

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

Dyscyplina naukowa: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Rozprawa doktorska

Mgr inż. Bartłomiej Pawłowski

**Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów
termoprzewodzących**

Promotor:

Dr hab. inż. Zbigniew Buliński, Prof. Pol. Śl.

Opiekun pomocniczy:

Mgr inż. Olgierd Jeremiasz, MBA

Gliwice 2022

Serdeczne podziękowania dla Pana Profesora Zbigniewa Bulińskiego, za nieocenioną opiekę merytoryczną oraz nieskończone pokłady cierpliwości związane z realizacją niniejszej rozprawy.

Pragnę również podziękować Panu Olgierdowi Jeremiaszowi, za ogromne wsparcie merytoryczne i stworzenie możliwości zrealizowania niniejszej pracy.

Dziękuję Panu Wojciechowi Niklowi, prezesowi firmy Helioenergia sp. z o.o. za konstruktywne dyskusje na temat aspektów technicznych oraz ekonomicznych poszukiwanego przeze mnie rozwiązania.

Dziękuję Panu dr inż. Sebastianowi Pawlakowi z Politechniki Śląskiej za konsultacje dotyczące pomiarów dyfuzyjności cieplnej materiałów inżynierskich oraz udostępnienie stanowiska do badań.

Chciałbym także podziękować wszystkim osobom, które wspierały mnie w czasie realizacji moich badań, przede wszystkim Panu Franciszkowi Szenderze z firmy Helioenergia sp. z o.o. wraz z całym zespołem.

Specjalne podziękowania dla moich przyjaciół, dwóch wspaniałych doktorów – Pana Radosława Pawłowskiego oraz Pana Piotra Sobika. Za przetarcie szlaków i wskazanie właściwej drogi.

Chciałbym również podziękować moim rodzicom – Annie i Grzegorzowi Pawłowskiem. Wasza wiara w moją osobę jest niewyobrażalna. Jestem w tym miejscu dzięki Wam.

Dziękuję mojej żonie Beacie Pawłowskiej. Za wytrzymanie ze mną i bezcenną opieką podczas trudów realizacji niniejszej rozprawy, a także, wraz z synem Mieszkiem Pawłowskim za stworzenie długo wyczekiwanej rodziny. Udało się, Piękna.

Streszczenie

Zbyt wysoka temperatura stanowi przyczynę ponad 50% notowanych awarii w komponentach elektronicznych. Aby temu zapobiec, potrzebne jest efektywne odprowadzanie nadmiernego ciepła z elementów zagrożonych. W tym zadaniu ważną rolę odgrywają materiały termoprzewodzące, stanowiące o poprawnym styku ciał elementów stanowiących układ odprowadzania ciepła. W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano oraz scharakteryzowano konkurencyjny kompozyt termoprzewodzący.

Została także zaproponowana jego przykładowa aplikacja oraz przeprowadzono wstępne badania ilustrujące efektywność kompozytu w proponowanej aplikacji. Kompozyt został wybrany spośród wszystkich kompozytów opracowanych i zbadanych w ramach niniejszej rozprawy. Kompozyt bazuje na połączeniu kauczuku silikonowego (RTV - 2) w roli macierzy oraz nano-/micro- frakcji srebra (**nAgtoSF**), stanowiącej 50%wt. całej struktury jako substancji aktywnej. Wymienione składniki znajdują się na stanie magazynowym partnera przemysłowego, jako produkty nie stanowiące dla niego dodatkowego obciążenia finansowego, bądź jako odpady poprodukcyjne. Kompozyt **nAgtoSF** 50% został stworzony z wykorzystaniem infrastruktury będącej na wyposażeniu partnera. W ramach niniejszej pracy wyznaczono dynamiczny współczynnik lepkości (19,21 Pa*s), moduł Younga (4,952 MPa), ciepło właściwe (1113 J/kgK), dyfuzyjność termiczną ($1,51 \cdot 10^{-7}$ m²/s), rezystywność ($6,2 \cdot 10^{10}$ Ωm), przewodność cieplną (0,26 W/mK) oraz kontaktowy opór termiczny w pracy zestyku ($7,98 \cdot 10^{-3}$ m²K/W) opracowanego kompozytu. Określono jego odporność na działanie podwyższonych (+100°C) oraz obniżonych (-40°C) temperatur.

