

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego

ROZPRAWA DOKTORSKA



mgr inż. Łukasz Omen

**BADANIE DYFUZJI CIEPŁA
W STRUKTURACH ZMIENNOFAZOWYCH
METODĄ OSCYLACJI TEMPERATURY**

Promotor

prof. dr hab. inż. Andrzej J. PANAS

Promotor pomocniczy

ppłk dr inż. Michał JASZTAL

Warszawa 2020

Spis treści

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	5
WPROWADZENIE	11
1. POMIARY DYFUZYJNOŚCI CIEPLNEJ W KONTEKŚCIE BADANIA STRUKTUR ZMIENNOFAZOWYCH.....	13
1.1. Podstawowe właściwości cieplnofizyczne.....	13
1.1.1. Przewodność cieplna	14
1.1.2. Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu.....	16
1.1.3. Gęstość	17
1.1.4. Rozszerzalność cieplna.....	18
1.1.5. Dyfuzyjność cieplna	20
1.2. Właściwości cieplnofizyczne struktur niejednorodnych.....	21
1.3. Właściwości cieplnofizyczne w kontekście przemian fazowych.....	28
1.3.1. Wybrane elementy termodynamiki przemian fazowych I – go i II – go rodzaju	28
1.3.2. Dyfuzyjność cieplna w kontekście zmiennofazowych struktur kompozytowych	29
1.4. Metody badań dyfuzyjności cieplnej	31
1.4.1. Metody bezpośrednie wyznaczania dyfuzyjności cieplnej / przewodności cieplnej	32
1.4.2. Podsumowanie wyników analizy wybranych publikacji dotyczących badania dyfuzji ciepła z uwzględnieniem przemian fazowych	46
1.5. Omówienie wybranych przypadków dyfuzji ciepła w strukturach kompozytowych ze składnikiem zmiennofazowym.....	47
1.6. Teza i cel pracy	47
1.7. Program i zakres badań.....	48
2. WYKORZYSTANIE METODY WYMUSZEŃ OSCYLACYJNYCH DO POMIARU DYFUZYJNOŚCI CIEPLNEJ	51
2.1. Metoda Ångströma.....	51
2.2. Modyfikacje metody Ångströma.....	54
2.3. Stanowisko badawcze i metodyka badań.....	59
2.3.1. Opis stanowiska.....	59
2.3.2. Metodyka badań i procedury pomiarowe	61
3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH, ANALIZA I OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW	67
3.1. Przygotowanie struktury modelowej.....	67
3.2. Badania dyfuzyjności cieplnej stearyny	70
3.3. Pomiary dyfuzyjności cieplnej papieru.....	77
3.4. Badania dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna	81

3.5. Omówienie głównych czynników błędu pomiarowego badań dyfuzyjności cieplnej.....	92
3.6. Opracowanie wyników badań dyfuzyjności cieplnej modelowej struktury z uwzględnieniem wyników badań dodatkowych	92
3.6.1. Badania gęstości stearyny	93
3.6.2. Wyznaczenie gęstości papieru	93
3.6.3. Wyznaczenie gęstości struktury papier – stearyna	94
3.6.4. Opracowanie danych mikrokalorymetrycznych	95
3.7. Przeliczenie wartości przewodności cieplnej struktury papier-stearyna	98
3.8. Wnioski z badań eksperymentalnych	100
4. MODELOWANIE NUMERYCZNE PROCESU BADAŃ DYFUZYJNOŚCI STRUKTUR ZMIENNOFAZOWYCH.....	101
4.1. Cel i zakres badań numerycznych	101
4.2. Charakterystyka wykorzystywanych modeli numerycznych	102
4.3. Analiza wpływu wybranych czynników błędu pomiarowego.....	108
4.3.1. Badania wpływu strat ciepła z powierzchni bocznej próbki – symulacje A.1.....	108
4.3.2. Ocena wpływu promieniowego przesunięcia punktu odczytu temperatury – symulacje A.2	112
4.3.3. Ocena wpływu osiowego przesunięcia punktu odczytu temperatury – symulacje A.3	115
4.3.4. Ocena wpływu termicznego oporu kontaktu – symulacje A.4	117
4.4. Modelowanie wymiany ciepła z uwzględnieniem efektów przemiany fazowej w badanej strukturze.....	121
4.4.1. Modelowanie przemiany fazowej jako pikowej charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego – symulacje B.1	121
4.4.2. Modelowanie histerezy przy użyciu skokowej zmiany ciepła właściwego – symulacje B.2 .	123
4.4.3. Modelowanie histerezy przy użyciu objętościowych wew. źródeł ciepła – symulacje B.3...	126
4.4.4. Modelowanie histerezy przy użyciu dedykowanych funkcji wbudowanych – symulacje B.4.....	127
4.4.5. Modelowanie histerezy przy użyciu sprzężenia modeli GHT / D (ang. General Heat Transfer / Diffusion) – symulacje B.5	130
4.5. Podsumowanie wyników badań numerycznych.....	138
PODSUMOWANIE.....	141
LITERATURA	145

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	amplituda wymuszenia oscylacyjnego
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	dyfuzyjność cieplna (współczynnik wyrównywania temperatury)
a_{ij}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	tensor dyfuzyjności cieplnej
B	-	amplituda wymuszenia dla warunków modelowania numerycznego
B'	s	przesunięcie fazowe
b	$\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	szybkość zmian temperatury
C	K	średnia temperatura oscylacji
c	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	stężenie
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
c_{p0}	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	modelowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
\bar{c}_p	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
D	$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$	współczynnik linowej poprawki kompensacyjnej wolnozmiennego dryfu temperaturowego
D'	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	współczynnik dyfuzji
f	Hz	częstotliwość
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	przyspieszenie grawitacyjne
G'	J	entalpia swobodna
g'	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	entalpia swobodna właściwa
H_{wp}^2	-	modyfikowana funkcja skoku jednostkowego Heviside'a parametru p
h	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	entalpia właściwa substancji
h_c	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	odwrotność cieplnego oporu kontaktowego – przewodność kontaktu
k	m^{-1}	liczba falowa
L	m	długość próbki
l	m	wymiar liniowy
m	kg	masa
n	-	liczba moli

P	N	siła
p	$N \cdot m^{-2}$	ciśnienie
p'	m	obwód
R_c	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	człon źródłowy dyfuzyjny
R_{ITR}	$m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$	międzyfazowy opór cieplny
r	m	wymiar promieniowy
r_c	$m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$	cieplny opór kontaktowy
r_w	m	promień cząstki fazy wzmocnienia kompozytu
Q	N	ciężar
\dot{q}	$W \cdot m^{-2}$	gęstość strumienia ciepła
q_v, Q_{wew}	$W \cdot m^{-3}$	objętościowe źródło ciepła
S	$J \cdot K^{-1}$	entropia
s	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$	entropia właściwa
S'	m^2	pole przekroju poprzecznego
t	$^{\circ}C$	temperatura
T	K	temperatura bezwzględna
τ_{Ω}	s	okres wymuszenia
V	m^3	objętość
V_a	V	amplituda wymuszenia napięciowego
x, y, z	m	współrzędne kartezjańskie
x_y	-	oznaczenie pary punktów odczytu temperatury x (wymuszenie) i y (odpowiedź) bez uwzględnienia strat ciepła z powierzchni bocznych
$x_y h Y$	-	oznaczenie pary punktów odczytu temperatury x (wymuszenie) i y (odpowiedź) z uwzględnieniem strat ciepła z powierzchni bocznych dla współ. przejmowania ciepła o wartości $Y W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$x_y r X$	-	oznaczenie pary punktów odczytu temperatury x (wymuszenie) i y (odpowiedź) oddalonej o X mm od punktu odczytu pierwotnej odpowiedzi bez uwzględnienia strat ciepła z powierzchni bocznych
$x_y r X h Y$	-	oznaczenie pary punktów odczytu temperatury x (wymuszenie) i y (odpowiedź) oddalonej o X mm od punktu odczytu pierwotnej odpowiedzi z uwzględnieniem strat ciepła z powierzchni bocznych dla współ. przejmowania ciepła o wartości $Y W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

α	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	współczynnik przejmowania ciepła
α_δ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	miejscowy współczynnik przejmowania ciepła wzdłuż długości/grubości próbki
α^*	K^{-1}	rozszerzalność cieplna liniowa (odniesiona do długości początkowej)
α'	K^{-1}	rozszerzalność cieplna liniowa
β	K^{-1}	rozszerzalność cieplna objętościowa
γ	Pa^{-1}	współczynnik ściśliwości
δ	m	wymiar linowy / długość odcinka
δ_o	m	wartość osiowego przesunięcia punktu odczytu temperatury próbki od oryginalnej powierzchni wymuszenia cieplnego
δ_{sz}	m	grubość szczeliny wypełnionej powietrzem/pastą termoprzewodzącą
δ_x	m	bieżąca grubość próbki
ε	rad / °	faza wymuszenia
$\theta(x, \tau) = T(x, \tau) - T_0$	K / °C	nadwyżka temperatury
κ	-	kontrast (zróznicowanie) faz kompozytu
κ_p	-	porowatość
λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	przewodność cieplna
v	s^{-1}	stała strat konwekcyjnych
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	gęstość
τ	s	czas
ϕ	%	udział objętościowy
ϕ_d	mm	średnica
φ	rad / °	przesunięcie fazowe
ψ		współczynnik tłumienia sygnału
$\omega = 2 \pi f$	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$	częstość (częstość kołowa) / pulsacja

Liczby podobieństwa

Gr	liczba Grashofa
Nu	liczba Nuselta

Pr liczba Prandtla

Indeksowanie

<i>ch</i>	wielkość charakterystyczna
<i>eff</i>	wartość efektywna
<i>f</i>	parametr dotyczący fazy płynnej (ciekłej i gazowej)
<i>g</i>	parametr dotyczący fazy gazowej
<i>ij</i>	tensorowe wskaźniki tensora drugiego rzędu
<i>krzep</i>	parametr dotyczący krzepnięcia
<i>l</i>	parametr dotyczący fazy ciekłej
<i>o</i>	stan odniesienia / warunki początkowe
<i>pf</i>	parametr przemiany fazowej
<i>q</i>	parametr relaksacji gęstości strumienia ciepła
<i>r</i>	parametry materiału referencyjnego
<i>s</i>	parametry próbki
<i>st</i>	parametr dotyczący ciała stałego
<i>step</i>	krok czasowy analizy numerycznej
<i>sp</i>	parametr dotyczący ciała stałego znajdującego się w powietrzu
<i>sw</i>	parametr dotyczący ciała stałego znajdującego się w wodzie
<i>sz</i>	parametry szczeliny
<i>top</i>	parametr dotyczący topnienia
<i>wz</i>	wartość względna
<i>x</i>	bieżący indeks wartości miejscowej
<i>z</i>	miejscowy indeks wartości miejscowej
<i>0</i>	stan początkowy
Δ	różnica wartości
ψ	wartość amplitudowa
φ	wartość fazowa
Ω	parametr okresu funkcji harmonicznnej

Używane skróty

AMM	<i>Acoustic Mismatch Model</i>
CAC	<i>Clayey Aerated Concrete</i> – beton komórkowy
DEM	<i>Differential Effective Medium Scheme</i>
DMM	<i>Diffuse Mismatch Model</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeters</i>
EMA	<i>Effective Medium Approximation</i>
EMT	<i>Effective Medium Theories</i>
END	temperatura końca przemiany fazowej
EPC	<i>Effective Phase Contrast</i>
GHT	<i>General Heat Transfer</i>
GHT / D	<i>General Heat Transfer / Diffusion</i> (analiza sprzężona)
HD	<i>Heat Direction</i> - kierunek propagacji ciepła
ITR	<i>Interfacial Thermal Resistance</i>
ONSET	temperatura początku przemiany fazowej
PCM	<i>Phase Change Material</i> – materiał zmiennofazowy
PF	przemiana fazowa
RVC	<i>Reticulated Vitreous Carbon</i>
SMAMM	<i>Scattering Mediated Acoustic Mismatch Model</i>
TBR	<i>Thermal Boundary Resistance</i>
TC	<i>Thermocouple</i> / termoelement
TCR	<i>Thermal Contact Resistance</i> – cieplny opór kontaktowy
TWA	<i>Temperature Wave Analysis</i>
MDSC	<i>Modulated Differential Scanning Calorimeters</i>
WB	warunki brzegowe
WG	warunki graniczne
WP	warunki początkowe

WPROWADZENIE

Materiały zmiennofazowe znajdują szerokie zastosowanie z uwagi na wyróżniające je cechy gromadzenia i wydzielania ciepła związane z przemianą fazową. Dominującym mechanizmem odpowiedzialnym za wymianę ciepła w tym procesie jest przewodzenie ciepła. Potrzeby badań przewodności cieplnej nie trzeba zatem dodatkowo uzasadniać. Określanie wartości współczynników przewodzenia ciepła w obszarze przemiany jest jednak utrudnione, nie tylko z uwagi na efekty cieplne przemiany fazowej ale i zjawiska towarzyszące, jak na przykład pojawienie się konwekcji podczas topnienia cieczy. W takich przypadkach szczególnie trudno jest określić przewodność cieplną metodą pośrednią, poprzez pomiary dyfuzyjności cieplnej w warunkach nieustalanej wymiany ciepła. Dodatkowy problem pojawia się w sytuacji w której materiał zmiennofazowy stanowi składnik struktury kompozytowej. Oprócz zagadnienia powiązania właściwości struktury z właściwościami składników, proporcją ich udziału czy kształtem wtrąceń, pojawia się jeszcze problem interpretacji otrzymany w pomiarach wyników. Chodzi w tym przypadku o rozróżnienie pomiędzy wielkościami definicyjnymi, właściwymi, oraz wypadkowymi i pozornymi. Z drugiej jednak strony struktura kompozytowa stwarza fizyczne możliwości wyeliminowania ewentualnych konwekcyjnych ruchów powstających podczas topnienia cieczy.

W przypadku niniejszej pracy, w takim połączeniu dwu zagadnień postanowiono szukać sposobu rozwiązania problemu badania zjawisk dyfuzji ciepła – pomiaru dyfuzyjności cieplnej materiału zmiennofazowego w okolicy przemiany fazowej. Spodziewanym rezultatem jest uzyskanie co najmniej jakościowych, a być może również i ilościowych danych dotyczących dyfuzyjności cieplnej materiału zmiennofazowego. Koncepcja badań zasadza się na pomysł wykonania pomiarów materiału zmiennofazowego w strukturze porowatej materiału niepodlegającego przemianom i blokującego mechanizm konwekcji po przejściu składnika zmiennofazowego w stan ciekły. Zastosowanie takiego podejścia pozwoli na rozszerzenie możliwości wykonywanych obecnie badań dyfuzyjności cieplnej i wyznaczania na podstawie uzyskanych wyników wiarygodnych zależności temperaturowych przewodności cieplnej.

Krajowa i zagraniczna literatura podaje wiarygodne wyniki badań materiałów zmiennofazowych z uwzględnieniem obszaru przemiany fazowej pierwszego rodzaju jedynie w wybranych przypadkach i głównie w ograniczeniu do danych ciepła właściwego. Prezentowane w publikacjach wyniki badań dyfuzyjności cieplnej budzą niedosyt, przede wszystkim ze względu na niską rozdzielczość pomiarów i brak komentarzy dotyczących charakteru identyfikowanego parametru.

Mając to na uwadze postanowiono podjąć próbę adaptacji metody wymuszeń oscylacyjnych, przede wszystkim ze względu na możliwość łatwego zapewnienia w tym przypadku dużej rozdzielczości temperaturowej, do pomiaru dyfuzyjności cieplnej w obszarze przemian fazowych pierwszego rodzaju. Wymaga to opracowania zmodyfikowanych procedur badawczych. Do testowania metodyki pomiarów postanowiono wykorzystać modelową strukturę zmiennofazową. Dopełnieniem całości prac jest anali-

za teoretyczna wsparta wynikami badań numerycznych dla poszerzenia części analityczno-interpretacyjnej fazy opracowywania danych pomiarowych.

1. POMIARY DYFUZYJNOŚCI CIEPLNEJ W KONTEKŚCIE BADANIA STRUKTUR ZMIENNOFAZOWYCH

Pojęcie właściwości cieplnofizycznych jest związane bezpośrednio z przemianami termodynamicznymi układu fizycznego. Dla substancji fizycznej właściwości te to parametry definiowane w kontekście procesów przekazywania energii, głównie na sposób ciepła, oraz towarzyszących tym procesom ewentualnych zmian temperatury. Dane dotyczące właściwości cieplnofizycznych są niezbędne do opisu zjawisk transportu ciepła.

Do podstawowych właściwości cieplnofizycznych wykorzystywanych w zagadnieniach wymiany ciepła zalicza się: przewodność cieplną, ciepło właściwe, gęstość oraz wiążąca ww. parametry dyfuzyjność cieplną. Zestaw podstawowych danych materiałowych uzupełnia rozszerzalność cieplna.

Wartości poszczególnych parametrów cieplnofizycznych, z angielska nazywanymi również termofizycznymi, można określić bądź to na drodze teoretycznej, bądź poprzez wykonanie badań doświadczalnych. Niestety, możliwości przewidywania teoretycznego są dość mocno ograniczone. Ze względu na to, duży nacisk położono na rozwój eksperymentów cieplnofizycznych.

Badania wskazanych właściwości cieplnofizycznych prowadzi się wykorzystując całą gamę metod i technik pomiarowych [29], [34], [69]. Zakres stosowalności poszczególnych metod jest zróżnicowany ze względu na ograniczenia metodologiczne i technologiczne. Możliwości wykonania pomiarów charakteryzuje się podając na ogół rodzaj badanej substancji, zakres temperatury badań, wymagania geometryczne w stosunku do badanego obiektu, informacje dotyczące rodzaju i charakteru badanego procesu itp.

Dostępne metody badawcze w ogólności zasadzają się na rozwiązaniach teoretycznych zagadnień ustalonej lub nieustalonej wymiany ciepła w układach modelowych. W związku z tym już przy ustalaniu programu badań pojawia się problem odpowiedniości modelu i badanego obiektu. W szczególności złożoność procesów zachodzących na poziomie mikro- i makroskopowym, może stanowić źródło problemów pomiarowych związanych z odstępstwem od opisu modelowego. W takich szczególnych przypadkach uzyskanie wiarygodnej informacji o właściwościach badanego materiału wymaga bądź to dostosowania metody lub procedur pomiarowych do analizowanego przypadku, bądź poszerzenia części analityczno-interpretacyjnej fazy opracowywania danych pomiarowych, ewentualnie zastosowania obu tych zabiegów jednocześnie.

1.1. Podstawowe właściwości cieplnofizyczne

Równaniem wiążącym wymienione wcześniej właściwości cieplnofizyczne jest równanie Fouriera-Kirchhoffa. Dla ośrodka izotropowego przybiera ono postać

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \cdot (\nabla T)^2 + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot q_v, \quad (1.1)$$

gdzie:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}. \quad (1.2)$$

Występująca w zależności (1.1) dyfuzyjność cieplna a wymaga określenia jej składników definicyjnych tj. przewodności cieplnej λ , ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p oraz gęstości ρ .

1.1.1. Przewodność cieplna

Przewodność cieplna λ jest podstawową wielkością cieplnofizyczną opisującą zdolność przekazywania energii wewnętrznej na sposób przewodzenia ciepła pomiędzy różnymi częściami tego samego ośrodka pozostającymi we wzajemnym kontakcie lub pomiędzy różnymi ośrodkami materialnymi [132]. Mechanizm przewodzenia ciepła jest charakterystycznym i wyłącznym sposobem przekazywania energii wewnętrznej w przypadku ciał stałych utworzonych z materiałów nieprzenikliwych dla promieniowania termicznego oraz w przypadku płynów, w których nie występują przemieszczania względem siebie makroskopowych ich części wywołanych konwekcją [133].

Podstawowym modelem fizycznym opisującym przewodzenie ciepła jest prawo Fouriera przewodzenia ciepła, wyrażające się zależnością

$$\begin{aligned} \dot{q}(x, y, z, \tau) &= -\lambda_{ij} \cdot \nabla T(x, y, z, \tau), \\ [\lambda_{ij}] &= \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Związek (1.3) jest podstawową formułą opisującą zależność łączącą wektor gęstości strumienia przewodzonego ciepła z gradientem temperatury wywołanym przez ten strumień. Współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy obiema wielkościami wektorowymi jest przewodność cieplna λ , która w ogólności jest wielkością tensorową λ_{ij} o sześciu niezależnych składowych [22], [86]. W szczególnych przypadkach dla ciał ortotropowych liczba niezależnych zmiennych redukuje się do trzech, natomiast dla ciał izotropowych sprowadza się do jednej zmiennej niezależnej tj. wartości skalarnej λ [10].

Przewodność cieplna wykorzystywana jest, jako jeden ze współczynników termodynamicznych umożliwiający określenie nieustalonego w szczególności rozkładu temperatury. Podstawową zależnością opisującą te procesy jest różniczkowe równanie nieustalonego przewodzenia ciepła Fouriera - Kirchhoffa (1.1). W tym charakterze przewodność cieplna występuje także w równaniach Fouriera i Poissona [132] stanowiących przypadki szczególne równania Fouriera-Kirchhoffa. Jedynie dla ustalonej wymiany ciepła przy braku wewnętrznych objętościowych źródeł ciepła $q_v = 0$ i stałej wartości współczynnika λ (opisywanym przez równanie Laplace'a [132]) możliwe jest wyznaczenie rozkładu temperatury w rozpatrywanym ośrodku bez konieczności jawnego wprowadzania do modelu matematycznego jakichkolwiek współczynników termofizycznych [133]. Zagadnienia wymiany ciepła mogą być analizowane w innych niż kartezjański, układach współrzędnych np. walcowych lub kulistych. Wówczas należy za-

dbać o właściwą postać zapisu występujących w równaniach operatorów matematycznych opisujących czasoprzestrzenny rozkład temperatury [125].

Najwięcej rozwiązań teoretycznych zagadnień przewodzenia ciepła jest dostępnych dla ośrodków homogenicznych izotropowych. Z założenia w układzie takim nie występują inne mechanizmy przenoszenia ciepła oprócz mechanizmu przewodnościowego. Współczynnik przewodzenia ciepła, traktowany jako skalarna funkcja temperatury, zachowuje wówczas swój definicyjny charakter. W obiektach rzeczywistych obok głównego mechanizmu przewodnościowego mogą się pojawić dodatkowe mechanizmy tj. unoszenie i promieniowanie [133]. Tego typu złożona wymiana ciepła występuje m.in. w przypadku struktur np. porowatych czy kompozytów. Wówczas wyznaczona doświadczalnie przewodność cieplna traci sens definicyjny i pojawiają się komplikacje interpretacji uzyskanych rezultatów. Dodatkowym, często współistniejącym ze złożoną wymianą ciepła efektem obserwowanym np. dla struktur kompozytowych jest niejednorodność kierunkowa właściwości cieplnych. Niejednorodność struktury wywołuje z kolei problem homogenizacji właściwości [92].

Na gruncie fizyki cząsteczkowej przewodność cieplną można powiązać z szeregiem czynników mikroskopowych [92]. W płynach przewodzenie ciepła polega w głównej mierze na wymianie energii kinetycznej oddziałujących z sobą atomów i cząsteczek. W ciałach stałych natomiast zasadniczą rolę w przewodzeniu ciepła odgrywają głównie drgania sieci krystalicznej o kwantach energii zwanych fononami [130] (charakterystyczne np. dla dielektryków) oraz ruch swobodnych elektronów (charakterystyczny np. dla metali) [43]. Niezależnie od rodzaju materiału wypadkowa wartość współczynnika przewodzenia ciepła materiału λ jest sumą różnych składowych, głównie fononowej λ_f i elektronowej λ_e , ale także innych składowych molekularnych np. przewodnictwa dziurowego w dielektrykach [130]. Z reguły tylko jedna z nich ma znaczenie dominujące [133].

Ilościowo zakres zmian wartości przewodności cieplnej mieści się w szerokich granicach i obejmuje kilka rzędów wielkości; od ok. $0,006 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ dla rozrzedzonych gazów

i par, do ok. $419 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ w przypadku czystego srebra [132] w temperaturze pokojowej.

Wśród materiałów o największych wartościach przewodności cieplnej znajdują się materiały o wysokim stopniu uporządkowania wewnętrznej struktury krystalicznej. Przykładem takich materiałów są czyste metale. Stopy metali mają zazwyczaj niższą wartość przewodności cieplnej niż poszczególne ich składniki stopowe [22]. Przykładowe temperaturowe przebiegi wartości przewodności cieplnej zaprezentowano w [133].

Duże rozbieżności w wartościach współczynnika przewodzenia ciepła są także charakterystyczne dla różnych odmian alotropowych pierwiastków. W przypadku węgla przewodność cieplna w temperaturze pokojowej zawiera się w granicach

$0,244 - 0,267 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ podczas gdy dla diamentu wynosi ona ok. $2300 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ [83]. Innym

powodem, dla którego obserwuje się znaczne różnice w wartościach przewodności jest

także anizotropia właściwości struktur materiałowych. Ich przykładem są np. struktury ze wzmocnieniem w postaci nanorurek węglowych, których przewodność cieplna zmienia się w zależności od kierunku ułożenia włókien i zawiera się w granicach

$$10 \div 3000 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad [128].$$

W uzupełnieniu warto dodać, iż wartość przewodności cieplnej silnie zależy również od innych czynników takich jak: ilości domieszek znajdujących się w osnowie materiału macierzystego, jego wilgotności, temperatury czy ciśnienia.

1.1.2. Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Ciepło właściwe, a ściślej rzecz ujmując pojemność cieplna właściwa, jest to wielkość cieplnofizyczna, która w myśl definicji wyraża stosunek infinitezymalnej ilości ciepła dostarczonego do układu zamkniętego w przemianie π do masy tego układu i przyrostu jego temperatury spowodowanego tą przemianą [132]

$$c_{\pi} = \left(\frac{dQ}{m \cdot dT} \right)_{\pi} = \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\pi}. \quad (1.4)$$

Ciepło właściwe substancji jest natomiast interpretowane jako ilość ciepła doprowadzana do 1 g substancji która wywołuje wzrost temperatury o 1 K. W badaniach materiałowych regułą jest określanie ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu [132]

$$c_p(T, p) = \left(\frac{dQ}{m \cdot dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{m \cdot dT} \right)_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p, \quad (1.5)$$

$$[c_p] = \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}.$$

Możliwe jest także zdefiniowanie wartości ciepła właściwego określanego w warunkach innych przemian, chociażby przemiany izochorycznej, które jednak nie odgrywa ważnej roli w praktyce doświadczalnej [115], [134].

W przypadku skończonego przyrostu temperatury, mowa nie o rzeczywistym, a o średnim cieple właściwym. W przypadku ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu zależność wyrażająca jej średnią wartość ma postać

$$c_p \Big|_{T_1, p_1}^{T_2} = \frac{dQ_{p,1,2}}{m \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{dq_{p,1,2}}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p) dT, \quad (1.6)$$

gdzie różnica temperatur $\Delta T = T_2 - T_1$ określa parametr uśredniania decydujący o rozdzielczości temperaturowej określania ciepła właściwego. W praktyce ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu określa się wyznaczając zmiany entalpii powodowane zmianą temperatury przy założeniu, że bilans energetyczny sprowadza się do równoważności ciepła dostarczonego do badanego materiału w przemianie izobarycznej i zmiany entalpii wywołanej doprowadzeniem tego ciepła [84]. Wartość średniego ciepła właściwego

zależy od szeregu czynników, wśród których najważniejsze to: rodzaj realizowanej przemiany, położenie skrajnych punktów przemiany określanych za pomocą temperatury początku i końca przemiany oraz dodatkowego innego parametru stanu początkowego przemiany, a także ilości substancji wykonującej przemianę [132]. Wartości liczbowe ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu w głównej mierze zależą od rodzaju materiału oraz jego temperatury, a także – choć w mniejszym stopniu – od ciśnienia. Obejmują szeroki zakres liczbowy od $0,25 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ dla stopów cyny do $2,91 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ dla parafiny

[132]. Opis zjawisk odpowiedzialnych za obserwowane różnice w wartościach ciepł właściwych ciał stałych podał w 1912 r. Debye wykorzystując wcześniejsze dokonania Dulonga i Petita (1819 r.) oraz wprzegając do analizy modele prezentujące rozkłady statystyczne teorii cząsteczkowych Maxwella-Boltzmannna i kwantowe zależności Einsteina [43] - porównanie modelu Debye'a z modelem Einstein'a zamieszczono w [43]. Różnice w wartościach ciepła właściwego dla gazów doskonałych oraz rzeczywistych opisuje teoria kinetyczna [132], [46].

1.1.3. Gęstość

Gęstość materii jest właściwością cieplnofizyczną, której wartość w konkretnym punkcie czasu i przestrzeni w sposób uniwersalny określa zależność

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V}, \quad (1.7)$$

$$[\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

przy czym prezentowany iloczyn masy i objętości wyrażony przy użyciu przyrostów skończonych stanowi miarę gęstości średniej. W praktyce iloczyn ten poprawnie opisuje gęstości materiałów homogenicznych w stanie równowagi termodynamicznej. Wówczas gęstość całej rozpatrywanej objętości odpowiada gęstościom wydzielonych jej części. Wartości gęstości oraz jej zmiany wynikają z dobrze udokumentowanych i poznanych oddziaływań mikroskopowych materii – a konkretniej, związane są ze zmianami średnich odległości międzycząsteczkowych wywołanych zmianą temperatury i / lub ciśnienia [46], [63]. Pamiętać jednak należy, iż zmiany wartości dwu wskazanych czynników fizycznych nie wpływają jednakowo na zmiany gęstości materiałów. Ich intensywność zależy bowiem również od rodzaju rozpatrywanego ośrodka (i związanych z nimi poziomów energetycznych wiązań atomowych pomiędzy molekułami tworzącymi analizowany ośrodek materialny) oraz stanu jego skupienia. Z tego właśnie powodu, zmiany gęstości płynów należy uwzględniać już przy nieznaczących zmianach temperatury (kilka, kilkanaście Kelwinów) i ciśnienia. Zdecydowanie mniejsze znaczenie ma to w przypadku ciał stałych charakteryzujących się bardziej zwartą strukturą molekularną tworzącą „upakowaną” i silnie związaną sieć krystaliczną. Dlatego też zmiany gęstości ciał stałych stają się istotne i należy je uwzględniać, gdy różnice temperatur wynoszą kilkadziesiąt, a niekiedy nawet kilkaset Kelwinów.

W warunkach standardowych wartości gęstości typowych materiałów obejmują szeroki zakres zmienności – do kilkunastu rzędów wielkości, począwszy od lekkich gazów (np. wodór, w warunkach normalnych charakteryzujący się gęstością około $0,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) skończywszy na najcięższych metalach takich jak platyna, osm czy iryd (o gęstości powyżej $20000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) [109].

1.1.4. Rozszerzalność cieplna

Rozszerzalność cieplna, jako właściwość cieplnofizyczna jest jednym z trzech, obok ściśliwości i rozprężliwości, współczynników termodynamicznych wyprowadzanych bezpośrednio z równania stanu ciał prostych [132]. Rozpatrując zagadnienie szerzej wyróżnić należy rozszerzalność cieplną objętościową

$$\beta(T) = \frac{1}{V(T)} \left[\frac{dV(T)}{dT} \right]_p = \left[\frac{d \ln V(T)}{dT} \right]_p, \quad (1.8)$$

$$[\beta] = K^{-1},$$

charakteryzującą względną zmianę objętości substancji spowodowaną zmianami temperatury T przy stałym ciśnieniu [84], [86]. Z uwagi na możliwość wystąpienia anizotropii – charakterystycznej dla dużej grupy ciał stałych – klasycznie do opisów omawianego zjawiska fizycznego wykorzystuje się rozszerzalność cieplną liniową

$$\alpha'(T) = \frac{1}{l(T)} \left[\frac{dl(T)}{dT} \right]_p = \left[\frac{d \ln l(T)}{dT} \right]_p, \quad (1.9)$$

$$[\alpha'] = K^{-1},$$

odnosząc się bezpośrednio do zmiany wymiarów liniowych wzdłuż osi kartezjańskiego układu współrzędnych x , y i z . W przypadku ośrodków wykazujących własności anizotropowe, związki (1.8) i (1.9), podaje się wykorzystując zapis tensorowy, który zaprezentowano w [86].

Znajomość rozszerzalności cieplnej liniowej pozwala wprost określić zmiany wymiarów liniowych powodowanych zmianami temperatury wg zależności

$$\Delta l = \int_{T_0}^T \alpha'(T) l(T) dT \quad (1.10)$$

Wzajemna relacja występująca pomiędzy rozszerzalnością cieplną objętościową ośrodka ortotropowego i rozszerzalnością cieplną liniową α'_x , α'_y i α'_z wyznaczoną wzdłuż trzech wzajemnie równoległych osi kartezjańskiego układu współrzędnych wyraża się jako

$$\beta = \alpha'_x + \alpha'_y + \alpha'_z, \quad (1.11a)$$

przy czym dla ośrodków izotropowych zależność ta sprowadza się do postaci [86]

$$\beta = 3\alpha'. \quad (1.11b)$$

Istota rozszerzalności cieplnej wynika, podobnie jak w przypadku gęstości, ze zjawisk zachodzących w mikroskali na poziomie atomowym. Szczegółowy ich opis zawarty jest w [43], [63] oraz [136].

W praktyce doświadczalnej, częściej niż z zależności definicyjnych (1.8) i (1.9), korzysta się z formuł wykorzystujących informację dotyczącą długości odniesieniowej $l_0 = l(T_0)$ mierzonej w temperaturze odniesienia T_0 [86]

$$\begin{aligned} \beta^*(T) &= \frac{1}{V(T_0)} \left[\frac{dV(T)}{dT} \right]_p = \frac{1}{V_0} \left[\frac{dV(T)}{dT} \right]_p, \\ \alpha^*(T) &= \frac{1}{l(T_0)} \left[\frac{dl(T)}{dT} \right]_p = \frac{1}{l_0} \left[\frac{dl(T)}{dT} \right]_p, \end{aligned} \quad (1.12)$$

przy czym rozszerzalność cieplną liniową ciała stałego można także opisać poprzez podanie jego wydłużenia względnego $\varepsilon(T)$

$$\varepsilon(T) = \frac{l(T) - l(T_0)}{l(T_0)} = \frac{l(T) - l_0}{l_0}, \quad (1.13)$$

bądź też całkowitego współczynnika rozszerzalności cieplnej liniowej danego zależnością

$$\alpha^* \Big|_{T_0}^T = \frac{1}{l(T_0)} \frac{l(T) - l(T_0)}{T - T_0} = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T \alpha^*(T) dT. \quad (1.14)$$

Należy zaznaczyć, iż zmiana wymiarów liniowych powodowanych rozszerzalnością cieplną wpływa na, wspomnianą wcześniej, zamianę gęstości. W przypadku ciał izotropowych ujmuje to zależność

$$\rho(T) = \rho(T_0) \cdot \frac{1}{(1 + \varepsilon)^3}. \quad (1.15)$$

Zmiany rozszerzalności substancji obejmują cztery rzędy wielkości. W temperaturze pokojowej zmiany wartości są jednak mniejsze począwszy od $2 \cdot 10^{-6} \div 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dla wolframu, molibdenu, szkła, a skończywszy na wartościach sięgających powyżej $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dla żywic epoksydowych, poliamidów, poliuretanów itp. [121].

1.1.5. Dyfuzyjność cieplna

Dyfuzyjność cieplna a , nazywana także współczynnikiem wyrównywania temperatury, jest właściwością łączącą w swej strukturze wszystkie wcześniej opisane właściwości cieplnofizyczne. Jednocześnie określa szybkość reakcji materiałów i struktur na wymuszenie cieplne w warunkach nieustalanej wymiany ciepła. Podstawą definicji dyfuzyjności cieplnej jest różniczkowe równanie przewodnictwa cieplnego (1.1). W rozszerzonej interpretacji uwzględnia się zależność właściwości określających dyfuzyjność od temperatury

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \Rightarrow a(T) = \frac{\lambda(T)}{\rho(T) \cdot c_p(T)}, \quad (1.16)$$
$$[a] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Dyfuzyjność cieplna substancji definiowana równaniem (1.2) wyraża matematyczną proporcję prezentującą stosunek właściwości transportowych i właściwości akumulacyjnych ciepła. Zakładając niezależność przewodności cieplnej od temperatury oraz brak wewnętrznych objętościowych źródeł ciepła

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0, \quad (1.17)$$
$$q_v = 0,$$

tj. warunki, dla których równanie (1.1) przyjmuje postać równania Fouriera [133]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T, \quad (1.18)$$

otrzymuje się równanie, w którym dyfuzyjność cieplna zyskuje sens fizyczny współczynnika opisującego szybkość wyrównywania się temperatury [10], [83], [113], [133]. W przypadku ciał wykazujących własności orto- i anizotropowe, dla których opis procesów przewodzenia ciepła wymaga użycia tensora przewodności cieplnej λ_{ij} , również dyfuzyjność cieplna charakteryzowana jest przez wielkość tensorową w postaci

$$a_{ij} = \frac{\lambda_{ij}}{\rho \cdot c_p}. \quad (1.19)$$

Wartość dyfuzyjności cieplnej w temperaturze pokojowej materiałów wykorzystywanych w technice zmienia się w szerokich granicach i typowo obejmuje ok. 4 rzędów wielkości, począwszy od poliuretanów ($a \approx 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) skończywszy na czystych metalach np. miedzi i srebrze ($a \approx 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [121], chociaż istnieją metody pomiarów umożliwiające badanie dyfuzyjności cieplnej o wartościach rzędu $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [69].

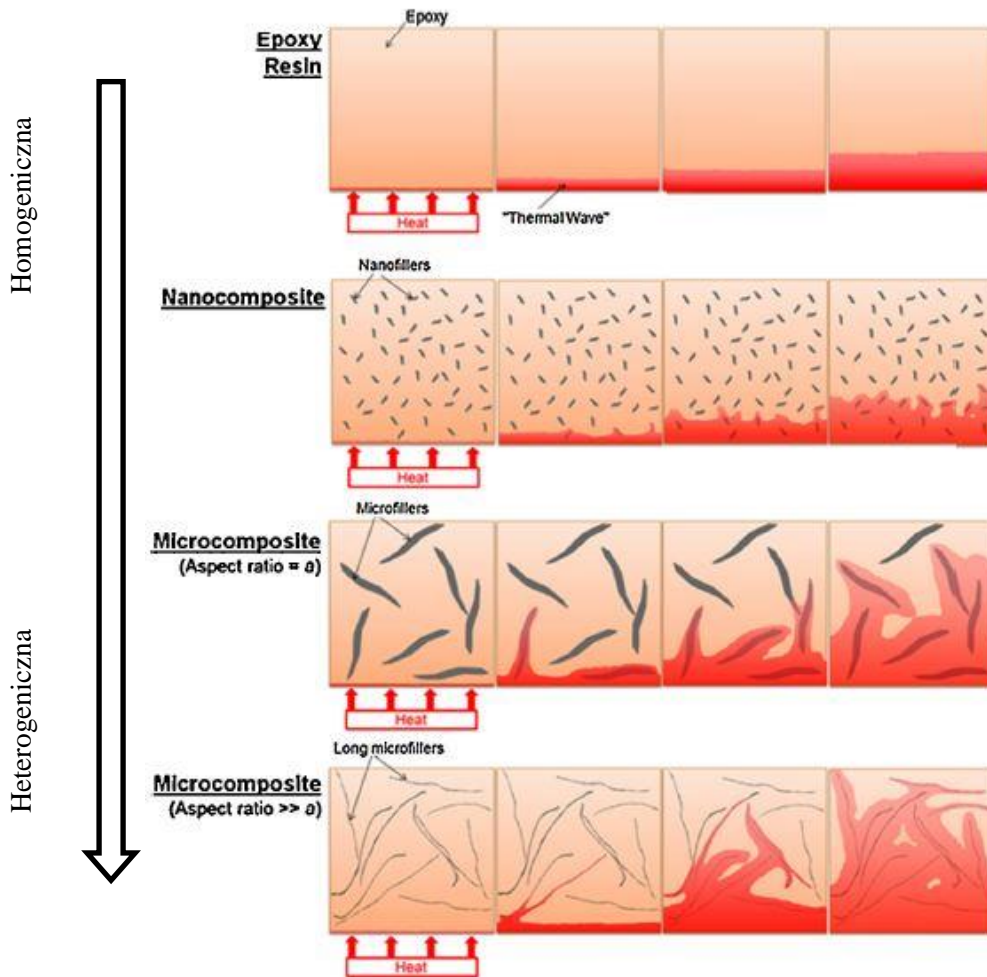
1.2. Właściwości cieplnofizyczne struktur niejednorodnych

Problem opisu właściwości cieplnofizycznych komplikuje się znacznie, gdy przedmiotem analizy są materiałowe struktury niejednorodne, znajdujące zastosowanie w różnych dziedzinach np. lotnictwie, medycynie [7], [26] itd. Cechą charakterystyczną struktur niejednorodnych jest to, że ich właściwości w większości przypadków nie tylko nie pokrywają się z właściwościami składników, ale też nie stanowią prostej kombinacji liniowej właściwości tychże składników. Fakt ten leży u podstaw problemów natury pomiarowej, również w kontekście badania właściwości cieplnofizycznych. Najczęściej spotykanymi strukturami niejednorodnymi są materiały kompozytowe (nazywane w skrócie kompozytami) budowane na bazie dwu lub więcej różnych komponentów, z wyróżnionymi składnikami osnowy i wzmocnienia [4], [19], [21]. Z uwagi na kształt wtrąceń wzmocnienia wyróżnia się kompozyty dyspersyjne, liniowe, warstwowe oraz mieszane. Z kolei różne rozmiary geometryczne wtrąceń pozwalają na wyróżnienie kompozytów nanostrukturalnych, mikrostrukturalnych oraz makrostrukturalnych [21], [22], [92]. Innym przykładem struktur niejednorodnych są struktury utworzone na bazie osnowy w postaci ciała stałego stanowiącego matrycę struktury z wewnętrznymi porami tj. wolnymi przestrzeniami wypełnionymi płynem [67], [31]. Powyższe wyróżnienia są istotne z punktu widzenia właściwego opisu zachodzących zjawisk w poszczególnych strukturach i nadania poprawnej interpretacji ich właściwościom cieplnofizycznym, których znaczenie jest odmienne od znaczenia właściwości cieplnofizycznych prezentowanych w sensie definicyjnym i opisujących materiały jednorodne takie jak np. stopy metali.

Bogaty opis ilustrujący wpływ kształtu wtrąceń na właściwości cieplnofizyczne całej struktury zamieszczono w [22]. Według przywołanych tam licznych wyników badań różnych autorów, wtrącenia dyspersyjne powodują z reguły wydatne zwiększenie oporów przepływu ciepła powodowanych wydatnym rozwinięciem powierzchni rozgraniczających składniki osnowy i wzmocnienia. Na ogół tylko bardzo duże zawartości wzmocnień dyspersyjnych przekładają się na wzrost właściwości przewodzących [22]. Kompozyty dyspersyjne cechuje z reguły wysoka homogeniczność strukturalna i kierunkowa. Dla takich struktur niejednorodności, które z punktu widzenia wymiaru charakterystycznego całej struktury są niewielkie, można pominąć. Wówczas badaną strukturę traktuje się jako materiał jednorodny dla którego w mocy pozostają równania wymiany ciepła – w szczególności uśrednione równanie przewodnictwa cieplnego [2], [5] - z jednorodnie zdefiniowanymi współczynnikami: przewodnością cieplną, gęstością i ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu rozumianymi jako właściwości wypadkowe (efektywne, z ang. *effective*) [2], [30], [41], [60], [92].

Wzrost wymiarów geometrycznych wtrąceń przekłada się na uwypuklenie wpływu różnic międzyfazowych [22], co skutkuje na ogół utratą homogeniczności, co na przykładzie wtrąceń liniowych prezentuje rysunek 1.1. Pociąga to za sobą powstawanie anizotropii właściwości cieplnofizycznych, co powoduje komplikacje w pomiarach tychże i ich interpretacji. Struktury te cechują niejednorodności, których wielkość znacząco wpływa na zmianę stosowanych opisów wymiany ciepła dla każdego analizowanego obszaru struktury, przy czym sygnał pomiarowy – najczęściej w postaci zmian pola temperatury - traktuje się tak jak gdyby pochodził z badań struktury jednorodnej.

W tym kontekście odstępstwa mogą dotyczyć także dodatkowych zjawisk jak chociażby wspomniana już złożona wymiana ciepła charakterystyczna dla struktur porowatych [67], [31]. W takim przypadku wynikiem prowadzonych pomiarów struktur heterogenicznych jest otrzymanie właściwości pozornych (ang. *apparent*) [2], [30], [60], [92].



Rys. 1.1. Wpływ rozmiaru wtrąceń liniowych na zaburzenie jednokierunkowości propagacji ciepła w kompozycie. Rysunek zaczerpnięty z [22] modyfikowany przez Autora

Opis procesów wymiany ciepła zachodzących w strukturach heterogenicznych wymaga znajomości ich cieplnofizycznych właściwości efektywnych/pozornych, a w kontekście badania dyfuzji ciepła w sposób szczególny wymaga znajomości efektywnej/pozornej przewodności cieplnej. Jej wartość, zależna przede wszystkim od morfologii badanej struktury niejednorodnej oraz ilościowego przestrzennego rozmieszczenia poszczególnych jej składników [60], może być określana na drodze doświadczalnej oraz analitycznej. Badania doświadczalne obejmują wykonywanie pomiarów, których wyniki często uzupełniane są analizami numerycznymi. W przypadku tworzenia modeli numerycznych badanych struktur wymagana jest znajomość właściwości cieplnofizycznych poszczególnych jej składników.

W opisie teoretycznym zagadnień właściwości struktur niejednorodnych zastosowanie mają teorie EMT (z ang. *Effective Medium Theories*) lub EMA (z ang. *Effective Me-*

dium Approximation) należące do grupy teorii pól średnich. Do określenia efektywnej przewodności cieplnej budowane są różnorodne modele matematyczne [105]. Poszczególne modele uwzględniają właściwości materiałów tworzących strukturę, ich udziały objętościowe/masowe oraz konfigurację przestrzenną, a także zjawiska cieplne występujące pomiędzy składnikami kompozytu. Pierwszymi chronologicznie modelami o istotnym znaczeniu praktycznym były: model Ohma [2], [126], [133], Maxwella [70] i Reyleigha [107] – tabela 1.1. Są to modele podstawowe, w których do oszacowania przewodności efektywnej λ_{eff} wymagana jest jedynie znajomość objętościowego udziału wzmocnienia ϕ , oraz przewodności cieplnej fazy osnowy λ_m i wzmocnienia λ_f . Szczegółowy opis modeli przedstawiono w [2], [92], [126].

Tabela 1.1. Modele podstawowe predykcji przewodności cieplnej efektywnej

L.p.	Model		Cechy zastosowań	Równanie
1	Ohma	Szeregowy	- struktura wielofazowa, wielowarstwowa - przepływ ciepła prostopadły do warstw - model dwuwymiarowy	$\lambda_{eff} = \frac{1}{\sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i}} \quad i = 1, \dots, n$
			- struktura dyspersyjna z wtrąceniami walcowymi - przepływ ciepła prostopadły do osi symetrii włókien - model trójwymiarowy	$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = \frac{\left(1 - \phi^{2/3}\right)\lambda_m + \phi^{2/3} \cdot \lambda_1}{\left(1 - \phi^{2/3} + \phi\right) \cdot \lambda_m + \left(\phi^{2/3} - \phi\right)\lambda_1}$
		Równoległy	- struktura wielofazowa, wielowarstwowa - przepływ ciepła równoległy do warstw - model dwuwymiarowy	$\lambda_{eff} = \sum_i \phi \cdot \lambda_i \quad i = 1, \dots, n$
			- struktura dyspersyjna z wtrąceniami walcowymi - przepływ ciepła równoległy do osi symetrii włókien - model trójwymiarowy	$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = \frac{\left(\phi^{1/3} - \phi\right)\lambda_m + \left(1 - \phi^{1/3} + \phi\right)\lambda_1}{\phi^{1/3} \cdot \lambda_m + \left(1 - \phi^{1/3}\right)\lambda_1}$
2	Maxwella		- struktura dwufazowa - wtrącenia kołowe - $\phi \leq 25\%$, - model dwuwymiarowy	$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{\lambda_1 + 2\lambda_m}{\lambda_1 - \lambda_m}\right) - \phi}$

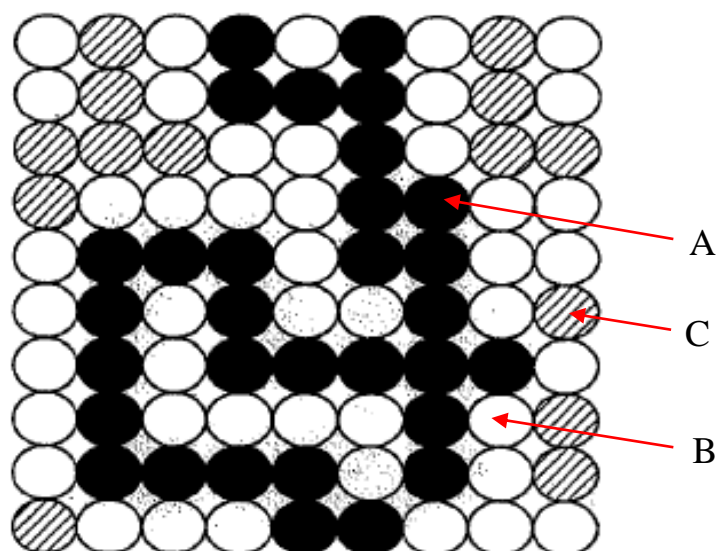
Tabela 1.1. Modele podstawowe predykcji przewodności cieplnej efektywnej cd.

L.p.	Model	Cechy zastosowań	Równanie
3	Reyleigha	<ul style="list-style-type: none"> - struktura dwufazowa - wtrącenia kołowe i walcowe tworzące regularną matrycę - $\phi \geq 25\%$, - modele dwuwymiarowe i trójwymiarowe 	model 2D wtrącenia kołowe $\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{\lambda_1 - 2\lambda_m}{\lambda_1 - \lambda_m}\right) - \phi + 1.569\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_m}{3\lambda_1 - 4\lambda_m}\right) \cdot \phi^{10/3} + \dots}$
			model 3D wtrącenia walcowe wzdłuż włókien $\frac{\lambda_{eff\ ZZ}}{\lambda_m} = 1 + \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_m}{\lambda_m}\right) \cdot \phi$
			model 3D wtrącenia walcowe w poprzek włókien $\frac{\lambda_{eff\ XX}}{\lambda_m} = \frac{\lambda_{eff\ YY}}{\lambda_m} = 1 + \frac{2\phi}{\frac{\lambda_1 + \lambda_m}{\lambda_1 - \lambda_m} - \phi + \frac{\lambda_1 - \lambda_m}{\lambda_1 + \lambda_m} (0.30584\phi^4 + 0.013363\phi^8 + \dots)}$

Szerszy przegląd modeli, w tym model Maxwell'a-Eucken'a, stanowiącego rozszerzenie modelu Maxwella na różne kształty wtrąceń czy Lewis'a-Nielsen'a stosowanego dla dużych, ponad czterdziestoprocentowych udziałów objętościowych wzmocnienia, zaprezentowano w [105]. W publikacji tej zwrócono również uwagę na ciekawe i ważne z punktu widzenia poprawności opisu rzeczywistych zjawisk cieplnych zachodzących w strukturze kompozytowej modele, które uwzględniają dodatkowe procesy nieujęte przez wymienione modele podstawowe. Wśród tych zjawisk dominujące znaczenie dla identyfikowanej przewodności efektywnej ma uwzględnienie międzyfazowego oporu cieplnego (z ang. ITR – *Interfacial Thermal Resistance*) wywołanego występowaniem nieciągłości kontaktowej pomiędzy poszczególnymi składnikami tworzącymi strukturę niejednorodną. Makroskopowym efektem związanym z występowaniem ITR jest mierzalny skok temperatury na granicy składników kompozytu spowodowany zaburzeniem strumienia przewodzonego ciepła [105]. Jednym z dwu głównych składników ITR jest opór cieplny kontaktowy (z ang. TCR – *Thermal Contact Resistance*) związany z istnieniem słabych wiązań fizycznych i chemicznych pomiędzy molekułami tworzącymi poszczególne fazy oraz obecność fazy gazowej lub innych składników zlokalizowanych na granicy faz [105]. Drugim ze składników powstawania ITR jest opór Kapitza (z ang. TBR – *Thermal Boundary Resistance*) wywołany istnieniem różnic we właściwościach fizycznych i chemicznych poszczególnych faz [105], [61]. Wspomnieć należy, że w celu oszacowania TBR powstały liczne modele takie jak AMM (z ang. *Acoustic Mismatch Model*), DMM (z ang. *Diffuse Mismatch Model*) [114], oraz rozwinięcie AMM w postaci modelu SMAMM (z ang. *Scattering Mediated Acoustic Mismatch Model*) [32].

Według zestawienia zamieszczonego w [105] modelami uwzględniającymi istnienie międzyfazowego oporu cieplnego są – budowane na bazie rozwiązań analitycznych Maxwella i Kelvina - modele Hasselmana-Johnsona [50] dotyczące wtrąceń cylindrycznych, Benveniste'a i Miloh'a [13] oraz jego rozwinięcie umożliwiające oszacowanie λ_{eff} dla kompozytu z ortotropowymi włóknami powlekanymi [12], Bruggeman'a [20] oraz jego rozwinięcie w postaci modelu Every and Tzou [35]. Na szczególną uwagę zasługuje model analityczny Tavangar'a, Molin'a i Weber'a [118] który – opierając się na technikach DEM [75] (z ang. *Differential Effective Medium Scheme*) rozszerza możliwości aplikacyjne modelu Hasselmana-Jonsona.

Inne podejście predykcji efektywnej przewodności cieplnej proponuje wykorzystanie modelu perkolacji opisanego w [105] na podstawie oryginalnych opracowań [32], [33], [138]. Model tłumaczy gwałtowny wzrost λ_{eff} wywołany tworzeniem bezpośrednich kontaktów pomiędzy wtrąceniami wzmocnienia o stosunkowo dużej przewodności cieplnej (np. w stosunku do materiału osnowy) prowadzącymi do powstawania ścieżek perkolacji w postaci wewnętrznych ciepłowodów. Ciepłowody są to nieprzerwane ścieżki pozostających z sobą w kontakcie cząsteczek wzmocnienia zwanych węzłami perkolacyjnymi – por. rysunek 1.2. Gwałtowny wzrost przewodności przy wzroście udziału jednej z faz związany jest z osiągnięciem progu perkolacji [138] tj. pewnej krytycznej liczby połączeń węzłów perkolacyjnych będących przyczynkiem do powstawania dalekozasięgowego oddziaływania cieplnego spajającego wewnętrznie rozdzielone dotąd makroskopowe części układu np. brzezi kompozytu.



Rys. 1.2. Model perkolacji; ścieżka perkolacji utworzona przez cząstki wzmocnienia (A) o dużym λ , cząstki o dużym λ nietworzące ścieżek perkolacji (B), cząstki o małym λ (C). Rysunek zaczerpnięty z [33] modyfikowany przez Autora

Poza wymienionymi modelami stosowanymi w opisie stacjonarnej wymiany ciepła istotną rolę z punktu widzenia dyfuzji ciepła odgrywają modele dynamiczne umożliwiające określenie własności efektywnych w warunkach nieustalonej wymiany ciepła z uwzględnieniem mechanizmów złożonej wymiany ciepła. Modele tego typu wykorzystywane są m. in. do oszacowań efektywnej lub pozornej przewodności cieplnej kompozytów składających się z więcej niż dwu faz oraz z różnymi typami wtrąceń np. w postaci powlekanych włókien. Do najistotniejszych rozwiązań przywoływanych w opracowaniu [105] należą modele Monde i Mitsutake wykorzystujące analityczne rozwiązania uzyskane na bazie metod odwrotnych dla nieustalonej wymiany ciepła (z ang. *Inverse Problem of One-Conditional Unsteady Heat Conduction*) [71], Salazar'a [110], a także model Fang'a [36] i jego rozwinięcie w postaci modelu Fang – Hu – Wang'a [37].

Potrzeba określania efektywnej lub pozornej przewodności cieplnej dotyczy także struktur porowatych [62]. Wśród licznych publikacji dotyczących oszacowań efektywnej przewodności cieplnej dla materiałów o małym i średnim poziomie porowatości $\kappa_p < 90\%$ należy wyróżnić model Assad'a [3]. Inne modele stosowane dla struktur o stosunkowo niskiej porowatości to model Veerendra-Chaudhary [41] mający zastosowanie dla struktur utworzonych z różnych materiałów i uwzględniający rozmieszczenie przestrzenne elementów struktury względem kierunku strumienia przepływającego ciepła, a także model Pande-Chaudhary [41] stosowany dla różnych rodzajów sypkich materiałów dwufazowych (np. proszków, piasków).

W odniesieniu do materiałów o dużym stopniu porowatości κ_p , np. pianek metalowych dla których $\kappa_p > 90\%$ zaobserwowano zdecydowanie mniejszą liczbę opracowań literaturowych. Wśród nich na uwagę zasługuje model analityczny predykcji efektywnej przewodności cieplnej zaproponowany przez zespół Bhattachatya, Calmida i Mahajana [15].

Uzupełnienie informacji nt. innych modeli wykorzystywanych do obliczeń efektywnej/pozornej przewodności cieplnej można znaleźć w obszernym przeglądzie zamieszczonym w [15], [39], [106], a także w pracy [76].

Podsumowując zaprezentowany przegląd modeli umożliwiających analityczne obliczenie efektywnej/pozornej przewodności cieplnej materiałów heterogenicznych, należy podkreślić znaczącą rolę wyboru modelu predykcji w zależności od rodzaju składników tworzących strukturę niejednorodną, ich udziału, morfologii oraz wzajemnego rozmieszczenia przestrzennego mającego niebagatelne znaczenie z punktu widzenia poprawności prowadzonych obliczeń. Pamiętać jednak należy, że skuteczność uzyskanego rozwiązania analitycznego stanowi wypadkową, która zależy nie tylko od właściwego doboru modelu, ale także wiarygodności danych odnoszących się do poszczególnych faz tworzących daną strukturę.

Z punktu widzenia niniejszej pracy najistotniejszą rolę odgrywają modele podstawowe prezentowane w tabeli 1.1.

1.3. Właściwości cieplnofizyczne w kontekście przemian fazowych

Złożone i sprzężone zjawiska cieplne charakterystyczne dla struktur kompozytowych oprócz problemów poprawnego definiowania generują również problemy metodologiczne badań doświadczalnych. Stosowanie klasycznych metod badań do określania właściwości materiałów kompozytowych często oznacza naruszenie modelowych warunków pomiaru.

