przechłodzenia ΔT_{h-c} = 3,3 °C (tab. 9.2) oraz największą przewodność cieplną, która w temperaturze 10 °C była równa (0,289 ± 0,015) W⋅m⁻¹⋅K⁻¹ (tab.9.14).
- Wosk LTP ST zawierający nanododatki w postaci wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) o udziałach masowych 1,99%, 3,49%, 5,35%, albo nanodruty srebra (SNW) poddano badaniom efektów cieplnych i pozornego ciepła właściwego (domieszki MWCNT i 2,1%, 7,35% SNW) oraz dyfuzyjności cieplnej (domieszki MWCNT i 0,26%, 0,32%, 1,06% SNW). Efektywną przewodność cieplną określono metodą porównawczą dla próbek z domieszkami MWCNT oraz 0,26%, 0,32%, 1,06% SNW. Stwierdzono, że:
- domieszkowanie wosku parafinowego LTP ST wielościennymi nanorurkami węglowymi nie wykazało znacznej poprawy przewodności cieplnej badanych próbek (tab. 9.15). Dla próbki z udziałem masowym 5,35% MWCNT wzrost przewodności cieplnej względem czystego wosku parafinowego LTP ST (dla temp. T = 10 °C) wyniósł prawie 5%;
- zastosowanie nanodrutów srebra zwiększyło przewodność cieplną wosku parafinowego LTP ST w większym stopniu niż domieszka MWCNT. Względny wzrost przewodności cieplnej (T = 10 °C) wyniósł 5% z dodatkiem 0,26% SNW, 13% z dodatkiem 0,32% SNW oraz 94% dla próbki zawierającej 1,06% SNW (tab. 9.16).
- Korzystny wpływ opracowanych wersji radiatorów na pracę panelu LED przejawia się w:
 - przypadku konfiguracji B wydłużeniu czasu stabilizacji termicznej pracującego układu z 260 min do 480 min, czyli o 185% w stosunku do konfiguracji A (tab. 10.2) i spadku maksymalnej nadwyżki temperatury panelu LED o 4,4% względem konfiguracji A (rys. 10.6);
 - przypadku konfiguracji C wydłużeniu o 127% czasu stabilizacji termicznej w stosunku do układu A oraz poprawie transferu ciepła do materiału zmiennofazowego i pokrywy z użebrowaniem zewnętrznym. Nieco niższą temperaturę powierzchni panelu LED względem konfiguracji B (średnio o 1 °C) osiągnięto dla pierwszych 130 minut. W dłuższym czasie układ B, w którym znajduje się więcej materiału PCM. uzyskał przewagę. Komora PCM układu С została pomniejszona o objętość żeber wewnątrzkomorowych, stanowiących 18,7% pierwotnej objętości komory układu B. Optymalizacja geometrii tych żeber pod kątem maksymalizacji powierzchni styku z materiałem PCM przy zachowaniu minimalnej swej objętości może znaczenie ograniczyć negatywny wpływ niskiej przewodności cieplnej wosku parafinowego na zdolność do efektywnego odprowadzania ciepła z panelu LED dużej mocy.
- Na podstawie symulacji numerycznych stwierdzono, że:
 - zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych miało negatywny wpływ na wartości temperatury panelu LED w stanie nieustalonym;
 - zastosowanie nanodrutów srebra o udziale masowym 2,1% nie wykazało znaczącego wpływu na wartości temperatury panelu LED względem układu z czystym woskiem parafinowym LTP ST. Istotne różnice zaobserwowano dla układu PCM z dodatkiem 7,35% SNW, w którym maksymalny spadek temperatury panelu LED w stanie nieustalonym wyniósł 7,5% dla konfiguracji B (rys. 11.13) oraz 5,4% dla konfiguracji C (rys. 11.14);
 - w stanie ustalonym wpływ nanododatków na wartości temperatury był pomijalny.

C. WNIOSKI APLIKACYJNE

 Zapewnienie stabilizacji temperaturowej panelu LED dużej mocy, niezbędnej do utrzymania długiego czasu bezawaryjnego działania wymaga zastosowania radiatora. Na podstawie przeprowadzonych badań można przyjąć, że zaprojektowany i wykonany pasywny układ chłodzenia zawierający radiator w wersji A, B lub C spełnia to wymaganie.

 Zwalidowane wyniki symulacji numerycznych potwierdziły przydatność opracowanego modelu wymiany ciepła z uwzględnieniem przejść fazowych pod kątem określenia wpływu rodzaju domieszki i jej masowego udziału w wosku parafinowym na efektywność pracy układu radiatora oraz możliwości optymalizacji jego konstrukcji

Opracowane wersje radiatorów oraz rozwiązania techniczne w nich zawarte mogą być wykorzystane przez producentów opraw oświetleniowych LED.