Jako przykładową aplikację wskazano wykorzystanie kompozytu w budowie i poprawie pracy modułów termoelektrycznych. Po zastosowaniu kompozytu **nAgtoSF** 50% zaobserwowano wzrost napięcia generowanego przez moduł o 130%.

Słowa kluczowe: nanocząstki, grafen, srebro, materiały termoprzewodzące, przewodnictwo cieplne, współczynnik przewodzenia ciepła, badania starzeniowe, recykling nano i mikrocząstek.

Abstract

Thermal failure accounts for over 50% of overall failures of the electronic components. To prevent thermal failures, effective heat spreading from endangered elements is required. In this process, thermal interface materials play key role by assuring appropriate contact area between subsequent elements in heat spreading system.

In presented dissertation a new, competitive thermal interface composite has been developed. Its exemplary application and preliminary investigation of its effectiveness in this application was carried out. The one specific composite has been chosen among a number of composites developed and investigated in presented dissertation. Chosen composite consists of silicone rubber (RTV-2) as matrix and silver nano-/micro- fraction (**nAgtoSF**) constituting 50%wt of entire structure as an active substance. Listed components are provided by the industrial partner as products that do not constitute an additional financial burden for him or as post-production waste. The **nAgtoSF** 50% was solely manufactured with usage of industrial partner infrastructure. Crucial physical properties for chosen composite were measured and following values were obtained: his dynamic coefficient of viscosity (19,21 Pa*s), Young modulus (4,952 MPa), specific heat (1113 j/kgK), thermal diffusivity ($1,51 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), resistivity ($6,2 \cdot 10^{10} \text{ } \Omega\text{m}$), thermal conductivity (0,26 W/mK) and thermal contact resistance in the operation of the contact ($7,98 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$). Its resistance to elevated (+100°C) and lowered (- 40°C) temperatures impact was determined.

The use of composite in the construction and improvement of thermoelectric modules was indicated as an example application. After application of **nAgtoSF** 50% composite almost 130% growth of voltage generated by the module was observed.

Key words: nanoparticles, Graphene, silver, Thermally conductive materials, thermal conductivity, thermal conductivity, aging tests, recycling of nano- and microparticles.

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

TIM – kontaktowy materiał termoprzewodzący (ang. thermal interface material)

EVA – kopolimer etylenu i octanu winylu (ang. ethylene-vinyl acetate)

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. differential scanning calorimetry)

DLS – metoda dynamicznego rozproszenia światła (ang. dynamic light scattering)

LFA – metoda błysku laserowego (ang. laser flash analysis)

TGA – analiza termogravimetryczna (ang. thermogravimetric analysis)

DK-6 – żywica fenylowo-formaldehydowa

RTV-2 – kauczuk silikonowy

GO – tlenek grafenu gradacji technicznej (ang. graphene oxide)

RGO – zredukowany tlenek grafenu gradacji technicznej (ang. reduced graphene oxide)

G – grafen klasy technicznej (ang. graphene)

nAg_CH – nanoproszek srebra w otoczce z polimeru naturalnego

nAg lub **nAg_PAL** – nanoproszek srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego

Pal_Ag – prekursor nanoproszków srebrowych, palmitynian srebra

SS – mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych (ang. silver spheres)

SF – mikrometryczny proszek srebra o budowie płatkowej (ang. silver flakes)

Dopant - domieszkowana substancja aktywna

Spis treści

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń	7
1. Wprowadzenie.....	11
2. Cel i zakres pracy	20
3. Dobór i weryfikacja materiałów	25
3.1. Macierz.....	25
3.1.1 Kopolimer etylenu i octanu winylu	26
3.1.2 Żywica fenolowo-formaldehydowa DK-6	28
3.1.3 Kauczuk silikonowy RTV2	29
3.2 Substancja aktywna	30
3.2.1 Tlenek grafenu (ang. Graphene Oxide – GO).....	33
3.2.2 Redukowany tlenek grafenu (ang. Reduced Graphene Oxide – RGO).....	34
3.2.3 Grafen o klasie techniczne (ang. Technical grade Graphene, G).....	36
3.2.4 Nanoproszek srebra w otoczce z polimeru naturalnego	37
3.2.5 Nanoproszek srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego.....	39
3.2.6 Mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych.....	42
3.2.7 Mikrometryczny proszek srebra o budowie płatkowej	44
3.2.8 Kompozyt srebrowy	46
3.3 Podsumowanie rozdziału.....	48
4. Homogenizacja.....	50
4.1 Metody niewystarczające	50
4.1.1 Prosta homogenizacja mechaniczna.....	50
4.1.2 Homogenizacja ultradźwiękowa – ex-situ	52
4.1.3 Homogenizacja ultradźwiękowa – in situ	54
4.1.4 Homogenizacja mechaniczna, młyn perłkowy	55
4.2 Metody wystarczające	57