Jeszcze wyższy stopień złożoności problemu występuje, gdy jeden ze składników badanej struktury doznaje przemiany fazowej [9]. Pojawiają się w takim przypadku dodatkowe mechanizmy gromadzenia i wydzielania ciepła np. w procesie przejścia fazowego I-go rodzaju [133], [134]. Nawet w przypadku badań początkowo jednorodnego materiału, gdy przemiana fazowa przebiega z granicą rozdziału poszczególnych faz, następuje utrata jej jednorodności i włączanie mechanizmów złożonej wymiany ciepła. Krótkie przedstawienie zagadnienia przemian fazowych i ich parametrów w kontekście analizowanego problemu badań struktur niejednorodnych zaprezentowano poniżej.

1.3.1. Wybrane elementy termodynamiki przemian fazowych I – go i II – go rodzaju

Fazą układu nazywamy makroskopową jego część charakteryzującą się jednakowymi właściwościami w każdym punkcie i oddzieloną od innych części układu powierzchnią zwaną granicą fazową [133], [134]. Procesy termodynamiczne prowadzące do zmiany jednej fazy w inną nazywamy przejściami fazowymi.

Biorąc pod uwagę, iż przemiany fazowe z reguły rozpatruje się w układach izobaryczno-izotermicznych można wykazać, że rozpatrywane fazy (np. faza k-ta oraz faza i-ta) na które nie działają żadne siły uogólnione mają w danym stanie fazowym jednakowe wartości entalpii swobodnej, której różniczka zupełna przedstawia się jako [132]

$$dg' = -sdT + vdp, \tag{1.20}$$
$$dg'_k = dg'_i.$$

Wobec tego pierwsze pochodne cząstkowe entalpii swobodnej właściwej przy stałej temperaturze oraz przy stałym ciśnieniu wynoszą odpowiednio

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial g'}{\partial T}\right)_p = -s. \quad (1.21)$$

Podstawowa klasyfikacja przemian fazowych odnosi się do charakteru zmian wartości pochodnych entalpii swobodnej (1.21). Przemiany fazowe pierwszego rodzaju charakteryzują się nieciągłością przebiegu objętości właściwej (powodowanej np. zmianą stanu skupienia lub przemianą alotropową), a także skokową zmianą entropii przekładającą się na niezerowe ciepło przejścia fazowego [134], [132]

$$\begin{aligned} v_{pf}^k \neq v_{pf}^i &\rightarrow \rho_{pf}^k \neq \rho_{pf}^i, \\ s_{pf}^k \neq s_{pf}^i &\rightarrow q_{I,II} = T_{pf}(s_{II} - s_I) \neq 0. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Przemiany fazowe drugiego rodzaju charakteryzują się ciągłością pierwszych pochodnych (1.21) i nieciągłością drugich pochodnych cząstkowych oraz pochodnych mieszanych swobodnej entalpii właściwej

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g'}{\partial p^2}\right)_T = -\gamma, \quad \left(\frac{\partial^2 g'}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \\ \frac{\partial^2 g'}{\partial T \partial p} = \alpha' \cdot v. \end{aligned} \quad (1.23)$$

co sprowadza się do skokowych zmian ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p oraz współczynników ściśliwości γ i rozszerzalności cieplnej α' przy zachowaniu ciągłości zmian gęstości oraz zerowego ciepła przemiany fazowej [134], [132].

W materiałach zmiennofazowych rozważanych w niniejszej pracy rolę odgrywają głównie przemiany fazowe pierwszego rodzaju.

Szczegółowy opis zachowania się układu doznającego zmiany fazy w postaci zależności funkcyjnej przedstawiającej zmiany ciśnienia względem zmieniającej się temperatury prezentują równania Ehrenfesta [53], [64], [124], [132]. Rozszerzona klasyfikacja przemian fazowych wg Münstera zaprezentowana jest w [74].

1.3.2. Dyfuzyjność cieplna w kontekście zmiennofazowych struktur kompozytowych

Już samo uwzględnienie zależności od temperatury poszczególnych właściwości cieplnofizycznych i faktu skończonej rozdzielczości temperaturowej każdej metody badawczej [86] stwarza kłopoty interpretacji definicyjnego zapisu dyfuzyjności cieplnej (1.2). Możliwe uogólnienie

$$a|_{T_1}^{T_2}(T) \stackrel{?}{=} \frac{\lambda|_{T_1}^{T_2}(T)}{c_p|_{T_1}^{T_2}(T) \cdot \rho|_{T_1}^{T_2}(T)}, \quad (1.24)$$

nadaje wyznaczanemu parametrowi charakter wielkości co najwyżej wypadkowej. Występowanie niejednorodności strukturalnych komplikuje sprawę jeszcze bardziej, a uwzględnienie przemian fazowych od razu oznacza zaklasyfikowanie wyznaczanego parametru jako pozornego. Zatem zarówno na etapie planowania eksperymentu, jak i przy opracowaniu uzyskanych wyników badań konieczne jest uwzględnienie w analizie wielu czynników dodatkowych. Ze względu na problemy homogenizacji wymagana jest znajomość masowych/molowych/objętościowych udziałów poszczególnych składników kompozytu i modeli matematycznych dla właściwości podstawowych [92]. Przy uśrednianiu wartości poszczególnych parametrów w obszarze przemian fazowych pierwszego rodzaju uwzględnić należy skokowe zmiany wartości gęstości ρ i ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p . W kontekście przemiany fazowej I-go rodzaju dodatkowo należy uwzględnić niezerową wartość ciepła przemiany [84]

$$\begin{aligned} Q_{1,2} &= H_2 - H_1 = m(h_2 - h_1) = \\ &= m \left[c_p \Big|_{T_1}^{T_{pf}} (T_{pf} - T_1) + q_{pf} + c_p \Big|_{T_{pf}}^{T_2} (T_2 - T_{pf}) \right], \end{aligned} \quad (1.25)$$

przy czym

$$\begin{aligned} T_1 &< T_{pf} < T_2, \\ c_p \Big|_{T_1}^{T_{pf}} &= \frac{1}{T_{pf} - T_1} \int_{T_1}^{T_{pf}} c_p(T) dT, \\ c_p \Big|_{T_{pf}}^{T_2} &= \frac{1}{T_2 - T_{pf}} \int_{T_{pf}}^{T_2} c_p(T) dT. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Zgodnie z praktyką analizy termicznej dopuszczalne jest w niektórych przypadkach uznanie powyższych członów jako modyfikujących tzw. doświadczalne charakterystyki ciepła właściwego. Ze względu na ograniczoną rozdzielczość temperaturową wyniki każdego pomiaru wykazują charakterystyczne „rozmycie”. Określenie charakteru przemiany jest w takim przypadku możliwe bądź to na podstawie histerezy temperaturowej przemiany przy ogrzewaniu i chłodzeniu, bądź przy zastosowaniu specjalnych technik pomiarowych takich jak np. modulowany pomiar mikrokalorymetryczny MDSC [104], [112]. W przypadku badania dyfuzji ciepła, z uwagi na konieczność uwzględnienia wielu parametrów sytuacja jest bardziej skomplikowana. Dlatego też w przypadku badania dyfuzji ciepła, problem sprowadza się do minimalizacji efektów niepożądanych przy projektowaniu eksperymentu i uwzględnieniu wpływu omawianych efektów przy analizie wyników badań.

Przy badaniach dyfuzyjności cieplnej, nie tylko kompozytów z przemianami fazowymi, właściwym środkiem zaradczym wydaje się być wykorzystanie dodatkowych

procedur nadających pomiarom cech wysokorozdzielczych. Technicznie wiąże się to z zastosowaniem odpowiednio małego przedziału temperaturowego badań – małego przedziału uśredniania $\Delta T = T_2 - T_1$ [86], [88], [89], [94].

Uwzględnienie wszystkich wspomnianych zjawisk w ramach klasycznej definicji dyfuzyjności cieplnej sprawia, iż rozwiązania problemu należy poszukiwać podejmując próbę identyfikacji dyfuzyjności pozornej symbolicznie opisanej zależnością

$$a_{app}(T_i) = \frac{\lambda(T_i)}{\rho(T) \cdot \left[c_p(T_i) + \frac{\Delta h_i}{\Delta t_i} \right]}, \quad (1.27)$$

z uwzględnieniem procedur pomiaru wysokorozdzielczego.

1.4. Metody badań dyfuzyjności cieplnej

Zgodnie z zależnością definicyjną (1.2) dyfuzyjność cieplna może być obliczona na podstawie wyznaczonych doświadczalnie wartości przewodności cieplnej, ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu oraz gęstości. W tym przypadku mamy do czynienia z pośrednim sposobem określania wartości dyfuzyjności cieplnej. Zastosowanie metody pośredniego wyznaczania dyfuzyjności wiąże się z koniecznością realizacji 3 różnych i często czasochłonnych badań eksperymentalnych, w szczególności czasochłonnego wyznaczenia przewodności cieplnej w warunkach ustalonej wymiany ciepła. Ze względu na zróżnicowanie indywidualnych metod pomiarowych komplementarność wyznaczonych charakterystyk temperaturowych często jest problematyczna, a wynik końcowy jest obciążony złożeniem błędów pomiaru wszystkich parametrów składowych. Największe problemy sprawia jednak uzyskanie wysokiej rozdzielczości temperaturowej, co w zasadzie wyklucza zastosowanie tego sposobu wyznaczania dyfuzyjności w badaniach struktur zmiennofazowych. Z tego względu rozwiązania problemu badań dyfuzji ciepła w strukturach tego typu poszukuje się wśród metod drugiej grupy – grupy metod bezpośredniego pomiaru dyfuzyjności cieplnej w doświadczeniach nieustalonej wymiany ciepła.

W przeważającej części metody bezpośrednie budowane są na podstawie rozwiązań analitycznych zagadnień początkowo-brzegowych z równaniem (1.18). Wiele takich rozwiązań przedstawiono w [24], a podstawowe metody scharakteryzowano w monografii pod redakcją Maglića, Cezairlijana i Peletsky'ego [69]. Różnice między poszczególnymi metodami bezpośredniego pomiaru dyfuzyjności/przewodności cieplnej obejmują przede wszystkim różne rodzaje wybieranych w modelu matematycznym warunków granicznych i przyjętych uproszczeń rozwiązań analitycznych [90]. Głównymi wadami tych metod są przede wszystkim trudności związane z uzyskaniem modeli zgodnych ze sformułowaniem analitycznym, warunków pomiaru, konieczność rejestracji zmiennych w czasie sygnałów, konieczność stosowania skomplikowanych metod opracowania danych pomiarowych oraz skomplikowanych i drogich platform badawczych [90]. Tylko te metody gwarantują jednak uzyskanie spójnych danych doty-

czących badanej właściwości w kontekście wszystkich innych procesów towarzyszących dyfuzji ciepła.

1.4.1. Metody bezpośrednie wyznaczania dyfuzyjności cieplnej / przewodności cieplnej

Dostępne metody bezpośredniego pomiaru dyfuzyjności umożliwiają prowadzenie badań różnorodnych materiałów, w tym materiałów zmiennofazowych. Przy badaniu materiałów w obszarze przemiany fazowej pojawia się wspomniany już problem właściwej interpretacji uzyskanych wyników badań. Do typowych zalet metod pomiaru bezpośredniego dyfuzyjności cieplnej zaliczyć można relatywnie krótki czas pomiaru oraz możliwość określania różnych właściwości cieplnych w tym samym cyklu pomiarowym [29].

Zestawienie metod bezpośredniego pomiaru dyfuzyjności cieplnej wykorzystywanych w badaniach materiałów zmiennofazowych zaprezentowano w tabeli 1.2.

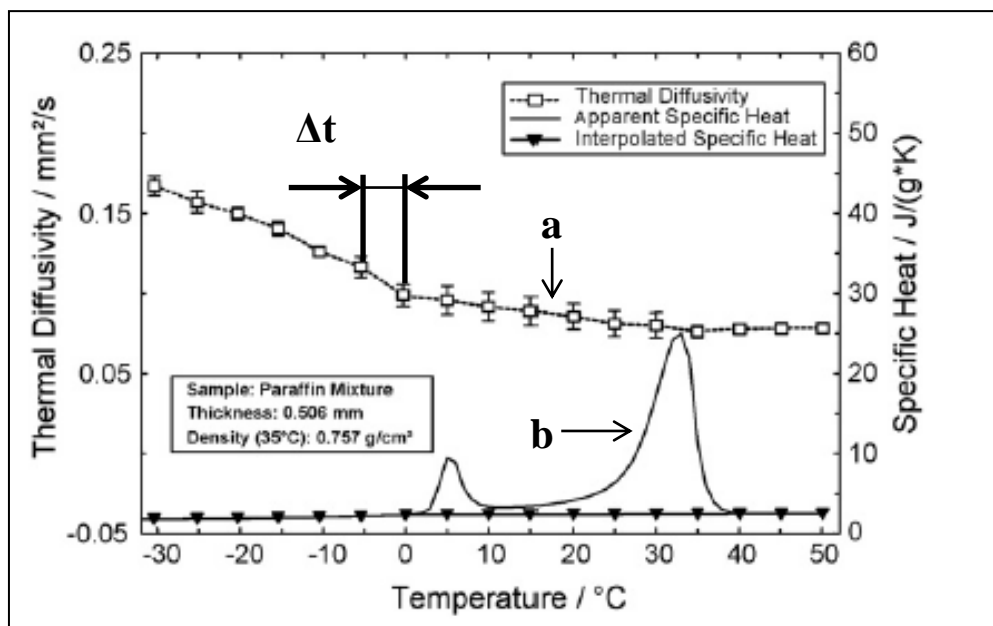
Tabela 1.2. Wybrane metody bezpośredniego pomiaru dyfuzyjności cieplnej

Metody stanów nieustalonych nieokresowych		Metody wymuszeń okresowych (oscylacji temperatury, „fal” cieplnych)
metody impulsowe	klasyczna metoda impulsowa	metoda Ångströma
	zmodyfikowana metoda impulsowa	
metody wymuszenia monotonicznego uporządkowanej wymiany ciepła pierwszego i drugiego rodzaju	metoda wymuszenia skokowego	metoda kalymetrii: wymuszenia okresowego (AC Calorimetry)
	metoda wymuszenia liniowego	
metody nieuporządkowanej wymiany ciepła	metoda chwilowego krótkotrwałego źródła ciepła: gorącego drutu/dysku/taśmy/sfery	metoda 3ω
		metoda oscylacji temperatury w przestrzeni ograniczonej
		metoda oscylacji temperatury w przestrzeni ograniczonej z przemiataciem temperaturowym

Klasyczna metoda impulsowa

Jest to jedna z najczęściej stosowanych metod bezpośredniego określania dyfuzyjności cieplnej wykorzystująca oryginalny pomysł Parkera i jego współpracowników (1961 r.) [103]. Badanie polega na pomiarze zmiennej w czasie odpowiedzi temperaturowej powierzchni izolowanej cieplnie płaskiej próbki, wywołanej lokalnym, powierzchniowym impulsowym źródłem ciepła wygenerowanym na jej przeciwległej powierzchni. Trwające nieskończenie krótko - z założenia - nagrzewanie powierzchni czołowej najczęściej realizuje się przy użyciu impulsu światła laserowego. W rzeczywistości wykorzystuje się fakt, że czas oddziaływania prostokątnego impulsu cieplnego jest nieporównywalnie krótszy od czasu jednowymiarowego rozchodzenia się fali cieplnej wzdłuż grubości nagrzewanej próbki [121]. Dysponując przebiegiem zmian temperatury na powierzchni przeciwległej oraz korzystając z rozwiązania teoretycznego stosownego problemu nieustalonego przewodzenia ciepła można obliczyć wartość dyfuzyjności cieplnej badanej próbki [24], [103]. W klasycznym przypadku do wyznaczenia dyfuzyjności jest wykorzystywany czas osiągnięcia przez tylną powierzchnię połowy całkowitego wzrostu temperatury spowodowanego pochłonięciem energii impulsu przez adiabatyczną z założenia próbkę. Użyteczność tej metody związana jest z bardzo szerokim zakresem temperaturowym pomiaru: od 100 K do ok. 3300 K, oraz możliwością badań materiałów o wartości dyfuzyjności cieplnej w granicach od 10^{-7} do 10^{-3} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [69]. Standardowo metodę stosuje się do badań nieprzezroczystych materiałów jednorodnych w postaci ciał stałych, względnie ciekłych metali utrzymujących swój kształt [69]. Łatwe przygotowanie badanych preparatów i możliwość badania próbek wielowarstwowych zwiększają atrakcyjność metody. Typowy błąd pomiaru zawiera się w granicach $1,5 \div 5$ %. Jego wartość związana jest przede wszystkim z odstępstwami rzeczywistego impulsu cieplnego od kształtu modelowego, niejednorodnym nagrzewaniem powierzchni czołowej próbki oraz stratami z powierzchni bocznych powodującymi odstępstwa od jednowymiarowego przepływu ciepła, koniecznością ujednoczenia nagrzewanej powierzchni warstwami absorpcyjnymi, a także wzrastającym udziałem radiacyjnej wymiany ciepła wraz ze wzrostem temperatury pomiaru.

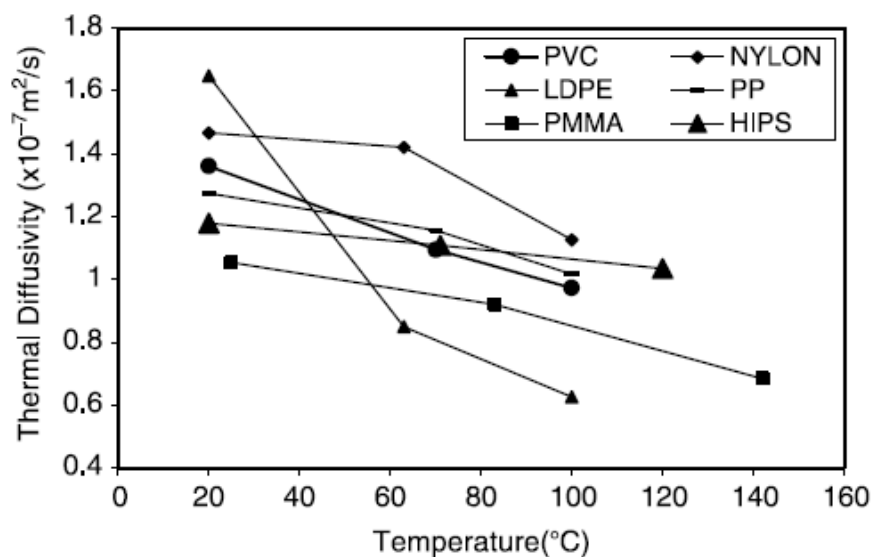
Jednym z dostępnych rozwinięć metody impulsowej posłużyli się Blumm, Lindeman i Min (2000 r.) wykonując pomiary dyfuzyjności cieplnej cieczy i past [16]. Przykładowe wyniki pomiarów uzyskane dla mieszaniny parafin w stanie stałym i ciekłym zaprezentowano na rysunku 1.3.



Rys. 1.3. Porównanie wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej (a) oraz pozornego ciepła właściwego (b). Rysunek zaczerpnięty z [16] modyfikowany przez Autora

Przedstawione na rysunku 1.3 wyniki pomiaru pozornego ciepła właściwego uzyskane zostały w uzupełniających badaniach mikrokalorymetrycznych. Pozorność wynika z „obciążenia” przebiegu ciepła właściwego entalpią przejść fazowych, o umownych temperaturach początku: ok. 5 °C oraz 30 °C (rysunek 1.3, przebieg b). Zjawiska te nie znajdują jednak odzwierciedlenia w przebiegu zmian dyfuzyjności cieplnej (rysunek 1.3, przebieg a). Powodem takiego stanu rzeczy jest niższa, niż w przypadku badań kalorymetrycznych, temperaturowa rozdzielczość pomiaru spowodowana większymi przedziałami uśredniania [86]. To z kolei przekłada się na dyskretny charakter wyników z dużymi odległościami reprezentowanymi parametrem Δt (dla prezentowanych badań $\Delta t \approx 10$ °C). W tym przypadku chwilowe zmiany dyfuzyjności cieplnej nie są odtwarzane prawidłowo.

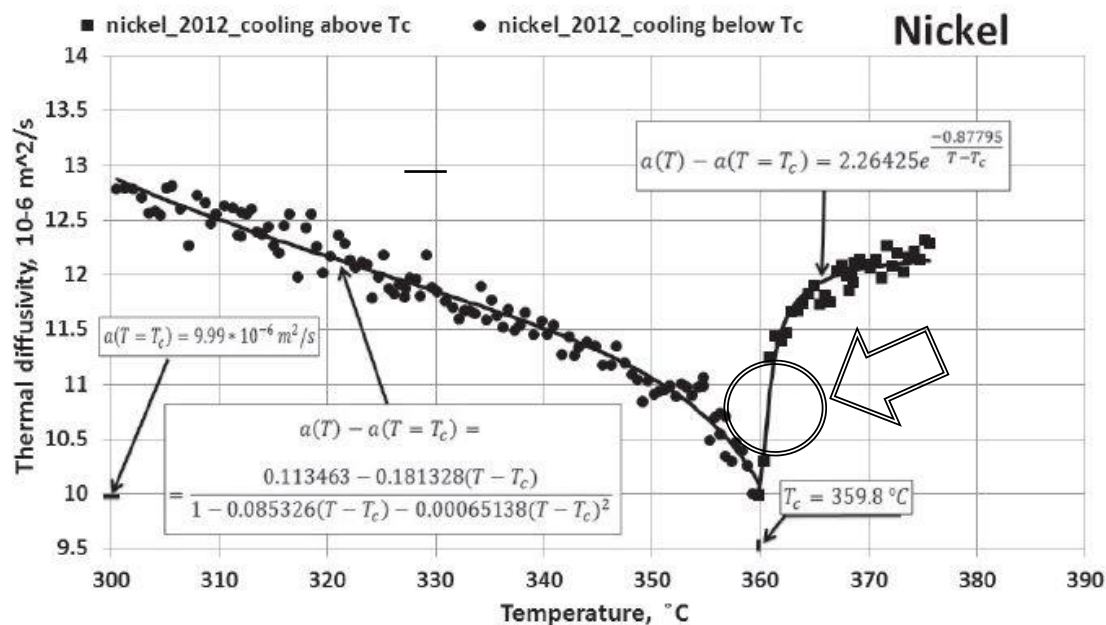
Podobnie rzecz się ma w przypadku wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej polichlorku winylu (PCV), nylonu, polietylenu (LDPE), polipropylenu (PP), akrylu (PMMA) i polistyrenu (HPS) prezentowanych w pracy [111] (rysunek 1.4).



Rys. 1.4. Porównanie wyników pomiarów dyfuzyjności cieplnej dla polichlorku winylu (PCV), nylonu, polietylenu (LDPE), polipropylenu (PP), akrylu (PMMA) i polistyrenu (HPS). Rysunek zaczerpnięty z [111]

Zmodyfikowana metoda impulsowa

Jedną z modyfikacji klasycznej metody impulsowej opisano w pracach [119], [120] oraz [116]. Modyfikacja polega na zastąpieniu jednopunktowego pomiaru temperatury, pomiarem dwupunktowym pozwalającym na określenie eksperymentalnej różnicy temperatury pomiędzy czołową i tylną powierzchnią badanej próbki [119]. Modyfikacja umożliwia zwiększenie rozdzielczości temperaturowej pojedynczego pomiaru dyskretnego. Od stopnia zagęszczenia pojedynczych „strzałów” zależy rozdzielczość odtworzenia charakterystyki temperaturowej. Na rysunku 1.5. przedstawiono przykładowe wyniki pomiaru dyfuzyjności niklu w okolicy przemiany fazowej II-go rodzaju z wykorzystaniem metody zmodyfikowanej [122], [123]. Mimo zmniejszenia przedziału uśredniania, wyniki pomiarów nie w pełni odwzorowują zmienność dyfuzyjności w obszarze przejścia fazowego (fragment oznaczony okręgiem na rysunku 1.5). Rodzi to problemy w interpretacji uzyskanych rezultatów w tym obszarze.



Rys. 1.5. Wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej niklu z uwzględnieniem obszaru przejścia fazowego II-go rodzaju. Okręgiem zaznaczono krytyczny fragment brakujących danych pomiarowych. Rysunek zaczerpnięty z [123] modyfikowany przez Autora

Metoda wymuszenia skokowego

Metoda wymuszenia skokowego należy do metod monotonicznego wymuszenia cieplnego wykorzystująca teorię uporządkowanej wymiany ciepła Kondratiewa [125]. Jedną z modyfikacji metody klasycznej, której opis zaprezentowano m.in. w [69], zakłada wykorzystanie kąpieli dwu płynów [90]. Pomiar polega na wyznaczeniu zmian temperatury w wybranym miejscu próbki podczas kolejnych jej zanurzeń w dwu różnych płynach o znanych właściwościach cieplnofizycznych i różnych współczynnikach przyjmowania ciepła $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Opracowanie sygnałów temperaturowych pozwala na wyznaczenie tzw. czasu skorygowanego nieobciążonego efektami oporu przyjmowania ciepła na powierzchni próbki i wyznaczenia na tej podstawie stosownej wartości dyfuzyjności cieplnej [84], [94]. Specyfika metody ogranicza zakres jej stosowalności w większości wypadków do badania ciał stałych. Ze względu na stosunkowo duże wymiary badanych próbek metoda uniemożliwia wykonanie pomiaru o dużej rozdzielczości temperaturowej. Duże rozmiary próbek generują również problem interpretacji wyników badań w przypadku wystąpienia przemiany fazowej.

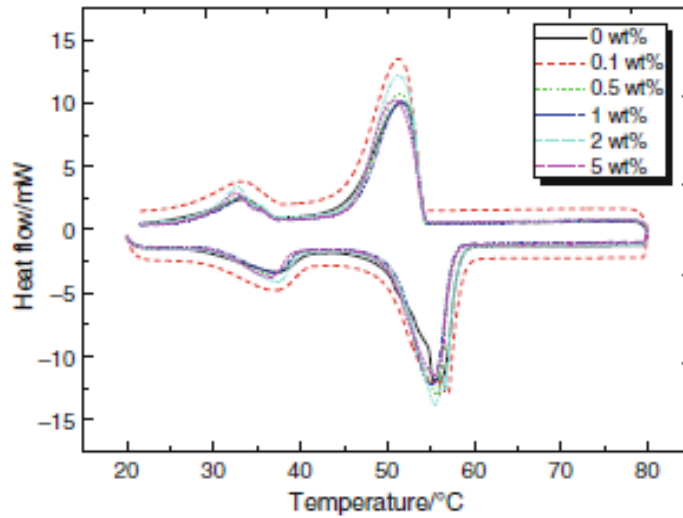
Metoda chwilowego źródła ciepła

Badanie dyfuzyjności tą metodą polega na chwilowym nagrzewaniu fragmentu badanej próbki, najczęściej powierzchni, ale także linii bądź punktu, i rejestracji zmian temperatury w pewnym punkcie objętości próbki. Otrzymane sygnały temperaturowe prowadzą do określenia maksymalnej nadwyżki temperatury oraz czasu, po którym nadwyżka ta została zaobserwowana. Czas ten wykorzystuje się do obliczenia wartości przewodności cieplnej wg rozwiązania wyprowadzonego w oparciu o metodę odwrotną rozwiązania zagadnienia niustalonej wymiany ciepła [140]. Ze względu na podobne

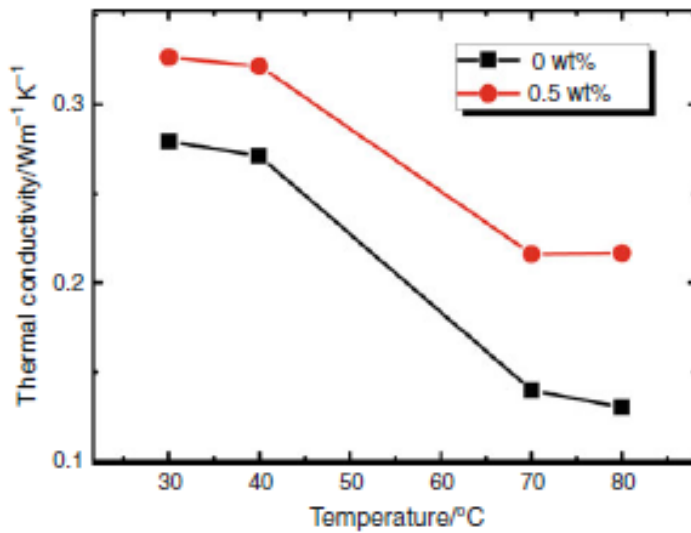
ograniczenia jak w metodzie „dwu płynów”, metoda chwilowego źródła ciepła nie znalazła zastosowania w badaniach materiałów zmiennofazowych.

Odmianami metody chwilowego źródła ciepła są metody „*Hot Wire*” [42], [69], „*Hot Disc*” [18], [45] i „*Hot Ball*” [68]. W przypadku tych metod metodyka wyznaczenia dyfuzyjności jest podobna, ale sygnał odpowiedzi termicznej pochodzi bezpośrednio z rezystancyjnego elementu grzewczego, umieszczanego z reguły w położeniu centralnym we wnętrzu (z ang. *Plane Source Technique*) [128]. Generalną wadą tej grupy metod jest wrażliwość układu pomiarowego na wszelkie niedokładności geometryczne oraz nieuwzględniane w modelu straty ciepła. Zaletą jest możliwość wykonywania badań w szerokim zakresie temperatur (od 20 °C do 2000 °C) dla różnorodnych materiałów: ciał stałych, cieczy i proszków z niepewnością pomiarową nieprzekraczającą 10% [29].

Przykład wykorzystania metody w badaniach struktury zmiennofazowej zaprezentowano w [127]. Strukturą tą był kompozyt parafinowy z dodatkiem dyspersyjnym w postaci mikro-płatków grafitu o udziale masowym od 0% do 0,5%. Wyniki badań przewodności cieplnej z wykorzystaniem metody gorącego dysku wraz z wynikami uzupełniających analiz mikrokalorymetrycznych przedstawiono na rysunku 1.6. Ujawnione w badaniach mikrokalorymetrycznych efekty przejść fazowych (rysunek 1.6.a) znajdują nikiłe odzwierciedlenie w przebiegach przewodności cieplnej (rysunek 1.6.b). Obecność przemiany stwierdza się jedynie na podstawie charakterystycznego spadku wartości danych dla 70 °C w stosunku do 40 °C. Uzyskane w eksperymentach rezultaty dokumentują jedynie różnice pomiędzy badanymi próbkami w obszarach poza przedziałem przemian fazowych. Podobnie rzecz się ma z wynikami pomiaru przewodności PCM na bazie soli $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - NH_4NO_3 z dodatkiem włókien węglowych [38], a także wyników badań dyfuzyjności cieplnej parafiny z różnorodnym udziałem nanorurek węglowych (HGNF) zaprezentowane w [128] (rysunek 1.7). W obydwu przypadkach udokumentowanie procesu przemiany fazowej poprzez obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej można uznać za niewystarczające.

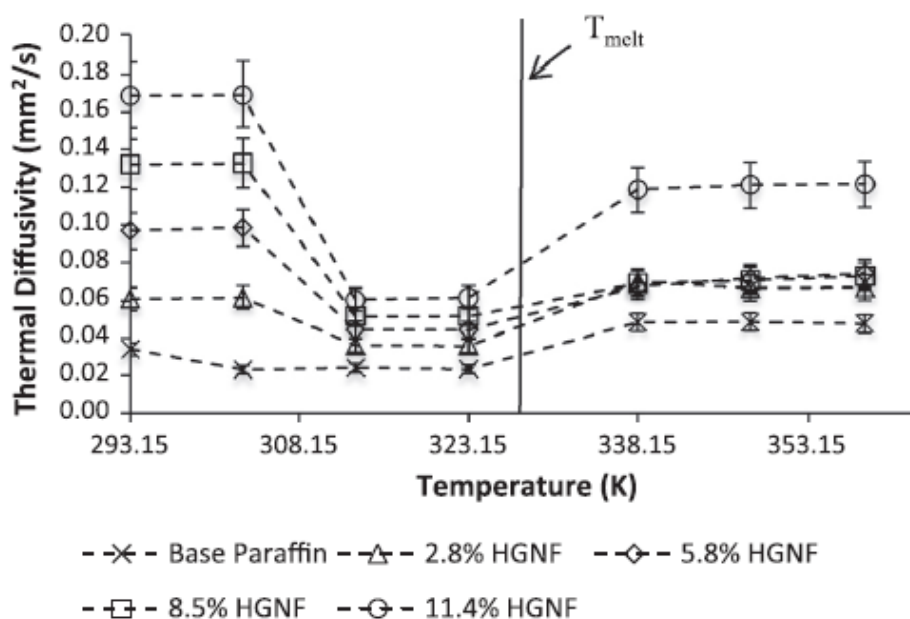


a)



b)

Rys. 1.6. Wyniki pomiarów mikrokalorymetrycznych całego badanego typoszeregu próbek (a) oraz wyniki pomiarów przewodności cieplnej uzyskane dla próbek z 0% i 0,5% masowym udziałem wtrącenia dyspersyjnego. Rysunek zaczerpnięty z [127]



Rys. 1.7. Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej parafiny oraz kompozytów parafinowych o różnym udziale nanorurek węglowych (HGNF). Rysunek zaczerpnięty z [128]

Metoda podstawowa Ångströma i metody „fal” cieplnych

Oryginalny pomysł Ångströma (1861 r.) polegał na wygenerowaniu oscylacji temperatury w pręcie metalowym poprzez ogrzewanie oraz chłodzenie jednego z jego końców i obserwacji zmniejszenia się amplitudy i przesunięcia fazowego wahań temperatury mierzonej w pewnym oddaleniu od miejsca pierwotnego wymuszenia [1]. Analiza przesunięcia fazy oraz zmniejszenia amplitudy oscylacji temperatury pomiędzy sygnałami wymuszenia i odpowiedzi, wziętymi z dwu dowolnych, oddalonych od siebie punktów, pozwala na niezależne otrzymanie dwu wartości poszukiwanego parametru tj. odpowiednio amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej w przypadku braku strat konwekcyjnych. Przy wystąpieniu strat konwekcyjnych możliwe jest jednocześnie wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przejmowania ciepła.

Ze względu na łatwość realizacji technicznej i dobre uwarunkowanie metrologiczne pomysł wykorzystania oscylacji temperatury do badań właściwości cieplnofizycznych stanowił źródło inspiracji do opracowywania i rozwijania wielu metod pochodnych.

Pomysł Ångströma zainspirował rozwój całej grupy metod badań właściwości cieplnofizycznych przy wykorzystaniu oscylacji temperatury zwanych również „falami” cieplnymi. W terminologii angielskojęzycznej stosowana jest nazwa TWA – *Temperature Wave Analysis*. W poszczególnych fazach dokonywanych zmian wprowadzano zarówno udoskonalenia techniczne, jak na przykład zastosowanie grzejników elektrycznych zasilanych prądem przemiennym (AC Calorimetry, O. Corbino [27]), wykorzystanie modulowanych wiązek elektronowych [28], [40], [69], modulowanego promieniowania cieplnego czy laserowego [47], ale również i metodologiczne. Dzięki temu możliwe stało się wykorzystywanie metody do badań próbek o innych kształtach oraz rozszerzenie zakresu badanych parametrów np. o objętościową pojemność cieplną.

Metoda AC Calorimetry

Metody kalorymetrii wymuszenia harmonicznego zasadniczo zostały opracowane w celu umożliwienia wyznaczania objętościowej pojemności cieplnej. W sprzężeniu z klasycznymi procedurami metody oscylacji temperatury pozwalają także na określanie dyfuzyjności cieplnej [51]. Metoda nabiera charakteru metody badań kompleksowych.

W przypadku niniejszego opracowania metoda AC Calorimetry została przywołana głównie w kontekście jej zastosowania przez I. Hatta i jego współpracowników do pomiarów dyfuzyjności cieplnej cieczy [52]. Niestety, brak jest doniesień o wykorzystaniu metody do badania przemian fazowych, a prawdopodobną przyczyną są ograniczenia metrologiczne zastosowanego układu pomiarowego.

Metoda 3ω

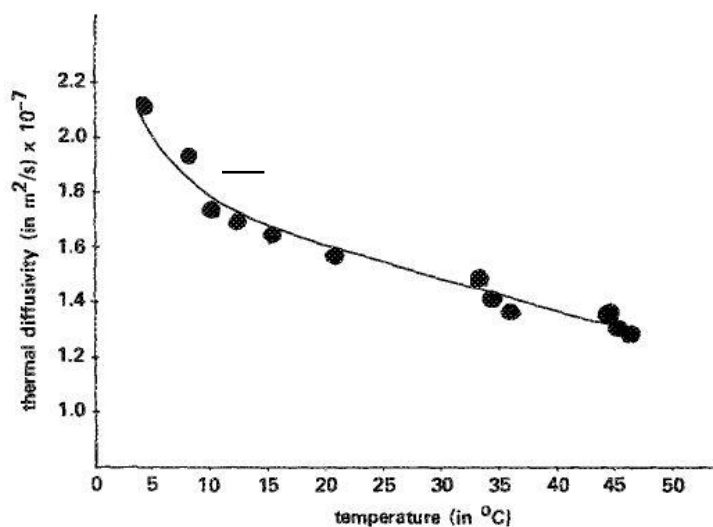
Metoda 3ω stanowiąca rozwinięcie metody AC Calorimetry została opracowana przez D. Cahilla (1990 r.) [23]. Polega na wywołaniu w próbce badanego materiału okresowych zmian temperatury powodowanych przepływem zmiennego prądu elektrycznego o stałej pulsacji. W zależności od tego czy badany materiał jest przewodnikiem czy izolatorem elektrycznym prąd przepływa odpowiednio przez próbkę lub przez metalową/półprzewodnikową taśmę grzewczą. Element grzejny pełni jednocześnie funkcję czujnika zmian temperatury oraz napięcia. Temperatura czujnika zmienia się przy zastosowaniu prądu przemiennego z częstotliwością 2ω i wywołuje zsynchronizowane zmiany rezystancji. W sygnale napięcia zasilania pojawia się dodatkowa składowa o pulsacji 3ω . Ponieważ parametry rejestrowanych sygnałów zależą od głębokości wnikań zaburzeń pola temperatury, więc pojawia się możliwość powiązania ich zmian z pulsacją ω oraz z właściwościami cieplnofizycznymi badanego materiału. Sygnał ten umożliwia pomiar amplitudy oscylacji temperatury, a poprzez to określenie wartości dyfuzyjności cieplnej lub przewodności cieplnej badanego materiału [23], [24].

Zasadniczą zaletą metody jest krótki czas wykonywania eksperymentu, w którym wydatnie zredukowano straty ciepła do otoczenia w porównaniu np. do metody gorącego drutu. Wadą natomiast jest konieczność stosowania skomplikowanych i kosztownych analizatorów widma częstotliwościowego w celu wyznaczenia 3 harmonicznej mierzonego napięcia. Metoda 3ω wykorzystywana jest przede wszystkim do pomiarów przewodnictwa cieplnego / dyfuzyjności cieplnej materiałów litych oraz - przy spełnieniu odpowiednich warunków – także cienkich warstw [54] z uwzględnieniem kierunku właściwości cieplnych. W pracy [135] opisano wykorzystanie metody do określenia dwu wartości przewodności: wzdłużnej i poprzecznej do kierunku propagacji ciepła. Brak jest jednak informacji o zastosowaniu metody do badania przemian fazowych.

Metoda oscylacji temperatury w przestrzeni ograniczonej

Istotnym rozwinięciem oryginalnej metody Ångströma jest modyfikacja wprowadzona przez J. Bellinga (1987 r.) i opisana w [11]. Polega ona na dostosowaniu metodyki i procedur do badania próbek płaskorównoległych. Zastosowanie zależności odpowiedniego do nowej geometrii modelu matematycznego skutkuje z jednej strony likwi-

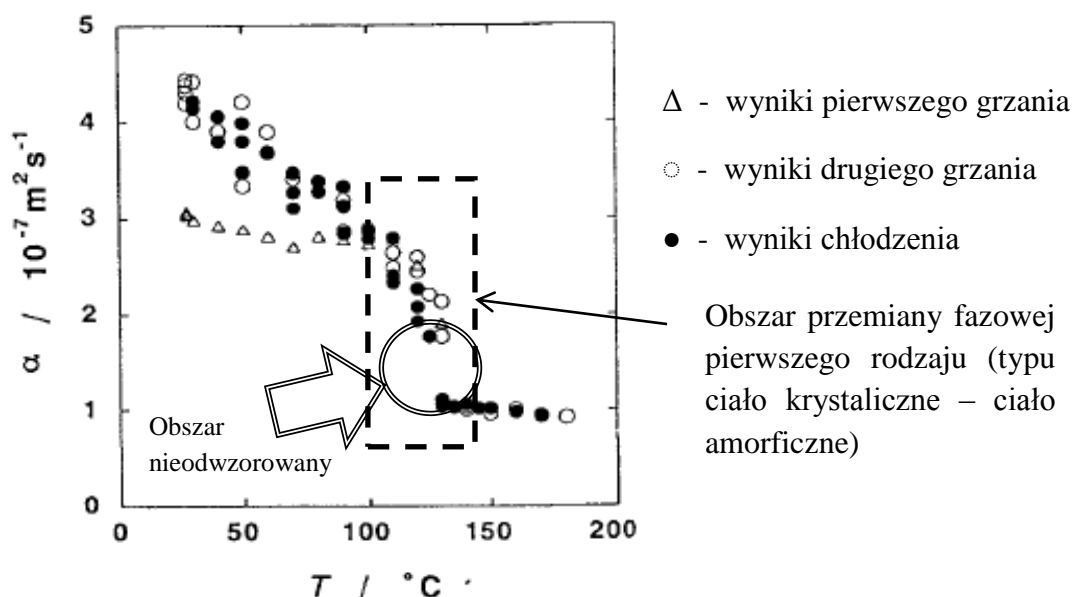
dacją problemu strat konwekcyjnych, ale z drugiej strony nakłada dodatkowe ograniczenia dotyczące współzależności wymiarów geometrycznych badanych próbek, ich właściwości i częstotliwości wymuszenia harmonicznego. Z punktu widzenia sposobu uzyskania oscylacji temperatury w autorskich pomiarach dyfuzyjności cieplnej polietylenu [11] – przywołane wyniki badań zaprezentowano na rysunku 1.8 - J. Belling nawiązał do metody AC-Calorimetru wykorzystując w tym celu elementy półprzewodnikowe zasilane przemiennym prądem elektrycznym. W pracy [11] J. Belling przedstawił wyniki badań polietylenu uzyskane za pomocą układu pomiarowego, w którym do wywołania oscylacji temperatury zostały wykorzystane półprzewodnikowe elementy Peltiera. Analiza wyników badań dowiodła wysokiej powtarzalności otrzymywanych wartości dyfuzyjności; odstępstwa wartości pomiędzy kolejnymi pomiarami nie przekraczały 5%. Omawiana modyfikacja umożliwia badanie dyfuzyjności cieplnej różnych rodzajów materiałów i struktur np. materiałów stosowanych jako kompozytowe wypełnienia dentystyczne [17].



Rys. 1.8. Wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej polietylenu uzyskane przez J. Bellinga. Rysunek zaczerpnięty z [11]

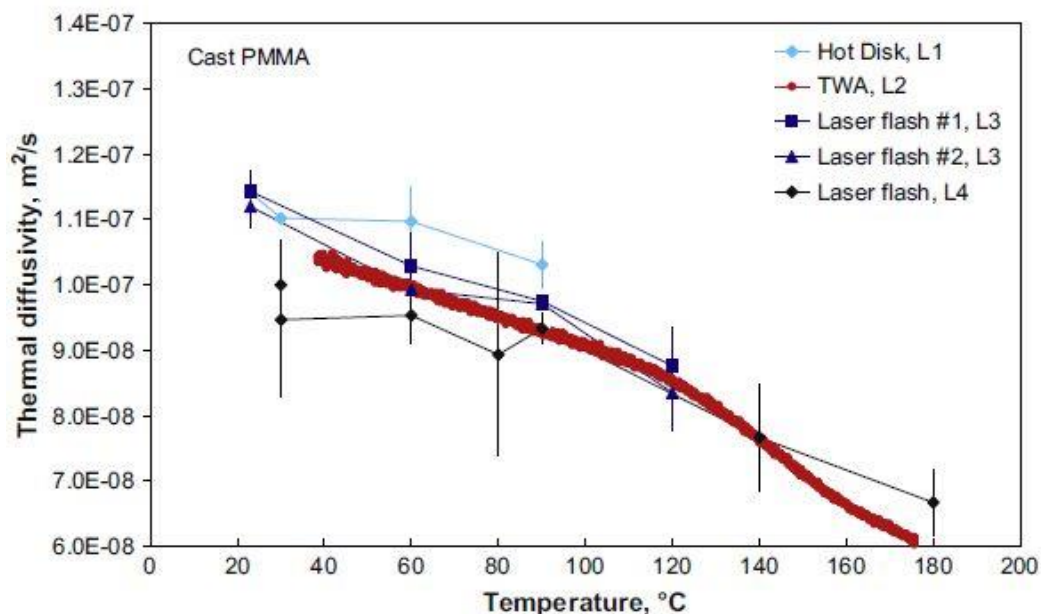
Opracowana przez Bellinga metodyka zyskała sporą popularność i była poddawana dalszym zmianom, jednak dotyczyły one głównie części sprzętowej. J. Bodzenta zastosował do odczytu sygnału odpowiedzi cieplnej zjawisko ugięcia promieniowania laserowego w przypowierzchniowej warstwie gazu [17], T. Hashimoto opracował technologię nanoszonych metodą naporowywania cienkich grzejników pełniących również funkcję rezystancyjnych czujników temperatury [47], [49], [59]. We wszystkich jednak przypadkach wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej jest przeprowadzane na podstawie analizy przesunięcia fazowego sygnałów wymuszenia i odpowiedzi temperaturowej. Dane amplitudowe nie są wykorzystywane. Niemniej, dzięki wprowadzeniu procedur przemiatania częstotliwościowego, możliwe jest przeprowadzenie pomiarów o dużej rozdzielczości temperaturowej i związane z tym wykonanie badań materiałów wykazujących przemiany fazowe. Przykładowe rezultaty badań dyfuzyjności cieplnej polietylenu

o wysokiej gęstości metodą T. Hashimoto w zakresie temperatur od ok. 20 °C do ok. 180 °C zaprezentowano na rysunku 1.9 [49].



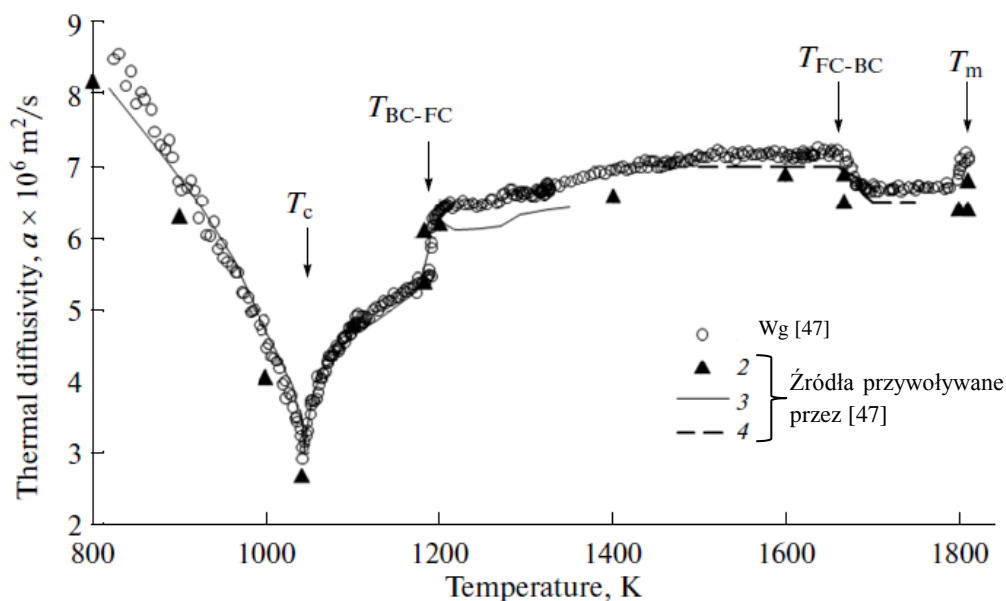
Rys. 1.9. Wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej polietylenu z uwzględnieniem obszaru przemiany fazowej. Rysunek zaczerpnięty z [49] modyfikowany przez Autora

Analizując rezultaty badań można zaobserwować wysoką zgodność wyników pomiaru dyfuzyjności dla różnych cykli w obszarze fazy amorficznej, wysokotemperaturowej. W obszarze przemiany fazowej odzwierciedlenie zmian dyfuzyjności może budzić zastrzeżenia. Wyniki badań dobrze natomiast dokumentują trwałe zmiany właściwości po reorganizacji struktury krystalicznej po pierwszym grzaniu. Podobne badania przeprowadzone w szerszym zakresie temperaturowym pomiaru - od ok. 0 °C do ok. 300 °C dla grupy polimerów amorficznych (m.in. polistyrenu-co-akrylonitrylowego) wykazujących przemianę zeszklenia zaprezentowano w [73]. Omawianą metodę zastosowano także do badań wody z udziałem różnych krioprotektantów (m.in. NaCl oraz KCl) [25]. W pomiarach tych udało się dokładnie odwzorować zmiany wartości w obszarze przejścia fazowego dzięki wysokiej rozdzielczości temperaturowej pomiaru wynoszącej ok. 0,2 °C dla zakresu temperaturowego pomiaru od -60 °C do 20 °C. Technika T. Hashimoto stosowana była również do badania dyfuzyjności polietylenów, polipropylenu, PET i polistyrenu [48] oraz do wyznaczania właściwości cienkich powłok dielektrycznych [72]. Zalet techniki T. Hashimoto, uwarunkowanych głównie wysoką rozdzielczością temperaturową, dowodzi porównanie wyników uzyskanych przy jej zastosowaniu z wynikami badań LFA (z ang. *Laser Flash Apparatus*) i gorącego dysku przedstawione na rysunku 1.10 [108].



Rys. 1.10. Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej polimetylenu metakrylowego (PMMA) techniką T. Hashimoto (na rys. TWA), LFA i gorącego dysku (Hot Disc).
Rysunek zaczerpnięty z [108]

Specyficznym obszarem zastosowań metody wymuszeń oscylacyjnych do badania próbek płaskich są wysokotemperaturowe badania z wykorzystaniem modulowanej wiązki elektronów. Tę technikę pomiaru zaproponował R. Cowan (1961 r.) [28]. Technika badań polega na wywołaniu okresowych zmian temperatury na jednej z powierzchni dyskoidalnej próbki w wyniku bombardowania jej przeciwległej powierzchni modulowanym strumieniem elektronowym miotanym przy użyciu działa elektronowego. Za pomiar temperatury w czasie na obydwu powierzchniach odpowiedzialne są specjalne układy optoelektroniczne wykrywające cykliczne zmiany promieniowania cieplnego [28], [69]. O skuteczności omawianej metodyki w badaniach przemian fazowych świadczą rezultaty badań przedstawione na rysunku 1.11 [40]. Niestety, analiza danych ograniczona jest tylko do danych opóźnienia fazowego, a w dodatku występuje dodatkowe ograniczenie temperaturowe związane z wysoką wartością dolnego zakresu temperaturowego [28], [40].



Rys. 1.11. Wyniki pomiarów dyfuzyjności żelaza (zaznaczone kropkami). Rysunek zaczerpnięty z [40] modyfikowany przez Autora

Oprócz wyżej omówionych wprowadzono jeszcze wiele innych modyfikacji metody oscylacji temperatury. Dotyczą one przede wszystkim oprzyrządowania układów pomiarowych, głównie systemów detekcji, ale nie dotyczą jej podstaw teoretycznych. Wymieniając najważniejsze przypadki modyfikacji uwagę należy zwrócić na techniki fototermiczne [17], badania z wykorzystaniem kamer termowizyjnych czy pomiary w układzie akustycznych bądź termicznych wnęk rezonansowych [14]. Ze względu na istotne ograniczenia przyrządowe i metodologiczne wprowadzane zmiany nie tworzą nowych możliwości badania układów zmiennofazowych.

Metoda oscylacji temperatury w przestrzeni ograniczonej z przemiataniem temperaturowym

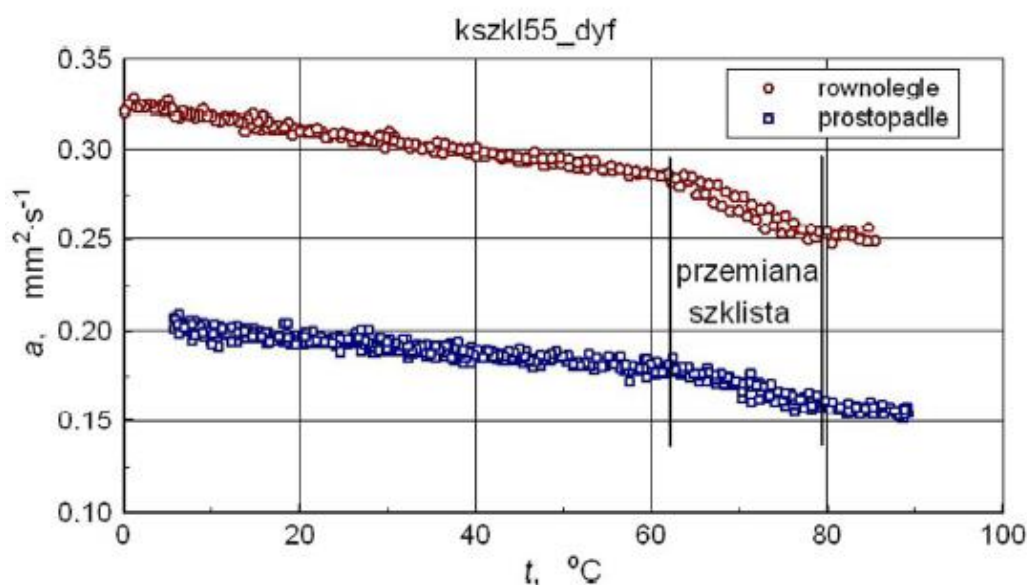
Kolejną modyfikacją metody bazowej jest wprowadzenie dodatkowego wymuszenia cieplnego w postaci liniowo zmiennej podstawy oscylacji temperatury [96], [97]. W ten sposób, jako wymuszenie cieplne pojawia się złożenie wymuszeń spełniających jednocześnie warunki uporządkowanej wymiany ciepła II-go i III-go rodzaju [132]. Oprócz typowej dla metody wymuszeń oscylacyjnych możliwości uzyskania w jednym pomiarze dwu wartości dyfuzyjności, odpowiednio amplitudowej i fazowej, pojawia się też możliwość wyznaczenia trzeciej wartości z opóźnienia średniej temperatury odpowiedzi termicznej. Jednak najważniejsze jest to, że w badaniach można uzyskać dane dotyczące zmian dyfuzyjności cieplnej przy zmianie temperatury.

Cechą charakterystyczną opracowanej metodyki badań jest również i to, że w przypadku spełnienia warunków modelowych, wartość amplitudowa oraz fazowa dyfuzyjności cieplnej się pokrywają, natomiast w przypadku odstępstw regułą jest to, że wartość fazowa stanowi ograniczenie górne, a wartość amplitudowa ograniczenie dolne dla

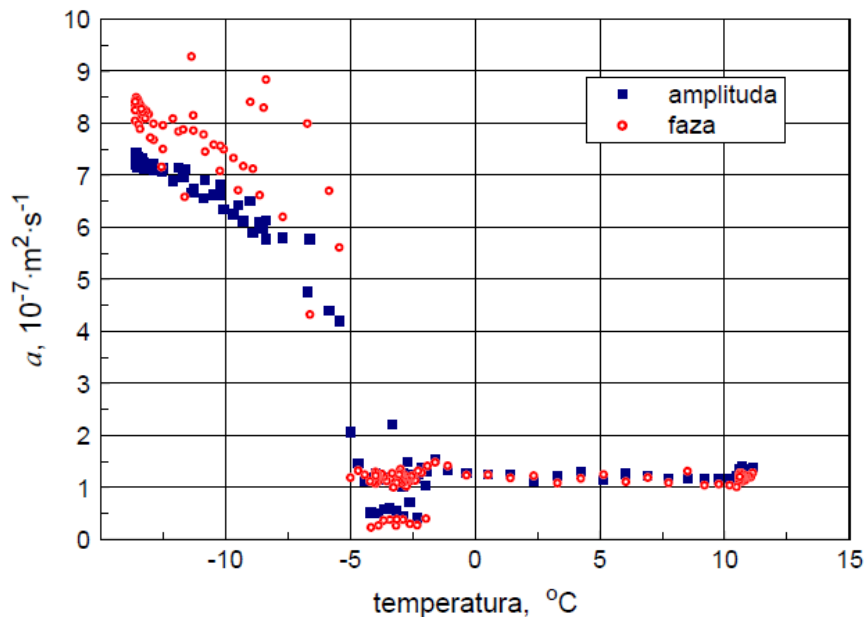
możliwej wartości rzeczywistej. Metoda generuje w ten sposób automatycznie informację dotyczącą oszacowania niedokładności pomiaru.

Ze względu na swoje zalety omawiana metoda i procedury zostały wybrane do przeprowadzenia badań doświadczalnych w realizacji niniejszej pracy. Szczegóły dotyczące metody zostaną przedstawione w dalszej części opracowania.

Metodą tą prowadzono pomiary dyfuzyjności cieplnej w obszarze przemiany fazowej. Były to między innymi żywice i wykonane na ich podstawie kompozyty lotnicze (rysunek 1.12) [95], a także woda (rysunek 1.13) [117], [82]. Badania kompozytów dowiodły skuteczności omawianej metody w badaniu przemian typu ciało stałe - ciało stałe. Z kolei badania wody unaocznily problemy negatywnego wpływu konwekcji cieczy, które skutkują trudnościami w interpretacji otrzymanych rezultatów badań. Mimo to, każdy z prezentowanych wyników potwierdził wysoką rozdzielczość temperaturową pomiaru oraz możliwość analizy dwu wartości dyfuzyjności uzyskanych na podstawie obserwacji zmian dwu cech odpowiedzi cieplnej: zmniejszenia oscylacji temperatury i przesunięcia fazowego. Stanowi to istotny walor metody w badaniach materiałów zmiennofazowych w temperaturowym zakresie zmiany fazy.



Rys. 1.12. Badania dyfuzyjności cieplnej lotniczego kompozytu szklanego. Rysunek zaczerpnięty z [95]



Rys. 1.13. Badania dyfuzyjności cieplnej wody. Rysunek zaczerpnięty z [117]

1.4.2. Podsumowanie wyników analizy wybranych publikacji dotyczących badania dyfuzji ciepła z uwzględnieniem przemian fazowych

Analiza obecnego stanu zagadnienia oraz aktualnie dostępnych metod i technik pomiarowych właściwości cieplnofizycznych pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- potrzeba prowadzenia badań materiałów zmiennofazowych jest niezaprzeczalnie konieczna,
- przegląd aktualnie dostępnych metod i technik pomiaru właściwości cieplnofizycznych wskazuje na już sprawdzone, rzeczywiste lub potencjalne możliwości ich wykorzystania w badaniach materiałów i struktur zmiennofazowych,
- pomiary właściwości cieplnofizycznych w obszarze przejścia fazowego, głównie krzepnięcia i topnienia, za pomocą dostępnych metod i technik rodzą problemy związane z uzyskaniem wiarygodnych wyników badań i ich właściwej interpretacji.