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik I

Pozorne ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu badanych materiałów PCM dla temperatury z zakresu $0 \div 100$ °C. Wyniki uzyskano na drodze analizy DSC. $[c_{p\ DSC}^{app}] = J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

T [°C]	LTP ST	1,99% CNT	3,49% CNT	5,35% CNT	2,1% SNW	7,35% SNW
0	2,115	1,298	1,225	1,112	0,819	0,922
1	2,128	1,310	1,239	1,123	0,829	0,933
2	2,141	1,323	1,252	1,135	0,841	0,945
3	2,157	1,338	1,265	1,148	0,850	0,958
4	2,175	1,351	1,278	1,162	0,861	0,971
5	2,179	1,366	1,294	1,174	0,870	0,982
6	2,196	1,379	1,308	1,188	0,885	0,997
7	2,212	1,393	1,321	1,202	0,898	1,012
8	2,229	1,408	1,335	1,217	0,913	1,029
9	2,246	1,424	1,349	1,233	0,930	1,049
10	2,265	1,441	1,369	1,250	0,948	1,069
11	2,285	1,460	1,385	1,268	0,969	1,091
12	2,308	1,479	1,405	1,287	0,990	1,113
13	2,337	1,501	1,424	1,304	1,013	1,138
14	2,369	1,523	1,442	1,324	1,042	1,166
15	2,398	1,546	1,466	1,343	1,070	1,197
16	2,436	1,573	1,492	1,367	1,105	1,233
17	2,483	1,601	1,519	1,390	1,143	1,273
18	2,543	1,636	1,551	1,415	1,197	1,328
19	2,623	1,672	1,582	1,441	1,264	1,397
20	2,721	1,704	1,614	1,469	1,341	1,472
21	2,795	1,736	1,646	1,501	1,408	1,541
22	2,844	1,772	1,685	1,539	1,466	1,595
23	2,860	1,814	1,730	1,585	1,498	1,625
24	2,853	1,863	1,781	1,639	1,521	1,644
25	2,865	1,927	1,847	1,707	1,546	1,664
26	2,904	2,009	1,931	1,797	1,585	1,698
27	2,964	2,111	2,036	1,912	1,646	1,756
28	3,053	2,239	2,167	2,058	1,730	1,832
29	3,153	2,392	2,327	2,235	1,833	1,925
30	3,285	2,575	2,517	2,442	1,958	2,046
31	3,467	2,792	2,741	2,681	2,130	2,209
32	3,723	3,047	3,000	2,946	2,363	2,434
33	4,081	3,333	3,286	3,234	2,684	2,745
34	4,539	3,659	3,603	3,543	3,086	3,132
35	5,082	3,987	3,919	3,838	3,567	3,595
36	5,725	4,270	4,180	4,047	4,127	4,128
37	6,326	4,450	4,335	4,111	4,702	4,674
38	6,726	4,477	4,342	4,005	5,164	5,107
39	6,726	4,339	4,196	3,758	5,424	5,325

40	6,419	4,150	4,007	3,532	5,401	5,327
41	6,223	4,087	3,947	3,498	5,230	5,218
42	6,394	4,239	4,113	3,719	5,153	5,179
43	6,969	4,648	4,544	4,230	5,393	5,408
44	7,843	5,351	5,257	5,073	5,969	5,957
45	9,167	6,394	6,314	6,289	6,893	6,847
46	11,339	7,785	7,696	7,872	8,220	8,123
47	14,464	9,457	9,338	9,735	9,982	9,813
48	18,861	11,335	11,178	11,737	12,302	12,034
49	23,268	13,159	12,866	13,259	15,121	14,678
50	22,864	13,893	13,418	13,502	17,518	16,626
51	19,609	13,570	13,328	13,450	17,185	16,545
52	17,958	13,320	13,046	13,107	15,840	15,603
53	16,962	13,137	12,836	12,865	15,331	15,073
54	13,343	12,740	12,479	12,057	15,033	14,749
55	6,741	10,776	10,775	9,521	13,787	13,720
56	4,126	7,395	7,253	5,697	8,988	10,181
57	3,213	4,442	4,301	3,425	4,508	5,235
58	2,874	3,056	2,952	2,438	2,654	2,972
59	2,742	2,414	2,321	1,994	1,875	2,028
60	2,694	2,106	2,019	1,784	1,533	1,613
61	2,679	1,960	1,869	1,688	1,379	1,424
62	2,684	1,881	1,790	1,634	1,307	1,335
63	2,687	1,840	1,751	1,609	1,276	1,293
64	2,691	1,817	1,730	1,593	1,258	1,271
65	2,702	1,806	1,719	1,585	1,246	1,256
66	2,703	1,797	1,712	1,579	1,239	1,246
67	2,714	1,790	1,704	1,573	1,236	1,245
68	2,719	1,785	1,702	1,567	1,230	1,241
69	2,726	1,781	1,699	1,563	1,229	1,240
70	2,727	1,779	1,697	1,559	1,229	1,242
71	2,733	1,778	1,694	1,555	1,227	1,241
72	2,736	1,777	1,691	1,549	1,228	1,243
73	2,734	1,776	1,688	1,548	1,231	1,248
74	2,738	1,781	1,690	1,550	1,229	1,250
75	2,729	1,783	1,691	1,551	1,230	1,253
76	2,733	1,785	1,694	1,552		
77	2,743	1,786	1,698	1,554		
78	2,753	1,785	1,698	1,553		
79	2,768	1,788	1,702	1,557		
80	2,784	1,789	1,703	1,562		
81	2,808	1,789	1,703	1,566		
82	2,819	1,793	1,705	1,569		
83	2,832	1,794	1,706	1,570		
84	2,852	1,798	1,711	1,573		
85	2,858	1,803	1,716	1,576		
86	2,866	1,806	1,718	1,580		
87	2,889	1,812	1,723	1,585		
88	2,899	1,818	1,730	1,590		

89	2,906	1,818	1,732	1,590
90	2,917	1,820	1,736	1,596
91	2,927	1,821	1,738	1,599
92	2,941	1,828	1,743	1,608
93	2,949	1,835	1,751	1,613
94	2,970	1,838	1,752	1,616
95	2,982	1,841	1,756	1,617
96	2,999	1,842	1,758	1,619
97	3,017	1,846	1,762	1,620
98	3,038	1,847	1,769	1,623
99	3,043	1,852	1,777	1,628
100	3,068	1,856	1,780	1,633

Załącznik II

Wyniki badań zasilacza impulsowego wykorzystanego przez firmę BioSolution do zasilania panelu LED

Na podstawie badań stwierdzono, że komercyjnie produkowana oprawa oświetleniowa LED zawierająca łącznie 56 diod Power LED, każda o mocy 1 W, jest zasilana impulsem prądowym generowanym przez zasilacz impulsowy (SMPS) pracujący z częstotliwością f = 102 Hz o mocy efektywnej P = 6,6 W na jeden panel zawierający 28 diod LED (patrz rys.1).