4.2.1	Homogenizacja mechaniczna, automatyczny ucierak moździerzowy	57
4.2.2	Homogenizacja mechaniczna dwu etapowa.....	58
4.3	Podsumowanie rozdziału.....	63
5.	Badania reologii rozważanych kompozycji	65
5.1	Dynamiczny współczynnik lepkości	65
5.2	Moduł odkształcalności liniowej.....	72
5.3	Podsumowanie rozdziału.....	74
6.	Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa.....	76
6.1	Kompozyty nieusieciowane	76
6.2	Kompozyty usieciowane	80
6.3	Podsumowanie rozdziału.....	85
7.	Gęstość kompozycji	87
7.1	Metoda pierwsza	87
7.2	Metoda druga.....	90
7.3	Podsumowanie rozdziału.....	94
8.	Odporność na działanie zewnętrznych czynników chemicznych i cieplnych.....	95
8.1	Odporność chemiczna oraz stopień usieciowania	95
8.2	Termograwimetria (TGA).....	97
8.3	Starzenie termicznej w niskich oraz wysokich temperaturach.....	99
8.4	Odporność kompozytów w warunkach podwyższonej temperatury.....	101
8.5	Podsumowanie rozdziału.....	103
9.	Ciepło właściwe kompozycji	106
9.1	Ciepło właściwe – metoda DSC	106
9.2	Pomiary kalorymetryczne	107
9.3	Podsumowanie rozdziału.....	114
10.	Dyfuzyjność termiczna kompozycji.....	116

10.1 Pomiar dyfuzyjności termicznej – metoda LFA	116
10.2 Pomiar dyfuzyjności termicznej – zmodyfikowana metoda Parkera	118
10.3 Podsumowanie rozdziału.....	123
11. Przewodność cieplna oraz kontaktowy opór cieplny	124
11.1 Przewodność cieplna kompozycji – badania w stanie nieustalonym.....	124
11.2 Kontaktowy opór cieplny	128
11.3 Podsumowanie rozdziału.....	132
12. Odporność na przebicia elektryczne stworzony kompozycji.....	134
12.1 Test rezystancji izolacji.....	134
12.2 Podsumowanie rozdziału.....	139
13. Przykładowe zastosowanie wytypowanego kompozytu	141
13.1 Przykładowe zastosowanie wybranego kompozytu w obszarze działalności partnera	141
13.2 Praca kompozytu w wybranym zastosowaniu	144
13.3 Podsumowanie rozdziału.....	148
14. Podsumowanie	149
15. Literatura	151
16. Załączniki	158

1. Wprowadzenie

Postępująca miniaturyzacja systemów elektronicznych oraz elektrycznych stawia nowe wyzwania przed dzisiejszymi i przyszłymi inżynierami. Nacisk na ciągłą minimalizację zarówno kosztu jak i rozmiaru wytwarzanego elementu elektronicznego stoi w przeciwieństwie do stałego wzrostu gęstości mocy obserwowanych w coraz to nowszych rozwiązaniach. Miniaturyzacja jest krokiem jak najbardziej logicznym, pozwalającym na redukcję kosztów wytworzenia kolejnych układów elektronicznych przy jednoczesnym zwiększeniu ich wydajności. Skupia się np. na możliwość wytworzenia większej liczby układów z pojedynczego podłoża wafla krzemowego, często redukując ilość niezbędnych prac do jego całkowitej fabrykacji [1]. Zgodnie z empirycznym prawem Moore'a, dalsza miniaturyzacja jest nieunikniona – ekonomicznie opłacalna liczba tranzystorów wykorzystywanych w układach scalonych rośnie w sposób wykładniczy, niemalże podwajając swoją liczebność z roku na rok [2].