Przyczyny problemów w uzyskaniu wiarygodności wyników badań w obszarze przejścia fazowego i ich poprawnej interpretacji dobrze ilustrują spostrzeżenia z pomiarów dyfuzyjności cieplnej wody [117]. Wiarygodność otrzymanych wyników jest zależna od szeregu czynników. Dominujące źródła błędów pomiarowych wynikają z trudności w:

- ustaleniu stałych położenia punktów pomiaru temperatury w obliczu przechodzącego frontu fazowego, a więc poprawności rejestracji sygnałów pomiarowych i zachowania niezmienniczej odległości między tymi punktami,
- wyeliminowaniu ruchów konwekcyjnych fazy ciekłej materiału zmiennofazowego („uruchomienie” dodatkowych, pozamodelowych mechanizmów wymiany

ciepła i wydatne ograniczanie w uzyskaniu wysokiej rozdzielczości temperaturowej),

- ograniczeniu strat ciepła z powierzchni próbki do otoczenia.

Z kolei główną przyczyną trudności właściwej interpretacji rezultatów badań jest „obciążenie” wyników w obszarze przejścia fazowego entalpią krzepnięcia/topnienia. Wyniki takie nie mogą być postrzegane jako wartości dyfuzyjności cieplnej w rozumieniu zależności definicyjnej (1.2), a raczej jako miara dyfuzji ciepła w badanym materiale.

Wydaje się, że wskazane trudności można rozwiązać badając materiał zmiennofazowy jako składnik struktury kompozytowej. Z jednej strony osnowa (szkielet) struktury kompozytowej umożliwi jednoznaczne i precyzyjne określenie położenia czujnika temperatury w czasie pomiarów bez względu na zachodzące w strukturze zmiany fazy, ograniczając tym samym niepewność określania obliczeniowej grubości próbki. Z drugiej strony odpowiednio zaprojektowana osnowa umożliwi blokadę konwekcyjnego przemieszczania się materiału zmiennofazowego (wypełnienia) w obszarze fazy ciekłej.

Niemniej należy mieć na uwadze, że wykorzystanie struktury kompozytowej tworzy konieczność „odfiltrowania” właściwości materiału zmiennofazowego od właściwości struktury jako całości.

1.5. Omówienie wybranych przypadków dyfuzji ciepła w strukturach kompozytowych ze składnikiem zmiennofazowym

Potwierdzeniem konieczności prowadzenia badań dyfuzji ciepła jest stale wzrastająca liczba zastosowań kompozytowych materiałów zmiennofazowych. Struktury te wykorzystywane są powszechnie w różnych dziedzinach i gałęziach przemysłu, m.in w budownictwie [137], [56], [26], energetyce [139] oraz lotnictwie [17], [7], [95], [55]. Ponadto struktury kompozytowe znalazły zastosowanie w technikach cyfrowych [6], [141] czy ochronie osobistej np. straży pożarnej [131].

Zapotrzebowanie na wyniki badań struktur zmiennofazowych jest uwarunkowane również potrzebą dokumentowania właściwości nowo opracowywanych struktur kompozytowych modyfikowanych dodatkami oraz potrzebą wsparcia analiz teoretycznych. Przykłady modyfikacji właściwości można mnożyć. W artykule [57] opisano przypadek wprowadzania mikrokapsulek zawierających materiał PCM do gipsu celem zwiększenia pojemności cieplnej nowo utworzonej struktury. Inne próby zmian właściwości dotyczą np. zwiększania przewodności cieplnej żywic poprzez wprowadzanie włókien [128] lub nanorurek węglowych [127]. Z kolei opisany w [58] przykład dotyczy zmiany właściwości cieplnofizycznych parafiny poprzez dodatek nanocząstek tlenku miedzi. Dodatek skutkuje 8% wzrostem przewodności cieplnej w stosunku do czystej parafiny przy 10% udziale masowego wtrącenia dyspersyjnego.

1.6. Teza i cel pracy

Analiza przedstawionych danych dowodzi potrzeby prowadzenia badań złożonych zjawisk towarzyszących dyfuzji ciepła, w szczególności występujących w materiałach zmiennofazowych.

Przegląd dotychczas opublikowanych prac unaoczniał możliwości wykonywania badań takich materiałów. Określone zostały jednak niedostatki dotychczas stosowanych

procedur. Wśród opisanych metod szczególne miejsce zajmuje metoda oscylacji temperatury. Z przedstawionych informacji wynika, że daje ona możliwość uzyskania dużej rozdzielczości temperaturowej pomiaru oraz wykonania badań w trybie liniowej zmiany temperatury, co zapewnia quasi-ciągłość wyznaczonej charakterystyki temperaturowej. Możliwość wyznaczenia dwu wartości dyfuzyjności cieplnej w jednym pomiarze to dodatkowy ważny atut metody. Przy spełnieniu modelowych warunków badań wartość dyfuzyjności cieplnej wyznaczona na podstawie porównania amplitudy sygnału wymuszenia i odpowiedzi, oraz wartość wyznaczona z opóźnienia w fazie powinny być jednakowe. Ewentualne różnice stanowią nie tylko sygnał ostrzegawczy, ale dają podstawę do wstępnego określenia maksymalnej niedokładności pomiaru.

Przedstawione wyniki przeglądu literatury dowodzą zainteresowania badaniem zjawisk dyfuzji ciepła w materiałach zmiennofazowych i strukturach z ich dodatkiem. Wskazują jednocześnie na kłopoty związane z wykonywaniem tego rodzaju eksperymentów, zarówno natury praktycznej jak i metodologicznej. W związku z tym można zadać pytanie, czy celowym jest wprowadzanie dodatkowej komplikacji poprzez połączenie niejednorodności strukturalnej z przemianami fazowymi.

Badanie takiej struktury z jednej strony komplikuje problem badawczy wymuszając konieczność „odfiltrowania” właściwości materiału zmiennofazowego od właściwości struktury, a także rozszerzenia interpretacji rezultatów bezpośrednich wyników obliczeń. Z drugiej strony natomiast stwarza możliwość badania samej przemiany bez dodatkowej konwekcji występującej w obszarze fazy ciekłej, a więc pozwala na uzyskanie, zakładanego przez model metody oscylacji temperatury, przewodnościowego charakteru wymiany ciepła.

Stąd, na bazie zgromadzonych danych, opracowano następującą tezę rozprawy: **możliwe jest uzyskanie zgodnych w interpretacji danych amplitudowych oraz fazowych, wyników badań dyfuzji ciepła w materiałach i strukturach zmiennofazowych otrzymanych metodą wymuszeń oscylacyjnych.**

Jako cel pracy przyjęto **opracowanie metodyki wysokorozdzielczych temperaturowo badań dyfuzyjności cieplnej materiałów strukturalnych z wypełnieniem zmiennofazowym zmodyfikowaną metodą wymuszeń oscylacyjnych.**

Zakończona sukcesem realizacja tak sformułowanego celu pozwoli na dowiedzenie tezy.

1.7. Program i zakres badań

Realizacja pracy wymaga przeprowadzenia badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych.

Główny ciężar dowiedzenia tezy spoczywa na eksperymencie, który powinien dostarczyć przekonujących danych badań rzeczywistej struktury. To z kolei wiąże się z koniecznością przygotowania modelowej struktury zmiennofazowej, adaptacji stanowiska i procedur pomiarowych oraz opracowania metodyki badań. Niezbędne jest również określenie właściwości poszczególnych składników badanej struktury.

Ponieważ rozważane zagadnienie dyfuzji ciepła w strukturze zmiennofazowej w obszarze przemiany pierwszego rodzaju przy wymuszeniu oscylacyjnym nie ma bezpośredniego odniesienia w postaci rozwiązań analitycznych, dane porównawcze muszą

być uzyskane inną drogą. Największe możliwości stwarza w tym przypadku modelowanie numeryczne. Symulacje numeryczne mogą być również wykorzystywane do powiązania właściwości składników z właściwościami struktury – rozwiązania problemu homogenizacji. Oczywistym jest jednak, że przed przystąpieniem do opracowywania modeli numerycznych struktury wcześniej należy sprawdzić skuteczność modelowania analitycznego w tym zakresie.

2. WYKORZYSTANIE METODY WYMUSZEŃ OSCYLACYJNYCH DO POMIARU DYFUZYJNOŚCI CIEPLNEJ

Wyniki przeglądu dostępnych metod i technik pomiaru dyfuzyjności dowodzą możliwości badania materiałów i struktur zmiennofazowych metodą wymuszeń okresowych. Zastosowanie ciągłych w czasie oscylacji cieplnych wraz z nowoczesnymi technikami akwizycji danych pomiarowych skutkuje uzyskaniem wyższych rozdzielczości temperaturowych pomiaru w stosunku do aperiodycznych metod badania stanów nieustalonych. Wysokie rozdzielczości temperaturowe pomiaru pozwalają na otrzymanie quasciągłych przebiegów obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej. Najważniejsze jest jednak to, że dyfuzyjność cieplna może być wyznaczana z dwu jednocześnie mierzonych parametrów sygnału okresowego: zmniejszenia amplitudy, a także z przesunięcia w fazie sygnałów odpowiedzi temperaturowej.

2.1. Metoda Ångströma

Metoda Ångströma [1] należy do grupy metod uporządkowanej wymiany ciepła III-go rodzaju [69], [125]. Teoria metody podstawowej bazuje na rozwiązaniu jednowymiarowego równania Fouriera nieustalanej wymiany ciepła w postaci

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \nu \theta, \quad (2.1)$$

$$\theta(x, \tau) = T(x, \tau) - T_o,$$

dla półnieskończonego pręta o polu przekroju poprzecznego S' oraz obwodzie p' z jednorodnym warunkiem początkowym (WP)

$$\begin{aligned} \theta(x, 0) &= 0, \\ 0 &\leq x \leq \infty, \end{aligned} \quad (2.2)$$

oraz dwoma warunkami brzegowymi (WB) opisującymi odpowiednio sinusoidalnie zmienne wymuszenie cieplne na brzegu ośrodka oraz zerową nadwyżkę temperatury w granicy dla $x \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \theta(0, \tau) &= A \cdot \sin(\omega\tau - \varepsilon), \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \theta(x, \tau) &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Rozwiązanie tak przedstawionego problemu w przybliżeniu asymptotycznym uporządkowanej wymiany ciepła II-go rodzaju, czyli dla czasu wystarczająco odległego od chwili początkowej jest następujące [1], [24]

$$\theta(x, \tau) = A e^{-q_1 x} \cdot \sin(\omega \tau - q_2 x - \varepsilon), \quad (2.4)$$

gdzie

$$\begin{cases} q_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{v^2 + \omega^2} + v}{2a}} \\ q_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{v^2 + \omega^2} - v}{2a}} \end{cases}, \quad (2.5)$$

$$v = \frac{\alpha \cdot p'}{\rho \cdot c_p \cdot S'}.$$

Dyfuzyjność cieplna występuje w sposób jawny w parametrach q_1 i q_2 . Po przekształceniach można otrzymać zależności

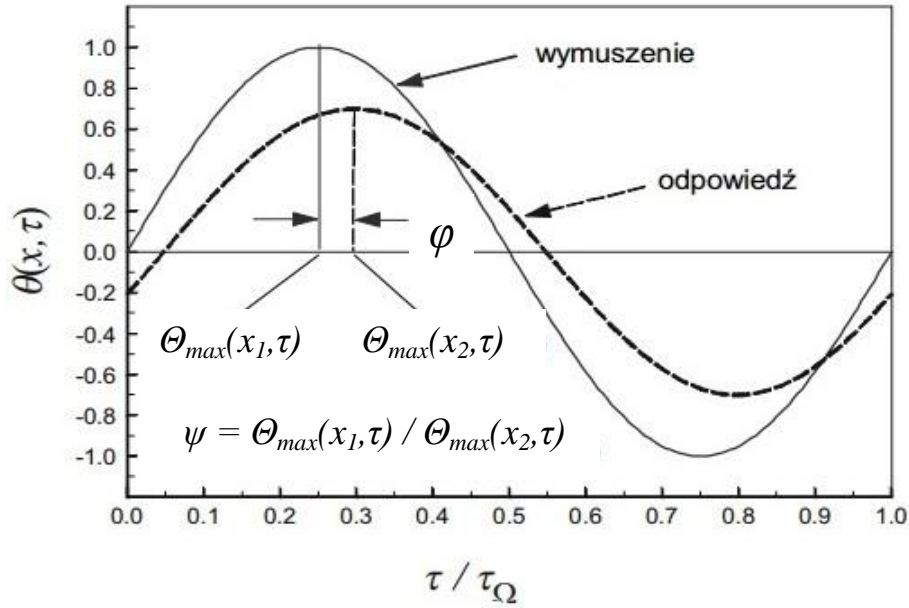
$$a = \frac{\pi \cdot f}{q_1 \cdot q_2}, \quad (2.6)$$

$$v = \frac{\pi \cdot f}{q_1 \cdot q_2} (q_1^2 - q_2^2),$$

pozwalające na wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej a i współczynnika przejmowania ciepła α na podstawie zmniejszenia amplitudy ψ i przesunięcia fazowego φ sygnału odpowiedzi termicznej w stosunku do wymuszenia. Sygnał wymuszenia rejestrowany jest w punkcie x_1 , odpowiedzi w punkcie x_2 , przy czym $0 \leq x_1 < x_2 < \infty$ (rysunek 2.1). Tłumienie amplitudy ψ i przesunięcie fazowe φ definiowane są jako

$$\psi = \frac{\max_{\tau} [\theta(x_2, \tau)]}{\max_{\tau} [\theta(x_1, \tau)]} = \exp(-q_1 l), \quad (2.7)$$

$$\varphi = q_2 (x_2 - x_1) = q_2 \cdot l.$$



Rys. 2.1. Tłumienie amplitudy ψ i przesunięcie fazowe φ modelowego sygnału pomiarowego. Rysunek zaczerpnięty z [91] modyfikowany przez Autora

W badaniach pręta z równomiernymi stratami ciepła z jego powierzchni bocznych do otoczenia, w mocy pozostają równania (2.6) na podstawie których obliczana jest dyfuzyjność cieplna materiału pręta a , a także wartość liczby Biota, co przekłada się na wartość współczynnika przejmowania ciepła α .

W przypadku braku strat ciepła z powierzchni bocznych tj. dla $\alpha = 0$ a zatem $v = 0$, otrzymuje się równość współczynników $q_1 = q_2$ (wzór 2.5). Uwzględniając q_1 oraz q_2 z zależności (2.7) w zależności (2.6), wzór prowadzi do uzyskania następującej zależności do obliczenia wartości dyfuzyjności cieplnej

$$a = \frac{\pi \cdot f}{\left(\frac{1}{l} \cdot \ln \frac{1}{\psi}\right) \cdot \left(\frac{\varphi}{l}\right)} = \sqrt{\left(\frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\varphi \cdot \ln \frac{1}{\psi}}\right)^2} = \sqrt{\frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\ln^2 \frac{1}{\psi}}} \sqrt{\frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\varphi^2}}, \quad (2.8)$$

gdzie pojawiają się wzmiankowane wcześniej obliczeniowe: amplitudowa i fazowa wartości dyfuzyjności cieplnej

$$a_\psi = \frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\ln^2 \frac{1}{\psi}}, \quad a_\varphi = \frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\varphi^2}. \quad (2.9)$$

Brak strat konwekcyjnych powoduje, że

$$a_\psi = a_\varphi. \quad (2.10)$$

Warto zauważyć, że dla pręta o nierowych startach konwekcyjnych również można zastosować zależności (2.9). Należy jednak pamiętać, że w badaniach wzrost wartości współczynnika a powoduje zmniejszanie się wartości a_ψ i zwiększenie a_ϕ w stosunku do rzeczywistej wartości a obliczanej wg zależności [91]

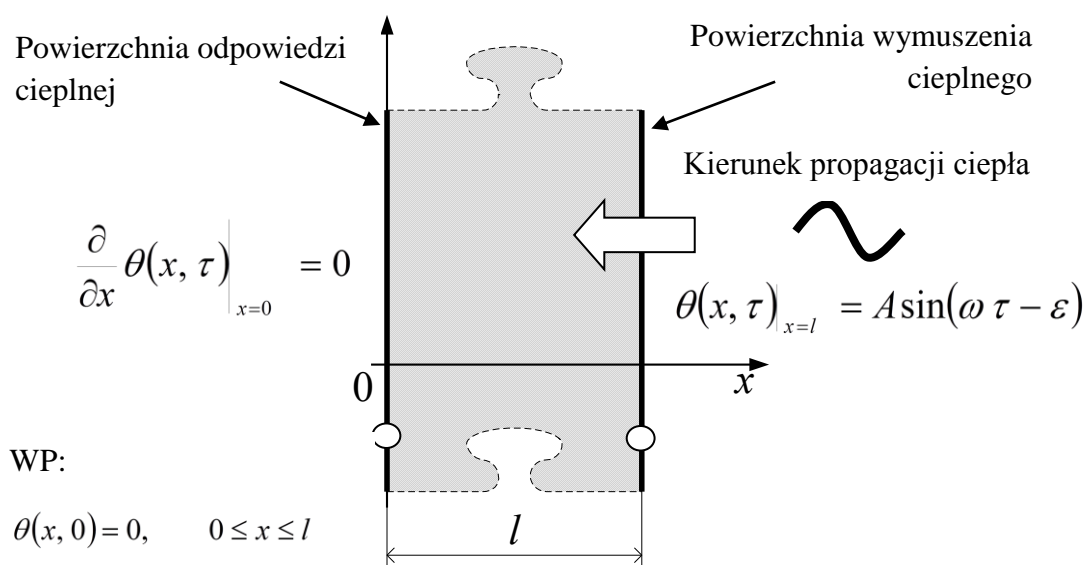
$$a = \sqrt{a_\psi \cdot a_\phi} . \quad (2.11)$$

Analiza rozwiązań problemu dowodzi, że określenie dyfuzyjności cieplnej w warunkach badań rzeczywistych nie wymaga znajomości, ani prowadzenia pomiarów wartości współczynnika przejmowania ciepła oraz temperatury otoczenia.

2.2. Modyfikacje metody Ångströma

Ośrodek ograniczony – płaska płyta

Modyfikacja Belling'a i Unsworth'a [11] miała na celu umożliwienie wykonywania pomiarów dyfuzyjności cieplnej dla próbek płaskich. W tym przypadku wykorzystywane są rozwiązania problemu przewodzenia ciepła w płaskiej nieskończonej płycie (rysunek 2.2) [24].



Rys. 2.2. Oscylacje temperatury w nieskończonej płaskiej płycie. Rysunek zaczerpnięty z [99] modyfikowany przez Autora

Jednowymiarowe równanie nieustalonego przewodzenia ciepła dla takiego zagadnienia przyjmuje postać

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} . \quad (2.12)$$

W odróżnieniu od (2.1) nie występuje w nim człon wewnętrznych konwekcyjnych upustów ciepła.

Ograniczenie obszaru wymusza potrzebę innego określenia warunku na brzegu odpowiedzi termicznej dla $x=0$. W efekcie warunki graniczne (WG) przyjmują postać

$$\theta(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad (2.13.a)$$

$$\theta(l, \tau) = \theta(x, \tau)|_{x=l} = A \sin(\omega \tau - \varepsilon), \quad (2.13.b)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} \theta(x, \tau) \right|_{x=0} = 0. \quad (2.13.c)$$

Rozwiązanie tak postawionego zagadnienia granicznego ma postać [24]

$$\begin{aligned} \theta(x, \tau) = & A \cdot \psi \cdot \sin(\omega \tau - \varphi - \varepsilon) + \\ & + 4\pi k \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1) [4l^2 \omega \cos \varepsilon + a(2n+1)^2 n^2 \sin \varepsilon]}{16l^4 \omega^2 + a^2 \pi^4 (2n+1)^4} \cdot \\ & \cdot \exp \left[-\frac{a(2n+1)\pi^2}{4l^2} \tau \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sqrt{\frac{\cosh 2kx + \cos 2kx}{\cosh 2kl + \cos 2kl}}, \\ \varphi(x) &= \arg \left[\frac{\cosh kx(1+i)}{\cosh kl(1+i)} \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dyfuzyjność cieplna zaszyta jest w liczbie falowej k definiowanej jako

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2a}} = \sqrt{\frac{\pi f}{a}} = \sqrt{\frac{\pi}{a \tau_{\Omega}}}. \quad (2.16)$$

W dziedzinie liczb rzeczywistych (2.15) da się przekształcić do postaci [88]

$$\begin{aligned} \frac{\theta_l}{\theta_0} = \frac{1}{\psi} &= \sqrt{\frac{\cosh \left(2\sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot l \right) + \cos \left(2\sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot l \right)}{2}}, \\ \operatorname{tg} \varphi &= \operatorname{tg} \left(\sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot l \right) \operatorname{tanh} \left(\sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot l \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Rozwiązanie każdego z równań (2.17) z osobna pozwala na wyznaczenie niezależnie od siebie dwu wartości dyfuzyjności: tzw. amplitudowej a_ψ i fazowej a_φ wartości dyfuzyjności. Ponieważ są to rozwiązania przybliżone, wartości te mogą się nieznacznie różnić [99].

W przybliżeniu asymptotycznym dla

$$kl \rightarrow \infty, \quad (2.18)$$

równania (2.17) przybierają prostszą postać

$$\frac{2\theta_l}{\theta_0} \cong \frac{2}{\psi} = \exp[k \cdot l], \quad (2.19)$$

$$\varphi \cong k \cdot l = \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot l.$$

Obie wartości dyfuzyjności można wówczas wyrazić w jawny sposób

$$a_\psi = \frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\ln^2 \frac{2}{\psi}}, \quad a_\varphi = \frac{\pi \cdot f \cdot l^2}{\varphi^2}. \quad (2.20)$$

Jak podano w [91], [99] spełnienie warunku

$$kl > 1,5, \quad (2.21)$$

zapewnia uzyskanie z przybliżonych zależności (2.20) wartości dyfuzyjności z błędem nie większym niż 2%, natomiast przy

$$kl > 2,25, \quad (2.22)$$

błąd maksymalny przybliżenia maleje do 1%.

Liniowa zmiana podstawy oscylacji – przemiatanie zakresu temperatury

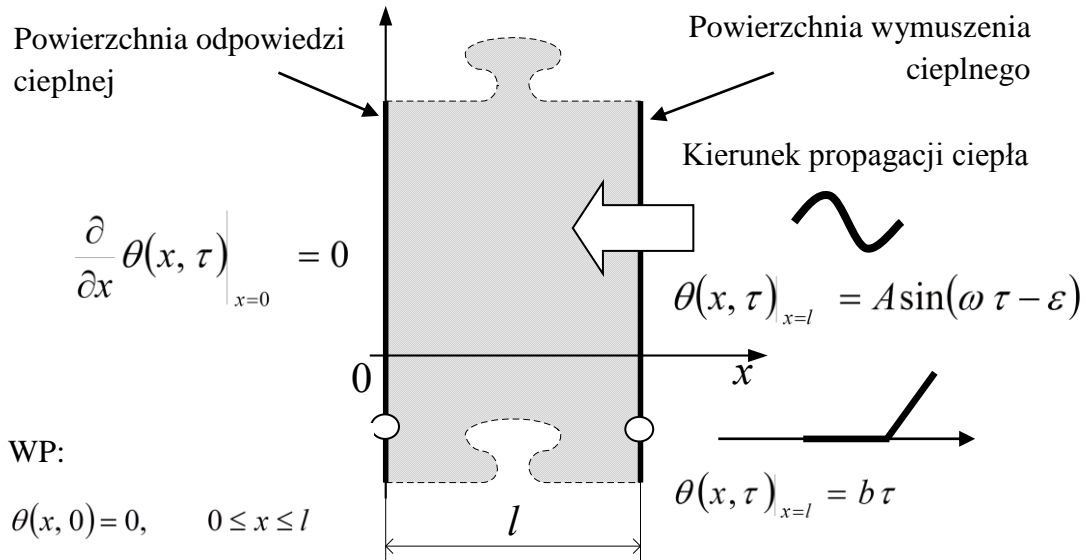
Dodając do warunku brzegowego (2.13.b) następujący człon (rysunek 2.3)

$$\theta(l, \tau) = b\tau, \quad (2.23)$$

można uzyskać następującą postać rozwiązania dla długich czasów, czyli dla uporządkowanej wymiany ciepła [91]

$$\theta(x, \tau) \cong A \psi \sin(\omega\tau - \varphi - \varepsilon) + b\tau + \frac{b(x^2 - l^2)}{2a}, \quad (2.24)$$

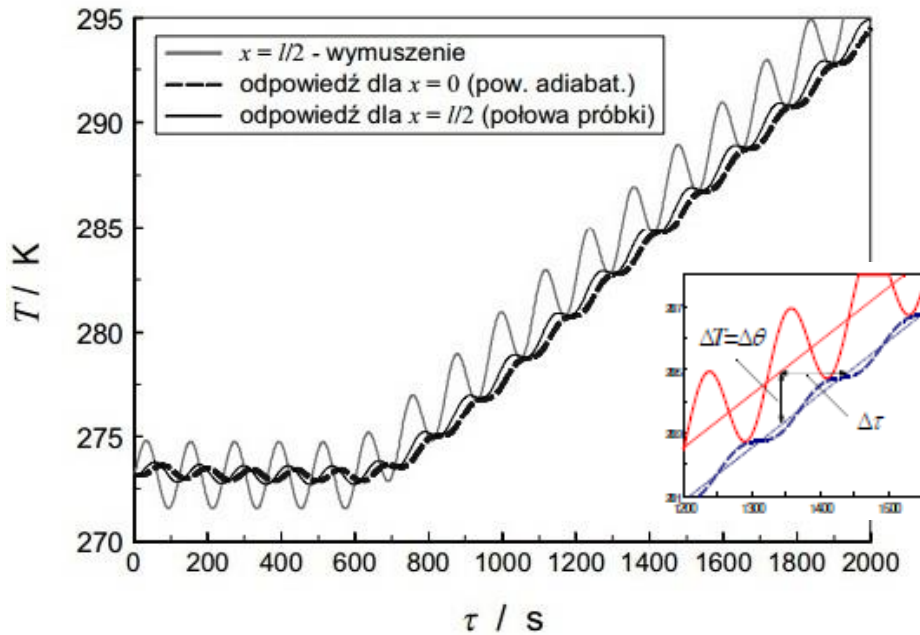
Dla tego przypadku w mocy pozostają zależności (2.15) do wyznaczenia amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej. Dotyczy to również zależności przybliżonych (2.17).



Rys. 2.3. Oscylacje temperatury w nieskończonej płaskiej płycie z liniową zmianą podstawy oscylacji temperatury. Rysunek zaczerpnięty z [99] modyfikowany przez Autora

Zastosowanie liniowo zmiennej podstawy oscylacji temperatury w praktyce oznacza przemiatanie zakresu temperaturowego (skanowania) w trybie realizacji kolejnych cykli liniowego grzania/chłodzenia. W efekcie pozwala to na wyznaczanie quasiciągłych przebiegów temperaturowych dyfuzyjności cieplnej. Ponadto, skanowanie temperaturowe otwiera możliwość dodatkowego obliczania dyfuzyjności na podstawie danych opóźnienia czasowego $\Delta\tau$ lub nadwyżki temperatury $\Delta\theta$ między liniowymi odcinkami stanowiącymi podstawę oscylacji sygnału wymuszenia i odpowiedzi cieplnej (rysunek 2.4) [91]

$$a = \frac{-bL^2}{2\Delta T} = \frac{-L^2}{2\Delta\tau}. \quad (2.25)$$



Rys. 2.4. Przykładowe sygnały wymuszenia i odpowiedzi dla liniowej zmiany podstawy oscylacji temperatury realizowanej w trybie grzania [91]. Rysunek modyfikowany przez Autora

Prezentowana metoda badań wyróżnia się spośród innych metod gdyż umożliwia:

- wstępną weryfikację wiarygodności uzyskiwanych rezultatów badań na podstawie porównania dwu niezależnie wyznaczonych wartości dyfuzyjności cieplnej przy zachowaniu modelowych warunków badań próbek płaskich,
- dostosowanie do warunków pomiaru jego rozdzielczości temperaturowej uzależnionej od amplitudy wymuszenia cieplnego oraz szybkości zmian temperatury stanowiącej podstawę oscylacji,
- śledzenie procesów cieplnych skutkujących zmianami wartości dyfuzyjności cieplnej, dzięki rejestracji quasiperiodycznych oscylacji temperatury.

W efekcie występowanie dodatkowych procesów, jak np. wydzielania lub pochłaniania ciepła w przemianie fazowej I-go rodzaju, może być „sygnalizowane” rozbieganiem się przebiegów amplitudowej a_{ψ} i fazowej a_{ϕ} wartości dyfuzyjności cieplnej. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia realizacji niniejszej pracy, ponieważ umożliwia identyfikację i badanie zjawisk dodatkowych.

W dodatku dostępne wyniki badań numerycznych [79], [97] potwierdzają, że wartość a_{ψ} stanowi dolne, natomiast wartość a_{ϕ} stanowi górne ograniczenie dyfuzyjności cieplnej dla przypadku pojawienia się strat ciepła z powierzchni bocznych próbki rzeczywistej o skończonych wymiarach. Straty ciepła powodują odstępstwa od jednowymiarowości przewodzenia ciepła.

2.3. Stanowisko badawcze i metodyka badań

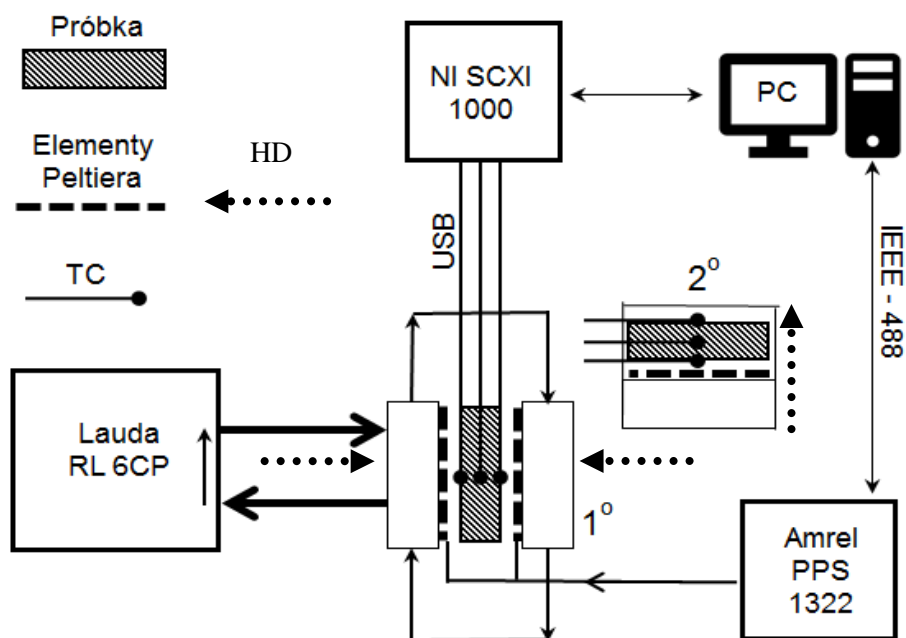
Stanowisko do badań próbek płaskich zmodyfikowaną metodą wymuszeń okresowych powinno zapewnić:

- wygenerowanie okresowych zmian temperatury na powierzchni wymuszenia próbki badanego materiału (uporządkowana wymiana ciepła III-go rodzaju),
- liniową zmianę podstawy oscylacji temperatury na powierzchni wymuszenia (uporządkowana wymiana ciepła II-go rodzaju),
- adiabatyzację powierzchni odpowiedzi cieplnej,
- adiabatyzację powierzchni bocznych,
- rejestrację zmian temperatury na powierzchniach wymuszenia i odpowiedzi cieplnej.

Przy badaniu materiałów zmiennofazowych lub kompozytów z komponentem zmiennofazowym zakres zmian temperatury przy przemiataniu (skanowaniu) powinien pokrywać cały obszar przemiany fazowej z przedziałami liniowych zmian temperatury przed przemianą i po przemianie wystarczająco długimi, by zachowane były podczas pomiaru warunki uporządkowanej wymiany ciepła. Dla często opisywanych w literaturze materiałów zmiennofazowych tworzonych na bazie produktów ropopochodnych oznacza to pokrycie przedziału od 0 °C do 80 °C.

2.3.1. Opis stanowiska

Do wykonania badań wykorzystano stanowisko badawcze (rysunek 2.5) opisane w [91], [81] ze zmienioną konstrukcją bloku termostatowania głowicy pomiarowej.



Rys. 2.5. Schemat stanowiska pomiarowego z głowicą pomiarową w konfiguracji do badań struktur zmiennofazowych (1°) oraz w konfiguracji do badań cieczy (2°);
HD – Heat Direction – kierunek propagacji ciepła

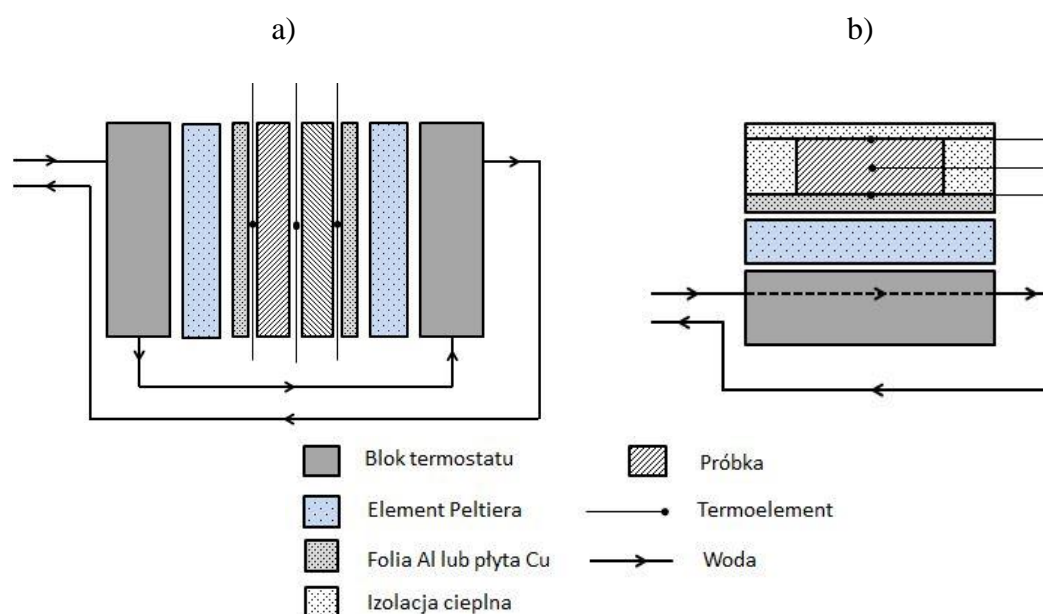
Głowica pomiarowa

Zasadniczym elementem stanowiska jest głowica pomiarowa, w której instalowane są próbki badanych materiałów i struktur. Głowica umożliwia badanie próbek o wymiarach poprzecznych do 70 x 65mm i grubości zależnej od warunków pomiaru. Typowe grubości wynoszą od 1mm do 10mm.

Schemat głowicy pomiarowej do badań z wymuszeniem dwustronnym symetrycznym i jednostronnym przedstawiono na rysunku 2.6. Wymuszenie jednostronne jest stosowane głównie w przypadku badania cieczy.

W typowym przypadku badań z wymuszeniem dwustronnym, dwie identyczne próbki są umieszczane pomiędzy elementami półprzewodnikowymi Peltiera (rysunek 2.6.a). Elementy te służą do wywołania oscylacji temperatury na powierzchniach zewnętrznych próbek. Składowa liniowa wymuszenia cieplnego jest dodawana przez zmianę temperatury cieczy przepływającej przez zewnętrzne bloki termostatujące. W układzie pomiarowym wykorzystuje się również przekładki z płyt miedzianych lub folii aluminiowej. Zastosowanie dwustronnego wymuszenia cieplnego wymusza konieczność dublowania próbek, które muszą mieć jednakowe wymiary geometryczne. W zamian w sposób systemowy zapewniona jest adiabatyzacja powierzchni odpowiedzi cieplnej.

W przypadku badania cieczy wymuszenie generowane jest jednostronnie od dołu wywołując pionowy gradient temperatury (rysunek 2.6.b). Próbka badanej cieczy umieszczona jest w izolowanym cieplnie zasobniku spoczywającym na płycie miedzianej (rzadziej folii aluminiowej). Należy pamiętać, iż ten sposób wymuszenia wyklucza możliwość pełnej izolacji powierzchni odpowiedzi cieplnej tj. górnej powierzchni cieczy.



Rys. 2.6. Schemat głowicy pomiarowej do badań z wymuszeniem dwustronnym (a) symetrycznym i jednostronnym (b)

Oprządkowanie stanowiska

Pozostałymi elementami stanowiska są:

- ultratermostat Lauda RL 6CP (zamiennie HUBER KISS 6) doprowadzający czynnik termostatujący do bloków termostatujących głowicy. Termostat umożliwia realizację programu liniowego przemiatacia zakresu temperaturowego w trybach grzania/chłodzenia (wymuszenie liniowe);
- zasilacz prądu stałego Amrel PPS 1322 zasilający zestaw elementów Peltiera (wymuszenia oscylacyjne). Poziom wymuszenia oscylacyjnego wynika z doboru parametrów zasilania: okresu wymuszenia τ_{Ω} , amplitudy wymuszenia V_a oraz częstotliwości f ;
- zestaw kart pomiarowych systemu NI SCXI 1000, który realizuje funkcje akwizycji danych pomiarowych,
- zestaw termoelementów TC wykorzystywanych do pomiaru zmian temperatury na powierzchni wymuszenia i odpowiedzi cieplnej,
- komputer realizujący funkcję kontrolera systemu pomiarowego, do którego zadań należy gromadzenie danych pomiarowych i ich analiza z wykorzystaniem zainstalowanego oprogramowania (LabView 2013, SignalExpress 2013, programy autorskie).

2.3.2. Metodyka badań i procedury pomiarowe

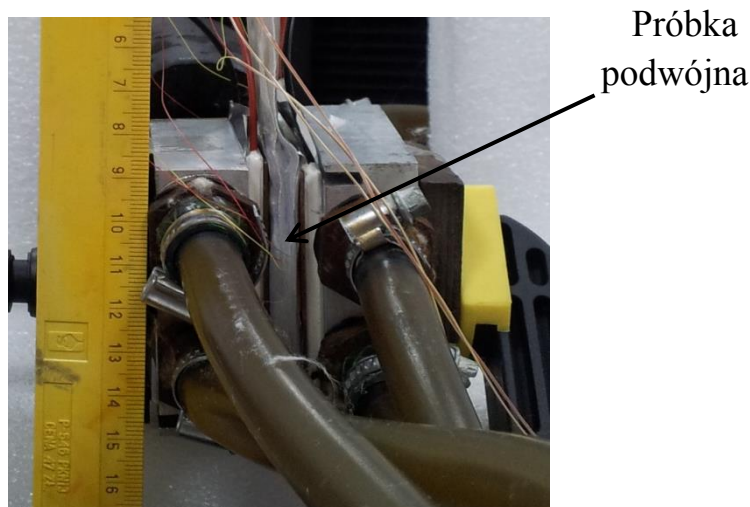
Badanie materiałów zmiennofazowych przy przemianie faza stała – faza ciekła wymaga szczególnych zabiegów związanych z uwzględnieniem lub wyeliminowaniem konwekcji w cieczy. Przy badaniu próbek w konfiguracji jednostronnego wymuszenia (rysunek 2.6.b) można dobrać biegunowość wymuszenia oscylacyjnego w taki sposób, aby w całej objętości próbki składowa pionowa gradientu temperatury była dodatnia. W takim wypadku dla większości cieczy – o dodatniej rozszerzalności cieplnej – konwekcja swobodna nie wystąpi. Sposób ten nie jest jednak skuteczny w przypadku gdy rozszerzalność cieplna zmienia się z dodatniej na ujemną, co jest charakterystyczne dla wody [97], [101], [117]. Aby uniknąć wzmiankowanych kłopotów postanowiono wykonać badania materiału zmiennofazowego, jako składnika struktury dwufazowej. Fazę osnowy takiego kompozytu stanowi materiał porowaty o porach otwartych, stanowiąc szkielet - usztywnienie próbki. W tym przypadku blokadę konwekcji w obszarze fazy ciekłej zapewnia odpowiednio mały wymiar przestrzeni wolnych materiału porowatego. Dzięki temu możliwe staje się wykonanie badań w konfiguracji wymuszenia dwustronnego.

Przygotowanie próbek

Modelową strukturą wytypowaną do badań dyfuzyjności cieplnej, a ściślej rzecz biorąc dyfuzji ciepła jest struktura **stearyna – papier drukarski**.

Przygotowanie próbek do badań w konfiguracji dwustronnego wymuszenia cieplnego wymaga przygotowania dwu równolicznych stosów papieru drukarskiego (osnowa) o takich samych wymiarach geometrycznych, a następnie nasączeniu ich płynną stearyną (wypełnienie, w tym przypadku zmiennofazowe) w warunkach umożliwiających

maksymalne zapełnienie otwartych porów papieru. Po zestaleniu stearyny, zainstalowaniu zestawu termoelementów i umieszczeniu tak przygotowanego pakietu w folii plastikowej próbki umieszcza się w głowicy pomiarowej (rysunek 2.7).



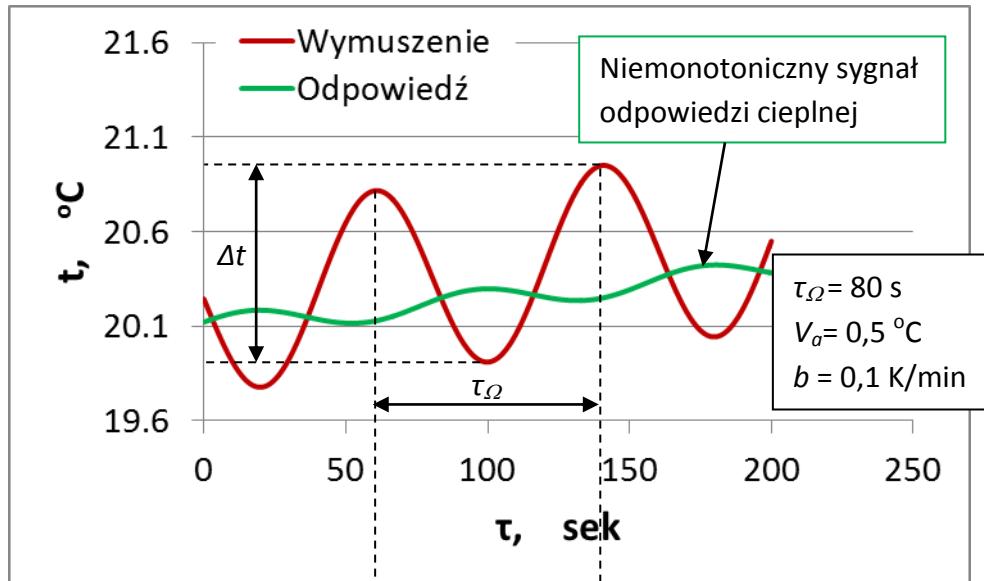
Rys. 2.7. Próbka struktury modelowej umieszczona w głowicy pomiarowej

Procedura pomiaru

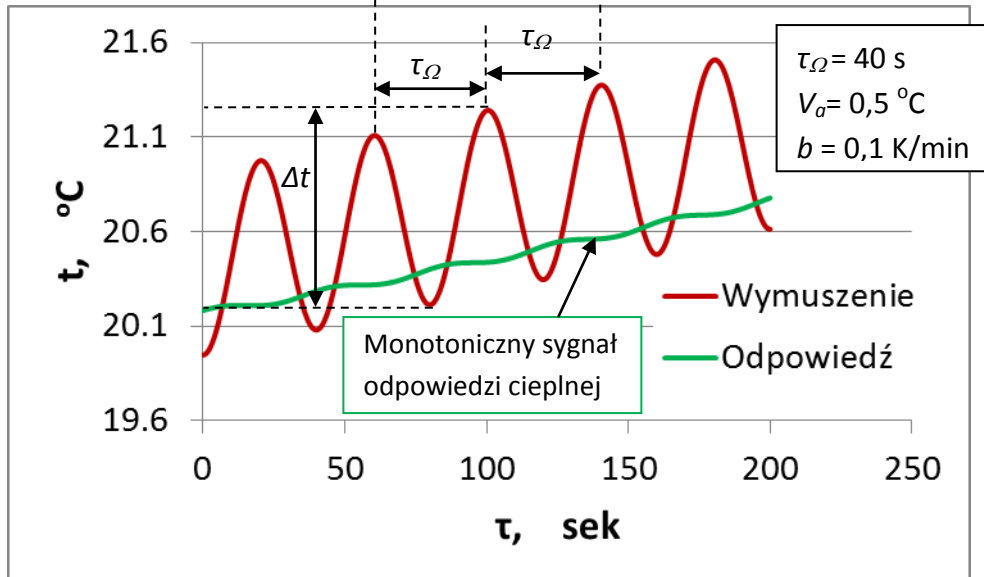
Badanie charakterystyk dyfuzyjności cieplnej struktury papier – stearyna wymusza konieczność zastosowania procedur pomiaru wysokorozdzielczego. Należy pamiętać, że w równaniu (2.12), na którym bazuje metoda Ångströma, nie uwzględniono zmian wartości dyfuzyjności wraz ze zmianą temperatury. Zastosowanie odpowiednio małego przedziału uśredniania temperatury Δt (rysunek 2.8) umożliwi nadanie wyznaczanej dyfuzyjności cech parametru lokalnie stałego w tym przedziale. W efekcie wraz z zastosowaniem przemiatania temperaturowego możliwe staje się odtworzenie charakterystyki temperaturowej dyfuzyjności z dużej liczby punktów pomiarowych. Jest to szczególnie istotne dla wiernego odzwierciedlenia tych odcinków charakterystyki, które obejmują obszar przejścia fazowego.

Z uwagi na konieczność ograniczenia strat ciepła pomiar należy przeprowadzać przy możliwie małych amplitudach oscylacji. Zbytne zmniejszenie amplitudy oscylacji powoduje jednak wzrost błędów pomiaru temperatury. Przy zbyt dużych amplitudach pojawia się możliwość wystąpienia błędu uśrednienia [86].

Stąd wynika konieczność ustalania właściwych relacji pomiędzy okresem (częstotliwością) i amplitudą wymuszenia oraz szybkością zmian liniowego przemiatania temperaturowego. Ponadto wybór parametrów wymuszenia decyduje o charakterze przebiegu sygnału odpowiedzi cieplnej. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia badania obszaru przejścia fazowego, bowiem niemonotoniczność sygnału odpowiedzi w obszarze przemiany fazowej wywołuje lokalne odwracanie się kierunku jej przebiegu. I tak zwiększenie częstotliwości oscylacji (por. rysunki 2.8.a i 2.8.b), zmniejszenie amplitudy sygnału wymuszenia (por. rysunki 2.8.a i 2.9.a) i zwiększenie szybkości zmian liniowej podstawy oscylacji (por. rysunki 2.8.a i 2.9.b) może prowadzić do zmiany charakteru odpowiedzi cieplnej i zachowania się wyników a_{φ} i a_{ψ} .

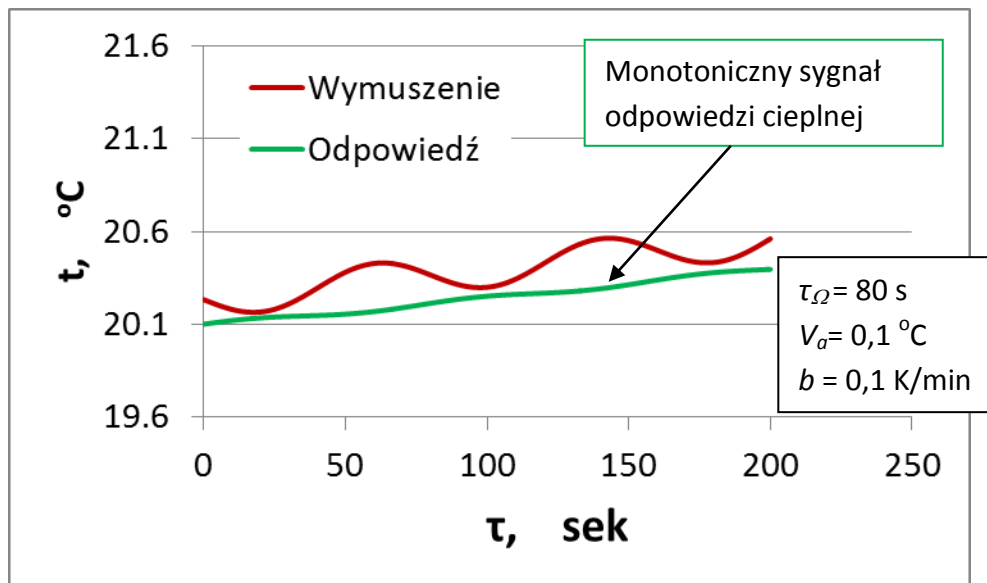


a)

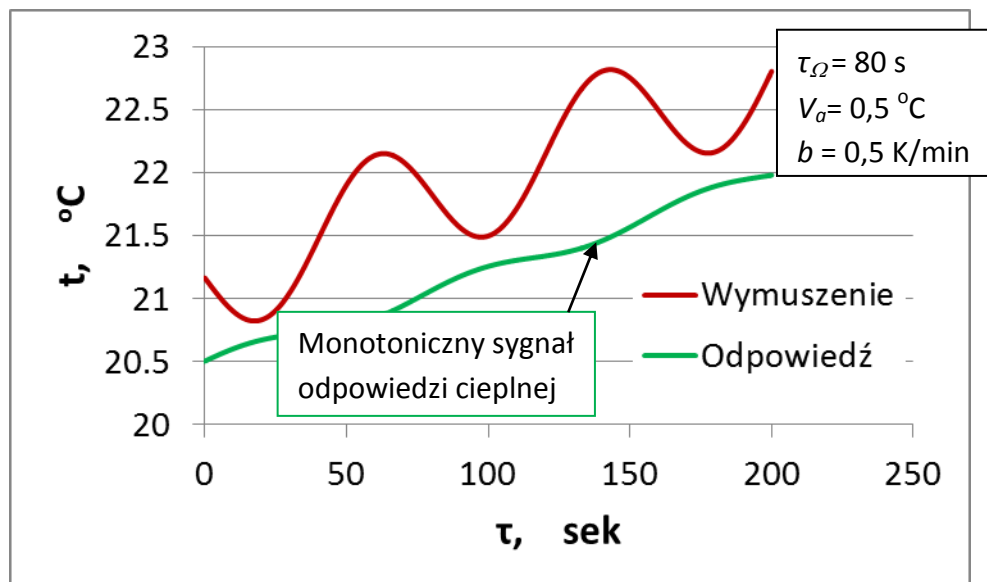


b)

Rys. 2.8. Niemonotoniczna (a) oraz monotoniczna (b) odpowiedź cieplna wraz z prezentacją przedziałów uśredniania Δt



a)

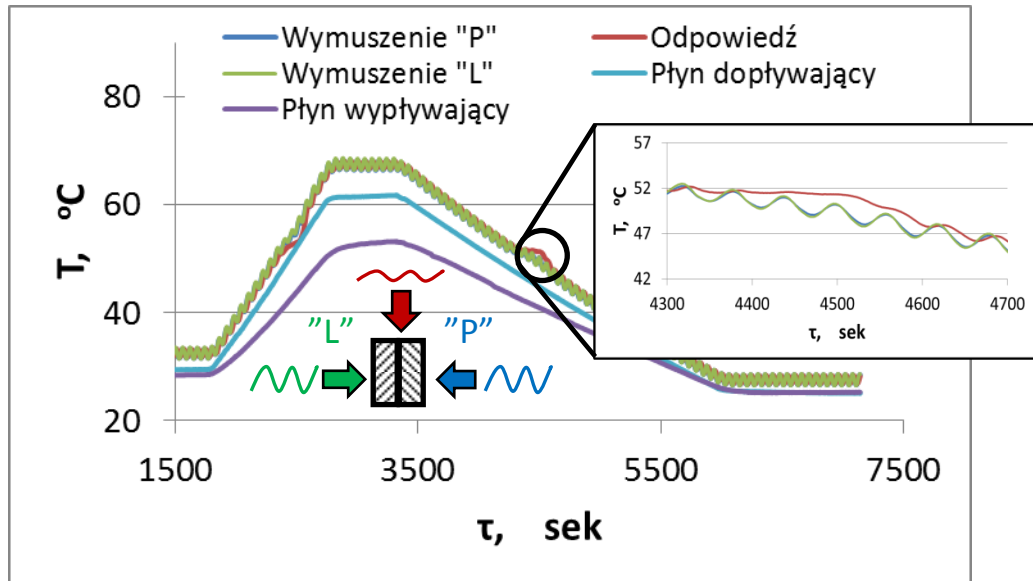


b)

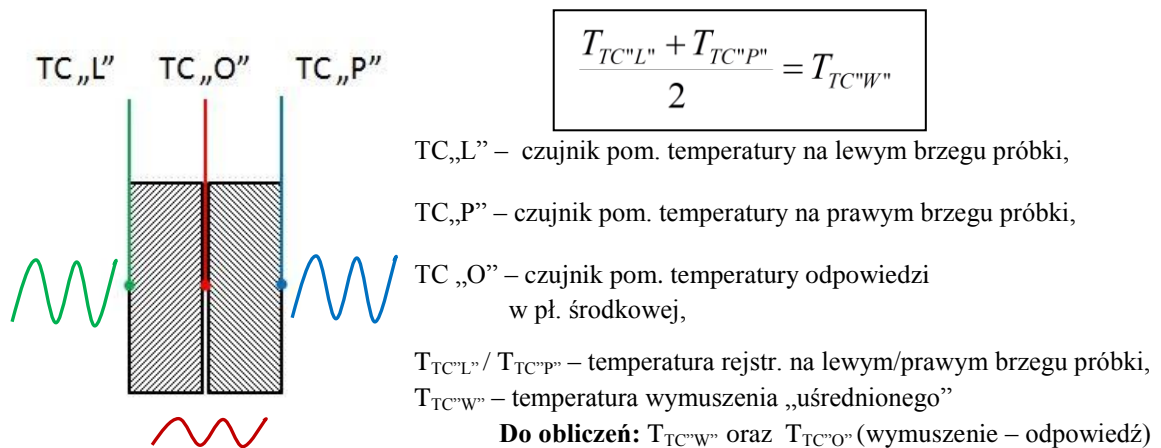
Rys. 2.9. Zmiana charakteru odpowiedzi cieplnej pod wpływem zmiany amplitudy (a) oraz szybkości zmian liniowego przematania temperatury (b)

Opracowanie danych pomiarowych

Przykładowy temperaturowy program badań zmiennofazowej struktury kompozytowej z wymuszeniem dwustronnym (wymuszenie z lewej strony oznaczono literą „L”, z prawej literą „P”) zilustrowano wynikami zapisów sygnałów pomiarowych i schematami zestawu badanych próbek na rysunku 2.10. a. Według standardowej procedury opracowania do analizy wykorzystywane są dwa sygnały wymuszenia, które w przypadku badania próbek podwójnych podlegają uśrednieniu, oraz sygnał odpowiedzi cieplnej rejestrowany w płaszczyźnie środkowej próbki podwójnej (rysunek 2.10.b). W przypadku pomiarów z wymuszeniem jednostronnym do obliczeń brane są sygnały z poszczególnych par termoelementów przy czym jeden z nich jest sygnałem wymuszenia, natomiast drugi sygnałem odpowiedzi cieplnej (rysunek 2.10.c).



a)



TC,,L'' – czujnik pom. temperatury na lewym brzegu próbki,

TC,,P'' – czujnik pom. temperatury na prawym brzegu próbki,

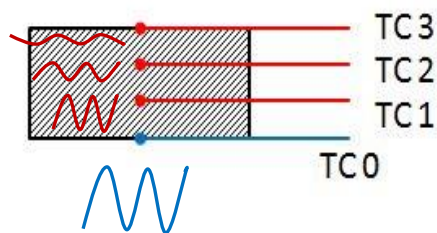
TC,,O'' – czujnik pom. temperatury odpowiedzi w pł. środkowej,

$T_{TC,,L''}$ / $T_{TC,,P''}$ – temperatura rejstr. na lewym/prawym brzegu próbki,

$T_{TC,,O''}$ – temperatura wymuszenia „uśrednionego”

Do obliczeń: $T_{TC,,O''}$ oraz $T_{TC,,O''}$ (wymuszenie – odpowiedź)

b)



Do obliczeń:

1 para: T_{TC0} oraz T_{TC1} (wymuszenie – odpowiedź)

2 para: T_{TC0} oraz T_{TC2}

3 para: T_{TC0} oraz T_{TC3}

4 para: T_{TC1} oraz T_{TC2}

5 para: T_{TC1} oraz T_{TC3}

6 para: T_{TC2} oraz T_{TC3}

c)

Rys. 2.10. Przykładowy zapis z rejestratora (a), oraz schematy ilustrujące sposób opracowania danych w konfiguracji wymuszenia dwustronnego (b) i jednostronnego (c)

Jednookresowe fragmenty danych są aproksymowane funkcją [99]

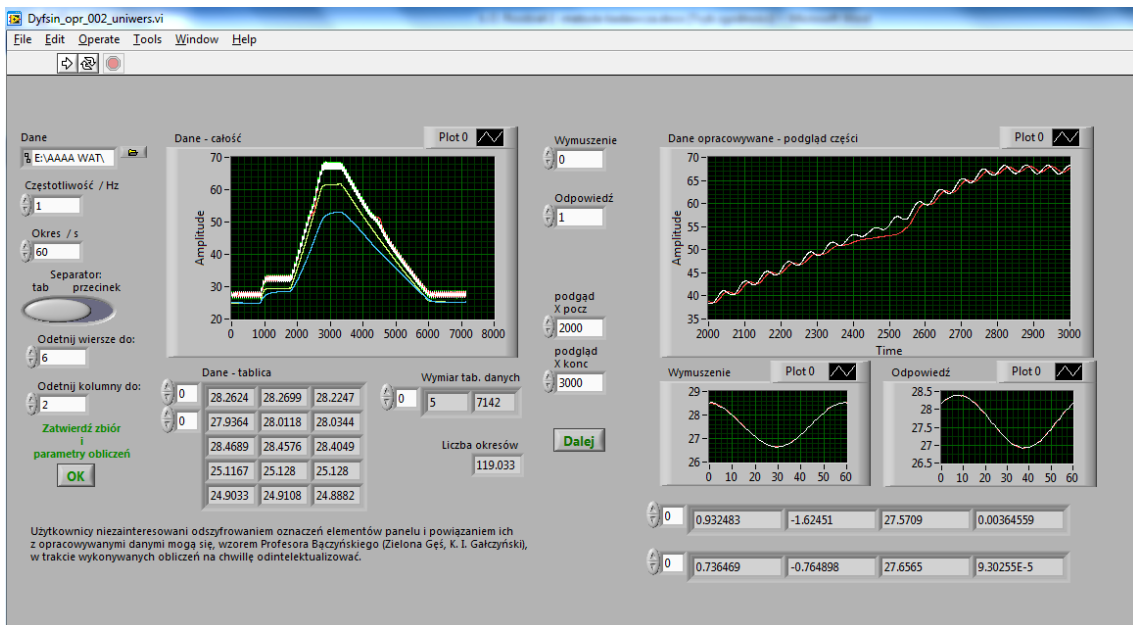
$$y = A \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot \tau}{\tau_\Omega} + B\right) + C + D \cdot \tau; \quad n\tau_\Omega \leq \tau < (n+1)\tau_\Omega, \quad n = 0,1,2,\dots,N. \quad (2.26)$$

Następnie, dla każdego i -tego fragmentu danych, na podstawie wyznaczonych współczynników A i B odpowiednio wymuszenia ($x=l$) oraz odpowiedzi ($x=0$) oblicza się współczynniki [99]

$$\psi = \frac{A_{x=0,n}}{A_{x=l,n}}; \quad \varphi = B_{x=l,n} - B_{x=0,n} \quad (2.27)$$

Panel czołowy wirtualnego przyrządu używanego do aproksymacji danych w postaci rejestrowanych sygnałów pomiarowych zaprezentowano na rysunku 2.11 [88].