Rys. 1 Zmierzone na wyjściu zasilacza impulsowego (SMPS) sygnały U(t), I(t) oraz P(t) podczas pracy lampy ulicznej zawierającej 56 diod LED dużej mocy

Załącznik III

Wyniki pomiarów natężenia oświetlenia panelu LED zawierającego 28 diod Power LED o mocy 1 W każda, w zależności od mocy prądu elektrycznego oraz odległości od panelu



Rys. 2 Zależność natężenia oświetlenia od przyłożonej mocy prądu elektrycznego i odległości *h* od panelu zawierającego 28 diod Power LED

WYKAZ TABEL I RYSUNKÓW

Tabele:

- **Tab. 2.1** Wybrane diody LED dużej mocy barwy białej charakteryzujące się najwyższą skutecznością świetlną na rynku. Maksymalna temperatura złącza T_j przedstawionych diod zawiera się w przedziale $125 \div 150$ °C. Typowe napięcie przewodzenia U_F oraz skuteczność świetlną η określono dla $T_i = 85$ °C
- Tab. 3.1
 Zestawienie przykładowych radiatorów wykonanych w różnych technologiach
- Tab. 4.1
 Liczba atomów węgla w cząsteczce wosku parafinowego, temperatura topnienia oraz utajone ciepło przemiany fazowej
- Tab. 5.1Wpływ liczby cykli topnienia i krzepnięcia na wartość liczbową temperatury
początku topnienia (krzepnięcia) oraz na utajone ciepło przejścia fazowego wosku
parafinowego z dodatkiem 50% CuO + 50% TiO2 o udziale masowym 1%
- Tab. 5.2
 Wpływ udziału dodatku grafitu na przewodność cieplną kompozytu parafinowego
- Tab. 6.1Cztery woski parafinowe firmy POLWAX wybrane do wyznaczenia właściwości
termofizycznych i efektów cieplnych
- **Tab. 6.2**Specyfikacja techniczna diody High Power LED dla prądu przewodzenia $I_F = 350 \text{ mA}$ i temperatury otoczenia $T_a = 25 \text{ °C}$
- Tab. 7.1 Charakterystyka urządzenia pomiarowego NETZCH STA 2500 Regulus
- Tab. 7.2
 Charakterystyka różnicowego kalorymetru skaningowego NETZCH DSC 404 F1

 Pegasus
 Pegasus
- Tab. 7.3
 Charakterystyka dyfuzometru NETZCH LFA 467 HyperFlash
- **Tab. 9.1** Wyniki badań TGA czystych wosków parafinowych POLWAX. Przyjęto następujące oznaczenia: temperatura parowania (T_v) , temperatura odpowiadająca połowie wartości sygnału TG $(TG_{0,5})$, temperatura odpowiadająca maksymalnej wartości bezwzględnej sygnału DTG $(DTG_{max} / °C)$, wartość ekstremalna sygnału DTG $(DTG_{max} / % \cdot min^{-1})$, wartość sygnału TG odpowiadająca wartości ekstremalnej sygnału DTG $(TG_{DTG_{max}})$
- **Tab. 9.2** Wyniki badań efektów cieplnych metodą DSC wosków parafinowych POLWAX. Wartości temperatury przemian fazowych (*T*) oznaczono indeksami: indeksy dolne h – grzanie, c – chłodzenie; indeksy górne *I* – przemiana fazowa w ciele stałym, *II* – topnienie/ krzepnięcie, on – początek efektu cieplnego *onset*, max – maksymalna wartość piku, *end* – koniec efektu cieplnego *endset* podczas grzania lub początek w przypadku chłodzenia; przechłodzenie (ΔT_{h-c}); entalpie właściwe (h_h) – podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia
- Tab. 9.3Równania regresji liniowej ciepła właściwego badanych wosków parafinowych
POLWAX, przedstawione oddzielnie dla fazy stałej $c_p^s(T)$ oraz fazy ciekłej $c_p^l(T)$,
 $T[^{\circ}C]$
- **Tab. 9.4** Wyniki badań efektów cieplnych wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT. Charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych (*T*) oznaczono indeksami: indeksy dolne h grzanie, c chłodzenie; indeksy górne I przemiana fazowa w ciele stałym, II topnienie/ krzepnięcie, on początek efektu cieplnego *onset*, max maksymalna wartość piku, end koniec efektu cieplnego *endset*, przechłodzenie (ΔT_{h-c}); entalpie właściwe (h_h) podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia

- **Tab. 9.5** Pojemność cieplna właściwa w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z dodatkiem MWCNT, opisana za pomocą funkcji $c_p^s(T)$ dla fazy stałej oraz $c_p^l(T)$ dla fazy ciekłej. $A \cdot T + B$ jest równaniem linii regresji, gdzie T = [°C]
- **Tab. 9.6** Wyniki badań efektów cieplnych wosku parafinowego LTP ST z domieszką nanodrutów srebra (SNW). Charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych (*T*) oznaczono indeksami: indeksy dolne h grzanie, c chłodzenie; indeksy górne *I* przemiana fazowa w ciele stałym, *II* topnienie/ krzepnięcie, on początek efektu cieplnego *onset*, max maksymalna wartość piku, *end* koniec efektu cieplnego *endset*; przechłodzenie (ΔT_{h-c}); entalpie właściwe (h_h) podczas grzania i (h_c) podczas chłodzenia
- **Tab. 9.7** Pojemność cieplna właściwa w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z dodatkiem SNW, opisana za pomocą funkcji $c_p^s(T)$ dla fazy stałej oraz $c_p^l(T)$ dla fazy ciekłej. $A \cdot T + B$ jest równaniem prostej, gdzie T = [°C]
- Tab. 9.8Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej czystych wosków parafinowych
POLWAX dla danej temperatury otoczenia. Przedstawione wartości skorelowane
z rysunkiem 9.12
- Tab. 9.9Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku
parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o różnych wartościach udziału
masowego domieszki. Celem porównania zestawiono również czysty wosk
LTP ST. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.13
- Tab. 9.10Zestawienie wyników badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku
parafinowego LTP ST z domieszką SNW o różnych wartościach udziału masowego
domieszki. Celem porównania zestawiono również czysty wosk LTP ST.
Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.14
- Tab. 9.11
 Gęstość czystych wosków parafinowych POLWAX
- Tab. 9.12Gęstość wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego MWCNT. Gęstość
domieszki przyjęto $\rho_{\rm MWCNT} = 1740 \pm 160 \ {\rm kg} \cdot {\rm m}^{-3}$
- Tab. 9.13Gęstość wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego SNW. Dla próbek 2,1%
oraz 7,35% SNW przyjęto że gęstość domieszki jest równa gęstości czystego
srebra $\rho_{\rm SNW} = 10500 \ {\rm kg} \cdot {\rm m}^{-3}$
- Tab. 9.14Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury
wybranych wosków parafinowych POLWAX. Przedstawione wartości skorelowane
są z rysunkiem 9.15
- Tab. 9.15Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury wosku
parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o różnych wartościach udziału
masowego domieszki. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.16
- Tab. 9.16Zestawienie wyników badań przewodności cieplnej względem temperatury wosku
parafinowego LTP ST z domieszką SNW o różnych wartościach udziału masowego
domieszki. Przedstawione wartości skorelowane z rysunkiem 9.16
- Tab. 10.1Zestawienie charakterystycznych wartości temperatury pracującego panelu LED
względem kontrolnych punktów czasowych dla badanych konfiguracji układu
 $(T_{amb} \cong 22,5 \text{ °C})$
- Tab. 10.2
 Zestawienie czasów stabilizacji termicznej pracującego panelu LED dla badanych konfiguracji układu chłodzenia
- Tab. 11.1Wykaz realizowanych przypadków obliczeniowych w ramach wykonanych symulacji
- Tab. 11.2 Widok uproszczeń konstrukcyjnych na przykładzie układu z komorą PCM bez żeber wewnątrzkomorowych: a) baza układu z komorą PCM w rzucie izometrycznym górnym; b) baza układu z komorą PCM w rzucie izometrycznym dolnym; c) baza z pokrywą w rzucie izometrycznym górnym; d) baza z pokrywą i panelem LED w rzucie izometrycznym dolnym

- Tab. 11.3Właściwości termofizyczne stopu aluminium PA6 (PEN: 2017A; ISO:
AlCu4MgSi(A))
- Tab. 11.4
 Właściwości termofizyczne struktury panelu LED
- Tab. 11.5 Właściwości termofizyczne symulowanych materiałów PCM
- Tab. 11.6 Zależności empiryczne opisujące liczbę Nusselta dla danych geometrii
- Tab. 11.7 Parametry zastosowanej siatki obliczeniowej
- Tab. 11.8Średnie wartości współczynników przejmowania ciepła α_{sr} dla badanych konfiguracji układu chłodzenia LED
- Tab. 11.9
 Błąd względny obliczonych w stosunku do zmierzonych wartości temperatury

Rysunki:

- **Rys. 2.1** Przekrój przedstawiający konstrukcję typowej diody LED dużej mocy
- **Rys. 2.2** Charakterystyka względnego strumienia świetlnego względem temperatury złącza diody białej Cree XLamp XP-G3 ($I_F = 350$ mA)
- **Rys. 2.3a** Rozkład widmowy białej diody LED, która wykorzystuje emisję promieniowania barwy niebieskiej oraz żółty luminofor. Charakterystyki przedstawiono dla różnych wartości temperatury złącza *T_i*
- **Rys. 2.3b** Zależność temperatury barwowej od prądu przewodzenia *I_F* diody Cree XR-E dla różnych wartości temperatury otoczenia
- **Rys. 2.4a** Średni czas życia diody Cree Xlamp XR-E względem temperatury złącza T_j dla trzech różnych wartości prądu przewodzenia I_F . Temperatura otoczenia $T_{amb} = 35 \,^{\circ}\text{C}$
- **Rys. 2.4b** Średni czas życia diody Cree Xlamp XR-E względem temperatury złącza T_j dla różnych wartości temperatury otoczenia T_{amb} . Prąd przewodzenia $I_F = 350$ mA
- **Rys. 3.1** Schemat rezystancji termicznych układu pojedynczej diody LED. Wypadkowy opór cieplny układu R_{j-a} wyznacza się wg zależności dla połączenia szeregowego (3.7a)
- **Rys. 3.2** Schemat rezystancji termicznych układu matrycy LED. Wypadkowe opory cieplne R_{j-sp} oraz R_{sp-PCB} oblicza się zgodnie z równaniem 3.7b (dla połączeń równoległych)
- **Rys. 3.3** Charakterystyka geometryczna radiatora o żebrach prostych: H wysokość radiatora, A szerokość radiatora, b długość radiatora/ żebra, h wysokość żebra, δ_p wysokość podstawy radiatora, δ szerokość żebra, c szerokość kanału międzyżebrowego
- Rys. 3.4a Schemat ideowy rury cieplnej ze strukturą kapilarną
- **Rys. 3.4b** Przekrój poprzeczny rury cieplnej. Na wewnętrznych ściankach rurki widoczna jest porowata struktura, umożliwiająca przepływ kondensatu do obszaru parowania
- Rys. 3.5a Moduł LED 14W sprzedawany z rurą cieplną
- Rys. 3.5b Radiator w aplikacji Power LED
- **Rys. 3.5c** Moduł Power LED wykorzystujący system chłodzenia składający się z radiatora i ciepłowodów
- **Rys. 3.6a** Chłodzenie powietrzne SILENTIUMPC Spartan 3 LT HE1012, wykorzystujące układ rur cieplnych, połączonych z ożebrowaniem, przez które przepływa powietrze. Ruch powietrza jest wymuszony przez wentylator (*TDP* = 125 W)
- **Rys. 3.6b** Chłodzenie wodne ARCTIC Liquid Freezer 240 przepływ wody jest wymuszany przez pompę elektryczną. Wentylatory służą do odprowadzania energii cieplnej z czynnika chłodzącego do otoczenia (*TDP* = 300 W)
- **Rys. 3.6c** Sandia Cooler prototypowy układ chłodzenia z wirującym radiatorem ($R_c = 0.16 \, {}^{\circ}\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$)
- **Rys. 3.6d** Chłodzenie powietrzne wykorzystujące wentylator piezoelektryczny. Przepływ powietrza wzbudzany jest przez drgania elastycznej płytki
- **Rys. 3.7a** Moduły Peltiera firmy STONECOLD ($TDP = 9,5 \div 136$ W)
- Rys. 3.7b Schemat budowy modułu Peltiera
- **Rys. 4.1** Przebieg temperatury w funkcji ilości zmagazynowanego ciepła przez materiał TES. Linią ciągłą oznaczono przebieg z przemianą fazową ciało stałe ciecz, linią przerywaną przebieg bez zmiany fazy

- Rys. 4.2 Cykl pracy materiału PCM, ukazujący proces jego topnienia oraz krzepnięcia
- **Rys. 4.3** Klasyfikacja materiałów PCM
- **Rys. 4.4** Entalpie przemian fazowych oraz temperatury topnienia poszczególnych grup materiałowych PCM
- **Rys. 4.5** Chemiczny ogrzewacz do rąk firmy MFH Magic Hot Cold Pack. Po lewej stronie ogrzewacz "naładowany" przed krystalizacją, po prawej ogrzewacz "rozładowany" po krystalizacji
- **Rys. 4.6** Obszar I i II reprezentuje opóźnienie szczytowych wartości temperatury względem symulowanej temperatury otoczenia
- Rys. 4.7 (a) Panel PV/ST/PCM, (b) przekrój panelu wraz z opisem poszczególnych warstw,
 (c) schemat obiegu czynnika chłodzącego na przykładzie instalacji CWU w gospodarstwie domowym
- **Rys. 4.8** Orientacja kompresora chłodzącego układ akumulatora w obecnej generacji samochodów elektrycznych marki BMW
- **Rys. 4.9** Koncepcyjny układ chłodzenia w elektrowni kondensacyjnej, wykorzystujący zakapsułkowany materiał PCM jako medium pochłaniające nadmiar ciepła
- **Rys. 5.1** (a) Pianka aluminiowa o wysokiej porowatości, (b) pianka aluminiowa w powiększeniu zdjęcie wykonane elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM). Na zdjęciu zaznaczono węzeł (*Node*), sześciokątny bok pojedynczej komórki (*Ligament*)
- **Rys. 5.2** Struktura morfologiczna pianki aluminiowej dla trzech różnych porowatości i wielkości pojedynczych komórek
- **Rys. 5.3** Widok pojedynczej komórki pianki aluminiowej z zaznaczonymi średnicami: poru (d_p) i włókna (d_f)
- **Rys. 5.4** Model pojedynczej komórki składający się z sześciokątów i kwadratów. W miejscu łączeń krawędzi (o kołowym przekroju poprzecznym) znajdują się sześcienne objętości odpowiadające węzłom. Zaznaczony obszar jest objętością kontrolną, na podstawie której tworzono model analityczny
- **Rys. 5.5** Charakterystyka efektywnej przewodności cieplnej wypełnienia komórkowego w funkcji przewodności cieplnej samej osnowy λ_f . Materiałem komórkowym jest aluminium o przewodności cieplnej $\lambda_s = 218 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ i porowatości $\varepsilon = 0.95$
- **Rys. 5.6** Badane radiatory w różnych konfiguracjach wypełnienia: (a) miedziane wypełnienie komórkowe z woskiem parafinowym, (b) wypełnienie z samego wosku parafinowego, (c) blok miedziany bez dodatkowego wypełnienia
- **Rys. 5.7** Zmiany temperatury w funkcji czasu powierzchni grzewczej dla trzech konfiguracji radiatora (lewy rysunek) oraz wpływ wypełnienia komórkowego z parafiną dla różnych wartości porowatości *ε* pianki miedzianej (prawy rysunek)
- **Rys. 5.8** Wpływ konwekcji swobodnej na temperaturę powierzchni grzewczej dla różnych konfiguracji wypełnień radiatora (parametry pianki : $\varepsilon = 0.98$, $\omega = 5$ PPI)
- Rys. 5.9 Zdjęcia SEM przedstawiające: (a) tlenek miedzi (CuO) przyjmujący formę prętów,
 (b) dwutlenek tytanu (TiO₂) w formie sferycznej, (c) mieszanina CuO + TiO₂, (d) mieszanina CuO + TiO2 w osnowie wosku parafinowego w udziale masowym 1%
- **Rys. 5.10** Wpływ nanododatków tj. TiO₂, CuO oraz 50% CuO + 50% TiO₂ na efektywną przewodność cieplną λ_{ef} wosku parafinowego. Wyznaczono dla udziałów masowych 0,25%, 0,5%, 0,75% i 1%
- **Rys. 5.11** Zdjęcie SEM grafitu naturalnego (a), który po obróbce chemicznej przyjmuje postać grafitu płatkowego (b), zaś po zmieszaniu z parafiną (c) uzyskano strukturę badanego kompozytu (d)