Korzystając z danych aproksymowanych i rozwiązując numerycznie nieliniowe zależności (2.15) otrzymuje się odpowiednio amplitudową a_ψ i fazową a_φ wartość dyfuzyjności cieplnej. Do celów porównawczych obliczone wartości dyfuzyjności przelicza się zgodnie z zależnością (2.11).



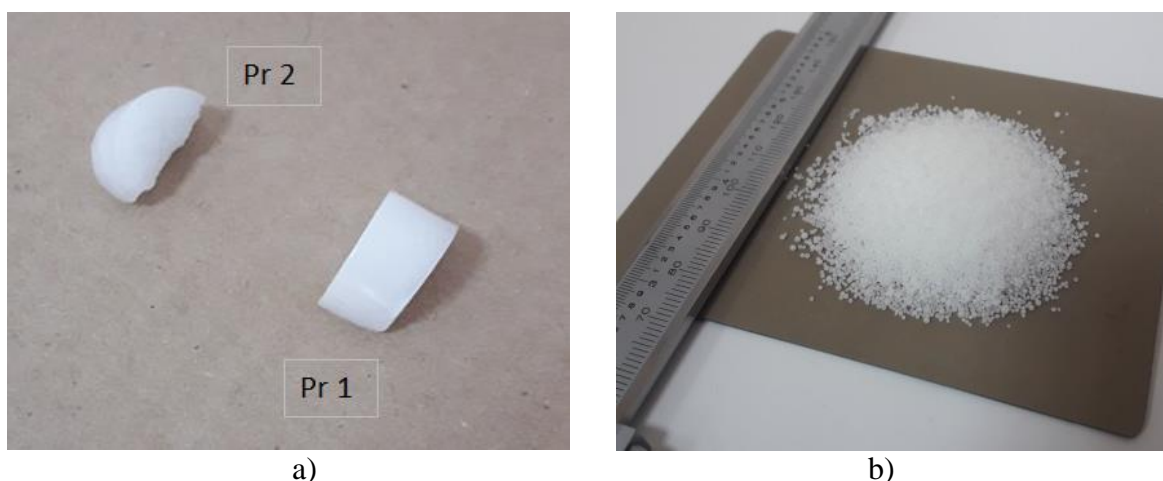
Rys. 2.11. Panel czołowy wirtualnego przyrządu do przeliczania danych pomiarowych

3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH, ANALIZA I OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

Celem badań doświadczalnych było opracowanie metodyki badań, sprawdzenie przyjętych procedur pomiarowych i uzyskanie danych eksperymentalnych dla struktur ze składnikiem zmiennofazowym na potrzeby analizy procesów dyfuzji ciepła w warunkach zachodzącej przemiany fazowej. Badaniom doświadczalnym poddano modelową strukturę kompozytową papier – stearyna. Program obejmował wykonanie badań zasadniczych i dodatkowych. W ramach badań zasadniczych wykonano badania dyfuzyjności cieplnej metodą wymuszeń okresowych wypełnienia zmiennofazowego oraz osnowy (szkieletu struktury), a także modelowej struktury zmiennofazowej papier-stearyna. Charakterystyki właściwości materiałów składnikowych i struktury dopełniono wynikami badań wagowych oraz pozyskanymi danymi badań mikrokalorymetrycznych.

3.1. Przygotowanie struktury modelowej

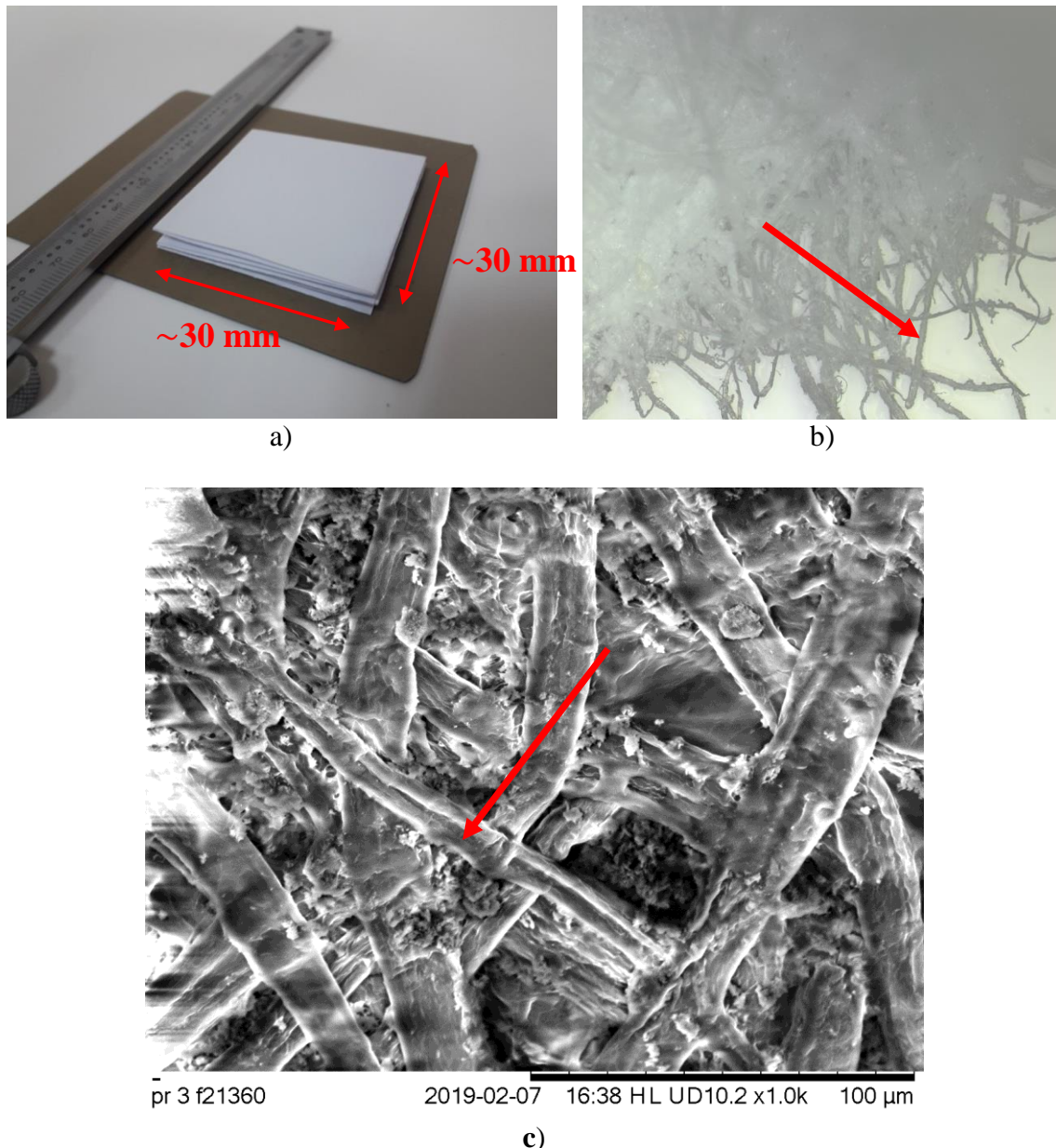
Jako modelowy materiał zmiennofazowy do badań wytypowana została stearyna (rysunek 3.1). Stearyna będąca produktem ropopochodnym zbudowanym z nasyconych kwasów tłuszczowych, głównie kwasu stearynowego, jest materiałem o dużej stabilności fizykochemicznej. Charakteryzuje się niską kruchością fazy stałej oraz niską prężnością par dla temperatury z przyjętego przedziału pomiarów dyfuzyjności cieplnej od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura topnienia głównego składnika stearyny - kwasu stearynowego, wynosi $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ [146]. Z uwagi na liczne dodatki spodziewany zakres przejścia fazowego zawiera się w granicach od $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Rys 3.1. Stearyna w postaci zestalonej po przetopieniu (a) oraz granulatu (b)

Jako strukturę osnowy wykorzystano papier drukarski (rysunek 3.2.a) o deklarowanej przez producenta gramaturze $80\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Strukturę papieru wykorzystywanego w badaniach przedstawiono na rysunkach 3.2.b i 3.2.c. Na fotografiach mikroskopowych widać włóknistą strukturę papieru utworzoną z włókien celulozowych. Strukturę cechuje nieregularność rozmieszczenia poszczególnych włókien w płaszczyźnie zaprasowa-

nia. Kierunki ułożenia włókien wyznaczone płaszczyzną karty dominują. Bardzo mały udział kierunku prostopadłego w lokalnym przebiegu nieliniowo ułożonych włókien kierunek ten wyróżnia, co tworzy anizotropię struktury. Przestrzeń pomiędzy włóknami stanowi strukturę porów otwartych. Charakterystyczny wymiar liniowy porów nie przekracza $50\ \mu\text{m}$ (rysunek 3.2.c) i jest zdecydowanie mniejszy niż wymiar liniowy podłużny samych włókien wynoszący średnio powyżej $100\ \mu\text{m}$. Wyniki analizy mikrostruktury dowodzą poprawności doboru materiału osnowy: materiał osnowy powinien zapewnić jednocześnie możliwość całkowitego wypełnienia przestrzeni otwartej materiałem zmiennofazowym i zapewnić ograniczenie konwekcji tego materiału w stanie ciekłym.



Rys 3.2. Osnowa badanej struktury kompozytowej; osiemnastowarstwowy stos papieru drukarskiego (a), obraz mikrostruktury papieru na krawędzi rozdarcia uzyskany w mikroskopie optycznym (b) oraz obraz mikrostruktury wewnętrznej (c) (fotografie (b) i (c) autorstwa dr. inż. Roberta Szczepaniaka, Lotnicza Akademia Wojskowa w Dęblinie, mikroskop elektronowy TM3030Plus)

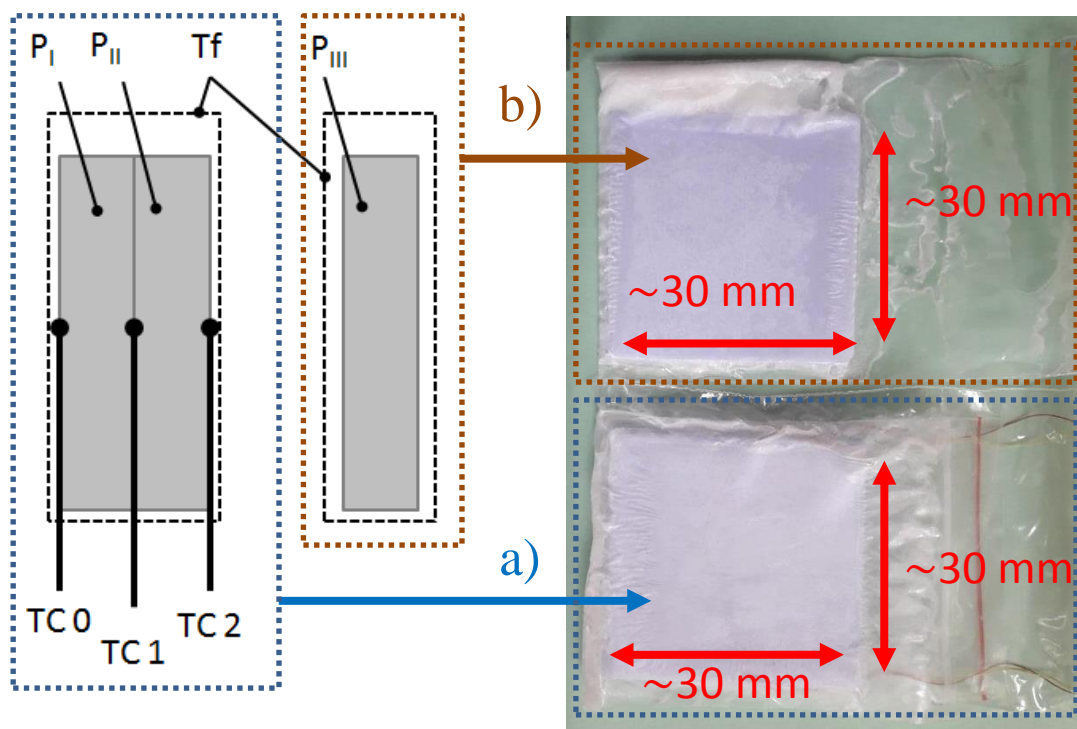
Stosy papieru (rysunek 3.2.a) do nasączenia stearyną przygotowano z pasków o szerokości 30 mm i długości 270 mm. Po ich złożeniu uzyskano pakiety o wymiarach i masach podanych w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Zestaw danych masowo-geometrycznych stosów wzmocnienia struktury modelowej [66]

	Szerokość mm	Długość mm	Grubość mm	Masa g
Stos P _I	29,38	29,4	2,0	1,4
Stos P _{II}	30,74	31,02	1,86	1,327

W przygotowanym do nasączenia bloku dwu złożonych pakietów zainstalowano trzy termoelementy pomiarowe. Były to termoelementy typu K o średnicy termoelektrody 0,1 mm ze spoinami utworzonymi poprzez czołowe spawanie elektroiskrowe termoelektrod. Dwa termoelementy (rysunek 3.3.a) TC0 oraz TC2, których spoiny pomiarowe umieszczone zostały na zewnętrznych powierzchniach pakietów P_I i P_{II}, odpowiadały za rejestrację zmiennych w czasie sygnałów wymuszenia cieplnego. Spoinę pomiarową trzeciego termoelementu (TC1), rejestrującego sygnał odpowiedzi cieplnej, umieszczono w płaszczyźnie środkowej utworzonej poprzez wzajemne złożenie wykorzystywanych stosów. Tak przygotowany pakiet badawczy umieszczono w foliowej torebce strunowej (Tf) oraz zasypano granulatem stearynowym o objętości ok. 30 cm³. Następnie pakiet umieszczono w płaskich zaciskach i wygrzano w kąpeli wodnej o temperaturze ok. 60 °C przez ok. 10 min., po czym wyjęto i pozostawiono do zestalenia na wolnym powietrzu. Grubość tak przygotowanej próbki wynosiła 4,09 mm. Wartość tę wyznaczono jako wartość średnią z pięciu niezależnych pomiarów wykonanych śrubą mikrometryczną.

W podobny sposób przygotowano strukturę kontrolną (rysunek 3.3.b) do pobrania próbek-świadków do badań dodatkowych: ciepła właściwego i gęstości.

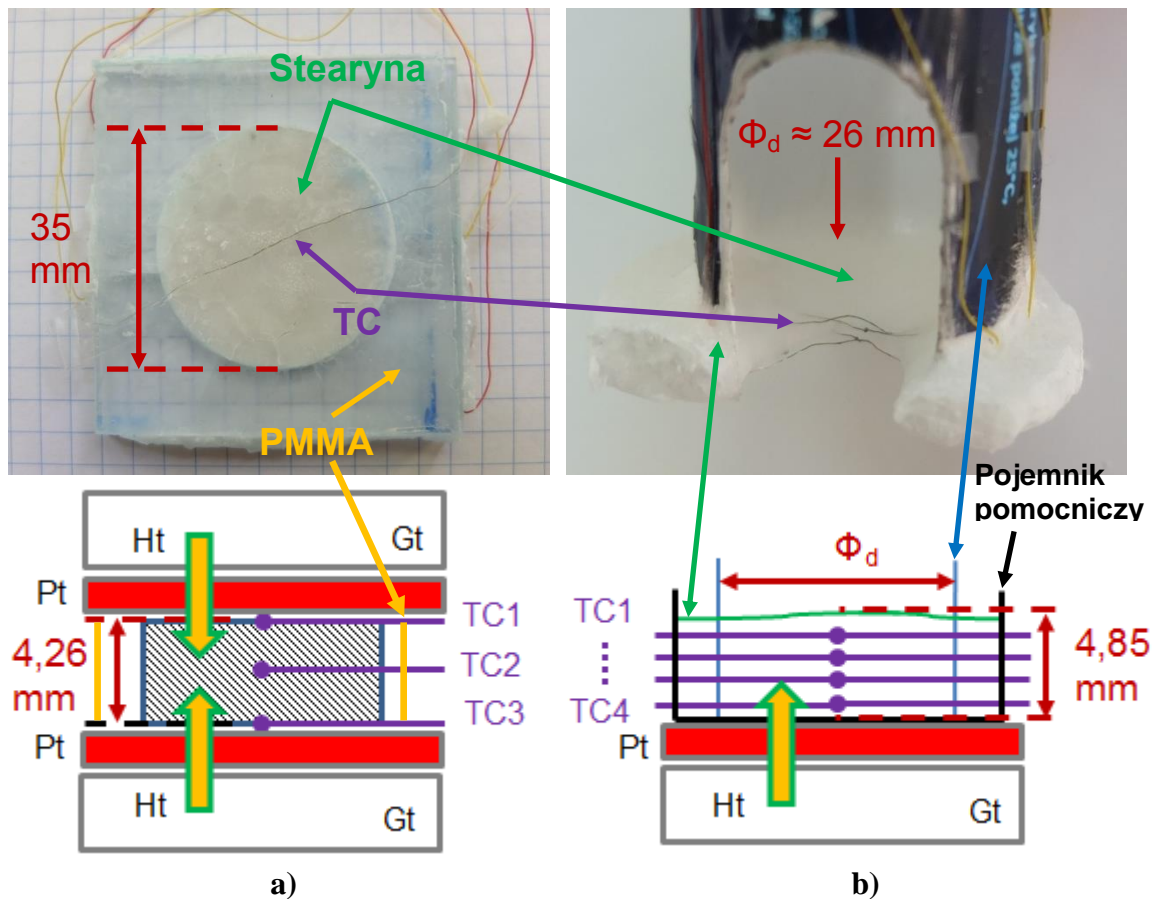


Rys. 3.3. Schematy i fotografie próbek do badań dyfuzyjności (a) oraz do pomiarów dodatkowych (b) np. ciepła właściwego

3.2. Badania dyfuzyjności cieplnej stearyny

Badania stearyny miały na celu wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej tego składnika w fazie stałej oraz w fazie ciekłej z jednoczesnym podjęciem próby rozpoznania zjawisk charakterystycznych dla przedziału przejścia fazowego. Część pomiarów przeprowadzono w reżimie dwustronnego wymuszenia cieplnego, a część w trybie jednostronnego wymuszenia cieplnego z dodatnią pionową składową gradientu temperatury. W tym ostatnim przypadku badano stearynę w integralnym zasobniku plastikowym (rysunek 3.4.b). Próbka w zasobniku PMMA (rysunek 3.4.a) była badana w układzie wymuszenia symetrycznego. Przed wypełnieniem zasobniki wyposażono w zestawy termoelementów o oznaczeniach zaprezentowanych na rysunkach 3.4.a i 3.4.b. Po zakrzepnięciu stearyny próbki do badań sezonowano przez jedną dobę. Wymiary tak przygotowanych próbek wynosiły odpowiednio¹: 35 x 4,26 mm oraz 26 x 4,85 mm.

¹Efektom przygotowania próbki do badań z wymuszeniem jednostronnym było wytworzenie nieregularnej powierzchni czołowej. Wobec tego za grubość próbki przyjęto maksymalną wartość odczytu wymiaru liniowego.



Rys. 3.4. Fotografie i schematy konfiguracji próbek stearyny do badań w trybie dwustronnego (a) i jednostronnego (b) wymuszenia cieplnego
 TC – termoelementy, Pt – elementy Peltiera, Gt - bloki głowicy termostatującej,
 Ht – kierunek propagacji ciepła

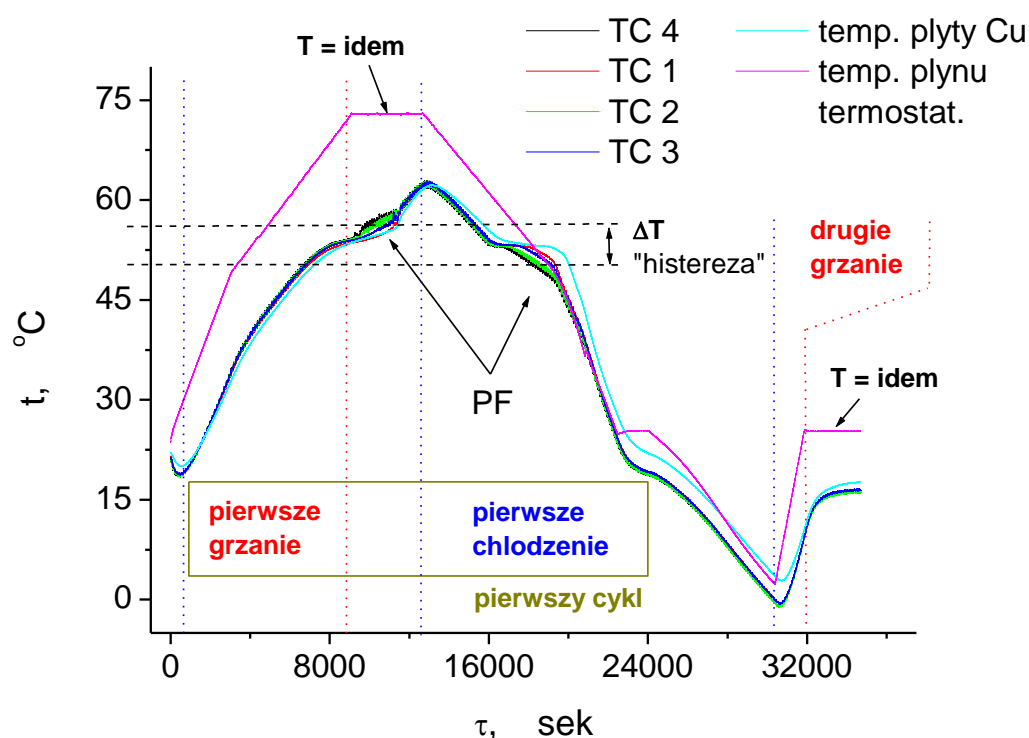
Wykonanie szeregu pilotażowych badań dyfuzyjności cieplnej stearyny zaowocowało opracowaniem finalnych nastaw wymuszenia cieplnego trzech pomiarów głównych. Kody i parametry badań zaprezentowano w tabeli 3.2. Przykładowy program temperaturowy badań dyfuzyjności cieplnej zilustrowano na rysunku 3.5 zapisem temperatury płynu podawanego z termostatu do bloków termostatujących w pomiarze B.

Dobór parametrów pomiaru A i C podyktowany był przede wszystkim spełnieniem założeń modelowych (por. pkt 2.2.). W przypadku pomiaru B chodziło dodatkowo o wywołanie monotonicznych oscylacji temperatury w części objętości próbki by lokalnie zablokować występowanie przemiany odwrótej.

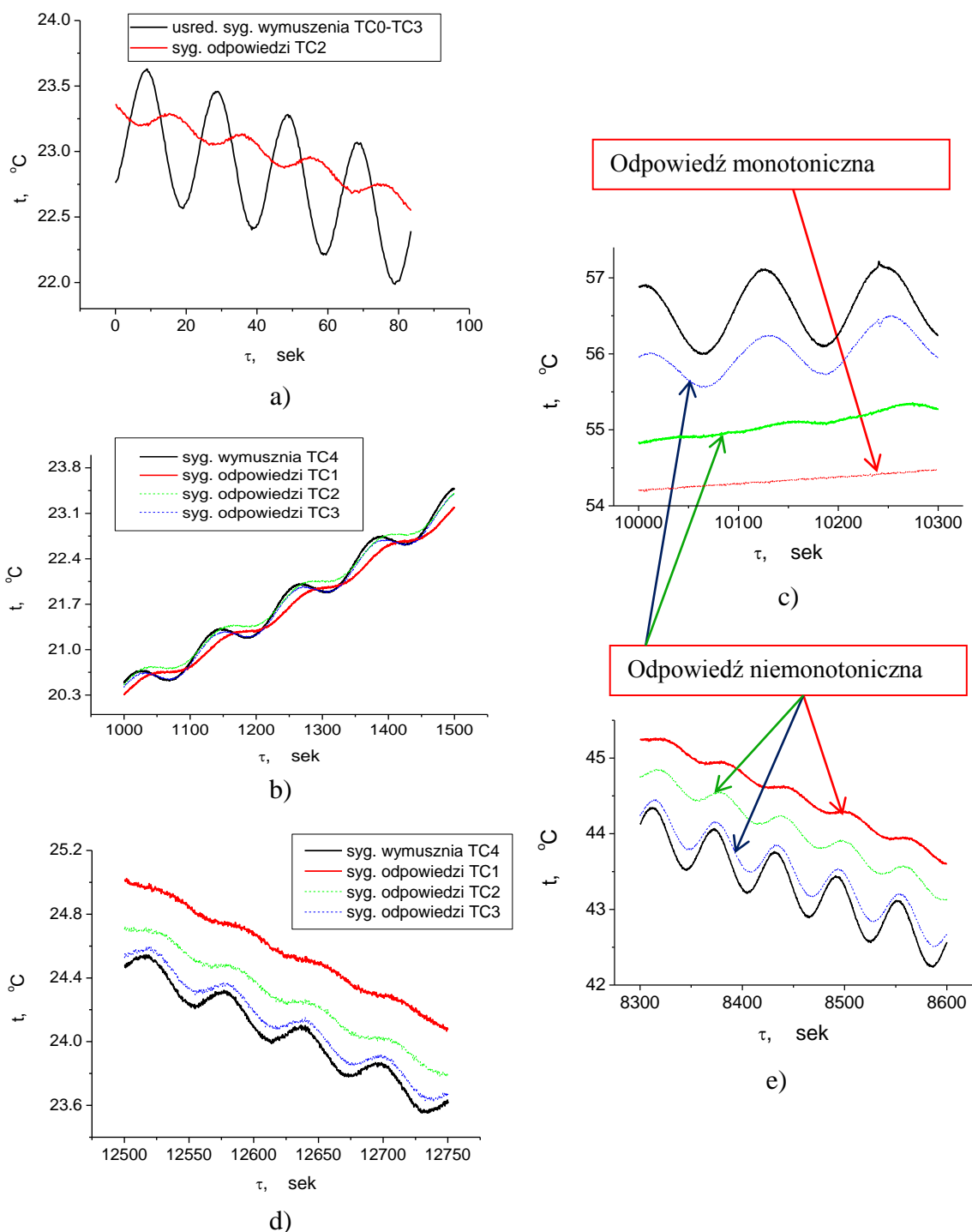
Na rysunku 3.6 zaprezentowano fragmenty zarejestrowanych sygnałów pomiarowych z uwzględnieniem obszaru przemiany fazowej (PF). Widoczną zewnętrzną oznaką zachodzącej przemiany fazowej jest zwiększenie różnic pomiędzy poszczególnymi sygnałami, zmniejszenie amplitudy odpowiedzi i zmniejszenie szybkości zmian temperatury (por. rysunek 3.6. b i c).

Tabela 3.2. Nastawy wymuszeń dla badań dyfuzyjności cieplnej stearyny

Kod pomiaru	Faza	Reżim wymuszenia	Okres	Średnia amplituda wymuszenia	Szybkość zmian temp.	Zakres temp. badań
			s	°C	K · min ⁻¹	°C
A	ciało stałe	Dwustronne	20	< 0,5	0,25	- 3 ÷ 51
B	ciało stałe - ciecz	Jednostronne	120			0 ÷ 62
C	ciało stałe - ciecz	Jednostronne	60			- 15 ÷ 60



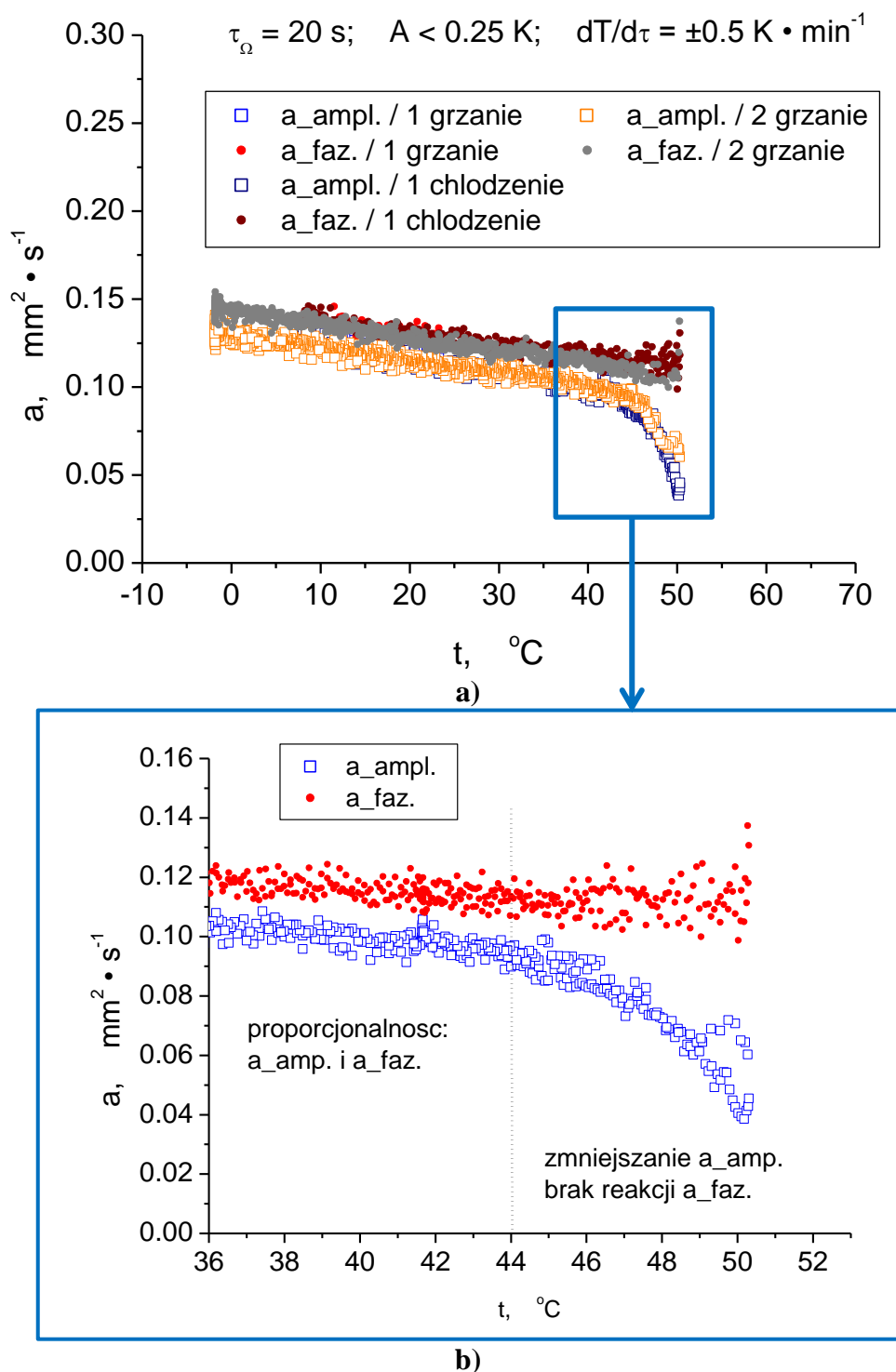
Rys. 3.5. Przykładowy program przemiatań przedziału temperatury badań reprezentowany przez zmiany temperatury płynu termostatującego (pomiar B). Na wykresie przedstawiono również pozostałe sygnały pomiarowe w skali zmian rzeczywistych wartości



Rys. 3.6. Fragmenty zapisów zmian temperatury w poszczególnych badaniach: pomiar A, segment chłodzenia (a), pomiar B, segment ogrzewania ciała stałego (b), pomiar B, zmiana temperatury przy ogrzewaniu próbki w obszarze przemiany fazowej (c), pomiar C, chłodzenie fazy stałej (d), pomiar C, chłodzenie w końcowej fazie krzepnięcia (e)

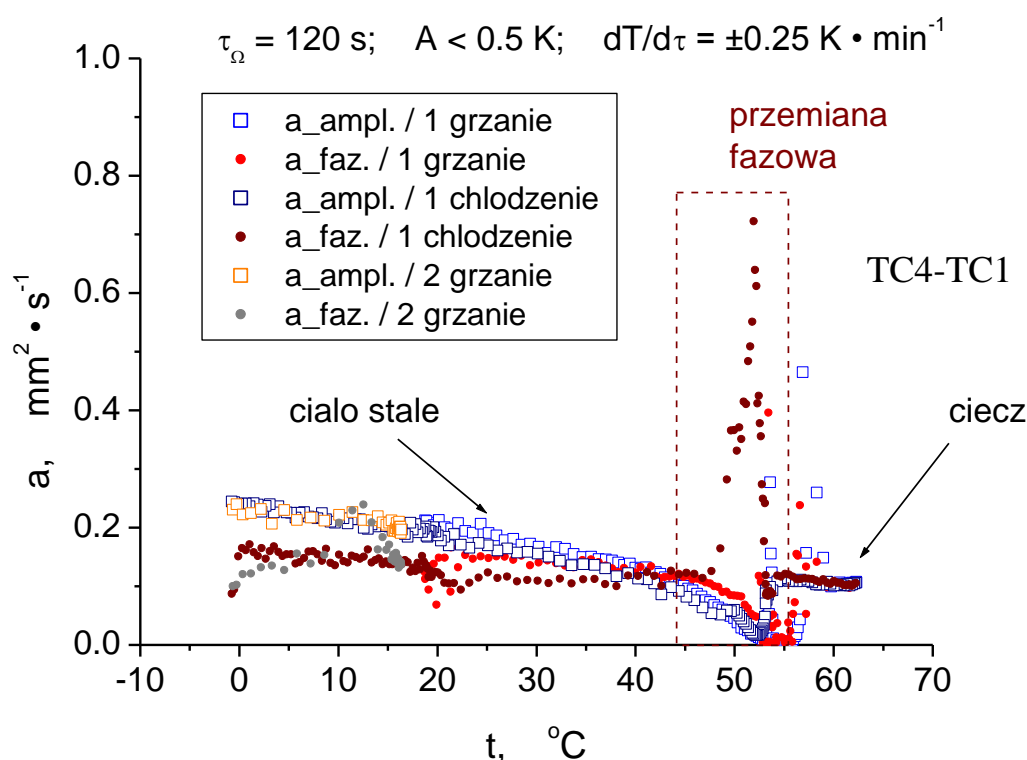
Na rysunku 3.7. zobrazowano wyniki opracowania danych pomiaru A (tabela 3.2). Są to obliczeniowe wartości badań stearyny głównie w stanie stałym. Obecność przemiany fazowej zaznacza się w końcowej fazie ogrzewania próbki. Po wystąpieniu oznak przemiany fazowej wzrost temperatury został wstrzymany ze względu na występowanie nieuwzględnionych w modelu efektów konwekcji cieczy. Uzyskane charakte-

rystyki a_φ i a_ψ są zgodne jakościowo prawie w całym zakresie temperaturowym badań. Powyżej 44 °C rozpoczyna się przemiana fazowa co skutkuje spadkiem z temperaturą wartości amplitudowych. Różnice wartości a_φ i a_ψ przy zachowaniu wyższych wartości fazowych wskazują na niespełnienie warunków idealnej izolacji powierzchni bocznych badanej płaskiej próbki jako źródła rozbieżności. Możliwe jest jednak, że rozbieżność jest uwarunkowana niedokładnością określenia pozycji poszczególnych termoelementów.



Rys. 3.7. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej z opracowania zapisów zmian temperatury pomiaru A

Na rysunku 3.8 przedstawiono wyniki opracowania danych pomiaru B. W obszarze ciała stałego stwierdzono większe różnice pomiędzy wartościami a_φ i a_ψ względem wyników opracowania danych pomiaru A. Przymuszczalnie jest to spowodowane przesuwaniami się termoelementów podczas krystalizacji. Przemianę fazową stearyny, obejmującą zakres od 44 °C do 54 °C, oznaczono na rysunku 3.8 ramką. W obszarze tym zaobserwowano zgodne w swoim charakterze, zmniejszanie się amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności przy ogrzewaniu zakończone gwałtownym wzrostem do wartości dyfuzyjności cieplnej cieczy. Przy chłodzeniu wartości amplitudowe w obszarze przemiany fazowej zmieniają się zgodnie z poprzednim schematem, natomiast wartości fazowe notują gwałtowny wzrost i asymptotyczny spadek do a_φ wartości fazy stałej z początku pomiaru. Wartości obliczeniowe a_φ i a_ψ w fazie ciekłej są zgodne, co uwiarygadnia uzyskany wynik liczbowy.

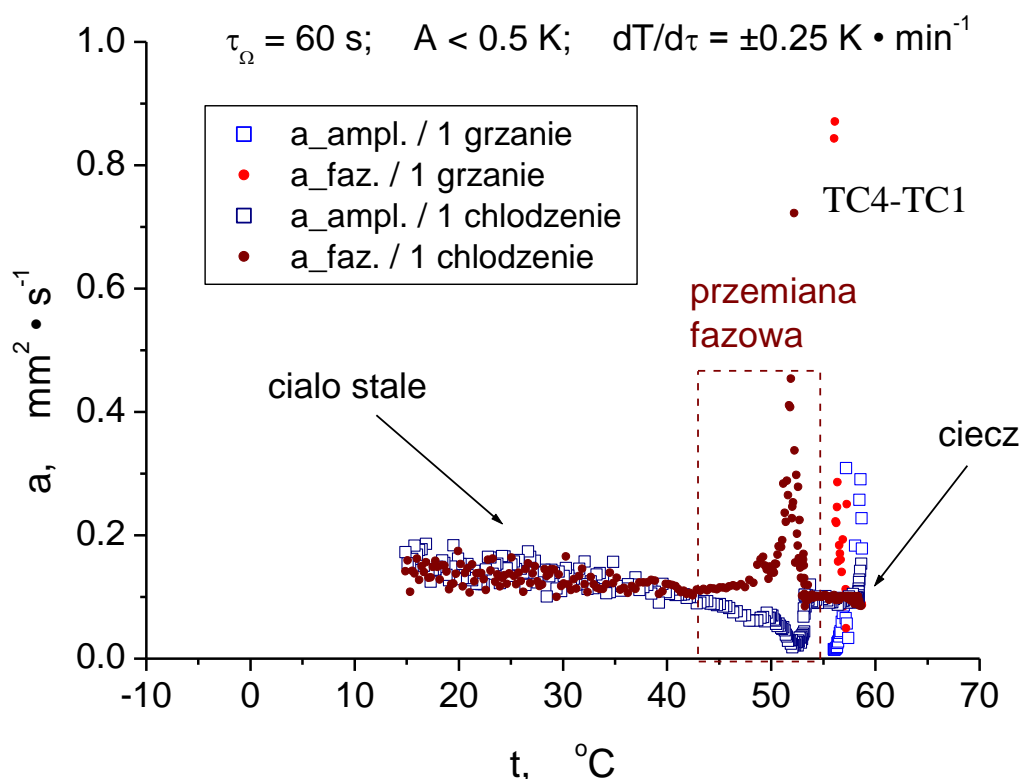


Rys. 3.8. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej z opracowania zapisów zmian temperatury pomiaru B

Analiza rezultatów opracowania danych pomiaru C, zaprezentowanych na rysunku 3.9, potwierdziła temperaturowy zakres przemiany fazowej, który określono na podstawie wyników pomiaru B. Zaobserwowano natomiast odmienny przebieg charakterystyk a_φ i a_ψ polegający na wzroście fazowych i spadku amplitudowych wartości w obszarze przejścia fazowego. Najprawdopodobniej wiąże się to z niemonotonicznymi zmianami temperatury w całej objętości próbki stanowiącymi bodziec do lokalnego odwrócenia przemiany tj. krzepnięcia przy wzroście i topnienia przy spadku średniej temperatury oscylacji. Potwierdzenia tej hipotezy należy poszukiwać na drodze analiz numerycznych.

W obszarze ciała stałego uzyskano zgodny jakościowo przebieg a_φ i a_ψ z uwagi na ograniczenie strat ciepła przez zastosowanie krótszego okresu wymuszenia niż w po-

miarze B. Podobną zgodność uzyskano dla cieczy. Jedynie w końcowym fragmencie charakterystyki zaobserwowano rozrzut wartości a_φ i a_ψ względem średniej wartości $0,1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, spowodowany niedotrzymaniem warunków uporządkowanej wymiany ciepła.

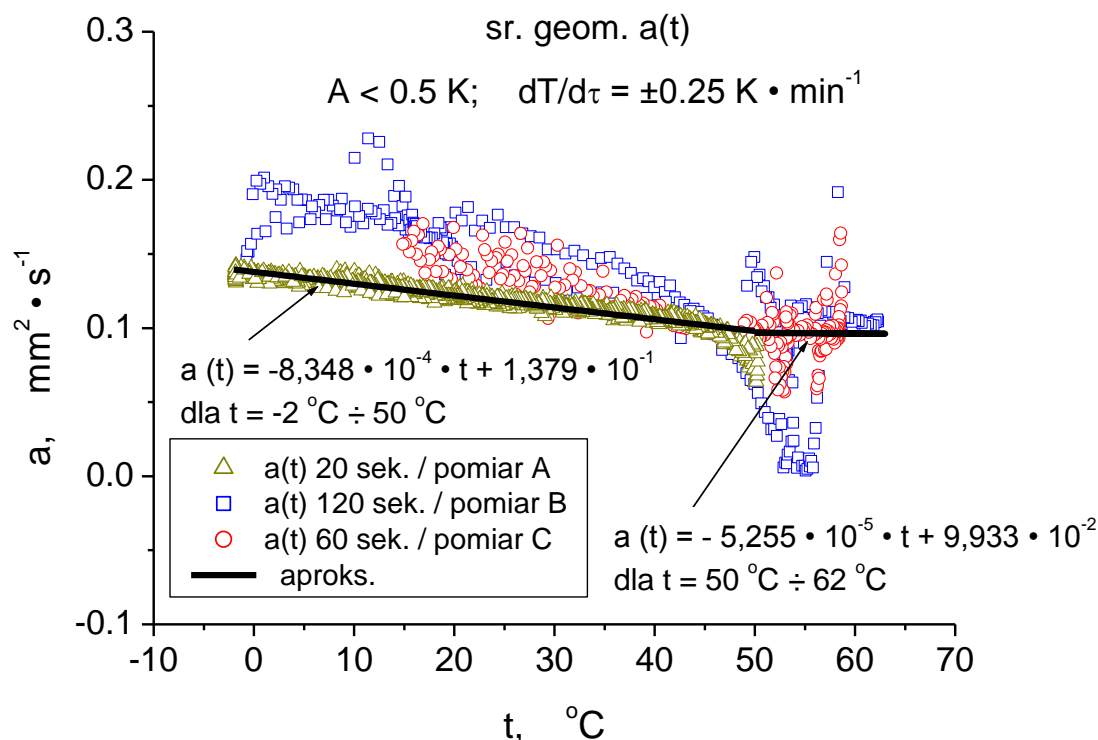


Rys. 3.9. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej z opracowania zapisów zmian temperatury pomiaru C

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono odniesieniową charakterystykę aproksymacyjną dyfuzyjności cieplnej stearyny (rysunek 3.10). Do wyznaczenia jej przebiegu w obszarze fazy stałej przyjęto wartości średnie geometryczne danych amplitudowych oraz fazowych pomiaru A. Uznano, że ze względu na sposób wymuszenia cieplnego dane ilościowe tego badania są bardziej wiarygodne, chociażby ze względu na wyeliminowanie problemu adiabatyzacji powierzchni odpowiedzi termicznej. Dla fazy ciekłej aproksymowano dane badań B i C przy chłodzeniu stearyny w stanie ciekłym. Jako umowną granicę rozdziału dwu faz przyjęto temperaturę $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Stosowne zależności funkcyjne są następujące

$$a(t) = -8,348 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,379 \cdot 10^{-1} [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{dla } t = -2^\circ\text{C} \div 50^\circ\text{C}, \quad (3.1)$$

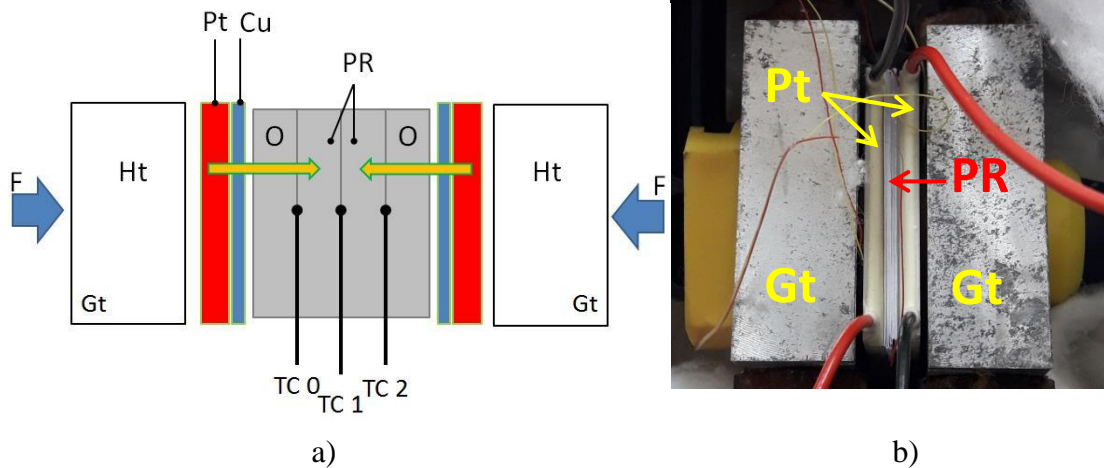
$$a(t) = -5,255 \cdot 10^{-5} \cdot t + 9,933 \cdot 10^{-2} [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{dla } t = 50^\circ\text{C} \div 62^\circ\text{C}. \quad (3.2)$$



Rys. 3.10. Charakterystyka aproksymacyjna dyfuzyjności cieplnej stearyny (linia ciągła) w zestawieniu z wynikami pomiarów w postaci średnich geometrycznych wartości amplitudowych i fazowych obliczonych zgodnie z zależnością (2.11)

3.3. Pomiary dyfuzyjności cieplnej papieru

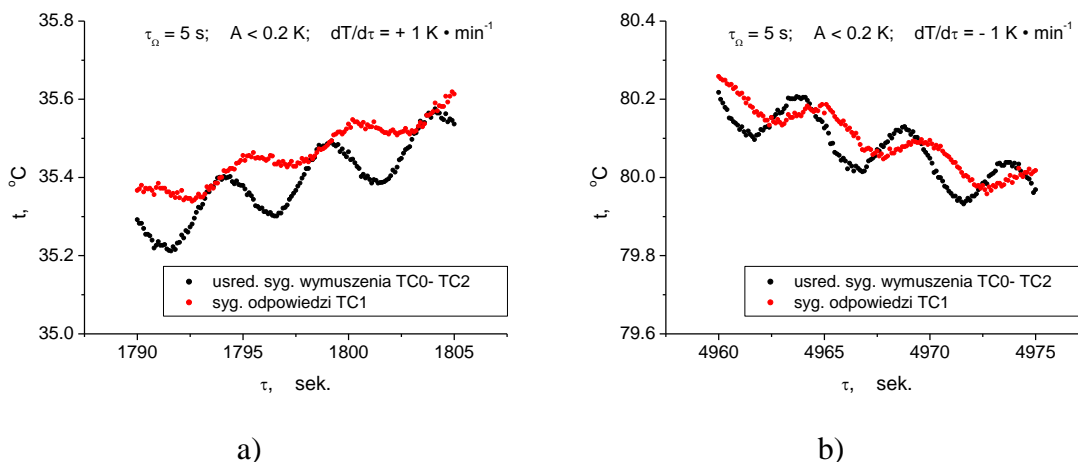
Pomiary dyfuzyjności cieplnej papieru ograniczono do pomiarów poprzecznej składowej dyfuzyjności – w kierunku prostopadłym do powierzchni stosu papierowego. Badania wykonano w konfiguracji wymuszenia dwustronnego. Jako próbki wykorzystano dwa stosy papierowe. Przygotowanie pojedynczego stosu polegało na sześciokrotnym złożeniu pasa papierowego o szerokości 50 mm. W efekcie otrzymano dwie próbki o wymiarach 50 x 50 x 0,6 mm. Kolejne dwa stosy przygotowane w ten sam sposób wykorzystano jako przekładki zewnętrzne. W ten sposób można uniknąć błędów asymetrii kontaktu termoelementu pomiarowego z różnymi materiałami przyległymi do powierzchni. Głowicę z zainstalowaną próbką umieszczono w zacisku zewnętrznym. Na rysunku 3.11. zaprezentowano schemat głowicy pomiarowej z zaznaczeniem położenia termoelementów oraz fotografię próbek umieszczonych w głowicy termostatu. W tabeli 3.3 zaprezentowano parametry wymuszenia cieplnego wykonanych pomiarów natomiast na rysunku 3.12 fragmenty zarejestrowanych sygnałów pomiarowych.



Rys. 3.11. Schemat zestawionej głowicy pomiarowej do badań dyfuzyjności cieplnej papieru (a), Ht – kierunek propagacji ciepła; PR – badana dzielona próbka złożona z dwu stosów papieru; O – papierowe przekładki identyczne ze stosami badanej próbki, Gt – bloki głowicy termostatującej; Pt – elementy Peltiera; Cu – przekładki miedziane; F – docisk; TC0, TC2 – termoelementy rejestrujące sygnał wymuszenia cieplnego, TC1 – termoelement rejestrujący sygnał odpowiedzi cieplnej, widok próbki (b)

Tabela 3.3. Pomiary dyfuzyjności cieplnej papieru – zestawienie parametrów wymuszeń cieplnych

Cykl	Segment	Okres	Średnia amplituda oscylacji	Szybkość zmian temp.	Zakres temp. badań
		s	°C	K · min ⁻¹	°C
1	grzanie	5	< 0,2	±1	19 ÷ 82
	chłodzenie				
2	grzanie				
	chłodzenie				
3	grzanie				
	chłodzenie				



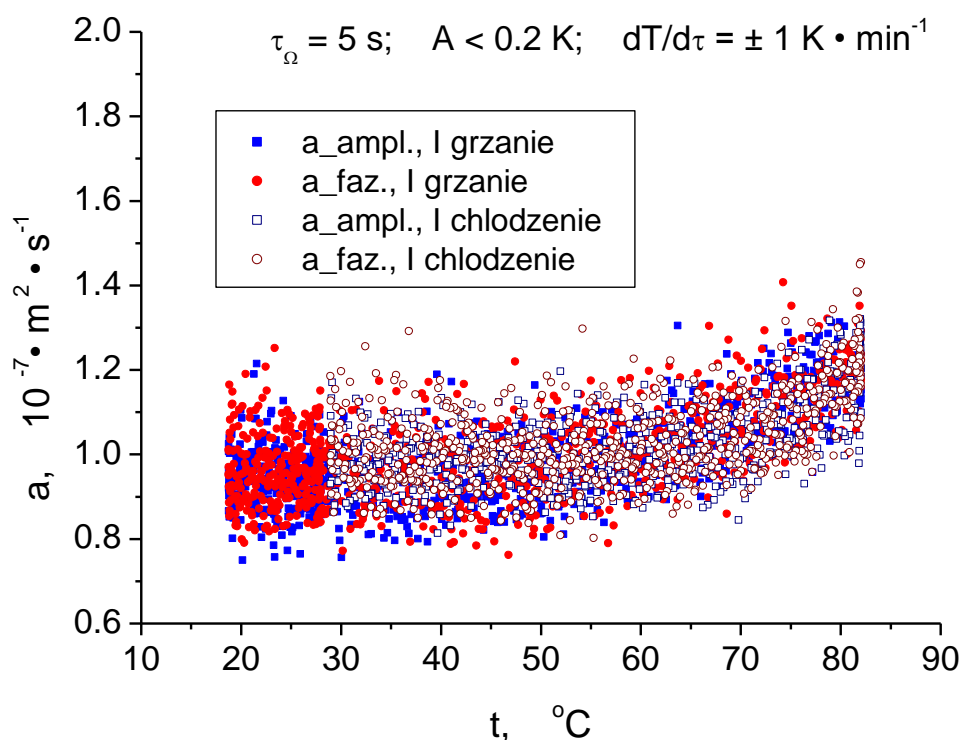
Rys. 3.12. Fragmenty sygnałów pomiarowych grzania (a) i chłodzenia (b) pierwszego cyklu pomiarowego

Wyniki badań w postaci obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej badanego papieru dla trzech kolejnych cykli grzania/chłodzenia przedstawiono na rysunkach 3.13 – 3.15. Wszystkie wyniki cechuje wysoka zgodność wartości dyfuzyjności amplitudowych i fazowych poszczególnych badań, jak i zgodność wyników uzyskiwanych w kolejnych cyklach skanowania. Niewątpliwie wpływ na to ma możliwość zastosowania krótkiego 5-sekundowego okresu wymuszenia cieplnego. Stosunkowo wysoka częstotliwość oscylacji zwiększa jednak rozrzut danych pomiarowych.

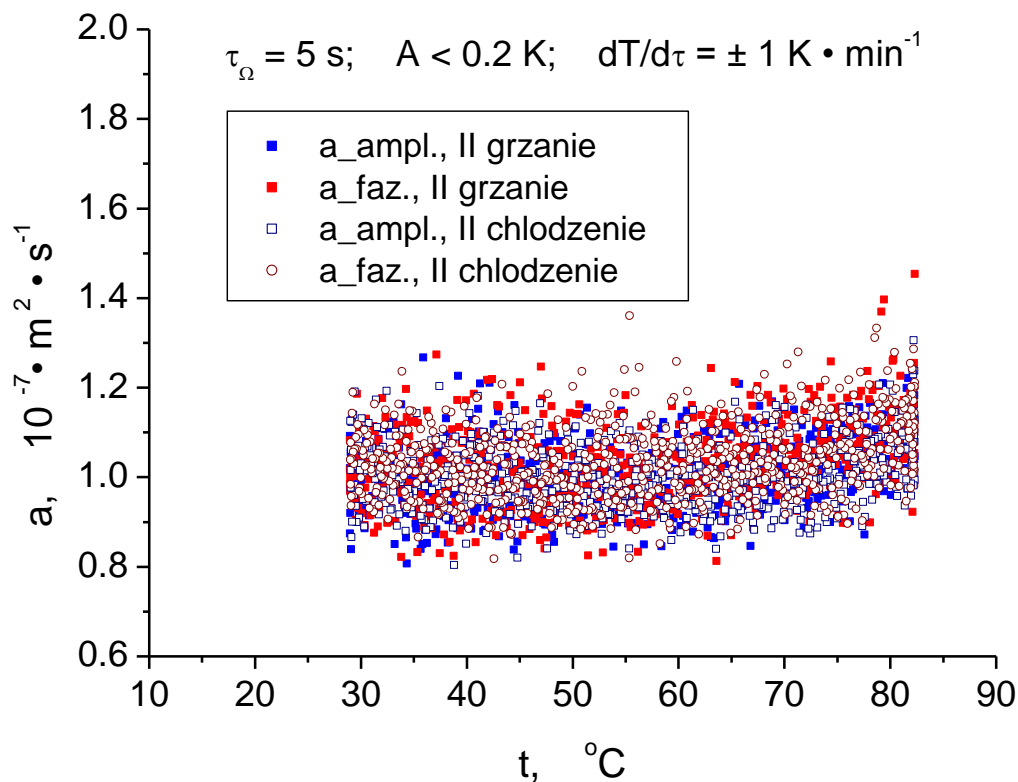
Porównanie danych kolejnych cykli skanowania pozwoliło na identyfikację prawdopodobnego efektu wydzielania wilgoci z papieru. Przejawia się to stopniowym zmniejszaniem „wysokotemperaturowych” wartości a_φ i a_ψ w kolejnych cyklach pomiarowych i stopniowa linearyzacja zależności temperaturowej dyfuzyjności. Z tego względu za reprezentatywne wyniki uznano wartości dyfuzyjności określone na podstawie trzeciego cyklu (rysunek 3.15). Na ich podstawie wyznaczono następującą charakterystykę aproksymacyjną

$$a(t) = 2,9120 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,0013 \cdot 10^{-1} [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{dla } t = 28^\circ\text{C} \div 82^\circ\text{C}. \quad (3.3)$$

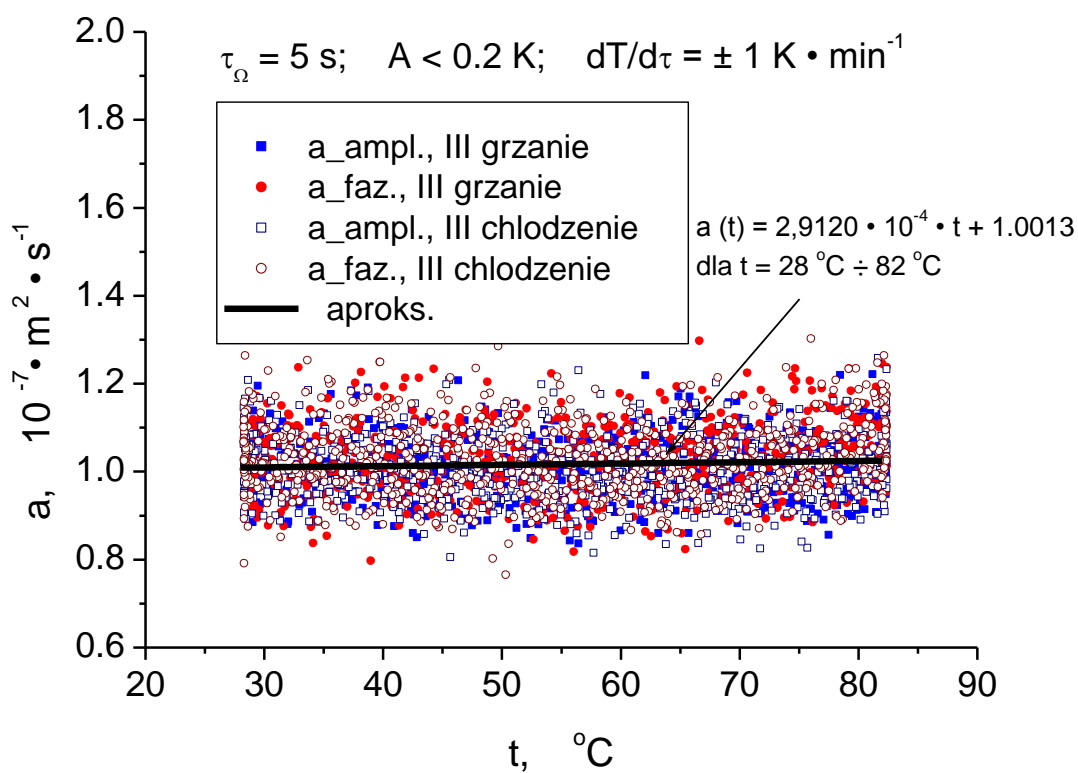
Wiarygodność otrzymanych rezultatów potwierdzono poprzez porównanie wyników badań własnych z wynikami otrzymanymi dla próbek papieru o grubości 1,5 mm [93].