- **Rys. 5.12** Względna przewodność cieplna (λ/λ_0) kompozytu parafinowego w funkcji udziału masowego grafitu $(\lambda_{graf} \cong 2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ dla temperatury pokojowej (a) oraz przewodność cieplna w funkcji temperatury czystej parafiny $(\lambda_0 \cong 0,22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ i kompozytu z grafitem o udziale masowym 0,5% (b)
- **Rys. 5.13** Zdjęcie SEM grafitu ekspandowanego (EG) (a) widok pojedynczej cząstki, (b) widok struktury
- **Rys. 5.14** Efektywna przewodność cieplna kompozytu grafitowo-parafinowego w funkcji masowej zawartości grafitu ekspandowanego (EG)
- **Rys. 5.15** Współczynnik przewodzenia ciepła nanoproszku EG w funkcji jego gęstości nasypowej. Kompresja nanoproszku EG przeprowadzona była w celu osiągnięcia gęstości wyższych niż $\rho \cong 50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pełnymi kwadratami oznaczono próbki, które poddano ciśnieniu zagęszczającemu o kierunku prostopadłym do kierunku pomiaru przewodności cieplnej, natomiast puste kwadraty reprezentują próbki o równoległym kierunku działania ciśnienia zagęszczającego
- **Rys. 5.16** Charakterystyka przedstawiająca stosunek entalpii właściwych topnienia kompozytu parafinowego z grafitem ekspandowanym h_{PCM+EG} i czystego materiału PCM w postaci wosku parafinowego h_{PCM} w funkcji gęstości nasypowej nanoproszku EG. Wycinki do badań pobrano z walcowej próbki z punktów P1(wnętrze), P2 i P3 (powierzchnia czołowa)
- **Rys. 5.17** Zdjęcia SEM wraz z odpowiadającym im trójwymiarowym modelem struktury jednościennej nanorurki węglowej (SWCNT) (a) oraz wielościennej nanorurki węglowej (MWCNT) (b) wymiary orientacyjne
- Rys. 5.18 Przewodność cieplna w funkcji temperatury dla czystej parafiny i kompozytu (MWCNT/parafina) z różnymi udziałami masowymi nanorurek węglowych (w zakresie od 0,2 do 2%) (a) oraz względny przyrost przewodności cieplnej względem czystej parafiny w funkcji temperatury (b)
- Rys. 6.1 Próbki wosków parafinowych dostarczonych przez producenta firmę POLWAX
- **Rys. 6.2** Zdjęcia skaningowe/ transmisyjne wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) firmy SMART NANOTECHNOLOGIES
- **Rys. 6.3** Poglądowe zdjęcia SEM nanodrutów srebra
- **Rys. 6.4** Panel diod Power LED, wykorzystany do badań wymiany ciepła w pasywnym układzie chłodzenia PCM oraz powiększony widok pojedynczej diody LED
- **Rys. 6.5** Geometria wykorzystanego panelu LED
- **Rys. 6.6** Charakterystyka prądowo-napięciowa diody GT-P04W54101130
- **Rys. 7.1** Krzywe TG i DTG w funkcji temperatury dla wosku parafinowego otrzymanego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH TG 209 F3 Tarsus w atmosferze ochronnej azotu. Prędkość grzania próbki HR i jej masa m_s podane są na rysunku
- Rys. 7.2 Analizator termiczny TG/DTG-DTA NETZCH STA 2500 Regulus
- **Rys. 7.3a** Schemat układu termowagi, wykorzystywanej w urządzeniu NETZCH STA 2500 Regulus
- **Rys. 7.3b** Fotografia szalek układu pomiarowego. Po lewej puste naczynko referencyjne, po prawej naczynko z badanym woskiem parafinowym
- Rys. 7.4a Schemat ideowy komory pomiarowej hf-DSC NETZCH 404 F1 Pegasus
- **Rys. 7.4b** Podstawa na próbki wyposażona w termoelementy typu K oraz aluminiowe tygle
- **Rys. 7.5** Przebiegi krzywych DSC w funkcji temperatury dla wosku parafinowego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 214 Polyma w atmosferze ochronnej azotu. Wartości szybkości grzania/ chłodzenia (HR/ CR) oraz masę próbki *m*_S przedstawiono na rysunku. Krzywe czarną i czerwoną wyznaczono kolejno podczas pierwszego i drugiego grzania