Rys. 3.13. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej papieru z opracowania zapisów zmian temperatury pierwszego cyklu



Rys. 3.14. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej papieru z opracowania zapisów zmian temperatury drugiego cyklu

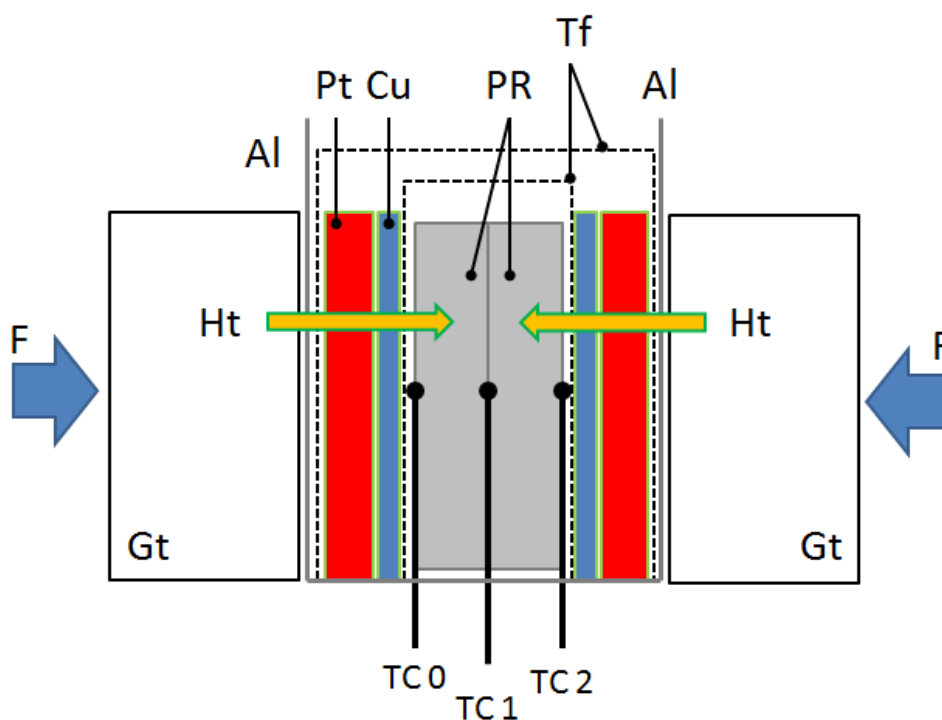


Rys. 3.15. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej papieru z opracowania zapisów zmian temperatury trzeciego cyklu

3.4. Badania dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna

Badania dyfuzyjności cieplnej struktury papier – stearyna wykonano w reżimie wymuszenia dwustronnego. Schemat wykorzystywanej głowicy pomiarowej z zaznaczeniem położenia termoelementów pomiarowych zaprezentowano na rysunku 3.16. Badany pakiet, przed umieszczeniem go między blokami głowicy termostatującej umieszczono w dwu torebkach foliowych.

Temperaturowy zakres badań dyfuzyjności cieplnej struktury modelowej obejmował przedział od $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomiary podzielono na 3 cykle - każdy złożony z segmentu grzania i segmentu chłodzenia. Pierwsze dwa cykle objęły swym zakresem obszar przejścia fazowego. Ostatni trzeci cykl objął tylko obszar fazy stałej. Pomiary w obszarze jednego cyklu wykonywano ze stałą szybkością grzania/chłodzenia. Szybkość zmian temperatury i amplituda wymuszenia zostały dobrane tak, by zapewniały niemonotoniczny² charakter odpowiedzi cieplnej. Parametry wymuszeń cieplnych zastosowanych dla każdego z cykli pomiarowych zamieszczono w tabeli 3.4.



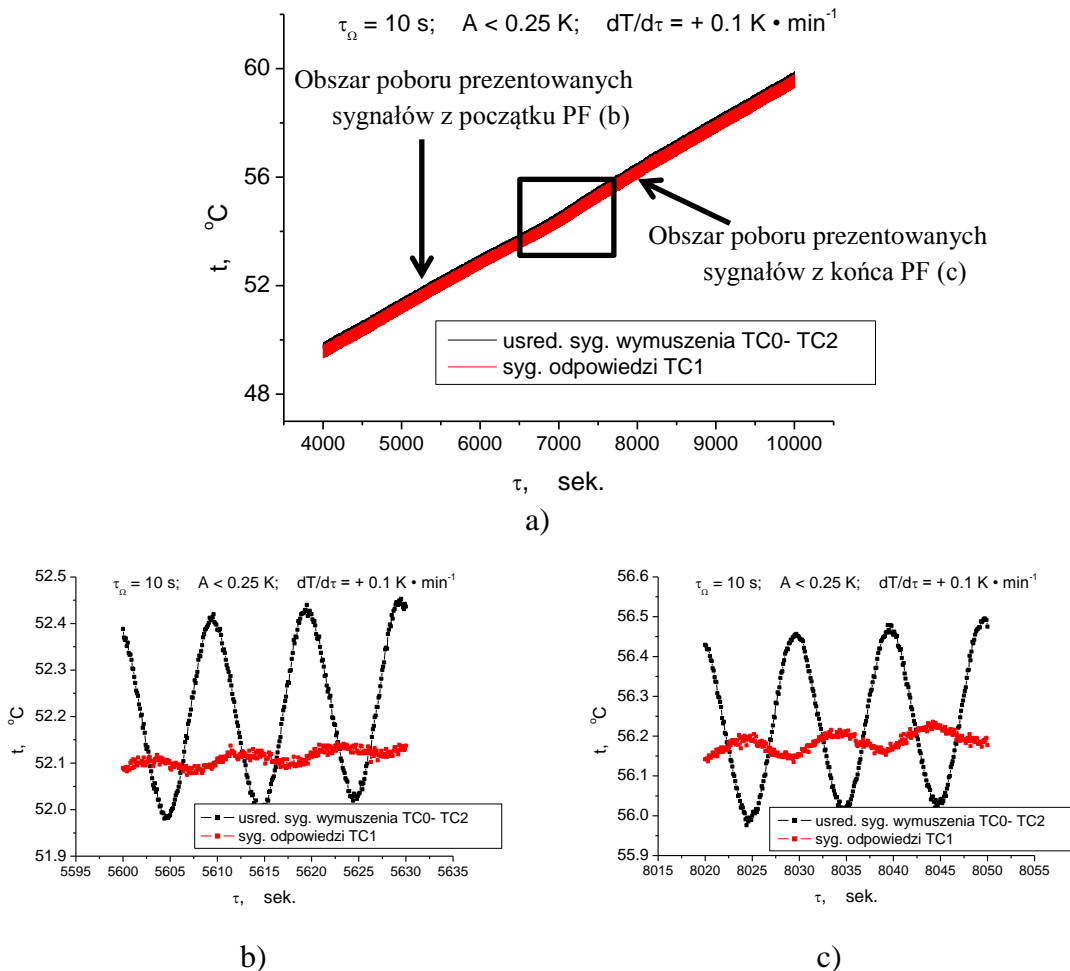
Rys. 3.16. Schemat głowicy pomiarowej do badań dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna; Ht – kierunek propagacji ciepła; PR – badana próbka podwójna; Gt – bloki głowicy termostatującej; Al – przekładka folii aluminiowej; Pt – elementy Peltiera; Cu – przekładki miedziane; F – docisk; Tf – torebki foliowe; TC0, TC2 – termoelementy rejestrujące sygnał wymuszenia cieplnego, TC1 – termoelement rejestrujący sygnał odpowiedzi cieplnej

² Taki charakter odpowiedzi temperaturowej pozwala na przeprowadzenie dodatkowej analizy wpływu histerezy cieplnej na kształtowanie się fazowych wartości dyfuzyjności.

Tabela 3.4. Pomiary dyfuzyjności cieplnej struktury papier – stearyna – zestawienie parametrów wymuszeń cieplnych

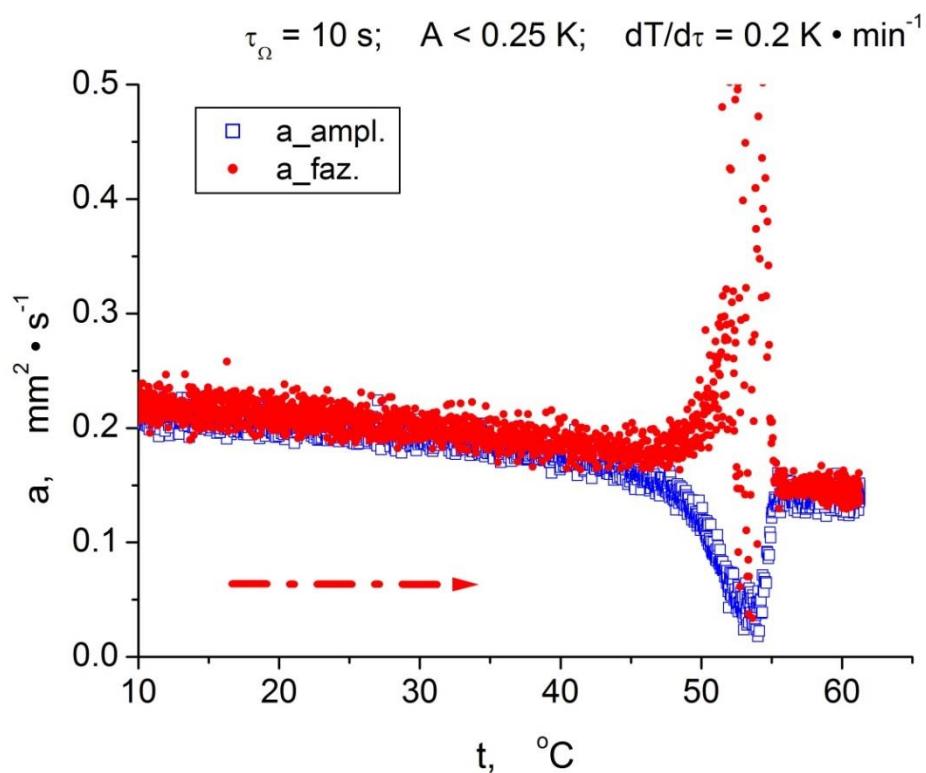
Grupa	Cykl	Segment	Okres	Średnia amplituda oscylacji	Szybkość zmian temp.	Zakres temp. badań
			s	°C	K · min ⁻¹	°C
Pomiar	1	grzanie	10	< 0,25	± 0,2	10 ÷ 62
		chłodzenie				13 ÷ 60
	2	grzanie			± 0,1	32 ÷ 73
		chłodzenie				43 ÷ 73
	3	grzanie			± 0,5	-12 ÷ 17
		chłodzenie				

Przykład zarejestrowanych sygnałów pomiarowych zaprezentowano na rysunku 3.17. Przemiana fazowa manifestuje się utratą liniowego charakteru przebiegu podstawy oscylacji rejestrowanych sygnałów temperaturowych (subtelne „wygięcie” sygnałów w miejscu największych odstępstw od przebiegu liniowego wskazano ramką na rysunku 3.17.a). Zjawisko to, spowodowane koniecznością dostarczenia do układu dodatkowej energii, jest typowe dla badań analizy termicznej [129]. Ze względu na typowe dla badań analizy termicznej zjawisko przechłodzenia, przedziały temperaturowe przemiany fazowej procesu ogrzewania i chłodzenia nie pokrywają się. Przedział chłodzenia jest przesunięty nieznacznie w kierunku niższej temperatury. W uzupełnieniu informacji jakościowej zaprezentowano ponadto przebieg sygnałów pomiarowych z początkowego (rysunek 3.17.b) i końcowego (rysunek 3.17.c) fragmentu obszaru przemiany fazowej. Ich analiza wykazała zróżnicowanie średniej wartości temperatury oscylacji sygnału odpowiedzi względem średniej wartości temperatury oscylacji sygnału wymuszenia dla początkowego i końcowego fragmentu analizowanego obszaru. Jest to spowodowane zróżnicowaniem stopnia intensywności efektów przejścia fazowego dla różnych jej fragmentów. W przypadku przedstawionym na rysunku 3.17.c topnienie jest już praktycznie zakończone i mamy do czynienia z badaniem układu z resztkowym zużyciem entalpii topnienia składnika zmiennofazowego.

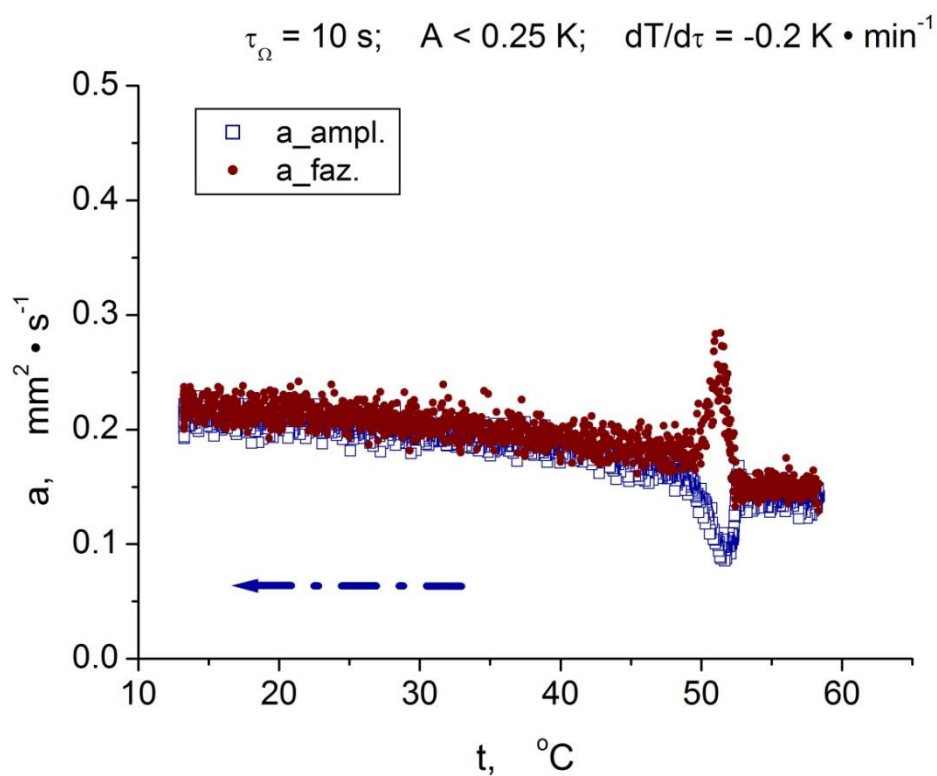


Rys. 3.17. Przykład sygnałów pomiarowych z badań struktury papier - stearyna obejmujących przedział przemiany fazowej PF (a), sygnały pomiarowe struktury ze stearyną z początku (b) i końca (c) PF

Wyniki badań pierwszego cyklu pomiarowego zaprezentowano na rysunkach 3.18 i 3.19. Ich analiza wykazuje występowanie podobnego do obserwowanego w badaniach czystej stearyny efektu rozbiegania się amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej w obszarze przemiany fazowej. Polega ono na zmniejszeniu amplitudowych i wzroście fazowych wartości dyfuzyjności. Porównując wyniki grzania i chłodzenia (rysunki 3.18 i 3.19) stwierdzić należy zmniejszenie stopnia rozbiegania się wyników w obszarze przemiany fazowej dla cyklu chłodzenia.

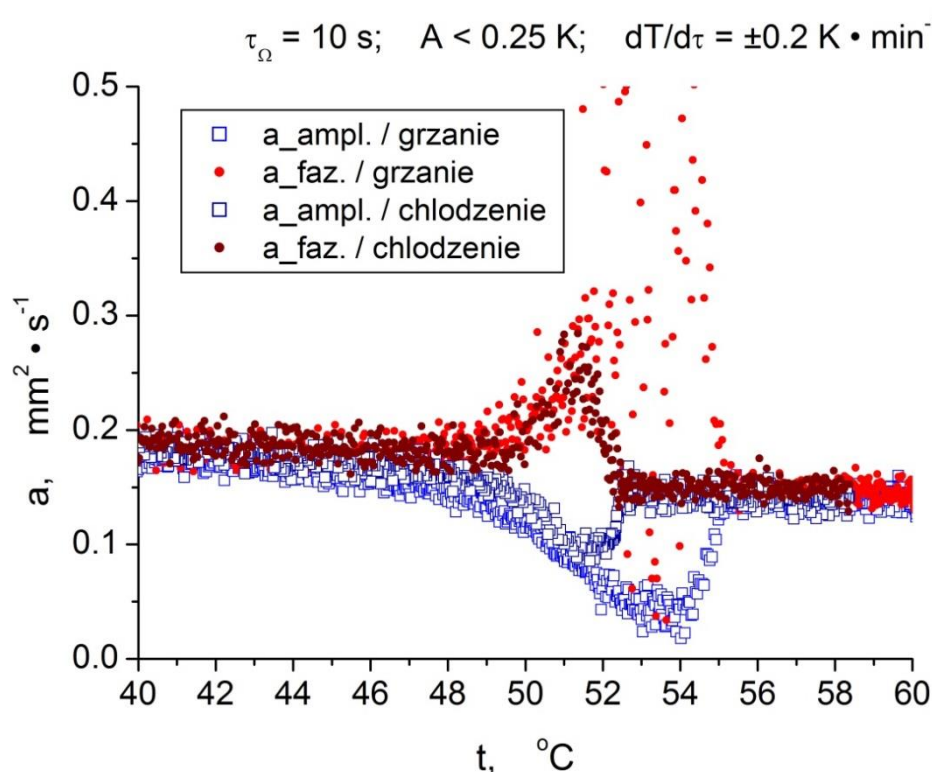


Rys. 3.18. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury pierwszego cyklu pomiarowego, segment grzania



Rys. 3.19. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury pierwszego cyklu pomiarowego, segment chłodzenia

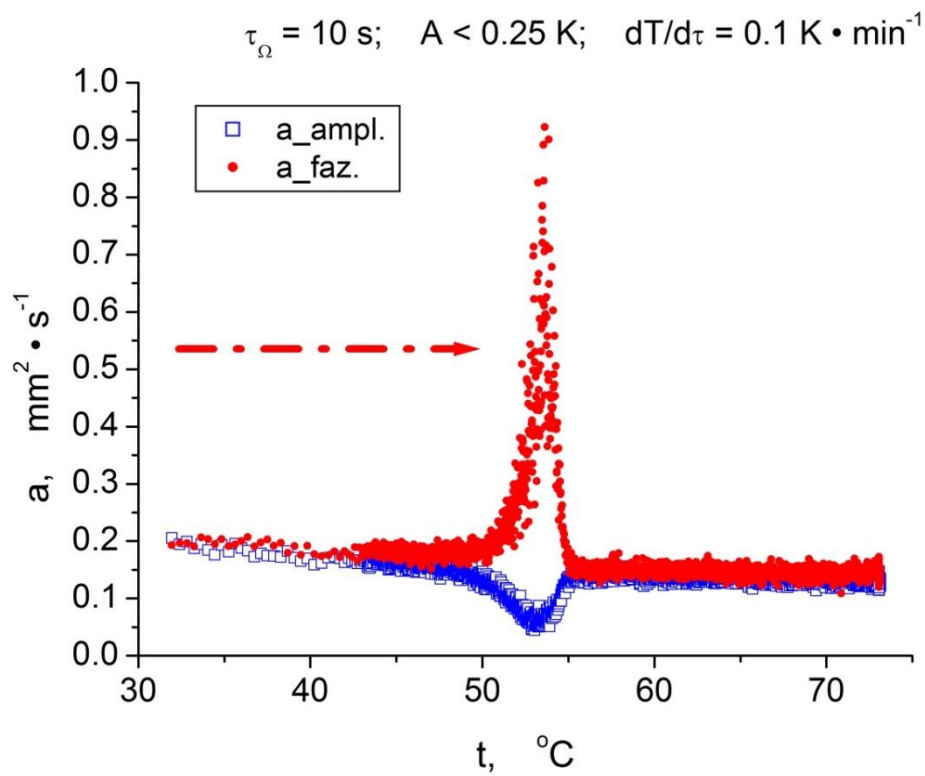
Na rysunku 3.20 zaprezentowano zbiorcze zestawienie wyników badań pierwszego cyklu pomiarowego. Oprócz różnicy skali rozbiegania się przebiegów amplitudowego i fazowego w obszarze przemiany fazowej dla grzania i chłodzenia rezultaty dokumentują różnice temperatury końca przemiany fazowej przy wzroście temperatury i temperatury początku krzepnięcia przy zmniejszaniu temperatury. Tego typu efekt przechłodzenia przy krzepnięciu – histerezy temperatury przejścia fazowego jest typowy dla dziedziny analizy termicznej [117], [129]. Otrzymane wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej dają podstawę do ustalenia temperatury przy której następuje początek przemiany topnienia na 46 °C. Temperatura końca przemiany wynosi 55 °C. Początek krzepnięcia występuje przy 52 °C, koniec przy 48 °C. Poza obszarem przejścia fazowego stwierdzono zgodny ilościowo i jakościowo liniowy charakter zmian wartości a_φ i a_ψ . Dyfuzyjność zmienia się od wartości 0,20 mm²·s⁻¹ dla lewego krańca przedziału temperatury badań do 0,15 mm²·s⁻¹ dla temperatury maksymalnej.



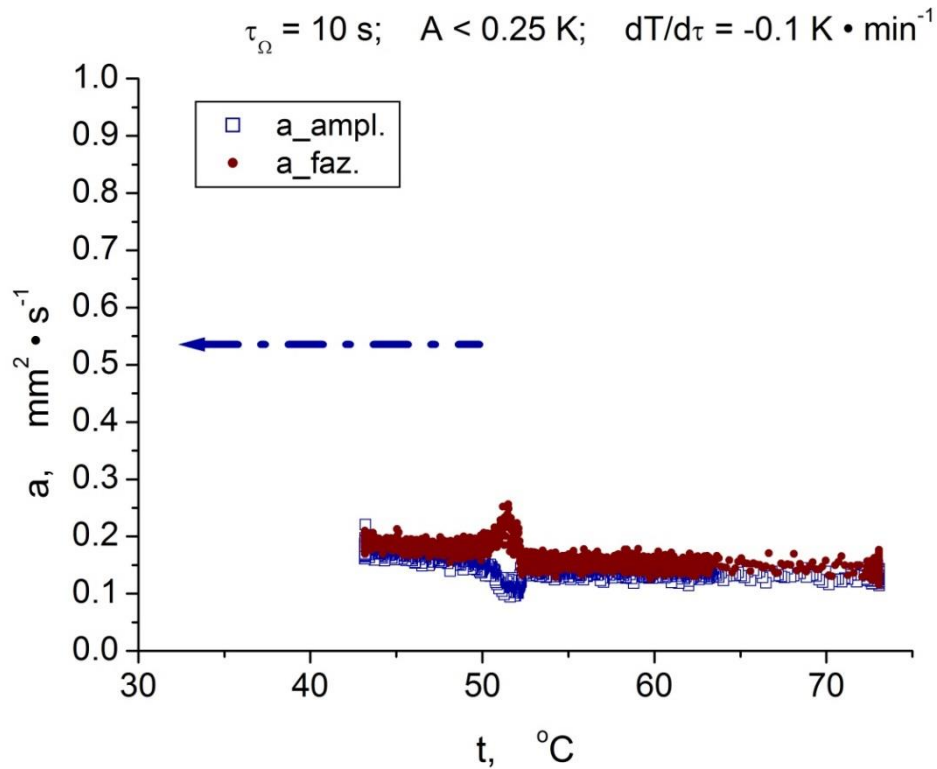
Rys. 3.20. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury pierwszego cyklu pomiarowego

Na rysunkach 3.21 i 3.22 zaprezentowano wyniki obliczeń dyfuzyjności cieplnej poszczególnych segmentów drugiego cyklu pomiarowego, natomiast na rysunku 3.23 przedstawiono zestawienie zbiorcze. Porównanie rysunków 3.20 i 3.23 wykazuje, że pomimo zastosowania dwukrotnie mniejszej szybkości zmian temperatury w cyklu drugim w stosunku do cyklu pierwszego, uzyskane przebiegi pokrywają się w obszarze fazy stałej i w obszarze fazy ciekłej składnika zmiennofazowego. W obszarze przemiany fazowej różny jest stopień rozbiegania się charakterystyk: amplitudowej i fazowej.

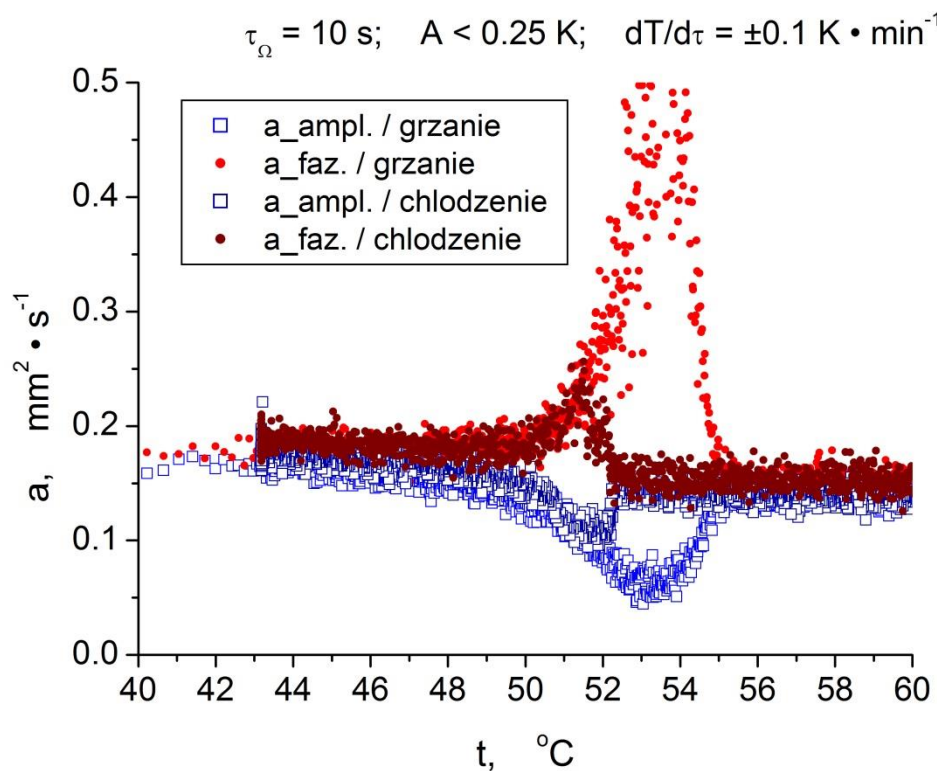
W mocy pozostają oszacowania temperatury charakterystycznej początku i końca przemian: topnienia i krzepnięcia.



Rys. 3.21. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury drugiego cyklu pomiarowego, segment grzania



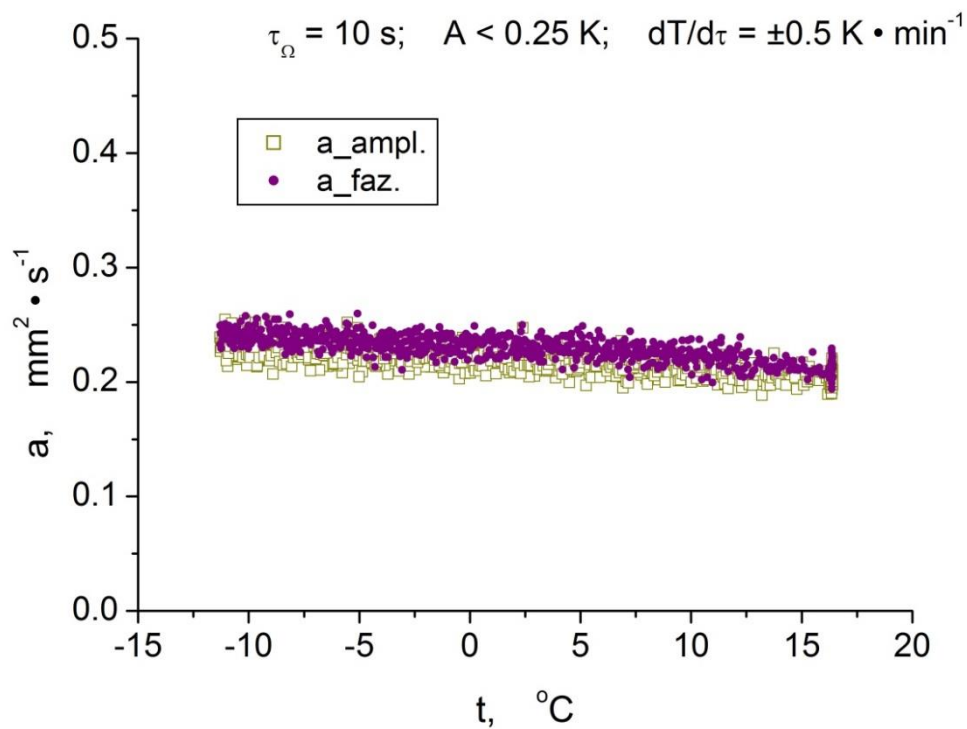
Rys. 3.22. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier – stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury drugiego cyklu pomiarowego, segment chłodzenia



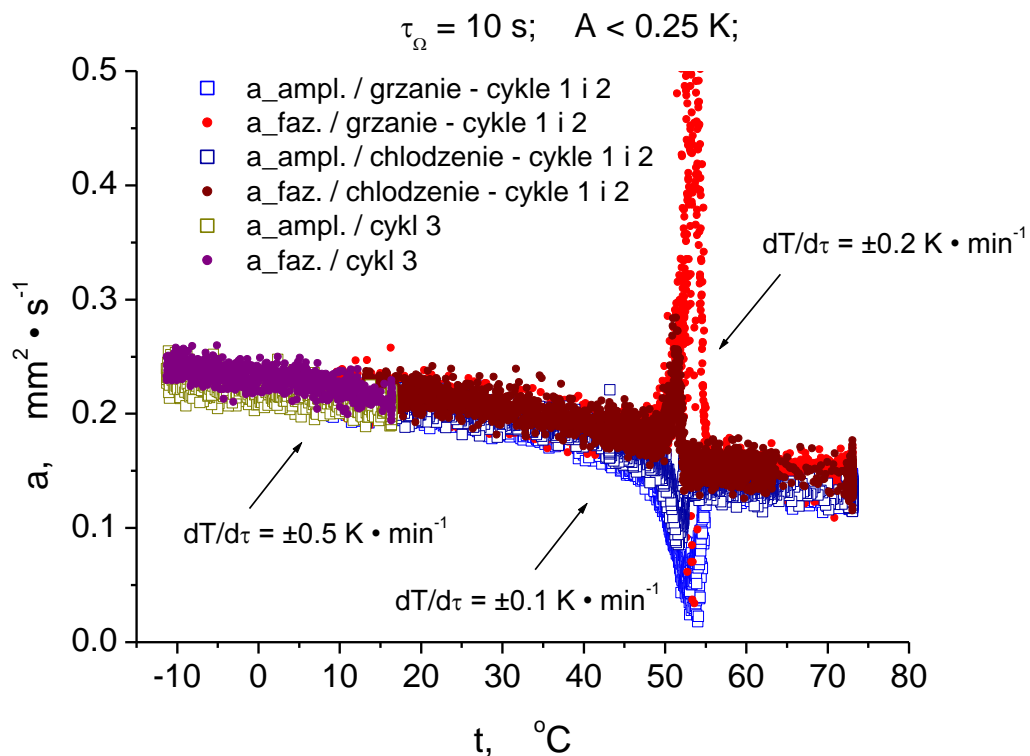
Rys. 3.23. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury drugiego cyklu pomiarowego

Trzeci cykl pomiaru objął przedział temperatury od $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wyniki badań zaprezentowano na rysunku 3.24.

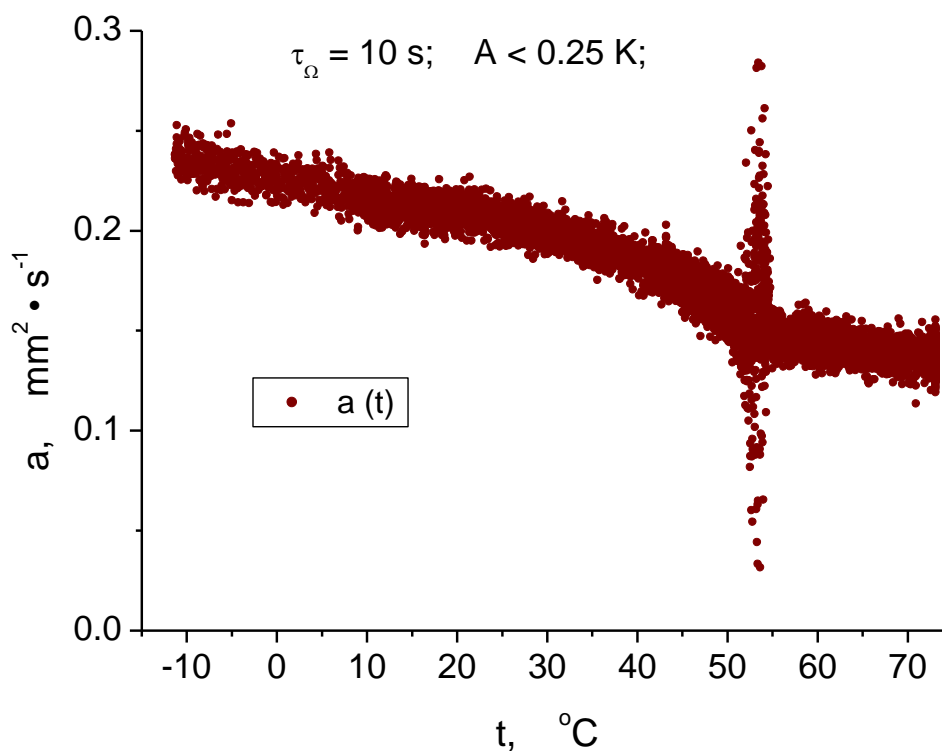
Charakterystyki a_{φ} i a_{ψ} wszystkich trzech cykli pomiarowych prezentuje rysunek 3.25. Na rysunku 3.26 przedstawiono natomiast wyznaczone według zależności (2.11) średnie geometryczne wartości jednookresowych, pojedynczych pomiarów.



Rys. 3.24. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury drugiego cyklu pomiarowego (niskotemperaturowego)



Rys. 3.25. Zbiorcze zestawienie obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna z opracowania zapisów zmian temperatury pomiaru niskotemperaturowego i wysokotemperaturowego

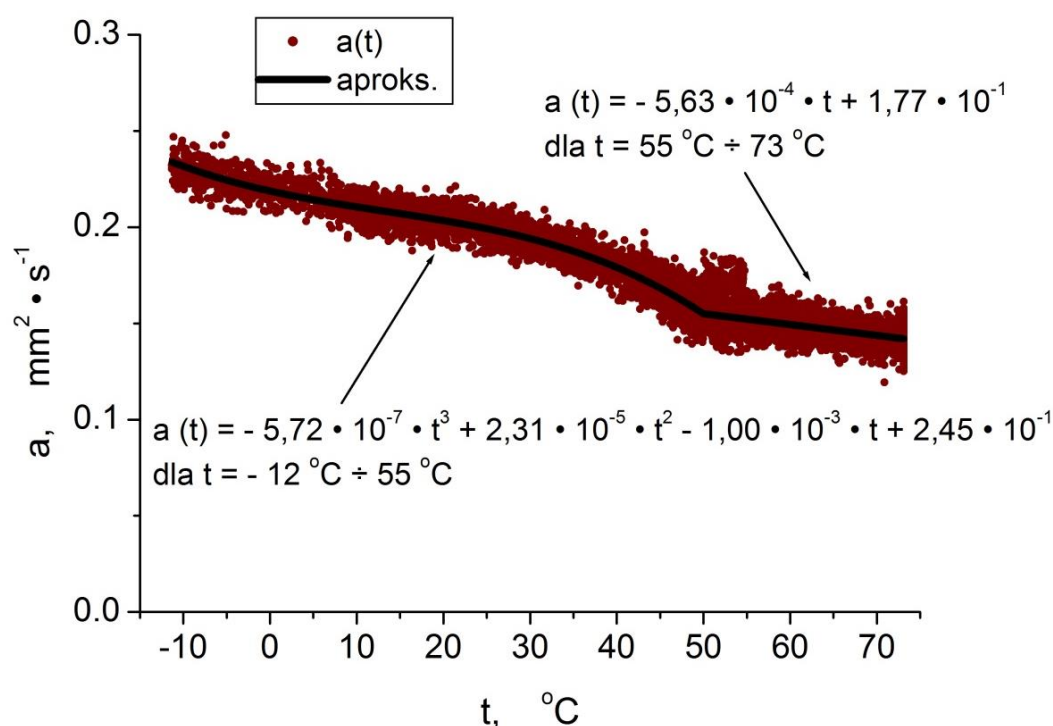


Rys. 3.26. Średnie geometryczne wartości amplitudowych i fazowych pojedynczych pomiarów jednoczesnych dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna

Wykonując filtrację średnich geometrycznych wartości amplitudowych i fazowych dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna otrzymano zestaw danych nieobarczo-nych efektami przemiany fazowej na podstawie których, obliczono temperaturowe charakterystyki dyfuzyjności cieplnej (rysunek 3.27) dane zależnościami

$$a(t) = -5,717 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 + 2,311 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 1,003 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,45 \cdot 10^{-1} \quad [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{dla } t = -12^\circ \text{C} \div 55^\circ \text{C}, \quad (3.4)$$

$$a(t) = -5,632 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,774 \cdot 10^{-1} \quad [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{dla } t = 55^\circ \text{C} \div 73^\circ \text{C}. \quad (3.5)$$



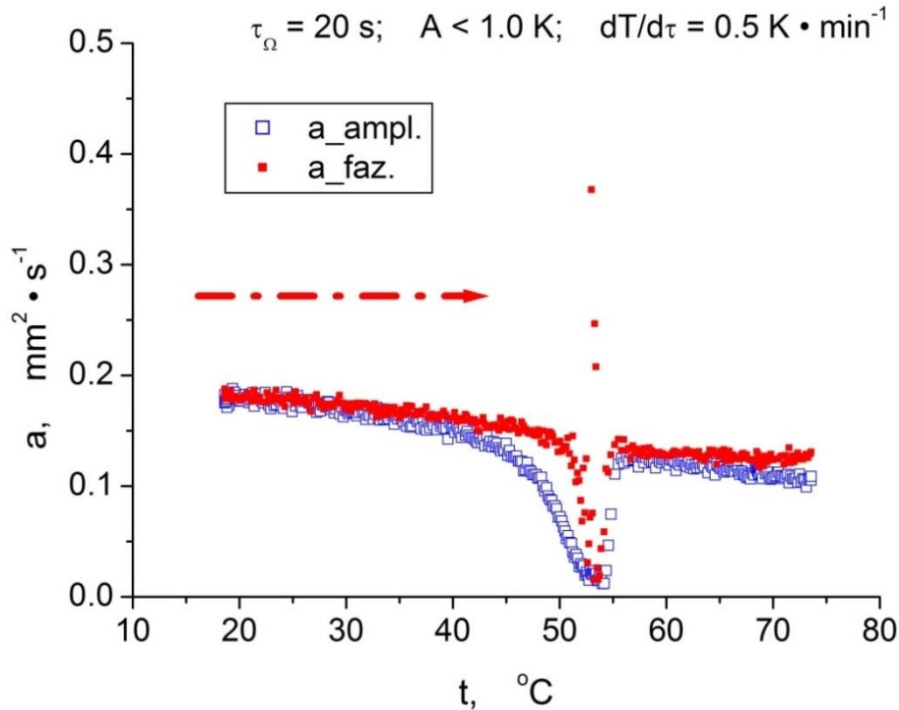
Rys. 3.27. Charakterystyka aproksymacyjna dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna

W uzupełnieniu informacji dotyczącej badań dyfuzyjności cieplnej struktury papier – stearyna należy dodać, że pomiary wykonywano także z zastosowaniem innych szybkości grzania/ chłodzenia, poziomów amplitud oraz okresów wymuszenia. Zakres temperaturowy badań o innych parametrach wymuszenia typowo wynosił od 20°C do 75°C ³. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunkach 3.28 – 3.29.

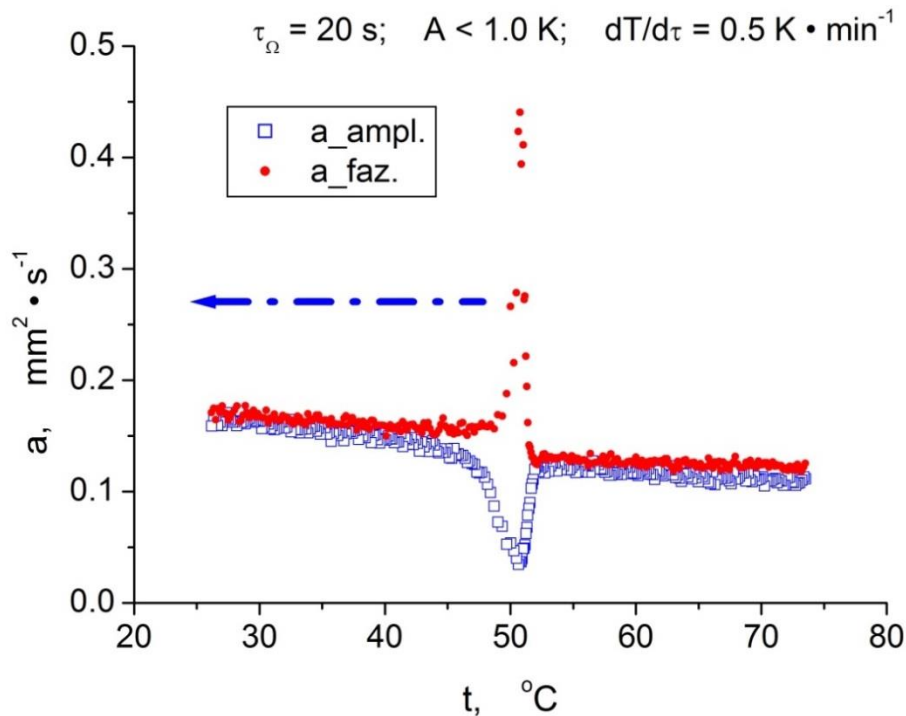
Analiza uzyskanych wyników badań ujawniła w wybranych przypadkach odmienne zachowanie się fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej w obszarze przejścia fazowego w procesie grzania w stosunku do poprzednio stwierdzonych (por. rysunek 3.25 i 3.28). Wartości te, podobnie jak i wartości amplitudowe, po wejściu struktury w zakres przemiany zaczynają się zmniejszać wraz ze wzrostem temperatury by potem doznać kilku pojedynczych „wyskoków”. Przy chłodzeniu (rysunek 3.29) przebiegi zmienności po-

³ Część wspólnych badań doświadczalnych wykonano w ramach realizacji projektu dyplomowego mgr. inż. Sylwestra Krasuskiego [66], [80]

szczególnych wartości są podobne jak w poprzednio omówionych przypadkach. Ponieważ efekt wystąpił po wydłużeniu okresu, zwiększeniu amplitudy wymuszenia oraz zwiększeniu szybkości zmian temperatury, więc w powiązaniu tych parametrów z parametrami przemiany fazowej: entalpii i histerezy temperatury, należy szukać przyczyn zjawiska.



Rys. 3.28. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna, segment grzania



Rys. 3.29. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej struktury papier - stearyna, segment chłodzenia

3.5. Omówienie głównych czynników błędu pomiarowego badań dyfuzyjności cieplnej

W kontekście wykonanych badań doświadczalnych przeanalizowano szereg czynników natury metodologicznej oraz metrologicznej błędu określania dyfuzyjności cieplnej.

W pierwszej kolejności uwagi wymagają odstępstwa układu rzeczywistego badanej próbki od warunków modelowych związane:

- ze skończonymi wymiarami badanej próbki zarówno w układzie wymuszenia symetrycznego, jak i wymuszenia jednostronnego,
- z brakiem możliwości idealnej izolacji cieplnej powierzchni próbki przeciwległej do powierzchni wymuszenia cieplnego (w standardowych badaniach, bez termoelementów umieszczanych wewnątrz próbki [11], [17] - powierzchni odpowiedzi termicznej).

Odstępstwa te skutkują w pierwszym przypadku bocznymi stratami ciepła i naruszeniem jednowymiarowości przewodzenia ciepła, a w drugim stratami ciepła w kierunku przewodzenia ciepła naruszającymi modelowy warunek brzegowy adiabatyczności.

Kolejnymi czynnikami mającymi wpływ na rezultaty badań są:

- niepewność określenia położenia termoelementów związana z asymetrią próbek dzielonych, błędem lokalizacji złącza pomiarowego w kierunku poprzecznym i wzdłużnym, przemieszczaniem się złącza w związku ze zmianami rozmiarów stosu pomiarowego przy zmianach temperatury,
- powstanie oporów kontaktowych spowodowanych np. obecnością szczeliny powietrznej pomiędzy powierzchnią badanego pakietu, a powierzchnią pierwotnego wymuszenia cieplnego,

Dodatkowo wpływ na wyniki mają: brak stosownej adiabatyzacji powierzchni odpowiedzi cieplnej, które w badaniach struktury zmiennofazowej zostały praktycznie wyeliminowane dzięki zastosowaniu próbek podwójnych i dwustronnego wymuszenia cieplnego, a także niepewność określania charakterystycznych wymiarów liniowych występujących w zależnościach (2.15), które w szczegółowym ujęciu analitycznym prezentuje opracowanie [99].

W przypadku badania cieczy ponadto należy uwzględnić straty ciepła z powierzchni swobodnej.

Z uwagi na trudności przeprowadzenia kompleksowej analitycznej oceny wpływu wybranych czynników błędu pomiarowego na niedokładność określenia dyfuzyjności cieplnej, rozwiązania problemu należy poszukiwać na drodze analiz numerycznych.

3.6. Opracowanie wyników badań dyfuzyjności cieplnej modelowej struktury z uwzględnieniem wyników badań dodatkowych

Celem badań dodatkowych było uzupełnienie informacji na temat badanej struktury papier – stearyna, a także uzyskanie kompletu danych umożliwiających ich przeliczenie do wartości przewodności cieplnej. Stąd w ramach badań dodatkowych wykona-

no cykl pomiarów wagowych oraz opracowano wyniki badań mikrokalorymetrycznych zarówno składników jak i samej struktury kompozytowej.

3.6.1. Badania gęstości stearyny

Gęstość stearyny określono wykonując stosowne pomiary wagowe dla próbek przepalonego granulatu po jego zestaleniu. Do badań wykorzystano wagę Mettler Toledo AT 261 z zestawem do badań metodą wypornościową [46], [145]. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Wyniki pomiarów grawimetrycznych stearyny

Oznaczenie próbki	L.p. pomiaru	Masa	Temperatura wody	Gęstość	Średnia ważona gęstość	
		g	°C	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Pr1	1	0,9597	23	0,9750	0,9765	
	2	0,9610		0,9780		
Pr2	1	0,6717		0,9740	0,9785	
	2	0,6757		0,9830		
Stearyna						0,9775

Na podstawie wyników pojedynczych pomiarów wyznaczono gęstość stearyny jako średnią ważoną masami (tabela 3.5). Z uwagi na brak danych literaturowych dotyczących wykorzystywanej stearyny otrzymany wynik porównano z wartością gęstości jej głównego składnika – kwasu stearynowego. Zgodnie z informacją zamieszczoną w [65], [146] gęstość kwasu stearynowego w temperaturze 20 °C kształtuje się na poziomie $0,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Różnica względna pomiędzy obiema wartościami nie przekracza 4%. Podsumowując, uzyskane wyniki gęstości uznano za wiarygodne, a wpływ dodatków składowych na ogólną gęstość stearyny uznano jako nieznaczny.

3.6.2. Wyznaczenie gęstości papieru

Gęstość wypadkową papieru określono bezpośrednio ze wzoru definicyjnego dysponując wynikami ważeń ryzy papieru formatu A4 oraz 100 kartek formatu A4 uzupełnionych wynikami pomiarów grubości stosów kartek. Rezultaty obliczeń przedstawiono w tabeli 3.6, natomiast w tabeli 3.7 zaprezentowano porównanie wyników badań własnych z innymi dostępnymi danymi.

W ramach badań grawimetrycznych papieru wykonano również orientacyjne pomiary chłonności wilgoci. W tym celu próbki papieru zostały przetrzymane przez 24 godziny w temperaturze powyżej 50 °C, a następnie poddane kolejnym ważeniom w regularnych odstępach czasu w warunkach laboratoryjnych: przy temperaturze 22 °C i wilgotności względnej około 65 %. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.8. Chłonność wilgoci w tych warunkach (jako zmiana masy próbki względem masy początkowej) wynosi ok. 1,5%.

Tabela 3.6. Wyniki pomiarów grawimetrycznych papieru drukarskiego dla 21 °C

Ilość kartek/ nazwa	Masa z pomiarów	L.p. pomiaru	Objętość	Grubość stosu	Gęstość	Uwagi
szt.	g	-	cm ³	m	g·cm ⁻³	-
500/ Pakiet I	2494,8	1	3118,5	0,05	0,80	grubość pakietu obl. dla deklarowanej grubości kartki 0,01 mm
		2	3367,0	0,054	0,7407	pomiary własne
		3	3336,8	0,0535	0,7477	
		4	3375,5	0,05412	0,7391	
		5	3306,9	0,05302	0,7544	
100/ Pakiet II	498,96	1	623,7	0,01	0,80	grubość pakietu obl. dla deklarowanej grubości kartki 0,01 mm
		2	661,1	0,0106	0,7547	pomiary własne
		3	656,1	0,01052	0,7605	
		4	656,1	0,01052	0,7605	
		5	637,4	0,01022	0,7828	

Tabela 3.7. Zbiorcze zestawienie danych grawimetrycznych papieru

Gęstość wg gramatury producenta	Gęstość wg opracowania Autora	Gęstość wg opracowania prof. dr. hab. inż. A. Panasa	Gęstość wg pomiaru piknometrycznego celulozy	Gęstość wg [147]
g·cm ⁻³				
0,80	0,764	0,77	1,698	1,00

Tabela. 3.8. Pomiary masowe próbek papierowych

L.p.	Bezpośrednie wskazanie wagi „A”	Wskazanie wagi po 1 h „B”	Wskazanie wagi po 2 h „C”	Różnica względna wskazań	
	masa			%	
	mg	mg	mg	B/A	C/A
1	824,9	836,09	836,32	1,36	1,38
2	811,83	824,21	824,2	1,52	1,52

3.6.3. Wyznaczenie gęstości struktury papier - stearyna

Wyznaczenie gęstości struktury papier – stearyna wykonano z wykorzystaniem metody wypornościowej [100]. Do badań wykorzystano próbki świadki (por. punkt 3.1) papieru nasączonego stearyną. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.9. Średnia ważona masami poszczególnych próbek gęstość struktury papier-stearyna wynosi 1,107 g·cm⁻³.

Tabela 3.9. Wyniki badań grawimetrycznych struktury modelowej w temperaturze 22,4 °C [100]

L.p		1	2	3	4	5	6	Gęstość średnia ważona
Masa	g	0,7823	0,4105	0,7811	0,3702	0,4111	0,3719	
Objętość	cm ³	0,7138	0,3725	0,7069	0,3256	0,3758	0,3294	
Gęstość	g·cm ⁻³	1,096	1,102	1,105	1,137	1,094	1,129	1,107

3.6.4. Opracowanie danych mikrokalorymetrycznych

Następnie przystąpiono do analizy dostarczonych wyników badań mikrokalorymetrycznych papieru w zakresie temperaturowym -20 °C ÷ 140 °C (rysunek 3.30.a), granulatu stearynowego w zakresie temperaturowym -17 °C ÷ 130 °C (rysunek 3.30.b) i struktury papier-stearyna w zakresie temperaturowym -20 °C ÷ 130 °C (rysunek 3.30.c i d).

W rezultacie analizy otrzymanych wyników opracowanych wg procedur opisanych [8], [84], [85], [102], [129]:

- potwierdzono efekt pochłaniania/ wydzielania wilgoci przez papier,
- potwierdzono obecność histerezy temperaturowej ciepła właściwego stearyny i struktury papier - stearyna na podstawie ilościowych i jakościowych różnic w przebiegu piku ciepła właściwego dla procesu grzania i chłodzenia opisujących odpowiednio entalpię topnienia i krzepnięcia.

Ponadto określono charakterystyki aproksymacyjne ciepła właściwego papieru

$$c_p(t) = 3,531 \cdot 10^{-3} \cdot t + 9,603 \cdot 10^{-1} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}], \quad (3.6)$$

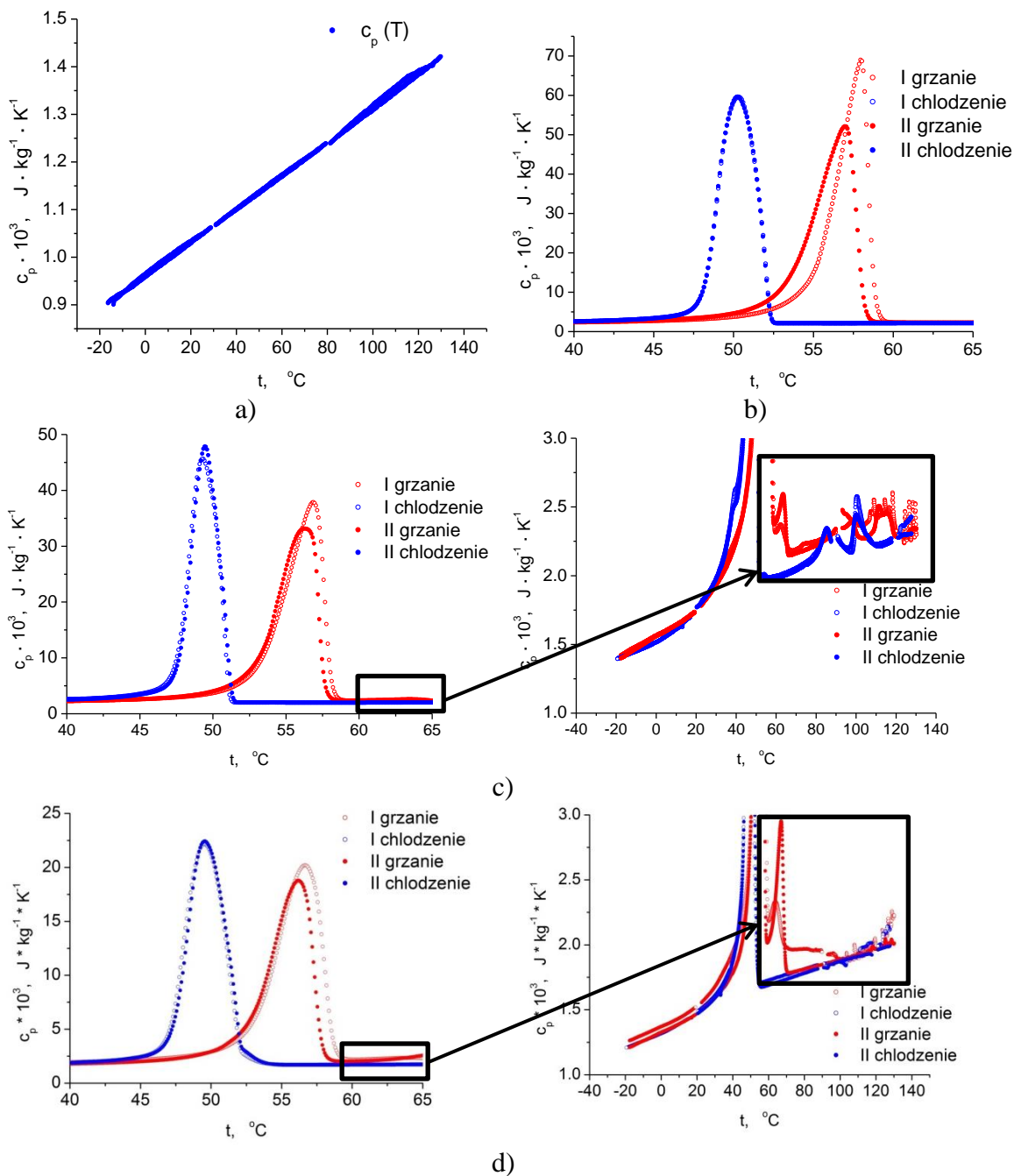
stearyny

$$c_p(t) = 3,374 \cdot 10^{-8} \cdot t^3 - 3,714 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 1,031 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,658 [\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}], \quad (3.7)$$

oraz struktury papier-stearyna

$$c_p(t) = -1,152 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 + 2,704 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 7,292 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,401 [\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]. \quad (3.8)$$

W każdym przypadku do wyznaczenia zależności aproksymacyjnych wykorzystano ustabilizowane segmenty trzeciego grzania i trzeciego chłodzenia w przypadku papieru oraz pierwszego grzania i drugiego chłodzenia w przypadku stearyny i struktury papier-stearyna.



Rys. 3.30. Charakterystyka ciepła właściwego papieru (a) oraz fragmenty charakterystyk ciepła właściwego stearyny (b), struktury papier – stearyna próbka Pr1 (c) i próbka Pr2 (d) ukazujące obszar przemiany fazowej

Dodatkowo na podstawie wyników DSC (rysunek 3.31) oraz znajomości mas dwu badanych próbek: Pr1 (12,486 mg) i Pr2 (23,12 mg), możliwe było wyznaczenie udziałów masowych poszczególnych składników badanej struktury papier - stearyna. W tym celu wykorzystano zależność

$$\Delta H_{STRUKTURY} = \frac{\Delta H_{Pr1} \cdot m_{Pr1} + \Delta H_{Pr2} \cdot m_{Pr2}}{m_{Pr1} + m_{Pr2}},$$

$$g_{STEARYNY} = \frac{\Delta H_{STRUKTURY}}{\Delta H_{STEARYNY}}, \quad (3.9)$$

$$g_{PAPIERU} = 1 - g_{STEARYNY}.$$

gdzie: $\Delta H_{STRUKTURY}$ - zmiana entalpii przemiany fazowej struktury [$J \cdot g^{-1}$],

$g_{STEARYNY}$ - udział masowy stearyny [-],

$g_{PAPIERU}$ - udział masowy papieru [-].