- **Rys. 7.6** (a) Przykład trzech przebiegów DSC niezbędnych do wyznaczenia ciepła właściwego badanej substancji c_s metodą DIN 51007. (b) Przebieg temperatury podczas wyznaczania krzywych DSC. Pomiar rozpoczyna się od kilkominutowej części izotermicznej. Następnie próbki są podgrzewane ze stałą szybkością $\beta = \text{const} > 0$. Po osiągnięciu zadanej temperatury T_{end} program przechodzi w kolejny zakres izotermiczny
- Rys. 7.7 Utajone ciepło właściwe w funkcji temperatury dla wosku parafinowego ze świecy Bolsius. Pomiar wykonano różnicowym kalorymetrem skaningowym NETZCH DSC 213 Polyma w atmosferze azotu. Wartości prędkości grzania HR oraz masę próbki m_s przedstawiono na rysunku
- **Rys. 7.8** Różnicowy kalorymetr skaningowy NETZCH DSC 404 F1 Pegasus, który wykorzystano w badaniach efektów cieplnych i ciepła właściwego wosków parafinowych
- **Rys. 7.9** Program temperaturowy, na podstawie którego wykonano pomiary DSC próbek parafinowych
- **Rys. 7.10** Model wymiany ciepła stosowany w metodzie Parkera wraz z warunkami początkowymi oraz historia zmian nadwyżki temperatury $\theta(t)$ na tylnej powierzchni badanej próbki. Z analizy otrzymanego wykresu można wyznaczyć dyfuzyjność cieplną
- Rys. 7.11 Widok ogólny oraz schemat dyfuzometru NETZCH LFA 467 HyperFlash
- Rys. 7.12a Widok komory pomiarowej NETZCH LFA 467 HyperFlash
- **Rys. 7.12b** Uchwyt na próbki walcowe
- **Rys. 8.1** Wykonane układy chłodzenia i stabilizacji temperatury w trzech konfiguracjach: a) układ pełny (bez PCM), b) układ z komorą PCM, c) układ z komorą PCM, wyposażoną w ożebrowanie wewnętrzne
- **Rys. 8.2** Geometria głównych elementów pasywnego układu chłodzenia na podstawie konfiguracji C
- Rys. 8.3 Rysunek złożeniowy pasywnego układu chłodzenia na podstawie konfiguracji C.
 1 baza; 2 pokrywa; 3 panel Power LED 28W; 4 korek wlewowy materiału PCM; 5 uszczelka o-ring Viton (1,8x135); 6 uszczelka o-ring Viton (2,5x19);
 7 uszczelki o-ring Viton (0,5x2); 8 śruby mocujące pokrywę do bazy (M2x8 DIN912); 9 śruby mocujące panel LED do bazy (M4x8 DIN912)
- **Rys. 8.4** Rozmieszczenie gorących końców termoelementów w badanym układzie (na podstawie konfiguracji *b*). 1 (kolor czerwony) główny punkt pomiaru temperatury panelu LED; 2÷4 (kolor zielony) kontrolne punkty pomiaru temperatury kolejno: panelu LED, materiału PCM oraz bocznej powierzchni żebra pokrywy układu
- **Rys. 8.5** Widok układu pomiarowego
- **Rys. 9.1** Krzywe TG (linie ciągłe) i DTG (linie przerywane) względem temperatury dla czterech wosków parafinowych POLWAX. Pomiar wykonano za pomocą jednoczesnego analizatora cieplnego NETZSCH STA 2500 Regulus w atmosferze obojętnej helu. Prędkość grzania próbki HR = 10 K/min
- **Rys. 9.2** Termogram DSC czterech wosków parafinowych POLWAX. Górne charakterystyki dotyczą procesu grzania z szybkością HR=10 K/min, natomiast dolne procesu chłodzenia z tą samą szybkością CR, co grzania. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus w atmosferze obojętnej helu
- **Rys. 9.3** Pozorne ciepło właściwe $c_p^{ap}(T)$ dla czterech wosków parafinowych POLWAX. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus w warunkach identycznych jak podczas wyznaczania efektów cieplnych. Przebiegi temperaturowe ciepła właściwego uzyskano metodą trzech krzywych wg. DIN 51007, gdzie materiałem referencyjnym był szafir ($\alpha - Al_2O_3$)