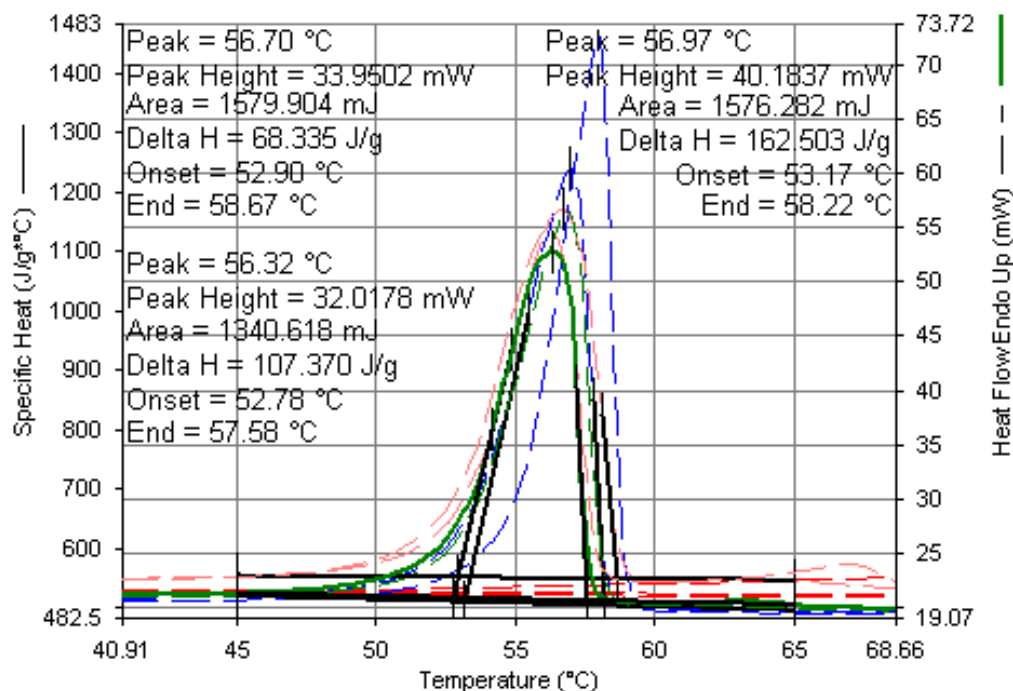
Wykonując niezbędne obliczenia ostatecznie otrzymano następujące rezultaty:

- $g_{STEARYNY} = 0,50475$ co przekłada się na 50,475% udział stearyny w strukturze,
- $g_{PAPIERU} = 0,49525$ co przekłada się na 49,525% udział papieru w strukturze.

Ponadto na podstawie tych samych danych pomiarowych:

- określono parametry pików przemiany fazowej, w tym wartość entalpii przejścia fazowego dla stearyny ($162,503 J \cdot g^{-1}$), oraz dwu próbek struktury modelowej (Pr1: $107,37 J \cdot g^{-1}$, Pr2: $68,335 J \cdot g^{-1}$),
- określono temperatury początku: T_ONSET ($53,17 \text{ } ^\circ\text{C}$) i końca T_END ($58,22 \text{ } ^\circ\text{C}$) przemiany fazowej dla stearyny,
- określono temperatury początku: T_ONSET (Pr1: $52,78 \text{ } ^\circ\text{C}$, Pr2: $52,90 \text{ } ^\circ\text{C}$) i końca T_END (Pr1: $57,58 \text{ } ^\circ\text{C}$, Pr2: $58,67 \text{ } ^\circ\text{C}$) przemiany fazowej struktury papier-stearyna.

Jednym z wniosków analizy danych ciepła właściwego próbki stearyna – papier jest to, że określone na ich podstawie temperatury początku i końca przemiany fazowej różnią się od tych wartości określonych w toku badań dyfuzyjności cieplnej (por. punkt. 3.4). Stosunkowo duża objętość próbki wykorzystywanej w badaniach dyfuzyjności cieplnej, oscylacyjny charakter zmian temperatury w czasie, a w obszarze przejścia fazowego także wpływ lokalnego wydzielania/pochłaniania ciepła wywołują objętościowe niejednorodności pola temperatury. Z kolei miligramowe próbki i specyfika pomiarów DSC ograniczają powstawanie objętościowych różnic temperatur. Stąd bardziej wiarygodne oszacowanie zakresu temperaturowego przemiany wynika z opracowania danych mikrokalorymetrycznych.



Rys. 3.31. Fragmenty sygnałów pomiarowych wykorzystanych na potrzeby rozszerzonej analizy termicznej obszaru przemiany fazowej struktury modelowej (Pr1 – kolor zielony, Pr2 kolor ceglasty) - oraz stearyny (kolor niebieski)

3.7. Przeliczenie wartości przewodności cieplnej struktury papier-stearyna

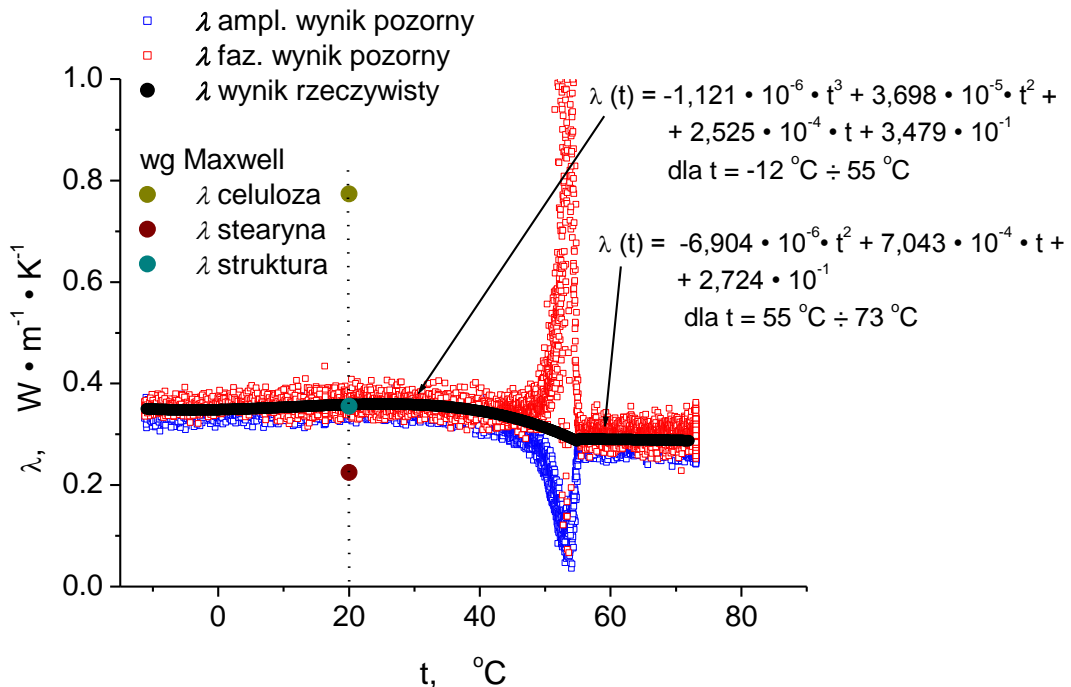
W kolejnym etapie otrzymany zestaw danych z badań zasadniczych i dodatkowych przeliczono do wartości przewodności cieplnej λ struktury papier-stearyna i zaprezentowano na rysunku 3.32. Przeliczenia dokonano wg zależności (1.16) wykorzystując charakterystyki aproksymacyjne dyfuzyjności cieplnej (3.4), (3.5) oraz ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu (3.8) przy założeniu stałej wartości gęstości wyznaczonej w pkt. 3.6.3. Wyznaczoną charakterystykę aproksymacyjną λ opisuje zależność

$$\lambda(t) = -1,121 \cdot 10^{-6} \cdot t^3 + 3,698 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 2,525 \cdot 10^{-4} \cdot t + 3,479 \cdot 10^{-1} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{dla } t = -12^\circ\text{C} \div 55^\circ\text{C}, \quad (3.10)$$

$$\lambda(t) = -6,904 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 7,043 \cdot 10^{-4} \cdot t + 2,724 \cdot 10^{-1} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{dla } t = 55^\circ\text{C} \div 73^\circ\text{C}. \quad (3.11)$$

Ponadto na rysunku 3.32 przedstawiono pozorne wartości przewodności cieplnej λ_φ i λ_ψ wyznaczone dla każdej z obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej - amplitudowej i fazowej - odrębnie. Przy obliczeniach wykorzystano dane składowej odwracalnej doświadczalnie wyznaczonego ciepła właściwego [104], [112], [129]. Wartości pozorne, przy ograniczeniu się do wykorzystania jednego tylko sygnału, amplitudowego lub fazowego, mogą sugerować błędnie określoną zmienność przewodności cieplnej w funkcji temperatury.

Następnie, wykorzystując dane przewodności struktury w danym punkcie – wybrano 20 °C – przeprowadzono próbę określenia właściwości włókien celulozy jako składnika struktury kompozytu dyspersyjnego. Do obliczeń tych wykorzystano model Maxwella zakładając, że jednym składnikiem struktury jest powietrze, a drugim, dyspersyjnym, włókna celulozy. Dane liczbowe przyjęte do obliczeń przedstawiono w tabeli 3.10. Estymowana wartość przewodności cieplnej włókien celulozy wynosi $0,78 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$. Wykorzystując ten sam model obliczeniowy oraz wyniki przewodności włókien celulozy, a także wyniki badań doświadczalnych struktury modelowej obliczona, wg danych z tabeli 3.11, wartość przewodności cieplnej struktury papier – stearyna dla 20 °C wynosi $0,35 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$. Różnica względna pomiędzy obliczoną i wyznaczoną eksperymentalnie wartością przewodności cieplnej struktury modelowej nie przekracza 3% – por. rysunek 3.32.



Rys. 3.32. Przewodność cieplna struktury papier – stearyna

Tabela 3.10. Dane do przeliczenia wartości przewodności włókien celulozy dla 20 °C

Składnik struktury celuloza - powietrze	Wielkość	Wartość	Jednostka	Uwagi
Papier	ρ	764	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	pkt. 3.6.2
	c_p	1030,9	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	pkt. 3.6.4
	a	0,1007	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	pkt. 3.3
Włókna celulozy	ρ	1698	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	pkt. 3.6.2
Powietrze	λ	0,0259	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[132]
	ρ	1,205	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Tabela 3.11. Dane do przeliczenia wartości przewodności struktury papier – stearyna dla 20 °C

Składnik struktury papier - stearyna	Wielkość	Wartość	Jednostka	Uwagi
Włókna celulozy	λ	0,78	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	pkt. 3.7
Stearyna	ρ	977,5	$kg \cdot m^{-3}$	pkt. 3.6.1
	c_p	1849,6	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	pkt. 3.6.4
	a	0,1212	$mm^2 \cdot s^{-1}$	pkt. 3.2

3.8. Wnioski z badań eksperymentalnych

Przeprowadzone doświadczenia wykazały zgodność tzw. amplitudowych i fazowych wyników obliczeń dyfuzyjności cieplnej badanej struktury powyżej temperatury końcowej (T_{END}) topnienia składnika zmiennofazowego. Tym samym wykazano skuteczność blokowania konwekcji przez materiał porowaty. Zgodność wartości obliczeniowych amplitudowych i fazowych w obszarze fazy stałej jest oczywista.

Pomimo rozbieżności obliczeniowych charakterystyk temperaturowych dyfuzyjności amplitudowej i fazowej w obszarze topnienia już w swojej pierwotnej formie stanowią one źródło danych dotyczących badanej przemiany. Przede wszystkim samo wystąpienie różnic świadczy o występowaniu przemiany. Na podstawie analizy uzyskanych przebiegów bez problemu daje się określić temperatury początku i końca przemiany, zarówno w przypadku topnienia jak i krzepnięcia. Bez problemu można również sparаметryzować efekt histerezy temperaturowej podając wartość temperatury przechłodzenia.

W przeprowadzonych pomiarach dyfuzyjności cieplnej stwierdzono różnice w charakterze rozbieżności charakterystyk obliczeniowych dla obszaru przejścia fazowego. Analiza wyników badań pozwala na powiązanie tego efektu z parametrami wykonywanych pomiarów, w szczególności z faktem zachowania bądź niezachowania monotoniczności wymuszenia cieplnego w objętości badanej próbki. Ze względu na złożony charakter zjawisk wymiany ciepła rozpoznanie zjawisk cząstkowych warunkujących odpowiedź badanej struktury zmiennofazowej wymaga wprzęgnięcia do analizy metod modelowania numerycznego.

Przeliczając dane amplitudowe i fazowe do wartości średniej geometrycznej wykazano, że wartości średniej nie są obciążone efektami przemiany fazowej w takim stopniu, jak dane wejściowe. Możliwe jest ich przeliczenie do reprezentatywnych wartości przewodności cieplnej przy wykorzystaniu danych gęstości i tzw. odwracalnej [104], [112], [129] składowej ciepła właściwego.

Wykorzystując wybrane fragmenty rezultatów badań dyfuzyjności cieplnej, uzupełnione wynikami badań dodatkowych (pomiar gęstości, analizy mikrokalorymetryczne) składników modelowej struktury zmiennofazowej, możliwe było przeprowadzenie obliczeń przewodności cieplnej włókien celulozy, a także obliczeń przewodności cieplnej struktury modelowej. Uzyskane wyniki obliczeń analitycznych potwierdziły poprawność i skuteczność zastosowanych metod badawczych.

4. MODELOWANIE NUMERYCZNE PROCESU BADAŃ DYFUZYJNOŚCI STRUKTUR ZMIENNOFAZOWYCH

4.1. Cel i zakres badań numerycznych

Podane w drugim rozdziale zależności i rozwiązania zagadnień przewodzenia ciepła dotyczą przypadków modelowych. Zależności te nie uwzględniają rzeczywistej zmienności parametrów cieplnofizycznych: gęstości, ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, przewodności cieplnej itd. z temperaturą, a także efektów związanych z obecnością przemian fazowych. Ze względu na brak rozwiązań analitycznych dla tak złożonych problemów pojawia się zasadnicza trudność oceny wyników uzyskanych przy zastosowaniu metody wymuszeń oscylacyjnych do badań substancji rzeczywistych. Naturalne w takiej sytuacji jest wspomaganie analizy modelowaniem numerycznym.

Podstawowym celem badań numerycznych było:

- określenie wpływu zmienności parametrów cieplnofizycznych z temperaturą,
- oraz efektów energetycznych i lokalnej nieodwracalności – histerezy przemiany fazowej,

na wyniki obliczeń dyfuzyjności cieplnej. Na potrzeby badań numerycznych efekty przemiany fazowej modelowane były w różny sposób. W symulowanych numerycznie doświadczeniach starano się odtworzyć zjawiska występujące w wykonanych eksperymentach. Kolejne modele testowano poszukując źródeł efektów obserwowanych przy opracowywaniu sygnałów rzeczywistych. W odniesieniu do zależności temperaturowych, ponieważ we wzorze definicyjnym (1.2) trzy podstawowe właściwości cieplnofizyczne występują jednocześnie, modelowanie zmienności parametru ograniczono do ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu. Dodatkowo za takim uproszczeniem przemawia fakt stosunkowo słabej zależności od temperatury przewodności cieplnej i gęstości badanych substancji w stanie stałym i w stanie ciekłym.

Wykorzystując opracowane modele numeryczne przeprowadzono również analizę wrażliwości do zbadania wybranych czynników błędu pomiaru. Zakres modelowania uwarunkowań metrologicznych obejmował ocenę wpływu:

- A.1. Strat ciepła z powierzchni bocznych,
- A.2. Promieniowego przemieszczenia punktów odczytu temperatury na adiabatycznej powierzchni odpowiedzi cieplnej,
- A.3. Osiowego przemieszczenia punktów odczytu temperatury względem adiabatycznej powierzchni odpowiedzi cieplnej,
- A.4. Obecności szczeliny – oporu kontaktowego – pomiędzy powierzchnią badanej próbki i okładką elementu Peltiera,

na wyznaczone wartości dyfuzyjności cieplnej.

Badania odstępstw od modelowych warunków pomiaru objęły uwzględnienie efektów ciepła przemiany fazowej poprzez:

- B.1. Modelowanie przemiany fazowej jako piku charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego. Przebieg piku odtworzono z wykorzystaniem funkcji *Heviside'a* z zachowaniem ciągłości drugiej pochodnej (funkcja *flc2hs*),
- B.2. Modelowanie lokalnej nieodwracalności przemiany fazowej poprzez uzależnienie wartości ciepła właściwego w przedziale przemiany od kierunku zmian temperatury (wzrost temperatury kontra spadek temperatury),
- B.3. Modelowanie efektów wydzielania i pochłaniania ciepła przemiany fazowej poprzez wykorzystanie członu energetycznego symulującego wewnętrzne objętościowe źródło/upust ciepła, których działanie jest zależne od kierunku zmian temperatury,
- B.4. Odtworzenie efektów energetycznych i histerezy temperaturowej przemiany fazowej poprzez zdefiniowanie entalpii oddzielnie dla wzrostu temperatury i spadku temperatury za pomocą dedykowanych funkcji wbudowanych,
- B.5. Odtworzenie wyżej wymienionych efektów przy wykorzystaniu pomocniczego pola stężenia sprzężonej analizy GHT / D (ang. General Heat Transfer / Diffusion),

Lokalna nieodwracalność rzeczywistej przemiany materiału zmiennofazowego ma szczególne znaczenie w przypadku, gdy zmienia się znak szybkości zmian temperatury – biegunowość szybkości. Zmiany biegunowości są nieodzowne przy stosowaniu klasycznej procedury badań, ale wprowadzenie liniowego trendu pozwala na wyeliminowanie zmian znaku przynajmniej w pewnych obszarach badanej próbki. W celu zbadania związanych z tym efektów w programie badań numerycznych uwzględniono niemonotoniczny i monotoniczny sposób wzbudzenia zmian temperatury.

4.2. Charakterystyka wykorzystywanych modeli numerycznych

Modele i symulacje numeryczne wykonano w środowisku Comsol Multiphysics wersji 3.5 oraz 5.2.b, wykorzystującym metodę elementów skończonych (MES) do rozwiązywania równań różniczkowych opisujących procesy fizyczne i chemiczne. W ramach badań numerycznych wykorzystano dwa moduły obliczeniowe:

- *General Heat Transfer* (GHT),
- *Diffusion* (D).

Moduł *General Heat Transfer* służy do modelowania procesów wymiany ciepła na drodze przewodzenia, konwekcji i promieniowania. Umożliwia on analizowanie niestacjonarnych pól temperatury wywołanych strumieniem ciepła. Z uwagi na to, że zakres przeprowadzanego modelowania numerycznego nie obejmuje procesów radiacyjnej wymiany ciepła, w ramach *General Heat Transfer* rozwiązywane jest uproszczone równanie bazowe w postaci [142]

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\lambda \cdot \nabla T) = q_v. \quad (4.1)$$

Moduł *Diffusion* umożliwia analizowanie zjawisk dyfuzji [44] na podstawie rozwiązań równania [142]

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla(D' \nabla c) + R_c, \quad (4.2)$$

gdzie: c – stężenie [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$],
 D' – współczynnik dyfuzji [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 δ_{ts} – współczynnik skalowania czasu [-],
 R_c – człon źródłowy dyfuzyjny [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$].

W niniejszej pracy stężenie dotyczy udziału objętościowego fazy ciekłej modelowego materiału zmiennofazowego, a moduł *Diffusion* wykorzystywany jest w sprzężeniu z modułem *General Heat Transfer*. Sprzężenie jest realizowane poprzez człon źródłowy zależności (4.1) opisany równaniem [87]

$$q_v = \Delta h_{top} \cdot f_{zc} \left(\frac{\partial c}{\partial \tau} \right) \cdot \left[\text{sign} \left(\frac{dT}{d\tau} \right) + 1 \right] \cdot H(c), \quad (4.3)$$

gdzie

$$f_{zc} \left(\frac{\partial c}{\partial \tau} \right) = \begin{cases} 0 & \frac{\partial c}{\partial \tau} < 0 \\ 1 & \frac{\partial c}{\partial \tau} \geq 0 \end{cases}, \quad (4.4)$$

Człon jest uzależniony od biegunowości zmian temperatury.

W modelu opisanym zależnością (4.2) założono, że $D' = 0$, natomiast R_c przyjęto jako

$$R_c = -\frac{c(\tau)}{\tau_{ch}} \cdot H_{wT}^2(T - T_{pf}, \Delta T) \cdot H(c), \quad (4.5)$$

$$c(\tau = 0) = 1,$$

z funkcją skoku jednostkowego

$$H(c) = \begin{cases} 0 & c \leq 0 \\ 1 & c > 0 \end{cases}, \quad (4.6)$$

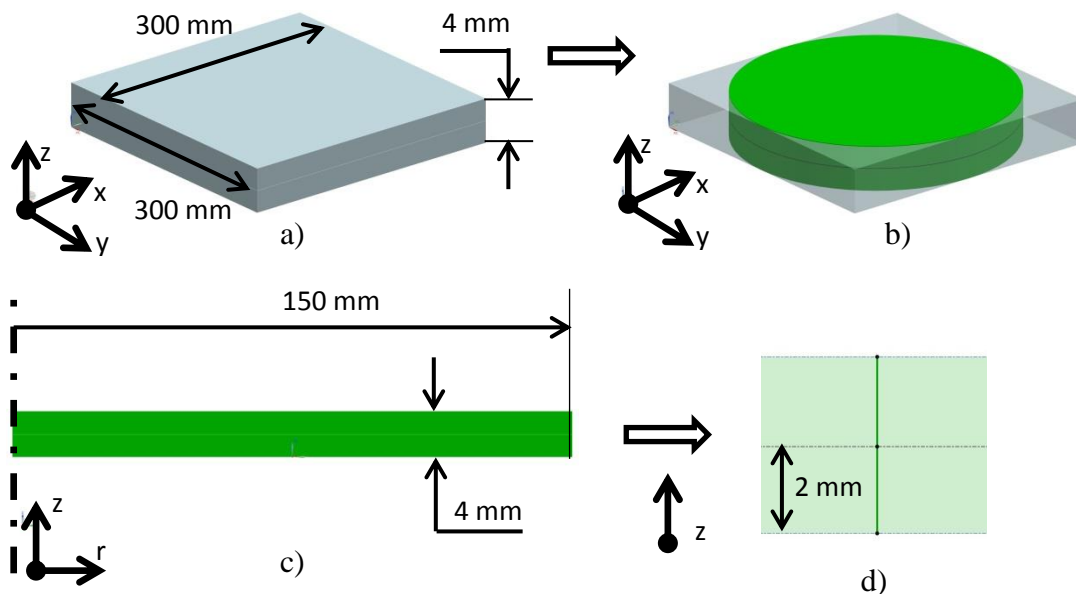
„wyluczającą” człon źródłowy zmian stężenia po przereagowaniu – przetopieniu całego materiału objętości kontrolnej.

Szczegóły dotyczące konkretnych modeli numerycznych będą podawane indywidualnie, a ich wykaz zaprezentowano w tabeli 4.1.

Odtworzenie rzeczywistej struktury w programie zrealizowano stosując uproszczenia geometryczne. Poglądowy proces zrealizowanych uproszczeń geometrycznych zaprezentowano na rysunku 4.1.

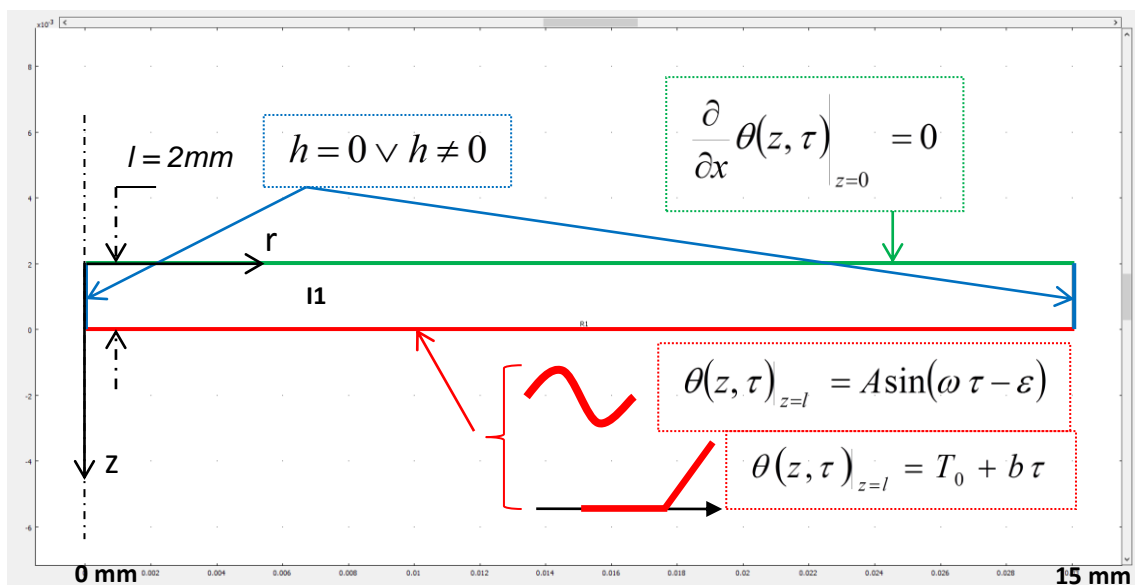
Tabela 4.1. Wykaz analizowanych przypadków modelowania numerycznego

Grupa	Kod modelu	Modelowane zagadnienie	Analiza	Model	Środowisko programowania
A	A.1	Straty ciepła z powierzchni bocznych	2D	GHT	Comsol Muliphysics 3.5
	A.2	Promieniowe przemieszczenie punktów odczytu temperatury odpowiedzi	2D		
	A.3	Osiowe przemieszczenie punktów odczytu temperatury odpowiedzi	1D		
	A.4	Szczelina pomiędzy powierzchnią wymuszenia i próbką	1D		
B	B.1	Modelowanie PF jako piku charakterystyki temperaturowej – pik opisany funkcjami <i>Heviside'a</i>	2D		
	B.2	Efekt histerezy przy użyciu skokowej zmiany ciepła właściwego	1D		
	B.3	Efekt histerezy przy użyciu objętościowych wew. źródeł ciepła	1D	GHT / D	Comsol Muliphysics 3.5
	B.4	Efekt histerezy przy użyciu dedykowanych funkcji	1D		
	B.5	Efekt histerezy przy użyciu sprzężenia modeli	1D		

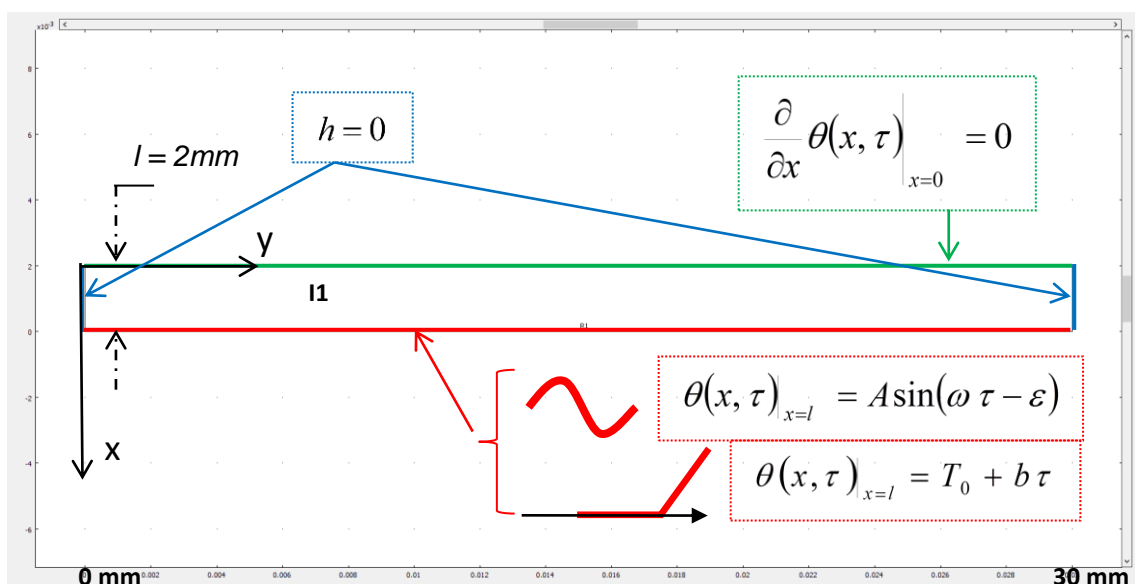


Rys. 4.1 Uproszczenia geometrii modelu numerycznego; schemat próbki rzeczywistej (a), model cyfrowy trójwymiarowy – 3D (b), dwuwymiarowy – 2D (c) i jednowymiarowy – 1D (d)

W przypadku analiz dwuwymiarowych każdorazowo korzystano z tego samego modelu geometrycznego, odwzorowującego połówkę typowej próbki (rysunek 4.1.c) co wynika z adiabatyczności powierzchni środkowej (wyjątek stanowią modele w ramach symulacji B.1). Modele dwuwymiarowe zaprezentowano na rysunku 4.2. Rysunek uzupełniono o informację dotyczącą definiowanych warunków brzegowych (WB). W obliczeniach wstępnych strat ciepła z próbki do otoczenia, sprawdzono wrażliwość modelu na gęstość podziału na elementy skończone i rodzaj zastosowanych elementów. W tym celu zbudowano siatkę strukturalną (5000 elementów prostokątnych) i niestructuralną (93080 elementów trójkątnych). Z uwagi na brak istotnych różnic pomiędzy wartością założoną i wartościami obliczeniowymi dyfuzyjności cieplnej uzyskanymi dla siatki strukturalnej i niestructuralnej (maksymalna różnica względna nie przekraczała 0,001%) obie uznano za wystarczająco skuteczne, ale ostatecznie zdecydowano się na stosowanie siatki strukturalnej.



a)

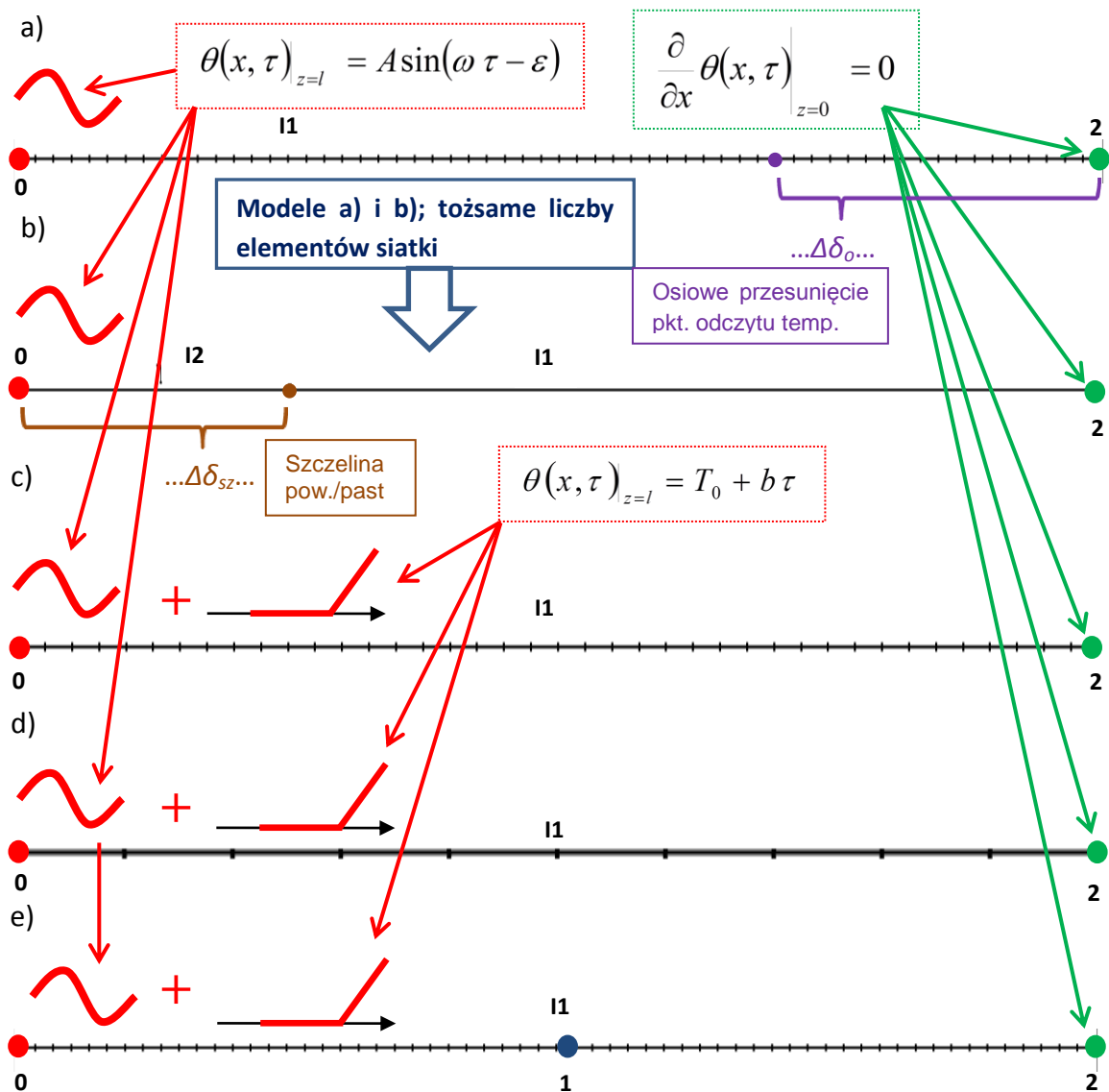


b)

Rys. 4.2. Widok modelu geometrycznego na potrzeby prowadzenia analiz A.1, A.2 (a) oraz B.1 (b) ze wskazaniem WB

Z kolei modele jednowymiarowe odwzorowywały jedynie wymiar grubości połówki pakietu analizowanej struktury równy każdorazowo 2mm (rysunek 4.1.d). Widok wykorzystywanych modeli jednowymiarowych zaprezentowano na rysunku 4.3. Przyjęte do obliczeń podstawowe dane materiałowe i informacje o modelach przedstawiono w tabeli 4.2. W każdym przypadku modelowanie wykonano dla założonej wartości oporu kontaktowego $r_o = 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, przy czym dla analizowanych przypadków obliczeniowych kontaktowy opór przewodzenia ciepła uwzględnia skok temperatury dla rzeczywistego styku dwu ośrodków i jest dany zależnością [132]

$$r_o = \frac{\delta}{\lambda}. \quad (4.7)$$



Rysunek 4.3. Schematy modeli geometrycznych z uwzględnieniem WB utworzonych na potrzeby prowadzenia analizy: A.3 (a), A.4 (b), B.2 i B.3 (c), B.4 (d) oraz B.5 (e).
Wymiar liniowy modelowej próbki: 2 mm

Tabela 4.2. Parametry sieci i domen obliczeniowych

Kod	Liczba elementów sieci / typ modelu	Nr porządkowy domeny	Parametry domen		
			λ	c_p	ρ
			$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$kg \cdot m^{-3}$
A.1	5000 / 2D	I1	0,2	1000	1000
A.2	5000 / 2D	I1			
A.3	60 / 1D	I1			
A.4	60 / 1D	I2	0,0259	1005	1,205
		I2	0,66	761,8	2424
		I1	0,2	1000	1000
B.1	5000 / 2D	I1	0,4	$c_p = f(c_{p0}, flc2hs)$ – por. punkt 4.4.1	1100
B.2	42 / 1D	I1	0,22	1000	1000
B.3	42 / 1D	I1	0,22	1000	1000
B.4	11 / 1D	I1	0,22	1000	1100
B.5	60 / 1D	I1	0,22	1000	1100

4.3. Analiza wpływu wybranych czynników błędu pomiarowego

4.3.1. Badania wpływu strat ciepła z powierzchni bocznej próbki – symulacje A.1

Biorąc pod uwagę, iż straty ciepła zależą m. in. od częstotliwości wymuszenia, analizy prowadzono dla dwu okresów wymuszenia cieplnego: 10 sek. oraz 60 sek. Wartość amplitudy wymuszenia do modelowania przyjęto arbitralnie jako czterokrotność wartości zastosowanej w zasadniczych badaniach dyfuzyjności cieplnej struktury. Z kolei wzięte do obliczeń wartości współczynnika przejmowania ciepła wynikały z oszacowania wartości tego parametru dla płyty w opływie laminarnym [113]

$$Nu_z = \frac{\alpha_z \cdot Z}{\lambda}, \quad (4.8)$$

przy czym

$$Nu_z = 0,378 \cdot Gr_z^{1/4},$$

$$Gr_z = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot Z^3}{\nu^2}. \quad (4.9)$$

Nadmiarowo przyjęte wartości poszczególnych parametrów symulacji pozwalają na dokonanie oszacowań maksymalnych błędów pomiaru rzeczywistego, powodowanych przez straty ciepła z próbki do otoczenia. Otoczeniu przypisano cechy powietrza o temperaturze 20 °C [133], [144]. Pełen zestaw parametrów symulacji A.1 zaprezentowano w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Parametry symulacji A.1

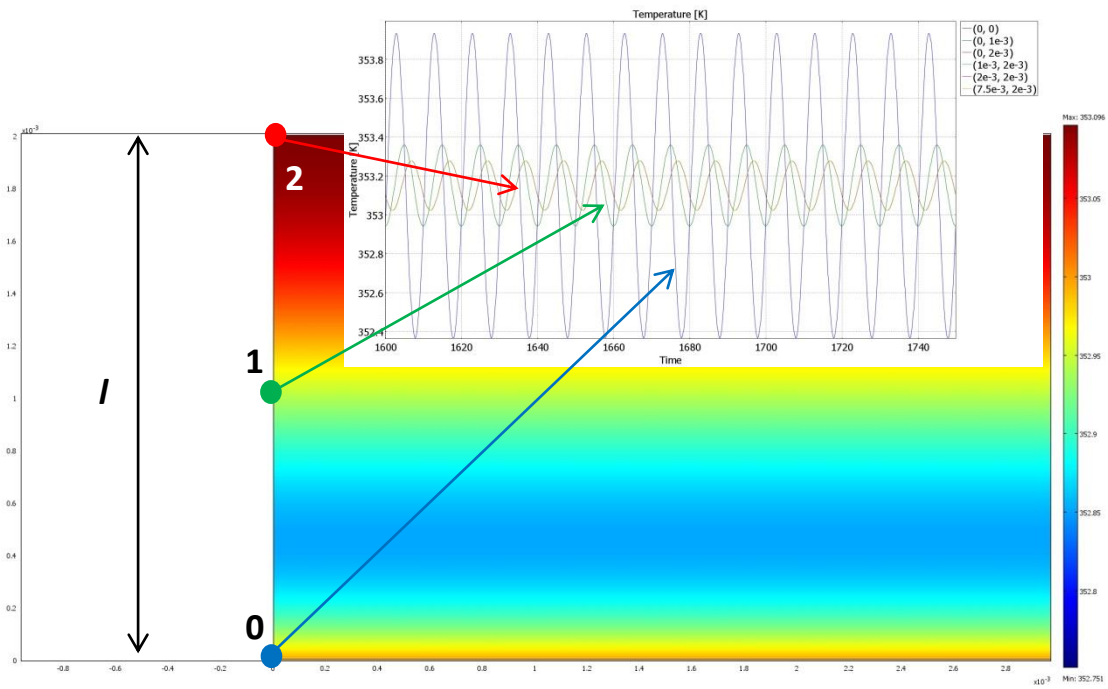
L.p.	Temp. próbki	Temp. otoczenia	Amplituda wymuszenia A	Okres Wymuszenia τ_{Ω}	Współczynnik przejmo- wania ciepła α_z		
	°C	°C	K	s	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$		
1	20	20	1	10	0		
2					10		
3					100		
4				60	0		
5					10		
6					100		
7	80			20	1	10	0
8							10
9							100
10						60	0
11							10
12							100

Badania prowadzono dla trzech punktów odczytu temperatury: 0, 1 i 2, których usytuowanie wraz z fragmentami wyznaczonych sygnałów temperaturowych zaprezentowano na rysunku 4.4.

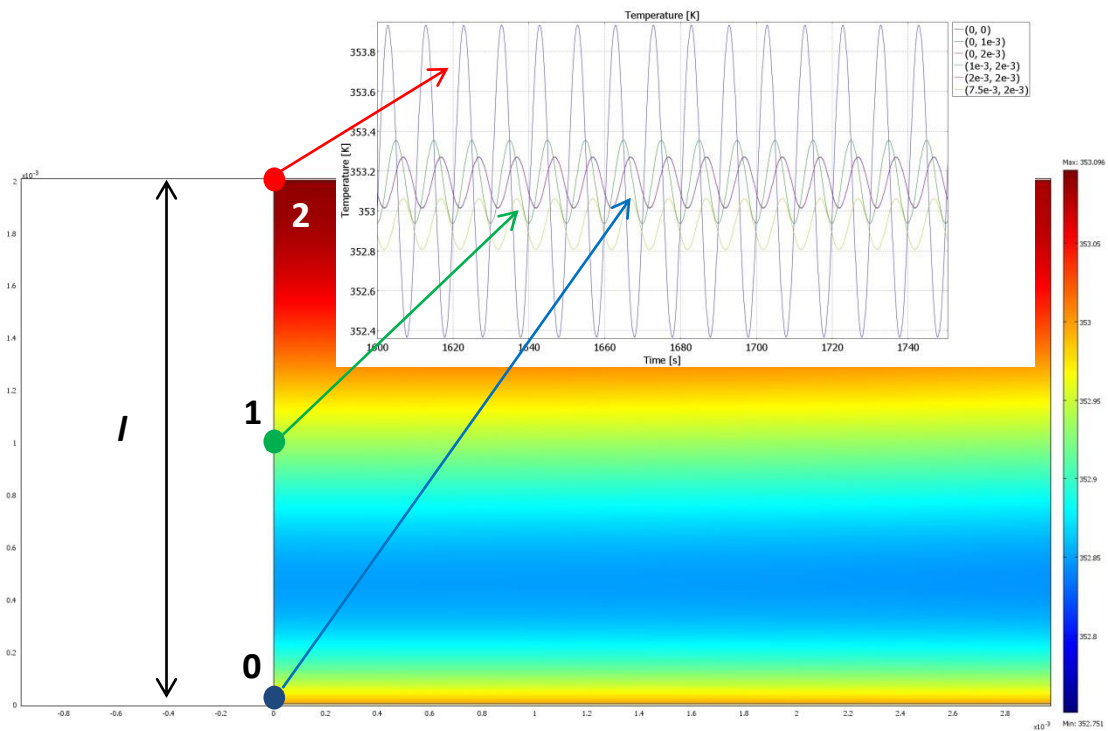
Wirtualne sygnały zmian temperatury zostały opracowane przy zastosowaniu tych samych procedur, które stosowano w opracowaniu wyników badań rzeczywistych. Sygnały opracowywano parami dla wszystkich trzech kombinacji możliwego wymuszenia i odpowiedzi: 0_1, 0_2 i 1_2. W rezultacie wyznaczone zostały obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej. Zaprezentowano je na rysunku 4.5 przedstawiając w postaci wartości względnych w odniesieniu do założonej dyfuzyjności modelowej równej $0,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Wyniki uzyskane dla przypadku uwzględniającego straty ciepła opatrzone w kodzie opisu przyrostkiem „h” i liczbą wskazującą przyjętą do obliczeń wartość współczynnika przejmowania ciepła. Warto zaznaczyć, że wyniki par 0_1 oraz 1_2 prezentowane są jedynie w celu przedstawienia dodatkowej informacji. Parą zasadniczą dla której były opracowywane wyniki pomiarów doświadczalnych jest para 0_2.

Analiza rezultatów wskazuje, iż różnice pomiędzy założoną wartością dyfuzyjności i wartościami dyfuzyjności określonymi na podstawie wyników modelowania zgodnie z przypuszczeniem są pomijalne i wynikają z błędów numerycznych. Nawet dla dużej (60°C) różnicy temperatury pomiędzy modelowym płynem odprowadzającym ciepło z powierzchni bocznej i modelową próbką, wpływ strat bocznych jest pomijalnie mały.

Sprawdzono także wpływ wzrostu okresu wymuszenia cieplnego na zmiany wyznaczanych wartości dyfuzyjności cieplnej. Wyniki uzyskane dla okresu wymuszenia 60 s przedstawiono na rysunku 4.6. Również i w tym przypadku wpływ strat ciepła z powierzchni bocznej jest w zasadzie niezauważalnie mały.

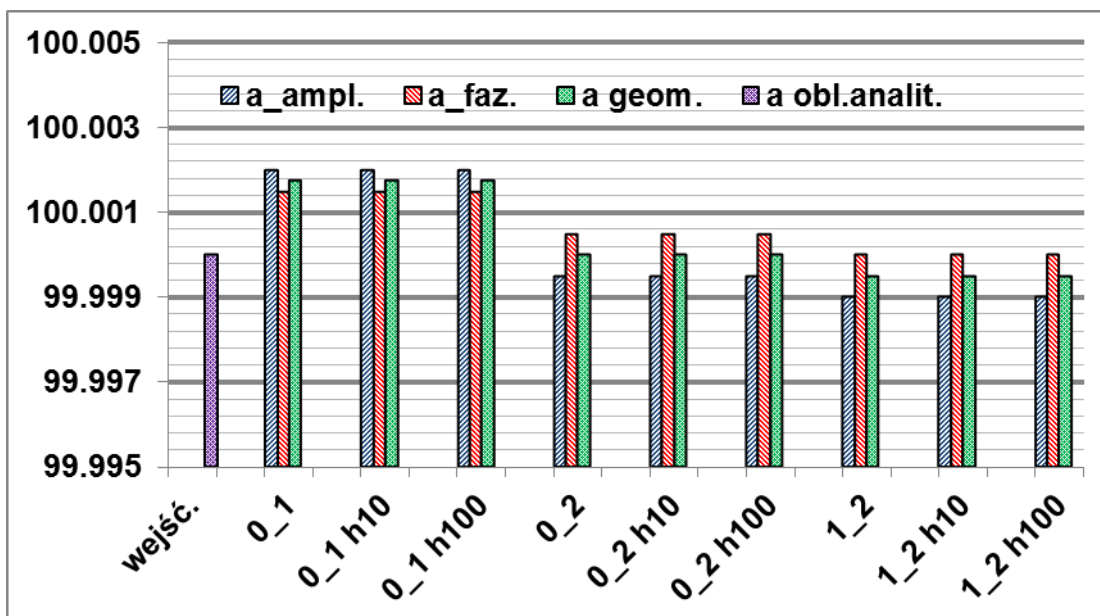


a)

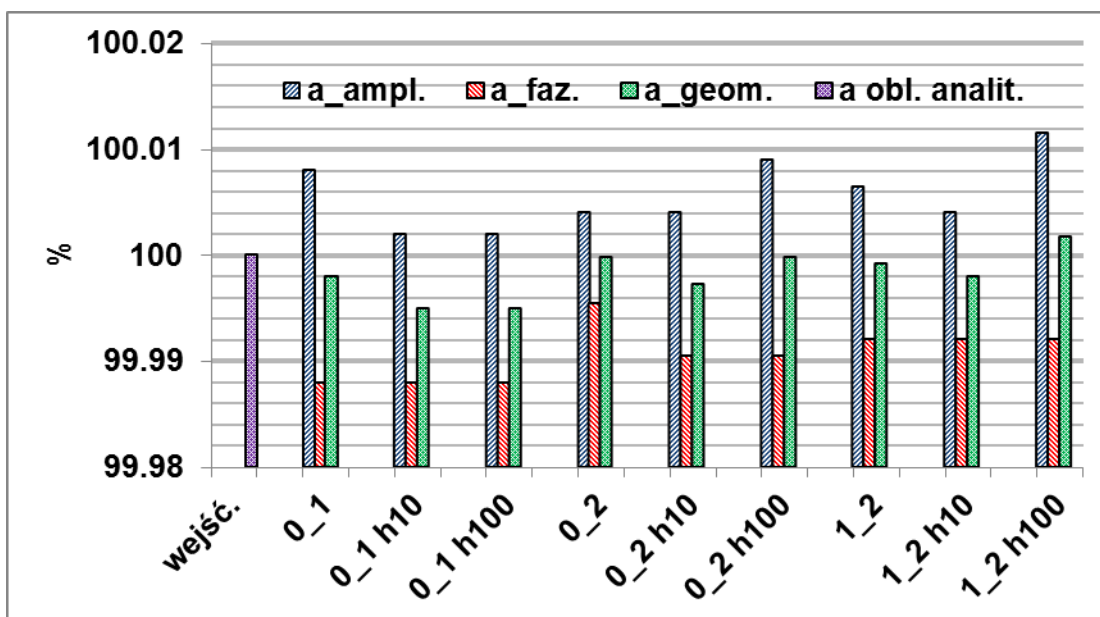


b)

Rysunek 4.4. Miejsce usytuowania punktów odczytu wirtualnych sygnałów temperaturowych oraz widok fragmentu modelowych sygnałów wyznaczonych dla badań bez strat ciepła z powierzchni bocznych (a) i z ich uwzględnieniem (b) z 10 sek. okresem wymuszenia. Zakres osi pionowej 352,4÷354,0 K, zakres osi poziomej 1600÷1750 sek.

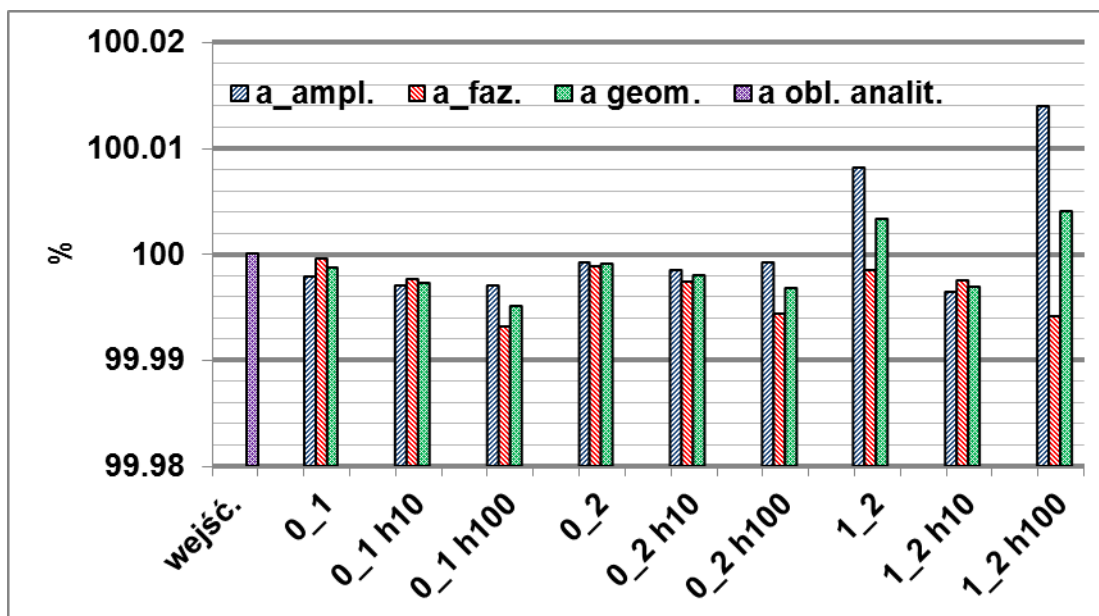


a)



b)

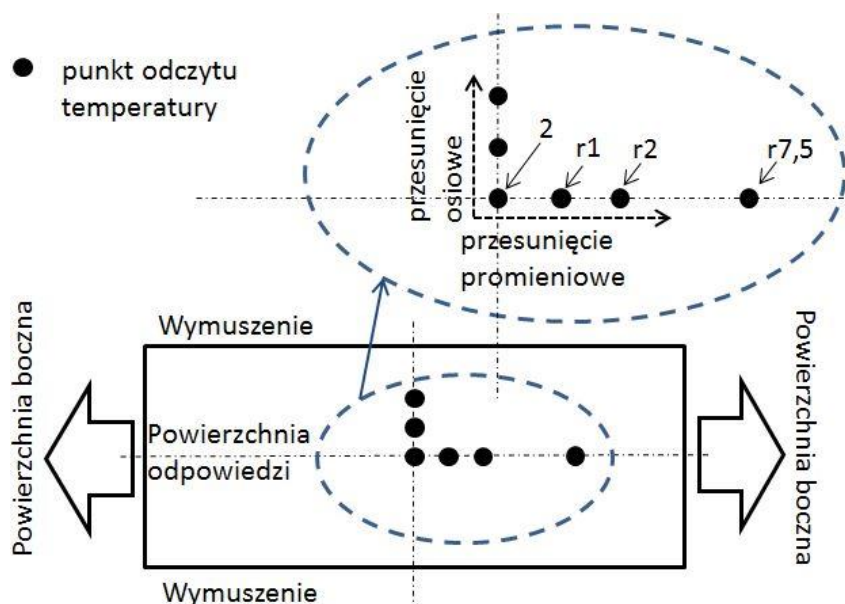
Rys. 4.5. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej wyrażone w procentach wartości zadanej dla temperatury 20°C (a) i 80°C (b); okres wymuszenia cieplnego 10 sek.



Rys.4.6. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej wyrażone w procentach wartości zadanej dla temperatury 80°C; okres wymuszenia cieplnego 60 sek.

4.3.2. Ocena wpływu promieniowego przesunięcia punktu odczytu temperatury – symulacje A.2

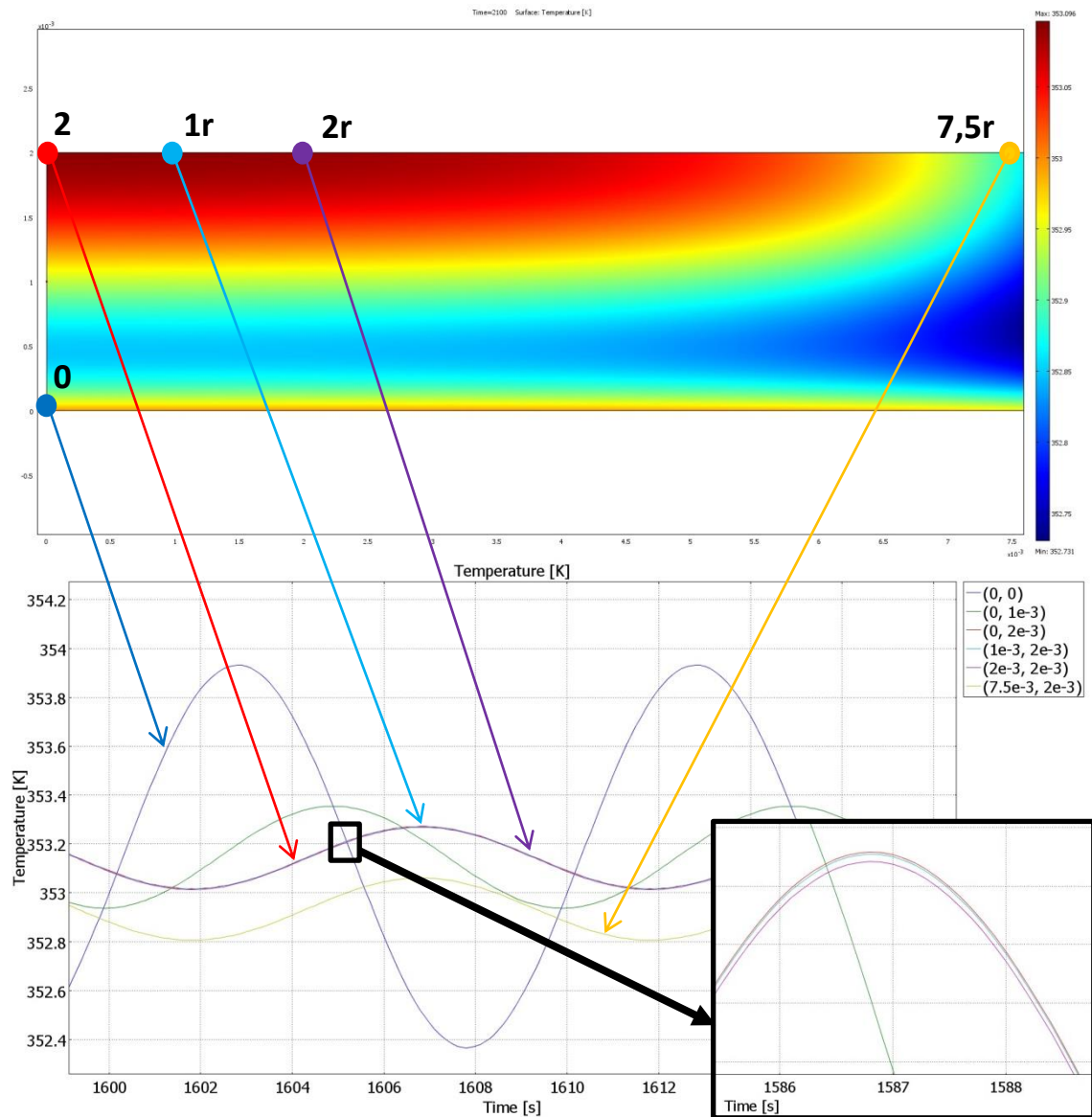
W toku symulacji oznaczonej kodem A.2 badano wpływ promieniowego przemieszczenia punktu „2” odczytu temperatury na wyniki obliczeń dyfuzyjności cieplnej (rysunek 4.7).



Rys. 4.7. Analizowane położenia punktów odczytu temperatury w kierunku promieniowym i osiowym

W tym celu zdefiniowano trzy dodatkowe punkty odczytu temperatury odległe od punktu „2” o 1 mm (punkt o oznaczeniu „r1”), 2 mm (punkt o oznaczeniu „r2”) oraz

7,5 mm (punkt o oznaczeniu „r7,5”). Oznaczenie punktów wraz z widokiem fragmentu obliczonych sygnałów temperaturowych zaprezentowano na rysunku 4.8. W tabeli 4.4. przedstawiono podstawowe dane symulacji A.2.



Rysunek 4.8. Miejsce usytuowania punktów odczytu sygnałów temperaturowych oraz widok fragmentu modelowych sygnałów wyznaczonych dla badań z promieniowym przesunięciem punktów odczytu temperatury i $\alpha_z=100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Zakres osi pionowej 352,2÷354,2 K, zakres osi poziomej 1600÷1618 sek.

Tabela 4.4. Parametry symulacji A.2

L.p.	Temp. próbki	Temp. otoczenia	Amplituda wymuszenia A	Okres Wymuszenia τ_{Ω}	Współczynnik przejmowania ciepła α_z
	°C	°C	K	s	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
1	80	20	1	10	10
2					100

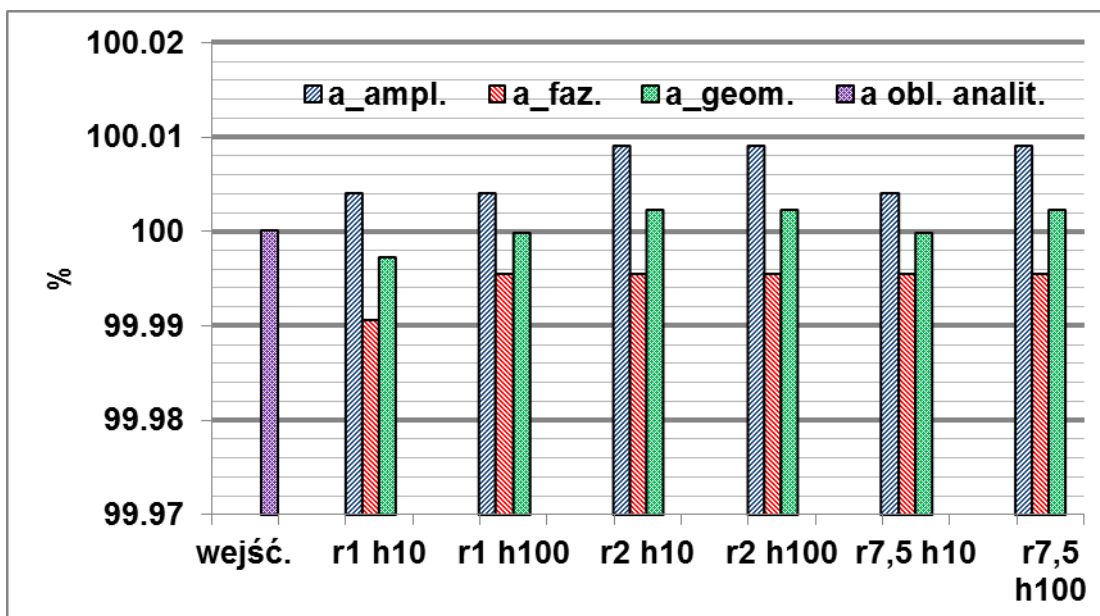
Wyniki obliczeń z zachowaną dotychczasową konwencją oznaczeń poszczególnych punktów odczytu temperatury (por. pkt. 4.3.1) zaprezentowano na rysunku 4.9.

W toku prowadzonych analiz stwierdzono, że:

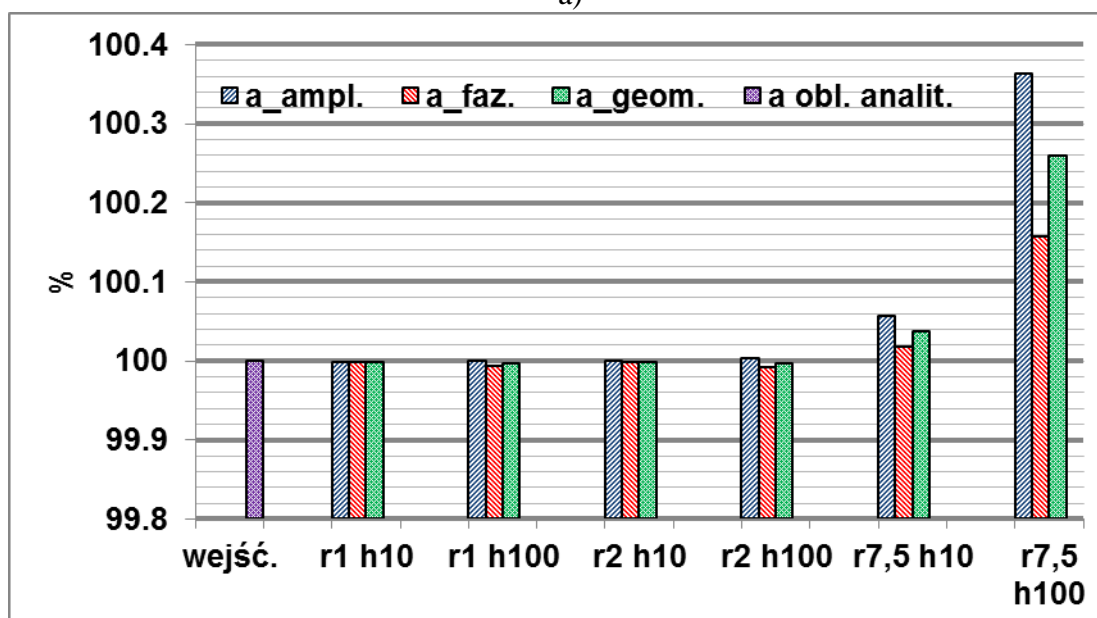
- wpływ promieniowego przesunięcia punktu odczytu temperatury na powierzchni odpowiedzi temperaturowej w przypadku z uwzględnieniem strat ciepła jest pomijalnie mały,
- straty ciepła powodują spadek fazowych i wzrost amplitudowych obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej, ale ich średnia geometryczna pozostaje prawie niezmienna (wyjątek stanowią modele w których przesunięcie promieniowe równe jest 7,5mm, przy czym i w tym przypadku zachowany jest trend zawyżenia wartości amplitudowych względem wartości fazowych).

Różnice ilościowe pomiędzy wartością zadaną w modelu i wyznaczoną na podstawie opracowania wirtualnych sygnałów w skrajnym przypadku nie przekraczają 0,5 %.

Dodatkowym wnioskiem wynikającym z prac opisanych w pkt. 4.3.1 oraz pkt. 4.3.2 niniejszego opracowania jest stwierdzenie braku konieczności modelowania strat ciepła w przypadku prowadzenia kolejnych analiz numerycznych.



a)



b)

Rys. 4.9. Porównanie obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej dla symulacji z uwzględnieniem konwekcji względem danych wejściowych dla temperatury próbki 80 °C; okres wymuszenia cieplnego 10 sek. (a) oraz 60 sek. (b)

4.3.3. Ocena wpływu osiowego przesunięcia punktu odczytu temperatury – symulacje A.3

W ramach tego etapu badano wpływ przesunięcia punktu odczytu temperatury odpowiedzi od płaszczyzny symetrii – adiabatycznej – w kierunku prostopadłym do niej (przesunięcie osiowe, rysunek 4.7). Osiowe przesunięcie modeluje błąd niesymetrycznego umieszczenia termoelementu w pakiecie badanej próbki. Do sytuacji takiej może dojść w wyniku zagłębienia się spoiny pomiarowej w jeden z pakietów tworzących badaną strukturę. Dane symulacji numerycznych przeliczane były w tym przypadku z de-

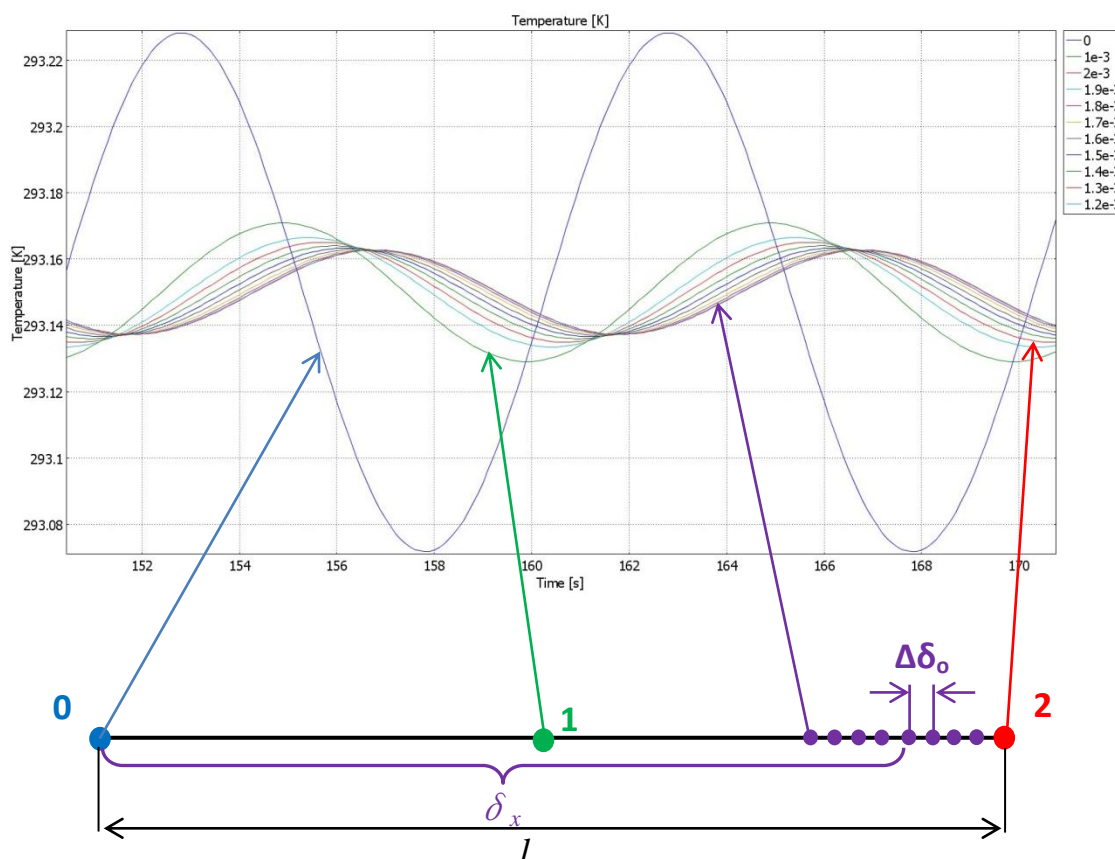
klaracją wartości $x=0$ przy wykorzystywaniu zależności (2.15). Odpowiada to sytuacji, gdy badacz nie ma świadomości o przemieszczeniu się termoelementu i w procesie przetwarzania danych popełniany jest błąd systematyczny. W rzeczywistości błąd ten można skorygować dokonując stosownych pomiarów odległości/grubości po zakończeniu badań doświadczalnych bez uwzględniania przesunięcia we wzorach (2.15). Parametry symulacji zaprezentowano w tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Parametry symulacji A.3

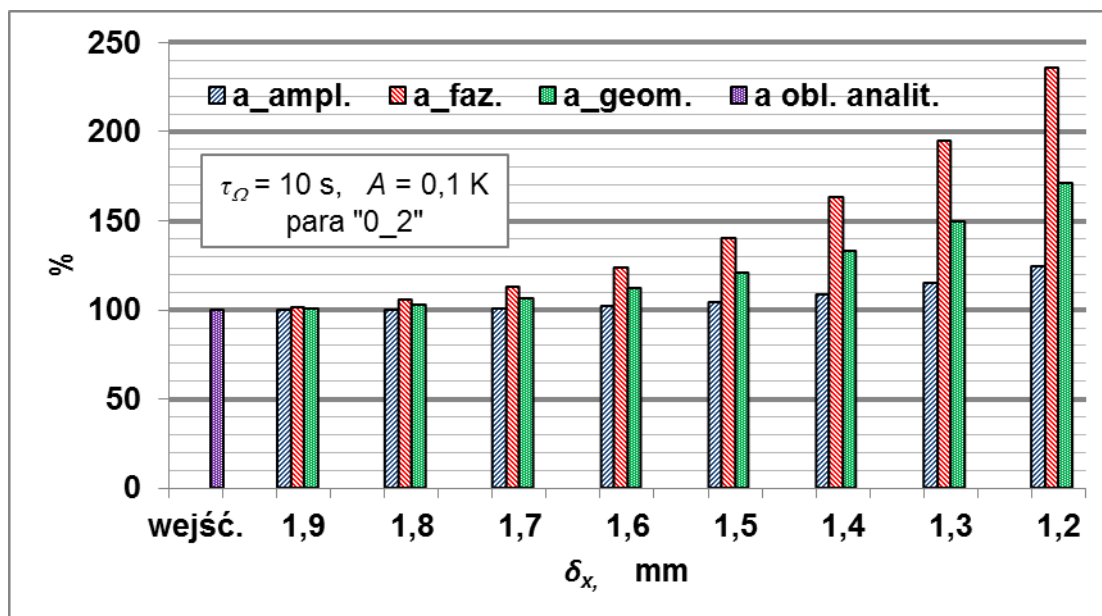
Temp. próbki	Amplituda wymuszenia A	Okres wymuszenia τ_Ω	Zakres zmienności położenia punktu odczytu temperatury odpowiedzi cieplnej / krok przesunięcia punktu odczytu temperatury δ_p
°C	K	s	mm
20	0,1	10	1,2 ÷ 2,0 / 0,1

Dane odpowiedzi termicznej pobierano z kolejnych punktów oddalonych od siebie o stałą wartość $\delta_p = 0,1$ mm (punkty „2”, rysunek 4.10). Sygnałem wymuszenia były zmiany temperatury w punkcie „0” (rysunek 4.10).

Wartości dyfuzyjności cieplnej wyznaczone po opracowaniu danych symulacji numerycznych odniesiono do zadanej w modelu wartości tego parametru równej $0,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Rezultat obliczeń przedstawiono na rysunku 4.11.



Rys. 4.10. Widok modelowych sygnałów wyznaczonych dla symulacji z osiowym przesunięciem punktu odczytu temperatury odpowiedzi cieplnej



Rys. 4.11. Porównanie obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej dla symulacji osiowego przesunięcia punktu odczytu temperatury

Analizując otrzymane rezultaty zaobserwowano wyraźny trend wzrostu różnic pomiędzy obliczeniowymi wartościami dyfuzyjności cieplnej i wartością zadaną wraz ze spadkiem wartości bieżącej odległości δ_x , czyli z odsuwaniem „punktu pomiaru” temperatury od płaszczyzny symetrii. Wzrost różnic wynika z zawyżenia wartości obliczeniowych względem wartości zadanej, przy czym zawyżenie to w większym stopniu dotyczy fazowych wartości dyfuzyjności.

W przypadku, gdy przy przygotowywaniu próbki rzeczywistej termoelement o średnicy 0,1 mm zagłębi się całkowicie w tylko jeden z dwu symetrycznych pakietów, błąd jego umiejscowienia będzie wynosić 0,05 mm, co jest równe wartości promienia. Jeżeli błędu tego nie skoryguje się w procesie przetwarzania sygnałów pomiarowych, to uzyskane wyniki amplitudowe dyfuzyjności cieplnej będą zawyżone nie więcej niż o 0,1% , a wyniki fazowe niż o 1,3% w stosunku do wartości rzeczywistych.

4.3.4. Ocena wpływu termicznego oporu kontaktu – symulacje A.4

Wykonanie tego typu badań było podyktowane praktyczną trudnością w realizacji kontaktu pomiędzy próbką badanego materiału/struktury, a elementami generującymi wymuszenie cieplne. Szczelinę zamodelowano jako dodatkową domenę obliczeniową o zmiennej grubości $\delta_{sz} \in [0,05 ; 0,5 \text{ mm}]$. W modelowaniu zastosowano krok przyrostu wymiaru szczeliny $\Delta\delta_{sz} = 0,05 \text{ mm}$, w efekcie czego otrzymano 11 przypadków obliczeniowych włączając w to model bez szczeliny. Dla każdego z nich wykonano po dwie symulacje nadając szczelinie kolejno własności cieplnofizyczne powietrza i pasty termoprzewodzącej. Przyjęte dla temperatury 20 °C wartości modelowe parametrów powietrza [77] i pasty termoprzewodzącej „DowCorning 340 silicone heat sink compound” [98] zaprezentowano w tabeli 4.6. Właściwości badanej struktury zadano jak w tabeli 4.2. W badaniach wykorzystano te same parametry wymuszenia jak w symulacji A.3 (tabela 4.5).

Tabela 4.6. Właściwości cieplnofizyczne powietrza i pasty termoprzewodzącej

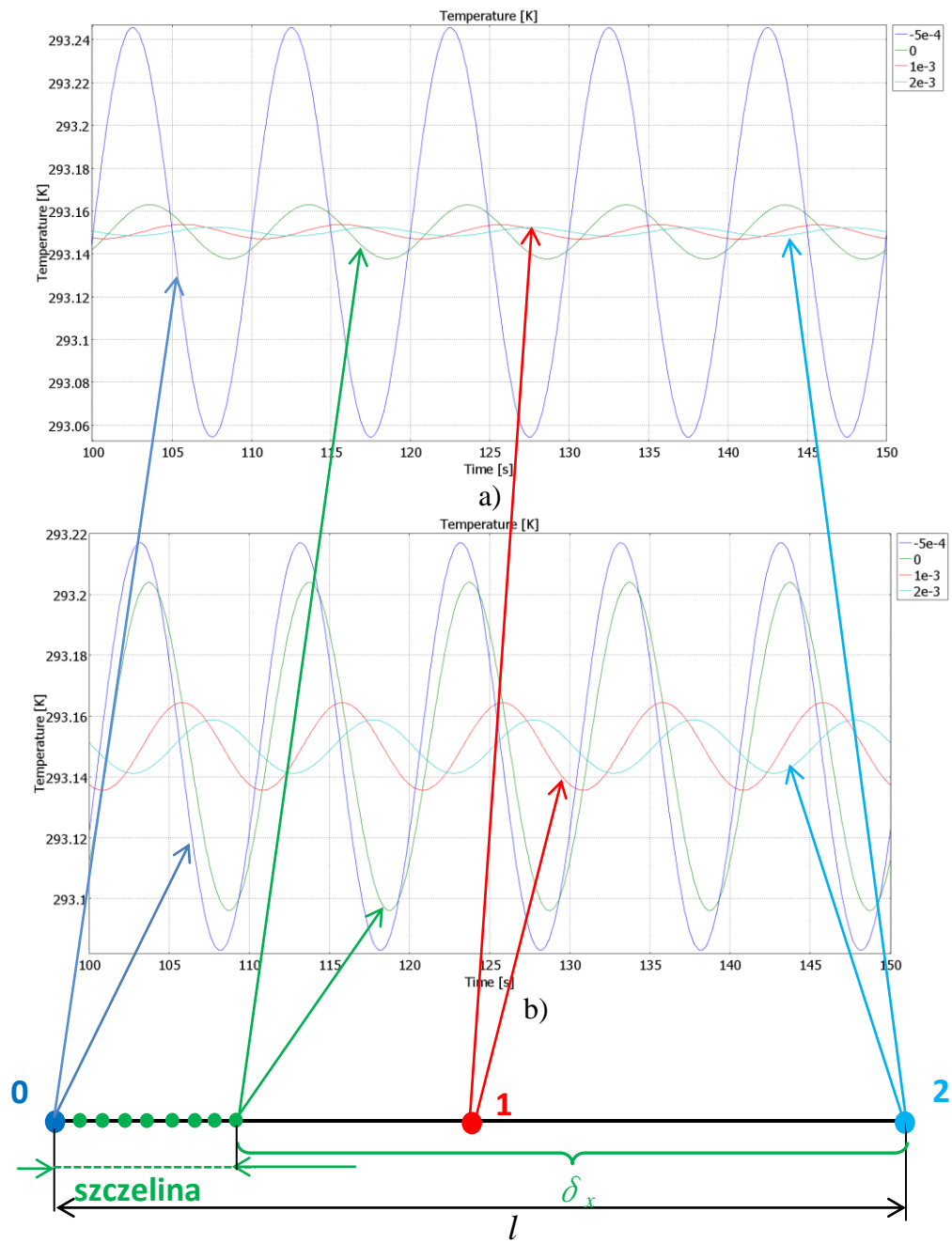
L.p.	Czynnik	t	λ	c_p	ρ
		°C	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
1	Powietrze	20	0,0259	1005	1,205
2	Pasta termoprzewodząca „DowCorning 340 silicone heat sink compound”		0,66	761,8	2424

Na rysunku 4.12 zaprezentowano obliczeniowe sygnały wymuszenia i odpowiedzi dla szczeliny o grubości $\delta_{sz} = 0,5$ mm wypełnionej powietrzem bądź pastą. Porównanie wzmiankowanych przebiegów wskazuje na zgodny z oczekiwaniem dużo większy wpływ wypełnienia powietrznego szczeliny na zmiany odpowiedzi termicznej. Modelowe sygnały zostały opracowane jak bez uwzględnienia niejednorodności struktury. Wyniki opracowania zaprezentowano na rysunkach 4.13 oraz 4.14. Przedstawiają one obliczeniowe wartości dyfuzyjności cieplnej z analizy zmian temperatury dla pary punktów odczytu „0_2”.

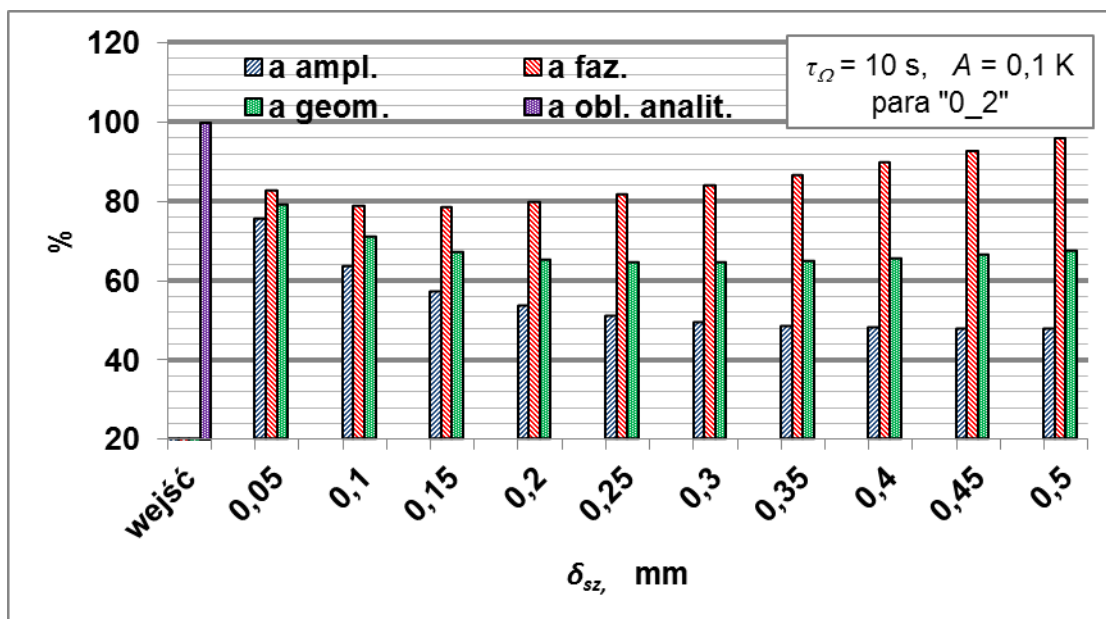
Na rysunku 4.13 zaprezentowana została zmiana wyznaczanych wartości dyfuzyjności wraz ze wzrostem grubości szczeliny powietrznej w postaci zaniżenia obliczeniowych wartości dyfuzyjności względem wartości uzyskanej dla modelu bez szczeliny tj. względem wartości założonej. Większą wrażliwość na obecność szczeliny wykazują obliczeniowe wartości amplitudowe dyfuzyjności cieplnej.

Wyniki symulacji dla szczeliny wypełnionej pastą termoprzewodzącą przedstawiono na rysunku 4.14. Analizowany przypadek ujawnił zmianę zarówno w ujęciu jakościowym jak i ilościowym w stosunku do wyników symulacji ze szczeliną powietrzną. Zgodnie z prezentowanym wykresem wzrost grubości szczeliny powoduje wzrost amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej.

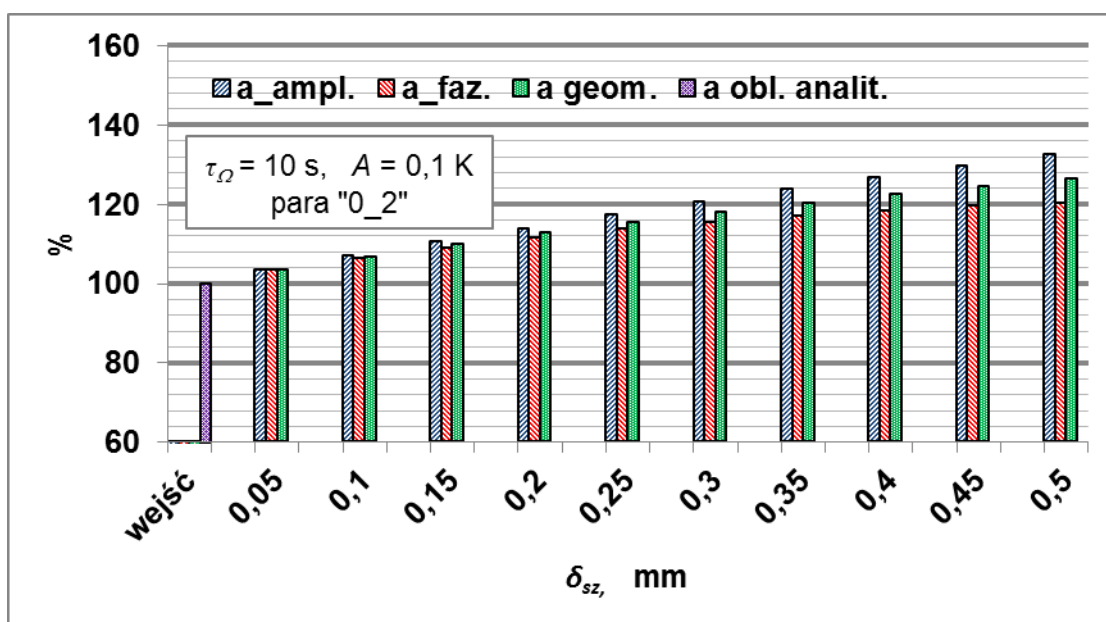
W rezultacie badań stwierdzono mniejsze różnice procentowe pomiędzy wyznaczonymi i założoną wartością dyfuzyjności dla szczelin wypełnionych pastą, szczególnie gdy grubość szczeliny nie przekracza 0,15 mm. W rzeczywistych pomiarach dyfuzyjności cieplnej szacuje się, że grubość szczeliny nie przekracza 0,05mm. Symulacje dla wyższych wartości tego parametru odtwarzają przypadki skrajne, rzadko spotykane w praktyce badawczej.



Rys. 4.12. Modelowe sygnały wyznaczone dla symulacji z uwzględnieniem szczeliny o grubości 0,5 mm wypełnionej powietrzem (a) i pastą termoprzewodzącą (b)



Rys. 4.13 Porównanie obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej dla symulacji ze szczeliną powietrzną pomiędzy powierzchnią pierwotnego wymuszenia, a punktem odczytu temperatury wymuszenia cieplnego



Rys. 4.14. Porównanie obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej dla symulacji ze szczeliną wypełnioną pastą termoprzewodzącą pomiędzy powierzchnią pierwotnego wymuszenia, a punktem odczytu temperatury wymuszenia cieplnego

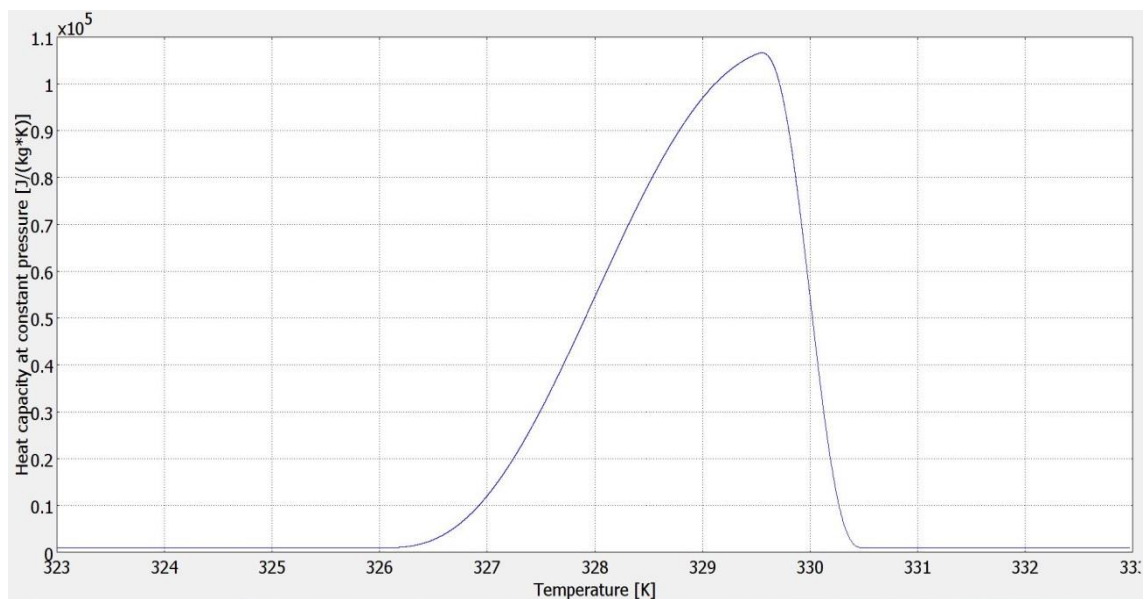
4.4. Modelowanie wymiany ciepła z uwzględnieniem efektów przemiany fazowej w badanej strukturze

4.4.1. Modelowanie przemiany fazowej jako pik charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego – symulacje B.1

Pierwsza próba modelowania przejścia fazowego polegała na uwzględnieniu entalpii przemiany fazowej w przebiegu ciepła właściwego. Pik przemiany fazowej (rysunek 4.15) rozłożony na pewien skończony przedział temperatury modelowano złożeniem dwu zmodyfikowanych funkcji Heavisaida.

W bibliotece programu *Comsol Multiphysics* funkcja ta jest dostępna pod nazwą *flc2hs* i charakteryzuje się ciągłością do drugiej pochodnej włącznie [142]. Do zamodelowania charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego na potrzeby obliczeń numerycznych wykorzystano dane badań DSC (patrz pkt. 3.6.4 i rysunek 3.30) oraz modelową wartość $c_{p0}=1900 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

W ramach modelowania testowano różne nastawy parametrów wymuszenia (w każdym przypadku wymuszenie było niemonotoniczne), zmieniano wartość entalpii przejścia fazowego, a także grubość próbki. Działania te podjęto w celu sprawdzenia wpływu intensywności przemiany na wyznaczone wartości dyfuzyjności. Wykaz przebadanych modeli oraz ich parametry zaprezentowano w tabeli 4.7.

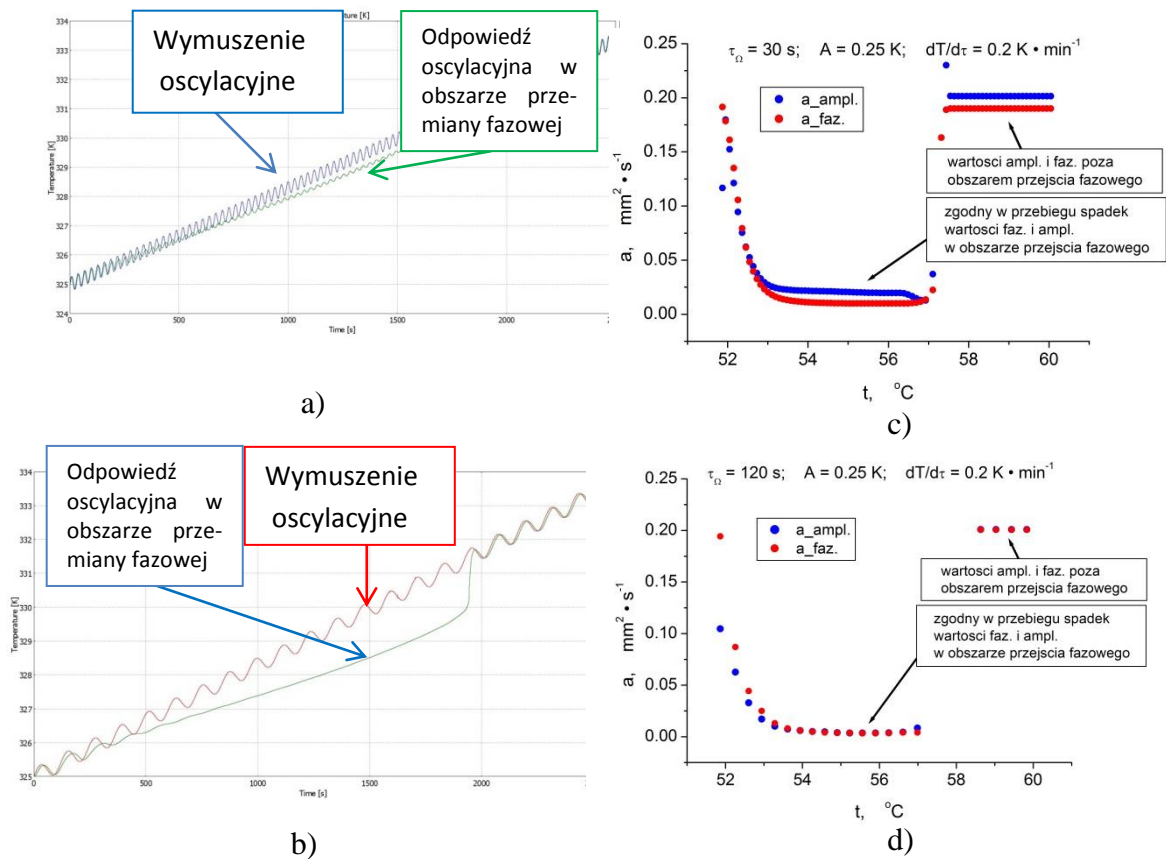


Rys. 4.15. Charakterystyka temperaturowa ciepła właściwego wyznaczona dla entalpii właściwej przejścia fazowego $107 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

Przykładowe wyniki symulacji z przedstawieniem wyznaczonych wartości dyfuzyjności cieplnej przedstawiono na rysunku 4.16 (tabela 4.7, przypadki 4 i 13). W obszarze modelowej przemiany wartości dyfuzyjności cieplnej zmniejszają się. Przebiegi wartości amplitudowych i fazowych są w zasadzie zgodne. Różnice widoczne na rysunku 4.15.c przypisać należy błędom numerycznym związanym z zastosowaniem zbyt dużego kroku czasowego obliczeń. Przyczyn rozbiegania się wartości obliczeniowych z badań doświadczalnych należy szukać gdzie indziej.

Tabela 4.7. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.1

L.p	Okres τ_{Ω}	Ampl. A	Szybkość zmian temp. b	Krok czasowy τ_{step}	Grubość próbki l	Entalpia właściwa przejścia fazowego h	Charakter odpowiedzi cieplnej
	s	K	K·min ⁻¹	Hz	mm	J / g	-
1	10	0,25	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
2	20	0,25	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
3	30	0,25	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
4	120	0,25	0,2	10	1,8	107	monotoniczna
5	10	1,0	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
6	20	1,0	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
7	30	1,0	0,2	20	1,8	107	monotoniczna
8	10	0,25	0,2	20	0,45	107	monotoniczna
9	30	0,25	0,2	20	0,45	107	monotoniczna
10	30	0,25	2	100	0,45	107	monotoniczna
11	10	0,25	0,2	100	1,8	107	monotoniczna
12	30	0,25	0,5	20	0,9	107	niemonotoniczna
13	30	0,25	0,2	20	0,9	107	niemonotoniczna
14	30	0,25	2	20	0,9	214	niemonotoniczna



Rys. 4.16. Obliczeniowe sygnały dla okresu wymuszenia 30 sekund (a) i 120 sekund (b) oraz ich opracowanie w postaci charakterystyk dyfuzyjności cieplnej (c) i (d). Zakres osi pionowej (a) i (b) 325÷334 K, zakres osi poziomej (a) i (b) 0÷2500 sek.

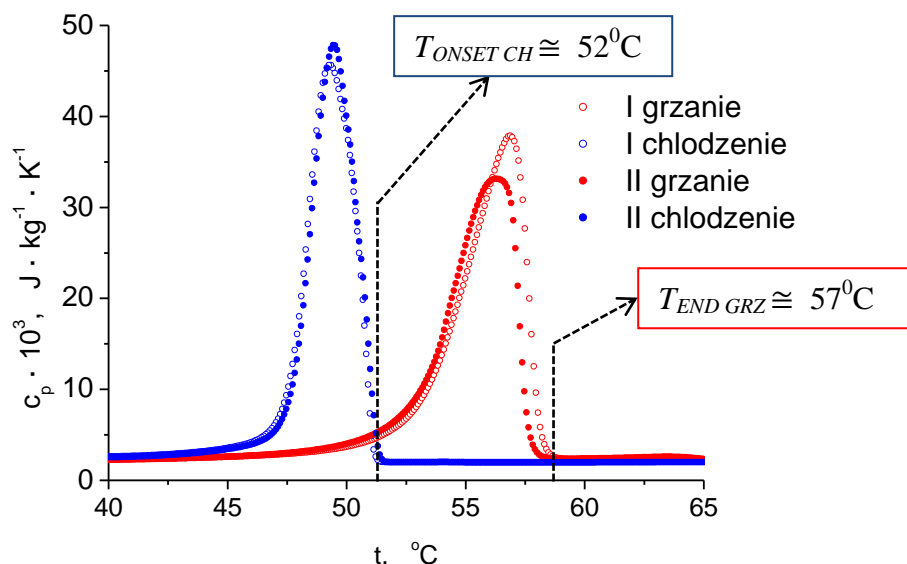
4.4.2. Modelowanie histerezy przy użyciu skokowej zmiany ciepła właściwego – symulacje B.2

W kolejnym modelowaniu uzależniono chwilową wartość ciepła właściwego w obszarze przemiany fazowej od kierunku zmian temperatury poprzez przedstawienie go funkcją

$$c_p\left(t, \frac{dt}{d\tau}\right) = c_{p0} + \Delta c_p \cdot \left[\text{sign}\left(\frac{dt}{d\tau}\right) + 1 \right], \quad (4.10.a)$$

$$\text{sign}\left(\frac{dt}{d\tau}\right) = \begin{cases} 1 & \frac{dt}{d\tau} \geq 0 \\ -1 & \frac{dt}{d\tau} < 0 \end{cases}, \quad (4.10.b)$$

aby sprawdzić czy kombinacja silnie nieliniowej reakcji włączania i wyłączania drugiego składnika (4.10.a) w zależności od kierunku przepływu ciepła powoduje rozbieganie się wyznaczanych amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej. Modelowanie zrealizowano wykorzystując pozyskane dane mikrokalorymetryczne (rysunek 4.17).



Rys. 4.17. Wyznaczone doświadczalnie charakterystyki temperaturowe ciepła właściwego z oznaczeniem $T_{ONSET\ CH}$ oraz $T_{END\ GRZ}$ dla charakterystyki grzania jako podstawy budowy modelu B.2. Charakterystyki chłodzenia przedstawiono jedynie w celu zobrazowania rozdzielności przedziałów temperaturowych przemiany topnienia (kolor czerwony) i krzepnięcia (kolor niebieski)

W przypadku, gdy znak pochodnej temperatury po czasie przyjmuje wartości ujemne, modelowe ciepło właściwe ustalane jest na poziomie c_{p0} . Dla nieujemnego znaku pochodnej wartość ta powiększana jest skokowo o podwojoną wartość Δc_p . Dla większości modeli arbitralnie przyjęto Δc_p jako $750\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. W tabeli 4.8 przedstawiono listę wykonanych symulacji w ramach modelowania B.2 z wyszczególnieniem ich głównych parametrów. Rysunek 4.17 przedstawia reprezentatywne wyniki symulacji B.2 (warianty 9 i 11 – patrz tabela 4.8).

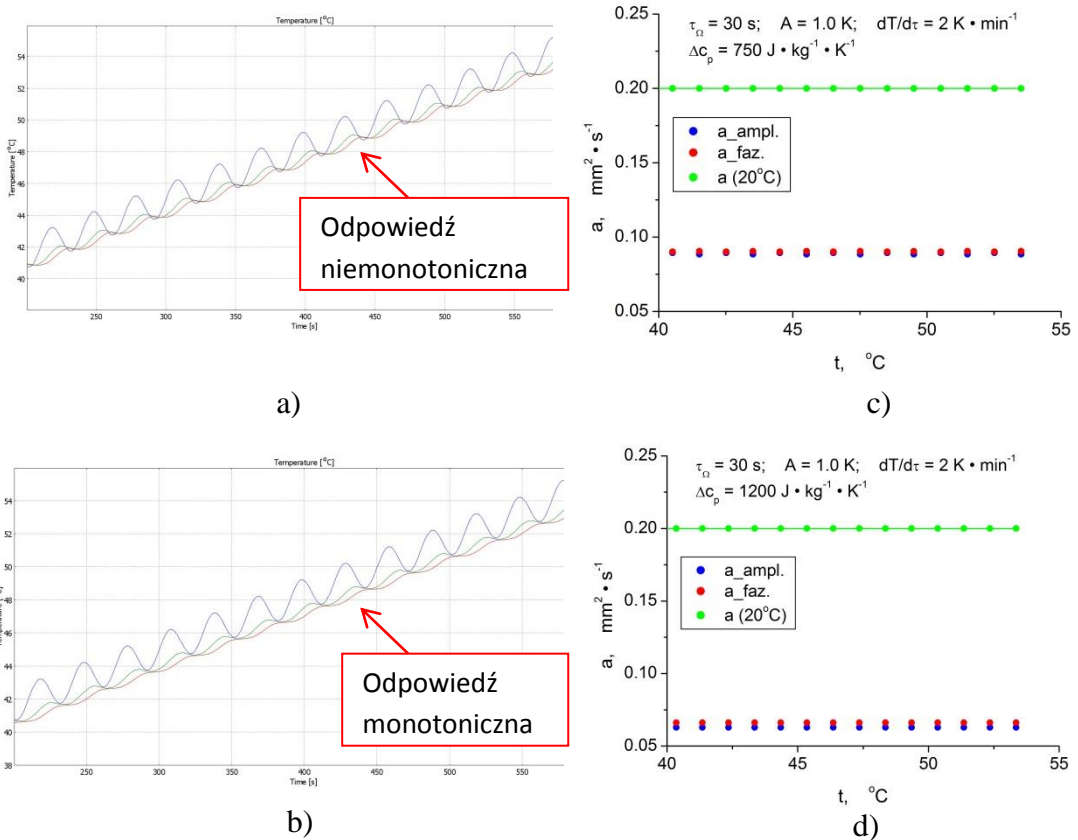
Analiza wyników wykazała, iż wraz ze wzrostem Δc_p wzrasta tłumienie amplitudy i zwiększa się przesunięcie fazowe oscylacji odpowiedzi, prowadząc do zgodnego spadku amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej w obszarze przemiany fazowej. Efektu rozbiegania się fazowych i amplitudowych wartości dyfuzyjności cieplnej obserwowanego w badaniach doświadczalnych nie można przypisać tak zamodelowanej histerezie temperaturowej przemiany fazowej.

Tabela 4.8. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.2

L.p	Okres	Ampl.	Szybkość zmian temp.	Krok czasowy	Grubość próbki l	Δc_p	Charakter odpowiedzi cieplnej
	τ_Ω	A	b	τ_{step}			
	s	K	$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	Hz	mm	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-
1	30	1	2	2	1 i 2	0	niemonotoniczna
2	5	1	10	10		750	monotoniczna
3	10	0,25	0,5	10		750	monotoniczna
4	10	0,25	10	10		750	monotoniczna

Tabela 4.8. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.2 cd.

L.p	Okres τ_{Ω}	Ampl. A	Szybkość zmian temp. b	Krok czasowy τ_{step}	Grubość próbki l	Δc_p	Charakter odpowiedzi cieplnej
	s	K	$K \cdot \text{min}^{-1}$	Hz	mm	$J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot K^{-1}$	-
5	10	1	0,5	10	1 i 2	750	niemonotoniczna
6	10	1	10	10		750	monotoniczna
7	30	1	0,5	10		750	niemonotoniczna
8	30	1	1	2		750	niemonotoniczna
9	30	1	2	2		750	niemonotoniczna
10	30	1	10	2		750	monotoniczna
11	30	1	2	2		1200	monotoniczna



Rys. 4.18. Obliczeniowe sygnały dla $\Delta c_p = 750 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a) i $\Delta c_p = 1200 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (b) oraz ich opracowanie w postaci charakterystyk dyfuzyjności cieplnej (c) i (d). Zakres osi pionowej (a) i (b) 38÷56°C, zakres osi poziomej (a) i (b) 200÷550 sek.

4.4.3. Modelowanie histerezy przy użyciu objętościowych wew. źródeł ciepła – symulacje B.3

W kolejnej próbie zamodelowano efekty przemiany fazowej poprzez objętościowe źródła/upusty ciepła o następującej charakterystyce

$$Q_{wew} = \dot{Q}_0 \cdot f_{zt} \left(\frac{dt}{d\tau} \right) \cdot \tau_{step}, \quad (4.11a)$$

$$\text{przyczym } f_{zt} = \begin{cases} 0 & \frac{dt}{d\tau} < 0 \\ 1 & \frac{dt}{d\tau} \geq 0 \end{cases}, \quad (4.11b)$$

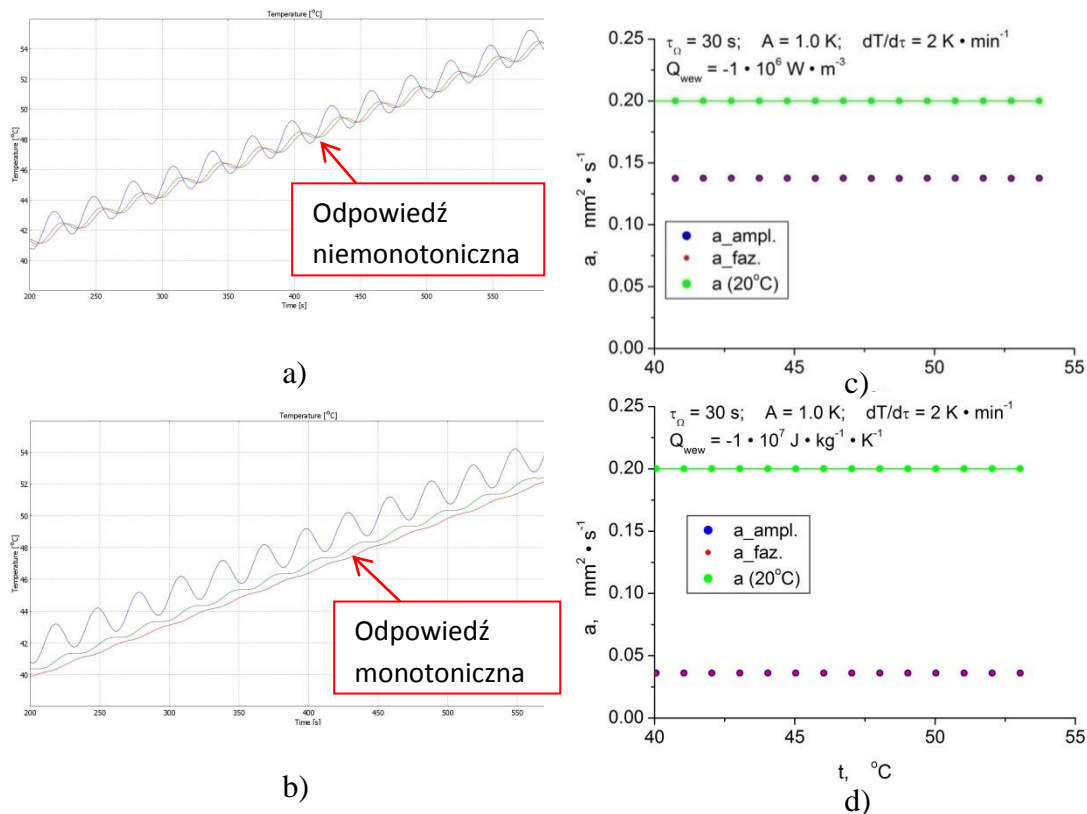
gdzie \dot{Q}_0 jest to moc właściwa objętościowego źródła/upustu ciepła. W przypadku modelu B.3, Q_{wew} przyjmowało wartości ujemne, co odpowiadało włączaniu wewnętrznego objętościowego upustu ciepła podczas grzania tj. dla przypadku gdy $\frac{\partial t}{\partial \tau} \geq 0$.

Właściwości cieplnofizyczne modeli grupy B.3 zaprezentowano w tabeli 4.2. W tabeli 4.9. przedstawiono listę wykonanych symulacji w ramach modelowania B.3 z wyszczególnieniem ich głównych parametrów obliczeń.

Tabela 4.9. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.3

L.p	Okres τ_Ω	Ampl. A	Szybkość zmian temp. b	Krok czasowy τ_{step}	Grubość próbki l	Q_{wew}	Charakter odpowiedzi cieplnej
	s	K	K·min ⁻¹	Hz	mm	W·m ⁻³	-
1	30	1	1	2	1 i 2	0	niemonotoniczna
2	30	1	0,5	2		-1·10 ⁶	niemonotoniczna
3	30	1	1	2		-1·10 ⁶	niemonotoniczna
4	30	1	2	2		-1·10⁶	niemonotoniczna
5	30	1	10	2		-1·10 ⁶	monotoniczna
6	30	1	0,5	2		-1·10 ⁷	niemonotoniczna
7	30	1	1	2		-1·10 ⁷	monotoniczna
8	30	1	2	2		-1·10⁷	monotoniczna
9	30	1	10	2		-1·10 ⁷	monotoniczna
11	10	0,25	1	10		-1·10 ⁶	niemonotoniczna
12	10	0,25	2	10		-1·10 ⁶	monotoniczna

Wyniki symulacji w postaci sygnałów i obliczeniowych charakterystyk temperaturowych dyfuzyjności cieplnej zaprezentowano na rysunku 4.19. Analiza wyników wykazała, iż w każdym przypadku obliczeniowym amplitudowe i fazowe wartości dyfuzyjności cieplnej są zgodne i odwrotnie proporcjonalne do intensywności zastosowanego upustu ciepła. Wnioskiem z przeprowadzonej analizy jest to, że nie można przypisać rozbiegania się a_φ i a_ψ źródła ciepła pojawiającego się lub zanikającego w zależności od znaku pochodnej temperatury.



Rys. 4.19. Obliczeniowe sygnały dla $Q_{wew} = -1 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (a) i $Q_{wew} = -1 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (b) oraz ich opracowanie w postaci charakterystyk dyfuzyjności cieplnej (c) i (d). Zakres osi temperatury (a) i (b) $38\div 56^{\circ}\text{C}$, zakres osi czasu (a) i (b) $200\div 550$ sek.

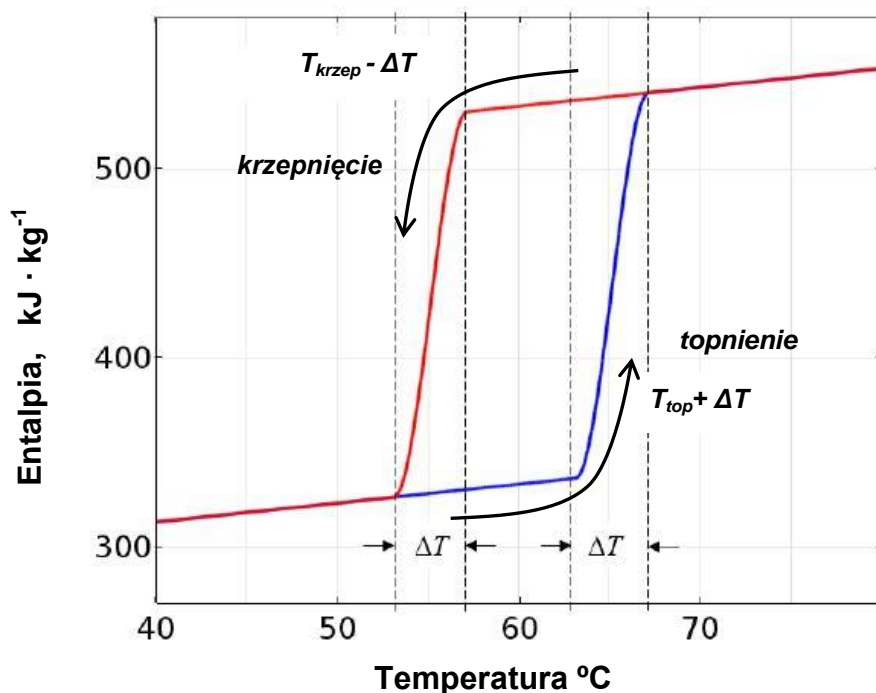
4.4.4. Modelowanie histerezy przy użyciu dedykowanych funkcji wbudowanych – symulacje B.4

W kolejnej próbie histerezę przemiany fazowej zamodelowano jak w przypadku opisanym w [143]. Do odróżnienia biegunowości zmian temperatury wykorzystane są funkcje własne definiowane w programie *Comsol Multiphysics* wersji 5.2.b. Na potrzeby obliczeń, wzorem opracowania [143], zdefiniowano następujące funkcje

$$\begin{aligned}
 h_{_StoL} &= T \cdot c_{p0} + h_{top} \cdot H_w^2(T - T_{top}, \Delta T), \\
 h_{_LtoS} &= T \cdot c_{p0} + h_{krzep} \cdot H_w^2(T - T_{krzep}, \Delta T), \\
 c_p &= SorL \cdot \frac{d(h_{_StoL}(T))}{dt} + (1 - SorL) \cdot \frac{d(h_{_LtoS}(T))}{dt}.
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

Funkcje te opisują odpowiednio: zmianę entalpii materiału w obszarze przejścia fazowego ciało stałe - ciecz ($h_{_StoL}$; z ang. *Entalpy of Solid to Liquide*), ciecz – ciało stałe ($h_{_LtoS}$; ang. *Entalpy of Liquide to Solid*) oraz wybór ścieżki przebiegu zmian entalpii $SorL$ (z ang. *Solid orLiquide*).

Zmiany entalpii modelowanego materiału w funkcji temperatury dla grzania i chłodzenia prezentuje rysunek 4.20 [143].



Rys. 4.20. Zmiany entalpii modelowanego materiału z uwzględnieniem zróżnicowania przebiegów w obszarze przemiany fazowej [143].

Rysunek modyfikowany przez Autora

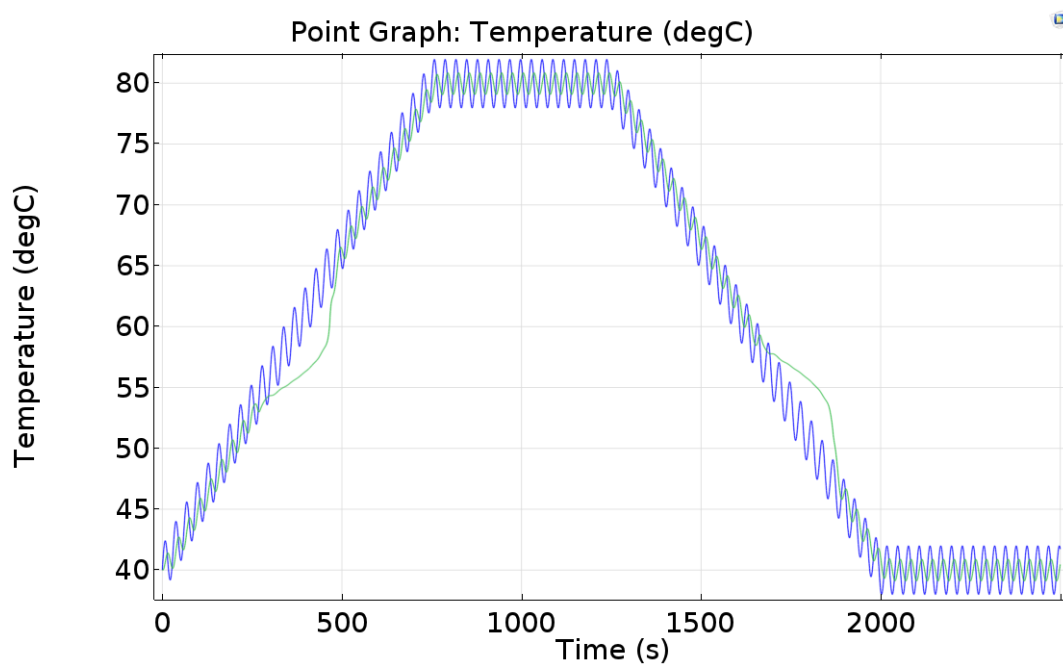
Parametry analizowanych wariantów modelu zaprezentowano w tabeli 4.10, przy czym ΔT dotyczy szerokości przedziału temperatury przemian (rysunek 4.19).

Przykładowe modelowe sygnały pomiarowe zaprezentowano na rysunku 4.21, natomiast wyniki obliczeń zobrazowano na rysunku 4.22 (tabela 4.10 - przypadek 1). Rysunek przedstawia wartości obliczeniowe amplitudowe i fazowe odniesione do wartości modelowej. Wartości te określono jako znormalizowane.

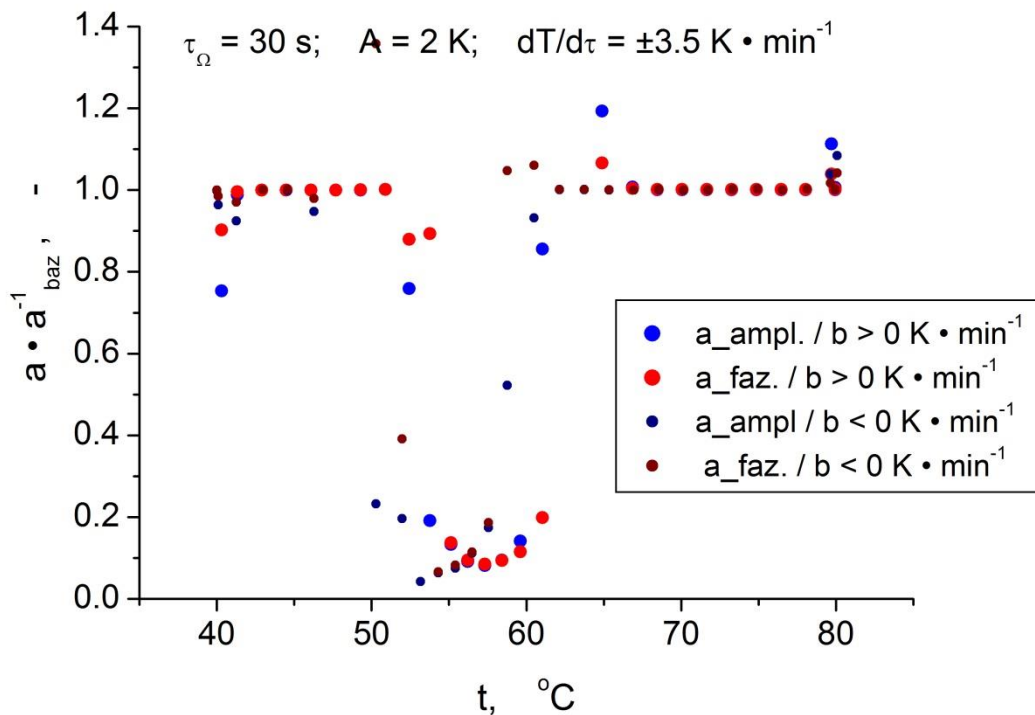
We wszystkich przypadkach obliczeń amplitudowe i fazowe wartości dyfuzyjności były zgodne (rysunek 4.22). Wartości dyfuzyjności w obszarze przemiany fazowej okazały się mniejsze od wartości dyfuzyjności spoza przedziału przemiany, podobnie jak w przypadkach poprzednich. W efekcie stwierdzono, że tak zamodelowana przemiana nie poskutkowała odtworzeniem rozbiegania się charakterystyk amplitudowej i fazowej dyfuzyjności znanej z badań doświadczalnych.