- **Rys. 9.4** Ekstrapolacja pozornego ciepła właściwego $c_p^{ap}(T)$ wosku parafinowego LTP ST w obszarze przemiany fazowej dla fazy stałej (kolor zielony) i ciekłej (kolor niebieski)
- **Rys. 9.5** Termogram DSC wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi rurkami węglowymi. Linia ciągła dotyczy wosku parafinowego LTP ST bez dodatku MWCNT przebieg zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.2)
- **Rys. 9.6** Pozorne ciepło właściwe w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką MWCNT o udziale masowym: 1,99%, 3,39%, 5,35%, 10,49%. Ciepło właściwe czystego wosku LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.3). Przebiegi wyznaczono wg. DIN 51007, materiał referencyjny: szafir (α Al₂O₃)
- **Rys. 9.7** Termogram DSC wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra. Przebieg czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (rys. 9.2)
- Rys. 9.8 Pozorne ciepło właściwe w funkcji temperatury wosku parafinowego LTP ST z domieszką nanodrutów srebra o różnych wartościach udziału masowego. Charakterystykę czystego wosku LTP ST zaimportowano z rysunku.5.3. Przebiegi wyznaczono wg. DIN 51007, materiał referencyjny: szafir (α Al₂O₃)
- **Rys. 9.9** Względna zmiana ciepła właściwego w funkcji temperatury próbek z domieszką MWCNT oraz SNW w odniesieniu do czystego wosku parafinowego LTP ST. Charakterystyki utworzono w oparciu o dane zawarte w tabeli 9.5 oraz 9.7. Nieciągłości funkcji odpowiadają temperaturze topnienia T_h^{II-on} danej próbki
- **Rys. 9.10** Impuls lampy błyskowej LFA o szerokości 0,3 ms inicjujący przepływ ciepła w próbce LTP ST ($T = -10^{\circ}$ C)
- **Rys. 9.11** Sygnał odpowiedzi termicznej na impuls lampy błyskowej. Linia czerwona reprezentuje estymację sygnał wg. modelu transparentnego z korekcją impulsu. Próbka: LTP ST ($T = -10^{\circ}$ C)
- **Rys. 9.12** Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej czystych wosków parafinowych POLWAX dla danej temperatury otoczenia. Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash
- **Rys. 9.13** Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi o różnych udziałach masowych. Wyniki czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (Rys.9.12). Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash
- **Rys. 9.14** Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra o różnych udziałach masowych. Wyniki czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z wcześniejszej sesji pomiarowej (Rys.9.12). Pomiar wykonano za pomocą aparatury NETZSCH LFA 467 HyperFlash
- **Rys. 9.15** Wyniki badań przewodności cieplnej względem temperatury wybranych wosków parafinowych POLWAX
- **Rys. 9.16** Przewodność cieplna względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi o różnych udziałach masowych. Wyniki dla czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z rysunku 9.15
- **Rys. 9.17** Przewodność cieplna względem temperatury wosku parafinowego LTP ST domieszkowanego nanodrutami srebra o różnych udziałach masowych. Wyniki dla czystego wosku parafinowego LTP ST zaimportowano z rysunku 9.15
- **Rys 10.1** Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji A podczas pracy panelu LED. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 4-go stopnia

- **Rys. 10.2** Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji A podczas regeneracji układu. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 3-go stopnia
- **Rys. 10.3** Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji B podczas pracy panelu LED. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 4-go stopnia
- **Rys. 10.4** Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji C podczas pracy panelu LED. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 4-go stopnia
- **Rys. 10.5** Charakterystyki zmian temperatury w funkcji czasu dla konfiguracji C podczas regeneracji układu PCM. Temperaturę otoczenia aproksymowano wielomianem 3-go stopnia
- **Rys. 10.6** Nadwyżki temperatury w funkcji czasu dla badanych konfiguracji układu. Konfiguracja B' reprezentuje układ z komorą, której nie wypełniono materiałem PCM. Dodatkowy rysunek uwidacznia całą charakterystykę temperaturową panelu LED bez układu chłodzenia. Panel wówczas wyłączono po osiągnięciu temperatury 90 °C w czasie siedmiu min
- **Rys. 10.7** Różnice wartości temperatury w funkcji czasu pomiędzy konfiguracjami A i B oraz A i C zmierzone na płytce panelu LED po wyłączeniu zasilania (faza rozładowania)
- Rys. 11.1 Struktura laminatu MCPCB
- **Rys. 11.2** Powierzchnie zewnętrzne opisane warunkiem brzegowym trzeciego rodzaju zaznaczono kolorem fioletowym
- **Rys. 11.3** Powierzchnie czołowe diod LED opisane warunkiem brzegowym drugiego rodzaju zaznaczono kolorem fioletowym
- **Rys. 11.4** Powierzchnie adiabatyczne diod LED zaznaczono kolorem fioletowym
- Rys. 11.5 Siatka obliczeniowa przedstawiono na przykładzie konfiguracji B
- **Rys. 11.6** Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji A. Wyniki symulacji numerycznych linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych linie przerywane
- **Rys. 11.7** Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji B. Wyniki symulacji numerycznych linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych linie przerywane
- **Rys. 11.8** Porównanie charakterystyk temperaturowych układu chłodzenia panelu LED w konfiguracji C. Wyniki symulacji numerycznych linie ciągłe, wyniki badań doświadczalnych linie przerywane
- **Rys. 11.9** Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED konfiguracja B. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 1,99/ 3,49/ 5,35% MWCNT
- **Rys. 11.10** Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED konfiguracja B. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 2,1/7,35% SNW
- **Rys. 11.11** Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED konfiguracja C. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 1,99/ 3,49/ 5,35% MWCNT
- **Rys. 11.12** Charakterystyki temperatury w funkcji czasu układu chłodzenia panelu LED konfiguracja C. Materiał PCM: LTP ST z dodatkiem 2,1/7,35% SNW
- **Rys. 11.13** Charakterystyki temperaturowe panelu LED w konfiguracja B z wybranymi materiałami PCM
- **Rys. 11.14** Charakterystyki temperaturowe panelu LED w konfiguracja C z wybranymi materiałami PCM