Tabela 4.10. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.4

L.p	Okres τ_{Ω}	Ampl. A	Szybkość zmian temp. b	Krok czasowy τ_{step}	Grubość Próbki l	ΔT	Charakter odpowiedzi cieplnej
	s	K	K·min ⁻¹	Hz	mm	K	-
1	30	2	3,5	1	2	8	niemonotoniczna
2	60	0,5	3,5				monotoniczna
3	60	1	3,5				niemonotoniczna
4	120	3,5	0,5				niemonotoniczna



Rys. 4.21. Sygnały wyznaczone dla symulacji $\tau_{\Omega}=30\text{s}$, $A=2\text{K}$, $b=3,5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$



Rys. 4.22. Wyniki obliczeń znormalizowanych amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej

4.4.5. Modelowanie histerezy przy użyciu sprzężenia modeli GHT / D (ang. General Heat Transfer / Diffusion) – symulacje B.5

W ostatnim przypadku do modelowania lokalnie nieodwracalnej przemiany fazowej zastosowano koncepcję sprzężonej analizy wymiany ciepła i dyfuzji opracowaną na potrzeby badania zjawisk wymiany ciepła i masy przy absorpcji wodoru w złożach wodorkowych [87]. Zgodnie z przedstawionymi w pkt. 4.2 zależnościami model pozwala na odtworzenie „niesymetrycznej” względem znaku zmian temperatury reakcji na dostarczane do objętości ciepło z zachowaniem lokalnego i globalnego bilansu energii przemiany. W przeprowadzonych badaniach numerycznych ograniczono się do analizy procesu topnienia. Ze względu na rozdzielność przedziałów temperatury topnienia i krzepnięcia układu rzeczywistego (por. rysunek 4.17) uproszczenie takie jest uzasadnione.

Kluczowymi parametrami modeli opisanych równaniami (4.1) i (4.2) są:

- czas charakterystyczny τ_{ch} decydujący o szybkości przemiany,
- rozmycie temperaturowe przemiany ΔT decydujące o zakresie temperaturowym w którym zachodzi przemiana fazowa,
- entalpia topnienia Δh_{top} decydująca o ilości i intensywności wydzielanego ciepła q_v ,
- amplituda A oraz okres τ_{Ω} sygnału wymuszenia,
- szybkość wzrostu temperatury podstawy oscylacji b .

Przebadane warianty modelu zaprezentowano w tabeli 4.11. W tabeli tej charakter sygnału bądź to wymuszenia bądź odpowiedzi cieplnej oznaczono literą A w przypadku monotonicznej, natomiast literą B w przypadku niemonotonicznej zależności od czasu. Oznaczenia cyfrowe odnoszą się do miejsc odczytu: 0 - sygnału wymuszenia, 1 - sygnału zmian temperatury w połowie modelowej próbki, w odległości 1 mm od miejsca wymuszenia, 2 - sygnału odpowiedzi w odległości 2 mm od miejsca pierwotnego wymuszenia, czyli na powierzchni adiabatycznej modelu (por. rysunek 4.3.e). Te same oznaczenia numerowe wykorzystano do określenia par sygnałów wykorzystywanych do obliczenia dyfuzyjności cieplnej.

Przykładowe sygnały wyznaczone w ramach prowadzonych symulacji prezentuje rysunek 4.23.

Tabela 4.11. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.5

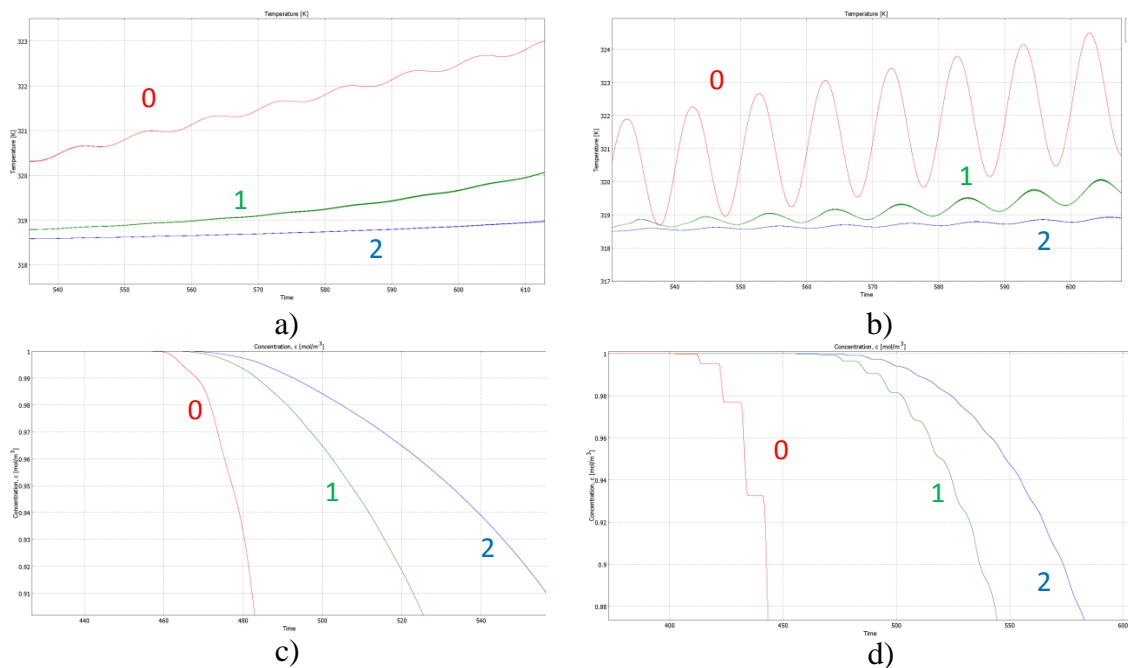
L.p.	τ_{Ω}	A	τ_{step}	b	τ_{ch}	ΔT	Δh_{top}	Charakter wym. i odp. cieplnej
	s	mK	Hz	K · min ⁻¹	ms	K	kJ/kg	
1	5	500	50	1	50	5	2	0- A 1- A, 2- B
2	5	2000		1	50	5	2	0- A 1- A, 2- A
3	5	500		1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
4	5	2000		1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
5	5	500		1	5	5	1	0- A 1- A, 2- B
6	5	2000		1	5	5	1	0- A 1- A, 2- A
7	5	500		1	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- B
8	5	2000		1	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
9	10	500		1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
10	10	2000		1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
11	10	500		1	5	5	1	0- A 1- A, 2- A
12	10	2000		1	5	5	1	0- A 1- A, 2- A
13	10	100		0,1	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
14	10	100		0,1	5	5	1	0- A 1- A, 2- A
15	10	100		0,1	25	5	1	0- A 1- A, 2- A
16	10	100		0,1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
17	10	250		0,1	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
18	10	250		0,1	5	5	1	0- A 1- A, 2- A

Tabela 4.11. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.5 cd.

L.p.	τ_{Ω}	A	τ_{step}	b	τ_{ch}	ΔT	Δh_{top}	Charakter wym. i odp. ciep- nej
	s	mK	Hz	$K \cdot min^{-1}$	ms	K	kJ/kg	
19	10	250	50	0,1	25	5	1	0- A 1- A, 2- A
20	10	250		0,1	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
21	10	100		0,2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
22	10	100		0,2	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
23	10	250		0,2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
24	10	250		0,2	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
25	10	100		0,5	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- B
26	10	100		0,5	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
27	10	250		0,5	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
28	10	250		0,5	50	5	1	0- A 1- A, 2- A
29	10	100		0,1	250	5	1	0- A 1- A, 2- A
30	10	250		0,1	750	5	4	0- A 1- A, 2- A
31	10	100		2	0,5	5	1	0- A 1- B, 2- B
32	10	250		2	0,5	5	1	0- A 1- B, 2- B
33	10	500		2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- B
34	10	2500		2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
35	20	100		2	0,5	5	1	0- B 1- B, 2- B
36	20	2500		2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
37	60	100		2	0,5	5	1	0- B 1- B, 2- B
38	60	2500		2	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- B
39	10	100		1	0,5	5	1	0- A 1- B, 2- B
40	10	2500		1	0,5	5	1	0- A 1- A, 2- A
41	5	100		0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- B
42	5	2000		0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
43	20	100		0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- B
44	20	2000		0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- A

Tabela 4.11. Parametry modeli przebadanych w ramach symulacji B.5 cd.

L.p.	τ_{Ω}	A	τ_{step}	b	τ_{ch}	ΔT	Δh_{top}	Charakter wym. i odp. ciepl- nej
	s	mK	Hz	$K \cdot \text{min}^{-1}$	ms	K	kJ/kg	
45	20	3000	50	0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
46	20	5000		0,5	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
47	5	100		2	10	20	2	0- A 1- B, 2- B
48	5	2000		2	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
49	20	100		2	10	20	2	0- B 1- B, 2- B
50	20	2000		2	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
51	5	100		5	10	20	2	0- A 1- B, 2- B
52	5	2000		5	10	20	2	0- A 1- A, 2- B
53	20	100		5	10	20	2	0- B 1- B, 2- B
54	20	2000		5	10	20	2	0- A 1- A, 2- A
55	30	250		4	30	5	1	0- B 1- B, 2- B
56	30	250		4	30	5	2	0- B 1- B, 2- B
57	30	250		4	30	2	1	0- B 1- B, 2- B
58	30	250		4	30	2	2	0- B 1- B, 2- B
59	30	250		100	4	30	2	2
60	30	250	100	4	30	2	1	0- B 1- B, 2- B
61	30	250	50	2	30	2	1	0- B 1- B, 2- B
62	15	250	50	6	30	2	1	0- B 1- B, 2- B



Rys. 4.23. Fragmenty wyznaczonych sygnałów w postaci zmian temperatury T dla wariantów nr 31 (a) i nr 34 (b) oraz odpowiadających im zmian stężenia c dla wariantu nr 31 (c) i nr 34 (d). Zakres osi temperatury (a) i (b) 317÷324K, zakres osi czasu 0÷650 sek., zakres osi stężenia (c) i (d) 0÷1, zakres osi czasu 0÷600 sek.

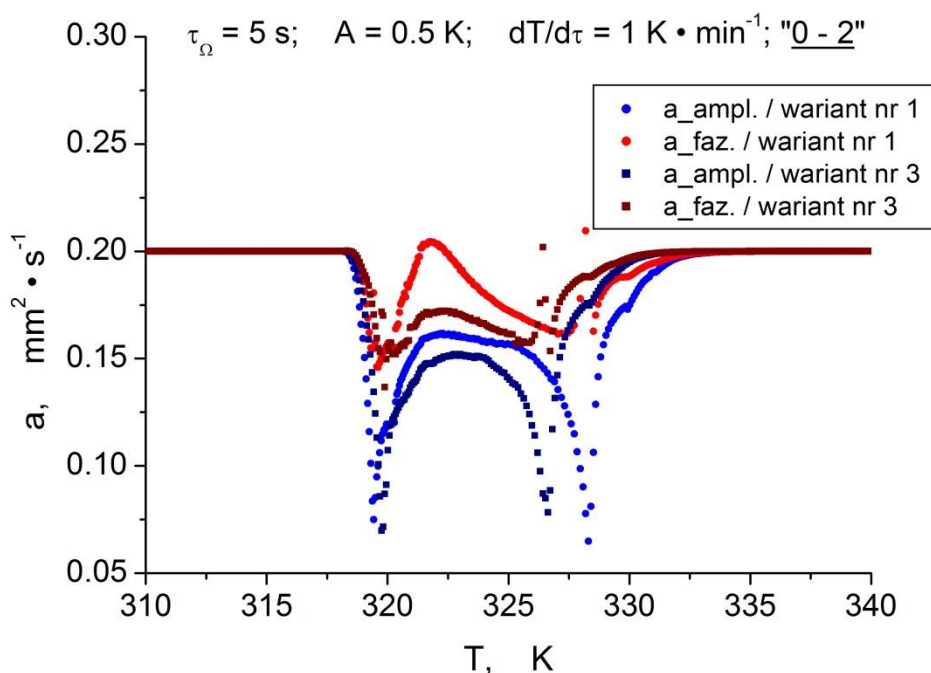
Rezultaty badań zaprezentowano na rysunkach od 4.24 do 4.29. W przypadku modelowania przemiany za pomocą pól sprzężonych, w odróżnieniu od pozostałych, wcześniej analizowanych symulacji, udało się uzyskać efekt rozbiegania charakterystyk: amplitudowej i fazowej dyfuzyjności w obszarze przemiany fazowej. Co więcej, tak jak w badaniach rzeczywistych efekt ten różnicuje się przy zmianie parametrów modelu, w tym przy zmianie modelowych warunków pomiaru. Wyniki uzyskane w wariacie np. 23, 44 lub 60 (prezentowane odpowiednio na rysunkach 4.26, 4.28 i 4.29) stanowią przykład przeciwnego rozbiegania obliczeniowych amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności cieplnej. Wartości amplitudowe w obszarze przemiany maleją, a fazowe wzrastają, tak jak w przypadku danych rzeczywistych z rysunku 3.20 i 3.23. Z kolei w 4-tym wariacie obliczeniowym (rysunek 2.25) przebiegi obu wartości obliczeniowych w obszarze przemiany maleją, tak jak to zdarzyło się w pomiarze z wynikami przedstawionymi na rysunku 3.28.

Powyżej wykazane przypadki zgodności jakościowej dają podstawę do stwierdzenia, że wyjaśnienia rozbiegania się charakterystyk należy szukać w efektach nieliniowego członu źródłowego ze zróżnicowaną, zależną od kierunku zmian temperatury „produkcją” ciepła. Ponieważ metoda badań polega na wymuszeniu oscylacyjnym, więc efektów tych nie daje się uniknąć. Sprawę komplikuje dodatkowo człon liniowego wzrostu temperatury, niezbędny do przemiatania zakresu temperatury badań.

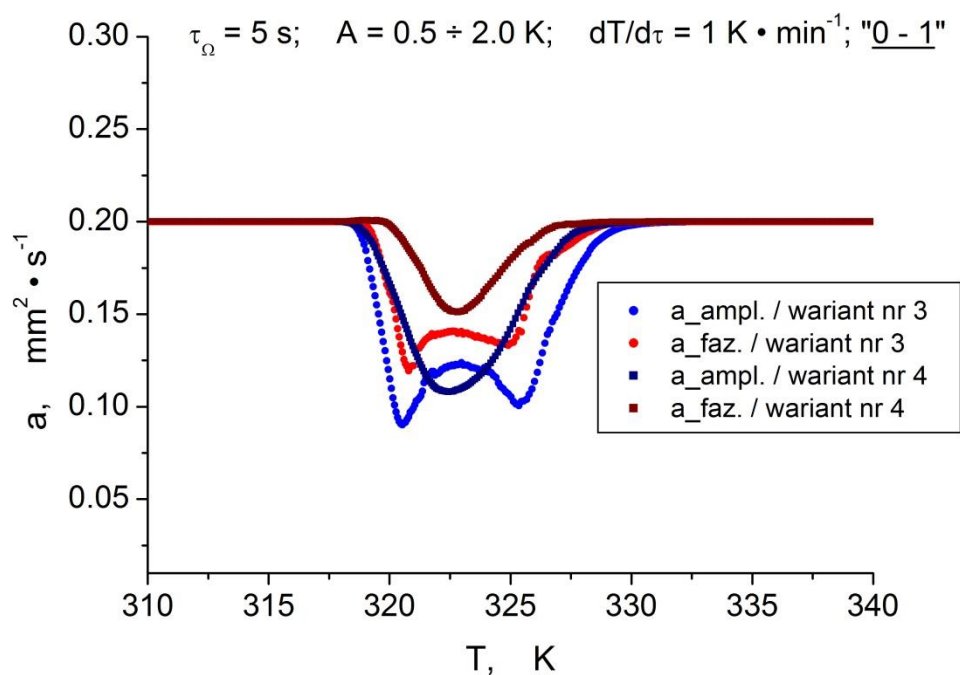
Niestety, nawet w przypadku tak złożonego modelu nie udało się uzyskać wyników ilościowo zgodnych z danymi doświadczalnymi. Jedną z przyczyn może być dowolność określenia modelowych parametrów kinetyki przemiany fazowej. Ale należy również wziąć pod uwagę fakt, że badany materiał zmiennofazowy może stanowić mieszaninę substancji węglowodorowych o zróżnicowanych parametrach przemiany fazowej.

Przy analizie rezultatów symulacji nie można również pominąć faktu uzyskania wyników ze zmiennością wartości amplitudowych i fazowych dyfuzyjności jak na rysunku 4.24 dla wariantu 3. Takiego „zachowania” się dyfuzyjności, polegającego na zgodnym spadku wartości za progiem przemiany, późniejszym wzrostem i ponownym gwałtownym spadkiem przed progiem końca przemiany w badaniach rzeczywistych nie zaobserwowano.

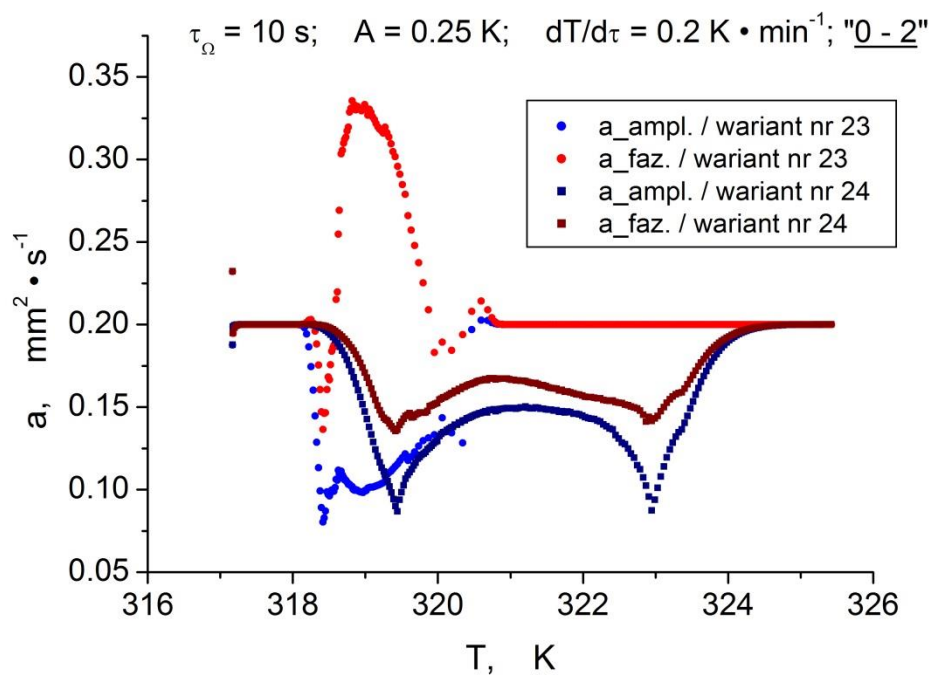
Niezależnie od wyżej omówionych trudności uzyskane wyniki badań numerycznych stanowią podstawę do rozpoznania efektu rozbiegania się danych amplitudowych i fazowych w pomiarach dyfuzyjności zmodyfikowaną metodą oscylacyjną jako związanych z przemianą fazową pierwszego rodzaju z histerezą temperaturową i skończoną szybkością reakcji. Sama nieliniowość charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego, nieliniowość ciepła właściwego związana z histerezą reakcji na kierunek zmian temperatury, uzależnienie źródła ciepła od kierunku zmian temperatury czy histereza entalpii nie wystarczają do wygenerowania omawianego efektu w badaniach modelowych.



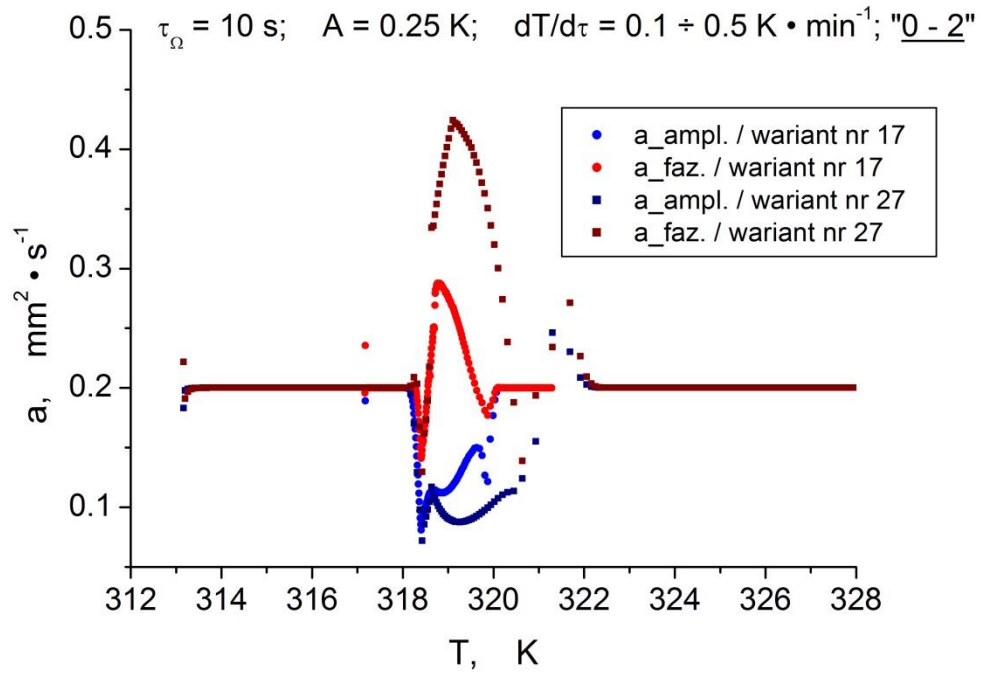
Rys. 4.24. Wyniki obliczeń dla wariantów nr 1 i 3



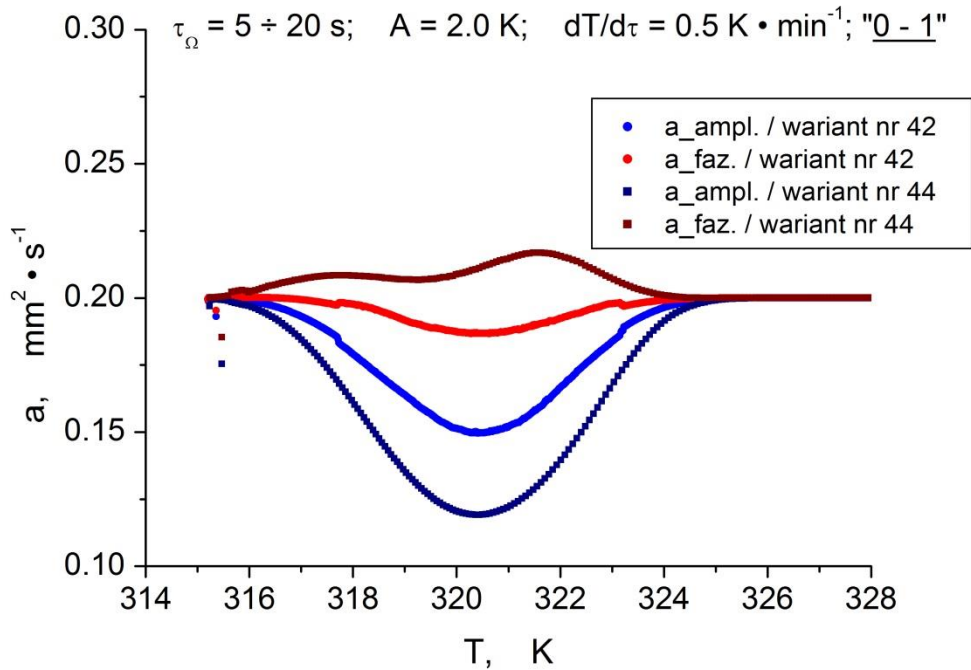
Rys. 4.25. Wyniki obliczeń dla wariantów nr 3 i 4



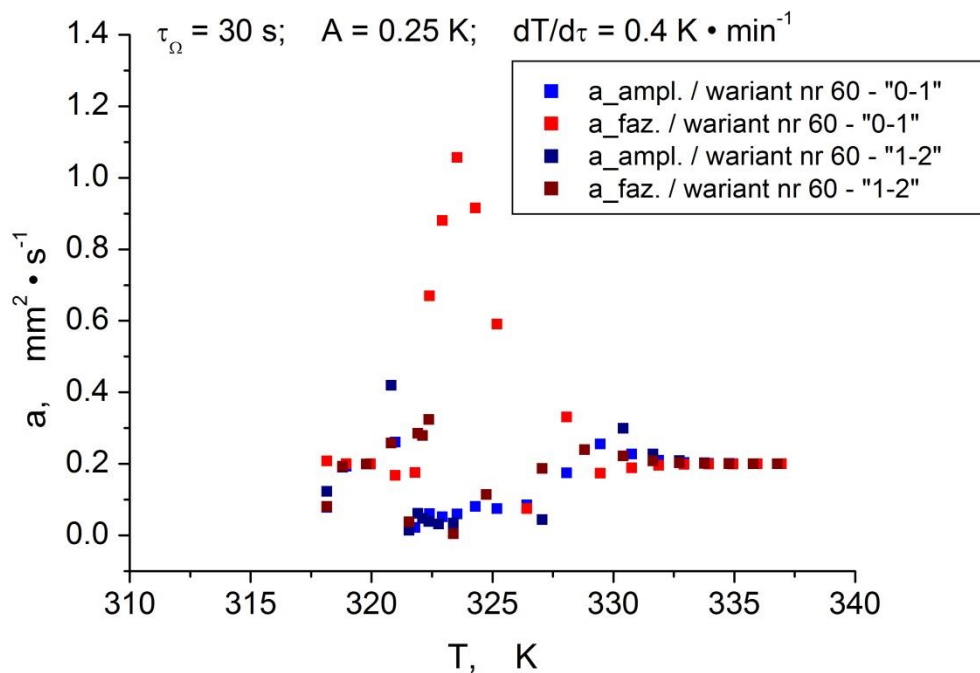
Rys. 4.26. Wyniki obliczeń dla wariantów nr 23 i 24



Rys. 4.27. Wyniki obliczeń dla wariantów nr 17 i 27



Rys. 4.28. Wyniki obliczeń dla wariantów nr 42 i 44



Rys. 4.29. Wyniki obliczeń dla wariantu nr 60

4.5. Podsumowanie wyników badań numerycznych

Przeprowadzone badania numerycznej oceny metrologicznych uwarunkowań zmodyfikowanej metody oscylacji temperatury pozwalają na stwierdzenie:

- braku wpływu strat ciepła z powierzchni bocznych na wartość dyfuzyjności cieplnej przy zastosowaniu konfiguracji dwustronnego wymuszenia cieplnego,
- braku istotnego wpływu promieniowego przemieszczenia punktów odczytu temperatury względem adiabatycznej powierzchni odpowiedzi cieplnej,
- dużego wpływu osiowego przemieszczenia punktów odczytu temperatury odpowiedzi cieplnej w przypadku braku uwzględnienia tego faktu przy opracowywaniu danych pomiarowych,
- możliwości dużego wpływu oporu kontaktowego przy dużym wymiarze szczeliny pomiędzy powierzchnią badanej próbki i okładką elementu Peltiera,

na uzyskiwane wyniki amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej.

W ramach numerycznej identyfikacji czynników wpływających na kształt przebiegu amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej w obszarze przejścia fazowego **stwierdzono związek obserwowanych w rzeczywistości efektów z przemianą fazową pierwszego rodzaju z histerezą temperaturową i skończoną szybkością reakcji.**

Jednocześnie wykazano, że modelowanie samej:

- nieliniowości charakterystyki temperaturowej ciepła właściwego,

- nieliniowości ciepła właściwego związanego z histerezą reakcji na kierunek zmian temperatury,
- zależności źródła ciepła od kierunku zmian temperatury oraz,
- histerezy entalpii,

jest niewystarczające do wygenerowania efektów rozbiegania się obliczeniowych amplitudowych i fazowych wartości dyfuzyjności w obszarze przemiany fazowej.

PODSUMOWANIE

Potrzeby charakteryzowania właściwości cieplnofizycznych materiałów zmiennofazowych i trudności wykorzystania metod niestacjonarnych do określania ich przewodności cieplnej, a także zagadnienia natury metrologicznej oraz problemy interpretacji rezultatów pomiarów cieplnofizycznych stały się podstawą podjęcia badań opisywanych w niniejszej pracy. Formułując zadania badawcze zdecydowano się na skoncentrowaniu uwagi na wyznaczeniu dyfuzyjności cieplnej metodą oscylacji temperatury, a następnie określono zakres prac doświadczalnych oraz analiz teoretycznych, głównie numerycznych. W przypadku eksperymentów i głównych problemów z nimi związanych zaproponowano ich rozwiązanie poprzez badanie materiału zmiennofazowego w strukturze kompozytowej z wypełnieniem blokującym ruch konwekcyjny w fazie ciekłej. Procedury pomiarowe zostały opracowane i przetestowane w badaniach dyfuzyjności cieplnej struktury modelowej papier – stearyna.

Realizacja kolejnych etapów zadania badawczego i analiza pozyskiwanych danych potwierdziła poprawność i skuteczność zaproponowanych procedur pomiarowych. Wdrożenie procedur zaowocowało uzyskaniem wysokorozdzielczych temperaturowo danych dyfuzyjności cieplnej w całym zakresie temperatury badań z obszarem przemiany fazowej włącznie. Na ich podstawie, z wykorzystaniem charakterystyk ciepła właściwego i gęstości, wyznaczona została zależność temperaturowa przewodności cieplnej. Poprawność wykonanych badań potwierdzono wynikami obliczeń przewodności cieplnej badanych struktur: stearyna – papier oraz papieru traktowanego jako kompozyt włókien celulozy z osnową powietrza. Do tych obliczeń wykorzystano model analityczny Maxwella.

Analizując dane eksperymentalne stwierdzono występowanie efektu polegającego na różnicowaniu się charakteru przebiegu amplitudowej i fazowej wartości dyfuzyjności cieplnej w obszarze przemiany fazowej. Do identyfikacji zjawiska wykorzystano modele numeryczne. Symulacje numeryczne, częściowo drogą eliminacji, częściowo poprzez jakościowe odtworzenie zjawiska różnicowania się wartości obliczeniowych, pozwoliły na ujednoznacznienie interpretacji wyników badań doświadczalnych. Potwierdzone również zostały hipotezy badawcze dotyczące procedur opracowania wyników pomiarów. W drodze obliczeń numerycznych uzyskano również potwierdzenie dobrych warunkowań metrologicznych zastosowanej metody badań.

Ostatecznie wynikiem badań doświadczalnych i teoretycznych było **opracowanie metodyki wysokorozdzielczych temperaturowo badań dyfuzyjności cieplnej materiałów strukturalnych z wypełnieniem zmiennofazowym zmodyfikowaną metodą wymuszeń oscylacyjnych.**

Na podstawie rezultatów prac **potwierdzono możliwość uzyskania zgodnych w interpretacji amplitudowych oraz fazowych obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej materiałów i struktur zmiennofazowych otrzymanych metodą wymuszeń oscylacyjnych.**

Wykonanie badań eksperymentalnych było możliwe dzięki współfinansowaniu ww. ze środków projektu *Rozwój Młodych Naukowców* nr 716/2017/RMN [78] (kierownik: mgr inż. Łukasz Omen).

LITERATURA

1. Ångström A. J., *Neue Methode, das Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen. Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 114, pp. 513-530, 1861
2. Ariaki N., Tang D.W., Makino A., Hashimoto M., Sano T., *Transient Characteristics of Thermal Conduction in Dispersed Composites*, International Journal of Thermophysics, Vol 19, No 1, pp. 1239-1251, 1998
3. Assad Y., *Study of the Thermal Conductivity of Fluid-Bearing Rocks*, Physical Dissertation, University of California, 1955
4. Ashby M. F., Jones P.R., *Materiały inżynierskie, tom 2*, WNT, Warszawa 1996
5. Auriault J-L., Lewandowska J., *Effective Diffusion Coefficient: From Homogenization to Experiment*, Transport in Porous Media 27, pp. 205–223, 1997
6. Arshad A., Muhammad Ali H., Ali M., Manzoor S., *Thermal Performance of Phase Change Material (PCM) Based Pin-Finned Heat Sinks for Electronics Devices: Effect of Pin Thickness and PCM Volume Fraction*, Applied Thermal Engineering, Vol. 122, pp. 143-155, 2017
7. Baker A., Dutton S., Kelly D., *Composite Materials for Aircraft Structures*, AIAA Education Series, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Virginia, 2004
8. Balcerowiak W., *Wzorcowanie i kontrola aparatury pomiarowej stosowanej w analizie termicznej*, Mat. II Szkoły Analizy Termicznej SAT'98, str. 121-130, Zakopane 1998
9. Becattini V., Haselbacher A., *Właściwości termodynamiczne do oceny magazynowania energii cieplnej*, Mettler Toledo User Com 50, 2019
10. Bejan A., Kraus A.D., *Heat Transfer Handbook*, Wiley, INC., New Jersey, 2003
11. Belling J. M., Unsworth J., *Modified Angström's Method for Measurement of Thermal Diffusivity of Materials With Low Conductivity*, Review of Scientific Instruments, Vol.58, No.6, pp. 997-1002, 1987
12. Beneviste Y., Dvorak G. J., Chen T., *On effective properties of composites with coated cylindrically orthotropic fibers*, Mechanics of Materials, Vol. 12, Issues 3-4, pp. 289 – 297, 1991
13. Beneviste Y., Miloh T., *The effective conductivity of composites with imperfect thermal contact at constituent interfaces*, International Journal of Engineering Science, Volume 24, Issue 9, pp. 1537 – 1552, 1986
14. Bertolotti M., Liakhov G. L., Li Voti R., Paoloni S., Sibilio C., *Thermal Wave Resonator: In Situ Investigation by Photothermal Deflection Technique*, International Journal of Thermophysics, Vol. 19, No. 2, pp. 603 – 613, 1998
15. Bhattacharya A., Calmide V. V., Mahajan R.L., *Thermophysical Properties of High Porosity Metal Foams*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 45, pp. 1017-10131, 2002
16. Blumm J., Lindemann A., S. Min, *Thermal Characterization of Liquids and Pastes Using the Flash Technique*, Thermochemica Acta, Vol. 455, pp. 26 – 29, 2007

17. Bodzenta J., Burak B., Nowak M., Pyka M., Szałajko M., Tanasiewicz M., *Measurement of the Thermal Diffusivity of Dental Filling Materials Using Modified Ångström's Method*, Dental Materials, Vol. 22, pp. 617-621, 2006
18. Bohac V., Kubicar L., Gustaffson M., Gustaffson S.E., *Parameter estimation for measurement of thermal transport properties with the hot disc thermal constants analyzer*, Review of Scientific Instruments, Vol. 71, pp. 2452 - 2455, 2000
19. Braszczyńska-Malik K, Pędzich Z., Pietrzak K., Rosłaniec Z., Sterzyński T., Szweycer M., *Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych*, Composites, 5, 1, pp. 19 – 24, 2005
20. Bruggeman D.A.G., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen der Physik, Vol. 416, Issue 7, pp. 636 – 664, 1935
21. Brautman L.J., Krock R.H., *Composite Materials*, Academic Press, New York, 1975
22. Burger N., Laachachi A, Ferriol M., Lutz M., Toniazzo V., Ruch D., *Review of thermal conductivity I composites: Mechanisms, parameters and theory*, Progress in Polimers, Vol. 61, pp.1 – 28, 2016
23. Cahill D.G., *Thermal Conductivity Measurement from 30 to 750 K: The 3 ω Method*, Review of Scientific Instruments, Vol. 61, pp. 808 – 808, 1990
24. Carslaw H. S., Jaeger, J. C., *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, London 1959
25. Chen N., Morikawa J., Hashimoto T., *Effect of Cryoprotectants on Eutectics of NaCl 2H₂O/ Ice and KCl/ Ice Studied by Temperature Wave Analysis and Differential Scanning Calorimetry*, Thermochemica Acta, Vol. 431, pp. 106 – 112, 2005
26. Chłopek J., *Kompozyty w medycynie*, Composites, 1, 1, pp. 50 – 54, 2001
27. Corbino O.M., *Thermal Oscillations in Lamps of Thin Fibers With Alternating Current Flowing Through Them and The Resulting Effect On The Rectifier As A Result of The Presence of Even-Numbered Harmonics*, Physikalische Zeitschrift, Vol. 11, pp: 413–417, 1910
28. Cowan R. D., *Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*, Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 7, pp. 1363-, 1961
29. Czichos H., Tetsuya S., Smith L.: *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer 2006
30. Dagan G., *Effective, equivalent and apparent properties of heterogeneous media*, H. Aref and J.W. Philips (eds.), Mechanics for a New Millenium, Kluwer Academic Publishers, pp. 473-486, 2001
31. Darlak P., Dudek P. *Materiały wysokoporowate – metody wytwarzania i zastosowanie*, Odlewnictwo – Nauka i Praktyka 1, str. 3-17, 2004
32. Devpura A., Phelan P.E., Prasher R.S., *Size Effects on the Thermal Conductivity of Polymers Laden with Highly Conductive Filler Particles*, Microscale Thermophysical Engineering, Vol. 5, Issue 3, pp. 177-189, 2001

33. Devpura A., Phelan P.E., Prasher R.S., *Prelocation Theory Applied to the Analysis of Thermal Interface Materials in Flip-Chip Technology*, Thermophysical Phenomena in Electronic Systems – Proceedings of the Intersociety Conference, pp. 21-28, 2000
34. Eckert E. R. G., Goldstein R. J., *Measurement Techniques in Heat Transfer*, Technivision Services Slough, England 1970
35. Every A.G., Tzou Y., Hasselman D.P.H., Raj. R., *The Effect of Particle Size on the Thermal Conductivity of ZnS/diamond Composites*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 40, Issue 1, pp. 123- 129, 1992
36. Fang X-Q., *Non-steady Effective Thermal Conductivity of Matrix Composite Materials with High Volume Concentration of Particles*, Computational Materials Science 44, pp. 481-488, 2008
37. Fang X-Q., Hu C., Wang D-B., *Scattering of thermal waves and non-steady effective thermal conductivity of composites with coated fibers*, Thermochemica Acta 469, pp. 109-115, 2008
38. Frusteri F., Leonardi V., Vasta S., Restuccia G., *Thermal Conductivity Measurement of a PCM based storage system containing Carbon Fibers*, Applied Thermal Engineering, Vol. 25, pp. 1623-1633, 2005
39. Godovsky Y.K., Privalko V. P., *Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials*, 119 Advances in Polymer Science, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 1995
40. Gorbatow V. I., Polev V. F., Korshunow I. G., Taluts S. G., *Thermal Diffusivity of Iron at High Temperatures*, High Temperature, Vol. 50, No. 2, pp. 292–294, 2012
41. Goual M. S., Bali A., Quéneudec M., *Effective thermal conductivity of clayey aerated concrete in the dry state: experimental results and modelling*, Journal of Physics D Applied Physics, Vol. 32, pp. 3041-3046, 1999
42. Grazini G., Balocco C., Lucia U., *Measuring Thermal Properties with The Parallel wire method: comparison of mathematical models*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 39, pp. 2009 – 2013, 1995
43. Grimvall G., *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1986
44. Grzesik Z., *Podstawy dyfuzji – W9*, Materiały wykładowe, AGH, Kraków, 2019
45. Gustaffson S.E., *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurement of solid materials*, Review of Scientific Instruments, Vol. 62, pp. 797 - 804, 1991
46. Halliday D., Resnick R., *Fizyka*, Tom 1, Wydanie 7, PWN, Warszawa 1983,
47. Hashimoto T., Matsui Y., Hagihara A., Miyamoto A., *Thermal Diffusivity Measurement of Polymer Films by The Temperature Wave Method Using Joule-Heating*, Thermochemica Acta, Vol. 163, pp. 317-324, 1990
48. Hashimoto T., Morikawa J., Kurihara T., Tsuji T., *Frequency Dependent Thermal Diffusivity of polymers by Temperature Wave Analysis*, Thermochemica Acta, Vol. 304/305, pp. 151 – 156, 1996

49. Hashimoto T., Tsuji T., Thermal Diffusivity Measurement of Polyethylene Melt by a New Temperature Wave Method, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 40, pp. 721-726, 1993
50. Hasselman D.P.H., Johnson L.F., *Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance*, *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, Issue 6, pp. 508 -515, 1987
51. Hatta I., *History repeats itself: progress in a.c. calorimetry*, *Thermochimica Acta*, Vol. 300, pp. 7 – 13, 1997
52. Hatta I., Sakakibara K., Suzuki J., Yao H., An ac Calorimetric Method for Measuring Thermal Diffusivity of Liquids, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. 11, pp. 2156 – 2159, 1988
53. Ingarden R.S., Jamiołkowski A., Mrugała R., *Fizyka statystyczna i termodynamika*, PWN, 1990
54. Jain A., Goodson K. E., *Measurement of the Thermal Conductivity and Heat Capacity of Freestanding Shape Memory Thin Films Using the 3 ω Method*, *J. Heat Transf.* 130, pp. 102402-1 – 102402-7, 2008
55. Jakielaszek Z., Panas A. J., Nowakowski M., Kowaleczko G., *Testy zderzeniowe kasety ochronnej system rejestracji parametrów lotu S2-3A*, *Bezpieczeństwo i Ekologia*, Nr 12, str. 165 – 177, 2017
56. Jaworski M., *Materiały zmiennofazowe (PCM) do zastosowań w budownictwie*, *Polska Energetyka Słoneczna*, Nr IV-VI, str. 47 – 50, 2009
57. Jaworski M., Abeid S., *Thermal Conductivity of Gypsum With Incorporated Phase Change Material (PCM) For Building Applications*, *Journal of Power Technologies*, Vol. 91, pp. 49-53, 2011
58. Jesumathy S., Udayakumar M., *Experimental Study of Enhanced Heat Transfer by Addition of CuO nanoparticle*, *Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 48, pp. 965-978, 2012
59. Jung W. D., Morikawa J., Hashimoto T., *Thermal Diffusivity Measurement of Polyamide Mesh by Temperature Wave Analysis*, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 21, No. 2, pp. 503 – 512, 2000
60. Kanit T., N’Guyen F., Forest S., Jeulin D., Reed M, Singleton S., *Apparent and effective physical properties of heterogenous materials: Representativity of samples of two materials from food industry*, *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 195, pp. 3960 – 3982, 2006
61. Kapitza P.L., *The Study of Heat Transfer in Helium II*, *Collected Papers of P.L. Kapitza*, Vol. 2, Pergamon, editor Ter Haar D., pp. 625 - 639 , 1965
62. Kaviany M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer, New York, 1998
63. Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1986
64. Klamud J., Durczewski K., Sznajd J., *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 1979
65. Koloch M., Ceglarek O., *Karta charakterystyki substancji chemicznej – kwas stearynowy*, Chempur, Piekary Śląskie data utworzenia 01.08.2001, data aktualizacji 2017.06.01

66. Krasuski S., *Badania dyfuzyjności cieplnej struktur PCM*, Praca inżynierska, promotor: Prof. dr hab. inż. Andrzej J. Panas, konsultant: mgr inż. Łukasz Omen, WAT, 2016
67. Kowalski S., *Inżynieria materiałów porowatych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2004
68. Kubicar L., Vretenar V., Stofanik V., Bohac V., *Hot-Ball Method for Measuring Thermal Conductivity*, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 31, pp. 1904 -1918, 2010
69. Maglić K., Cezairliyan A., Peletsky V. E. eds., *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, Plenum Press, New York, 1984
70. Maxwell J. C., *A treatise on electricity and magnetism*, vol. I, 3rd edition, Oxford University Press, 1904
71. Monde M., Mitsutake Y., *A New Estimation Method of Thermal Diffusivity Using Analytical Inverse Solution for One-Dimensional Heat Conduction*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 44, pp. 3169 – 3117, 2001
72. Morikawa J., Hashimoto T., *Thermal Diffusivity Measurement of Low-k Dielectric Thin Film by Temperature Wave Analysis*, *Thermochimica Acta*, Vol. 432, pp. 216 – 221, 2005
73. Morikawa J., Tan J., Hashimoto T., *Study of Change in Thermal Diffusivity of Amorphous Polymers During Glass Transition*, *Polymer*, Vol. 36, pp. 4439-4443, 1995
74. Münster A., *Statistical Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969
75. Norris A.N., Callegari A.J., Sheng P., *A generalized differential effective medium theory*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solid*, Vol. 33, Issue 6, pp. 525-543, 2002
76. O'Connor W. E., Warzoha R., Weigand R., Fleischer A. S., Wemhoff A. P., *Thermal property prediction and measurement of organic phase change materials in the liquid phase near the melting point*, *Applied Energy*, Vol. 132, pp. 496-506, 2014
77. Oleśkiewicz-Popiel C., Wojtkowiak J., *Właściwości termofizyczne powietrza i wody, przeznaczone do obliczeń przepływu i wymiany ciepła*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2015
78. Omen Ł., *Badania właściwości cieplnofizycznych kompozytowych materiałów zmiennofazowych*, Sprawozdanie końcowe z realizacji pracy badawczej nr 716/2017/RMN, Warszawa, 2018
79. Omen Ł., *Ocena możliwości wykorzystania oscylacji temperatury do nieniszczących badań dyfuzyjności cieplnej materiału łopatki sprężarki silnika AŁ-21F3*, Praca magisterska, 2013
80. Omen Ł., Krasuski S., Panas. A., *Badania dyfuzyjności cieplnej materiału zmiennofazowego metodą wymuszenia okresowego*, Materiały konferencyjne 55 Sympozjonu „Modelowanie w mechanice”, 20-24.02.2016 r., Ustroń, 2016

81. Omen Ł., Panas A., *Thermal Diffusivity Investigation of Turbine Jet Engine Compressor Blade Material by Modified Temperature Oscillation Method*, Problems of Mechatronics, Armament, Aviation, Safety Engineering, Vol. 9, pp. 79 – 92, 2018
82. Omen Ł., Panas A., *Badania dyfuzyjności cieplnej wody*, Informacja własna – dane niepublikowane, Wojskowa Akademia Techniczna, 2017
83. Ozisik M. N, Hahn D.W, *Heat Conduction*, Wiley, INC., New Jersey, 2012
84. Panas A. J., *Analiza błędów dynamicznych w badaniach charakterystyk termicznych właściwości termofizycznych lotniczych materiałów konstrukcyjnych - badania doświadczalne materiałów wzorcowych z przemianą fazową*, Projekt badawczy 725/WAT/2000, Warszawa, 2001
85. Panas A. J., *B-spline Approximation of DSC Data of Specific Heat of NiAl and NiCr Alloys*, Archives of Thermodynamics, Vol. 24, No. 4, pp. 1-19, 2003
86. Panas A. J., *Badania charakterystyk termicznych rozszerzalności liniowej - dylatometryczna analiza termiczna*, Rozprawa habilitacyjna, Warszawa, 1998
87. Panas, A. J., *Badanie wpływu granicznej temperatury procesu absorpcji na szybkość wodorowania złoża w zasobniku*, Sprawozdanie SZB_08_2019_AP, PUB/29-409/2018/WAT, Magazynowanie wodoru, H2 NAUTIC- zbiornik do magazynowania energii w postaci wodoru na potrzeby łodzi turystycznych, WAT, Warszawa, lipiec 2019
88. Panas A. J., *Budowa stanowiska do badania dynamicznych właściwości cieplnych elementów cienkościennych struktur kompozytowych*, Sprawozdanie z pracy badawczej – grantu dziekańskiego, 992/WAT/2008, Warszawa, 2009
89. Panas A. J., *Comparative-complementary investigations of thermophysical properties – high thermal resolution procedures in practice*, Proceedings of Thermophysics 2010, Valtice, 3rd÷5th November pp. 218-235, 2010
90. Panas A. J., *Pomiar dyfuzyjności cieplnej w warunkach uporządkowanej wymiany ciepła*, Wojskowa Akademia Techniczna, Instrukcja Laboratoryjna, Warszawa, 2006
91. Panas A. J., *IR Support of Thermophysical Property Investigation – Study of Medical and Advanced Technology Materials*, Infrared Thermography, Edited by Dr. Raghu V. Prakash, pp. 65-90, 2012
92. Panas A. J., *Techniki i metody badania materiałów część III*, Materiały wykładowe, Warszawa 2019
93. Panas A. J., *Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej papieru*, Informacja własna - dane niepublikowane, Wojskowa Akademia Techniczna, 2013
94. Panas A. J.: *Wysokorozdzielcze termicznie badania rozszerzalności liniowej – dylatometryczna analiza termiczna*, WAT, Warszawa 1998
95. Panas A. J., Bialecki M., Dudziński A., Figur K., Kurpińska A., Nowakowski M., Omen Ł., *Badania właściwości cieplnofizycznych i cieplnomechanicznych lotniczego kompozytu epoksydowo-szklanego*, Mechanika w Lotnictwie ML-XVIII 2018, TOM II, str. 163-177, 2018

96. Panas A. J., Nowakowski M., *Analysis of Metrological Conditioning of Thermal Diffusivity Measurements Applying Modified Ångström's Method at Scanning Mode Operation*, Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 18, No. 2, pp. 339 – 347, 2011
97. Panas A. J., Nowakowski M., *Numerical validation of the scanning mode procedure of thermal diffusivity investigation applying temperature oscillation*, Proceedings of Thermophysics 2009, Valtice, 29th÷30th, pp.252-259, 2009
98. Panas A.J., Nowakowski M., Jakielaszek Z., Tkaczyk P., *Badania dyfuzyjności cieplnej past termoprzewodzących metodą wymuszenia okresowego*, Modelowanie Inżynierskie, str. 1-8, Gliwice, 2011
99. Panas A. J., Nowakowski M., Panas J.J., Rećko K., *Effect of Approximation on the Results of Modified Ångström's Procedure for the Thermal Diffusivity Measurement*, Technical News (Technitshni Visti) Lviv, Ukraine, Vol. 33/34, No. 1-2, pp. 38-41, 2011
100. Panas A. J., Omen Ł., *Badania mikrokalorymetryczne i grawimetryczne materiałów zmiennofazowych*, informacja własna – dane niepublikowane, WAT, Warszawa, 2015
101. Panas A. J., Omen Ł., Szczepaniak R., Stryczniewicz W., *Investigation of the thermal diffusivity of water at freezing and melting by temperature oscillation*, 21st European Conference of Thermophysical Properties, Graz, 3rd–8th September, 2017
102. Panas A.J., Panas D., *DSC Investigation of Binary Iron-Nickel Alloys, High Temperatures-High Pressures*, Vol. 38, pp. 63–78, 2008
103. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., *Flash Method Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity*, Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 9, pp. 1679 -1684 , 1961
104. Pavlík Z., Trník A., Ondruška J., Keppert M., Pavlíková M., Volfová P., Kaulich V., Cerný R., *Apparent Thermal Properties of Phase-Change Materials: An Analysis Using Differential Scanning Calorimetry and Impulse Method*, International Journal of Thermophysics, 34, pp. 851 – 864, 2013
105. Pietrak K., Wiśniewski S. T., *A review of models for effective thermal conductivity of composite materials*, Journal of Power Technologies 95 (1), pp. 14-24, 2015
106. Ranut P., *On the Effective Thermal Conductivity of Aluminum Metal Foams: Review and Improvement of the Available Empirical and Analytical Models*, Applied Thermal Engineering, Vol. 101, pp. 496-524, 2016
107. Lord Rayleigh Sec. R.S., *On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular order Upon the Properties of a Medium*, Philosophical Magazine, Vol. 34, Issue 211, pp. 481-502, 1892
108. Rides M., Morikawa J., Halldahl L., Hay B., Lobo H., Dawson A., Allen C., *Intercomparison of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity Methods for Plastics*, Polymer Test, Vol.28, pp. 480 – 489, 2009
109. Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Cho Y. I., *Handbook of Heat Transfer*, 3rd edition, McGraw-Hill, 1998

110. Salazar A., Terrón J. M., Sánchez-Lavega A., Celorrio L., *On the effective thermal diffusivity of fiber-reinforced composites*, Applied Physics Letters, Vol. 80, 2002
111. Santos W., Mummery P., Wallwork A., *Thermal Diffusivity of Polymers by the Laser Flash Technique*, Polymer Testing, Vol. 24, pp. 628 – 634, 2005
112. Schawe J.E.K., *A comparison of different evaluation methods in modulated temperature DSC*, Thermochimica Acta, Vol. 260, pp. 1 – 16, 1995
113. Staniszewski B., *Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne*, PWN, Warszawa, 1979
114. Swartz E.T., Pohl R.O., *Thermal Boundary Resistance*, Reviews of Modern Physics, Vol. 61, pp. 605-668, 1989
115. Szargut J., *Termodynamika*, PWN, Warszawa, 2017
116. Szczepaniak R., *Próba identyfikacji punktu Curie przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody impulsowej*, Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 2014
117. Szczepaniak R., Panas A. J., Nowakowski M., Panas J., *Badania dyfuzyjności cieplnej wody metodą wymuszenia okresowego*, Problemy Mechatroniki, Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa, Nr. 3, str. 85 – 98, 2012
118. Tavangar R., Molina J.M., Weber L., *Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast*, Scripta Materialia, Vol. 56, Issue 5, pp. 357 – 360, 2007
119. Terpiłowski J.: *A Modified Flash Method for Determination of Thermal Diffusivity in Solids*, Archives of Thermodynamics, Vol. 24, No. 1, pp. 59-80, 2003
120. Terpiłowski J.: *A Modified Flash Method for Determination of Thermal Diffusivity in Semitransparent Solids Exposed to Laser Radiation*, Archives of Thermodynamics, Vol.25, No 2, pp. 39-68, 2004
121. Terpiłowski J. i inni, *Termodynamika. Pomiar ciepła*, Księgozbiór Szkoleniowy WAT, Warszawa, 1994
122. Terpiłowski J., Piotrowska-Woroniak J., Woroniak G., *Porównanie klasycznej i zmodyfikowanej metody impulsowej do wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej metali na przykładzie żelaza elektrolitycznego. Część I*, Ciepłownictwo, ogrzewnictwo, wentylacja, nr. 1, str. 17 – 21, 2007
123. Terpiłowski J., Szczepaniak R., Woroniak G., Rudzki R., *Adaptation of The Modified Pulse Method for Determination of Thermal Diffusivity of Solids in the Vicinity of the Second-Order Phase Transition Points*, Archives of Thermodynamics, Vol. 34, No. 2, pp. 73 – 92, 2013
124. Tyrkiel E.: *Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa*, PWN, Warszawa, 1997
125. Volokhov G. M., Kasperovich A. S., *Monotonic Heating Regime Methods for the Measurement of Thermal Diffusivity in Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, Ed Maglič K. D., Cezairliyan A., Peletsky V. E., Plenum Press, pp. 429-454, New York, 1984

126. Wang J., Carson J. K., North M. F., Cleland D. J., *A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials*, International Journal of Thermophysics, Vol 49, pp. 3075-3083, 2006
127. Wang N., Zhang X. R., Zhu D. S., Gao J. W., *The Investigation of Thermal Conductivity and Energy Storage Properties of Graphite/Paraffin Composites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 107, pp. 949 – 954, 2012
128. Warzoha R. J., Weigand R. M., Fleisher A. S., *Temperature-Dependent Thermal Properties of a Paraffin Phase Change Material Embedded with Herringbone Style Graphite Nanofibers*, Applied Energy, pp. 716 – 725, 2015
129. Wendlandt W. Wm., *Thermal analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1986
130. Wert C.A, Thomson R. M, *Fizyka ciała stałego*, PWN, 1974
131. Wiśniewski T. S., *Wymiana ciepła w ochronach osobistych strażaków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016
132. Wiśniewski S., *Termodynamika Techniczna*, WNT, Warszawa, 1980
133. Wiśniewski S., Wiśniewski T. S., *Wymiana Ciepła*, WNT, Warszawa, 2009
134. Wrzesiński Z, *Termodynamika*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2016
135. Wojciechowski K. T., Mania R., Mars K., Zybala R., *Zastosowanie metody 3 ω do pomiaru przewodnictwa cieplnego materiałów litych oraz warstw*, Elektronika, Nr 10, str. 61 – 63, 2007
136. Yates B., *Thermal Expansion*, Plenum Press, New York, 1972
137. Zalba B., Marin J. M., Cabeza L. F., Mehling H., *Review on Thermal Energy Storage With Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications*, Applied Thermal Engineering, pp. 251-283, 2003
138. Zhang G., Xia Y., Wang H., Tao Y., Tao G., Tu S., Wu H., *A Percolation Model of Thermal Conductivity for Filled Polyme Composites*, Journal of Composite Materials, Vol 44, Issue 8, pp. 963-970, 2010
139. Zheng Y., Zhao W., Sabol J. C., Tuzla K., Neti S., Oztekin A., Chen J. C., *Encapsulated Phase Change Materials for Energy Storage – Characterization by Calorimetry*, Solar Energy, Vol. 87, pp. 117–126, 2013
140. Zmywaczyk J., Koniorczyk P., *Pomiar przewodności cieplnej metodą chwilowego źródła ciepła*, Wojskowa Akademia Techniczna, Instrukcja Laboratoryjna, Warszawa, 2006
141. Zmywaczyk J., Zbińkowski P., Smogór H., Olejnik A., Koniorczyk P., *Cooling of High-Power LED Lamp Using a Commercial Paraffin Wax*, International Journal of Thermophysics, Vol. 38 (3), pp. 45 1-14, 2017
142. Comsol Multiphysics, Modeling Guide, Version 3.5 a, November, 2008

143. Comsol Multiphysics blog, Frei Walter, *Thermal Modeling of Phase-Change Materials with Hysteresis*, dostęp 2019-10-28: <https://www.comsol.com/blogs/thermal-modeling-of-phase-change-materials-with-hysteresis/>
144. Engineering Tool Box, Air – Density, Specific Weight and thermal Expansion Coefficient at Varying Temperature and Constant Pressure, dostęp: 2019-11-11: http://www.engineeringtoolbox.com/air-density-specific-weight-d_600.html
145. Instrukcja obsługi Mettler Toledo AT 261, Mettler-Toledo GmbH, Laboratory & Weighing Technologies, Switzerland, 1998
146. Karta charakterystyki kwasu stearynowego, Standard sp. z o. o., aktualizacja 2014 rok, Lublin, dostęp internetowy do wyciągu danych 2019-07-11: <http://www.standard.pl/produkty/katalog-a-z/produkt-272/kwas-stearynowy>
147. Własności materiałowe wg PN-EN 12524:2003, PN-EN ISO 6946:1999, PN-91/B-02020, dostęp internetowy do wyciągu danych 2019-07-11: http://kurtz.zut.edu.pl/fileadmin/BE/Tablice_materialowe.pdf