Postępująca miniaturyzacja niesie ze sobą przede wszystkim ryzyko związane z utrudnionym zarządzaniem ciepłem w elementach elektronicznych. Wzrost wydajności, a co za tym idzie mocy powoduje także wzrost gęstości strumienia ciepła generowanego w takich komponentach. Zjawisko to występuje także w ścisłym związku z ciągłym wzrostem zapotrzebowania na wydajniejsze systemy elektroniczne stosowane w urządzeniach codziennego użytku jak i w urządzeniach przeznaczonych do zastosowań specjalnych. Doprowadza to do sytuacji, gdzie oprócz naturalnego wzrostu gęstości strumienia ciepła występuję także zwiększona liczba urządzeń/komponentów, w których to zjawisko jest obserwowane [3] [4].

Wzrost temperatury powyżej zakładanych przedziałów pracy odpowiada za blisko 50% awarii odnotowywanych w urządzeniach elektrycznych. Operując w typowym zakresie pracy półprzewodnika np. azotku galu, zaobserwowano także, że wzrost temperatury o 2°C powoduje spadek jego niezawodności o 10% [5] [6] [7].

Zjawiskiem niezwykle niebezpiecznym jest tzw. samopowielanie termiczne (ang. Thermal runaway). W sytuacji, gdy temperatura komponentu elektronicznego zmienia się, zmieniają się także jego właściwości. Może to być efekt pożądany jak np. w przypadku oporników pełniących rolę grzewczą (np. grzałka w żelazku), gdzie wzrost temperatury

dotkliwość podwyższa ich rezystywność. Jednak w większości przypadków wzrost rezystywności materiału jest zdecydowanie niepożądany. Sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana w przypadku np., półprzewodników (zarówno czystych jak i domieszkowanych). Tutaj, w zależności od rozpatrywanego przypadku rezystywność potrafi zarówno maleć lub rosnąć, w zależności od tego, w jakim zakresie temperaturowym materiał pracuje [8].

Zgodnie z prawem Joule'a, ciepło generowane w narażonych komponentach elektronicznych będzie wprost proporcjonalne do iloczynu oporu elektrycznego rozważanego materiału w obwodzie, kwadratu natężenia prądu oraz czasu przepływu prądu w danym obwodzie. Bez odprowadzenia nadmiernie generowanego ciepła dochodzi do sytuacji samopowielania termicznego. Początkowy wzrost temperatury w większości przypadków powoduje zwiększenie się rezystywności przewodnika, co z kolei doprowadza do dalszego wzrostu generowanego ciepła. W rezultacie dodatnie sprzężenie zwrotne pomiędzy temperaturą przewodnika lub półprzewodnika i rezystywnością może powodować wykładniczy wzrost temperatury [9] [10].

Niezależnie od rozpatrywanego przypadku, urządzenia elektroniczne projektowane są do pracy w określonym przedziale temperaturowym. Każde odchylenia od założonych wartości wpływają na ich funkcjonowanie oraz niezawodność. Projektowanie systemów i rozwiązań, które pozwalają zapewnić optymalną temperaturę pracy tych urządzeń stanowi wyzwanie dla dzisiejszych inżynierów.

Efektywne odprowadzenie nadmiernego ciepła z elementów zagrożonych wykorzystuje w głównej mierze zjawisko przewodzenia ciepła i jego dalszej konwekcji (zarówno wymuszonej jak i naturalnej) i promieniowania do otoczenia. Wybór odpowiedniego rozwiązania ograniczony jest przede wszystkim specyfiką rozpatrywanego, zagrożonego systemu. Nie wszędzie można zastosować wentylatory wymuszające ruch powietrza/chłodziwa, czy użyć chłodzenia cieczą. W większości przypadków efektywny system odprowadzania ciepła składa się z kolejnych, następujących po sobie elementów. Typowa ścieżka zakłada obecność co najmniej trzech składowych – zagrożonego elementu, elementu/medium rozpraszającego (wykonanego z materiału o dobrych właściwościach cieplnych, np. miedź) oraz elementu docelowego (np. środowisko) [11].

Bardziej skomplikowane systemy mogą wykorzystywać większą ilość elementów, stosując np. elementy rozpraszające na każdym etapie drogi w odprowadzaniu nadmiernej ilości ciepła. Dalej jest to jednak limitowane charakterystyką rozważanego systemu oraz możliwościami odprowadzenia ciepła do otoczenia, np. za pomocą radiatora o odpowiednim rozmiarze.

Takie rozwiązanie nasuwa jednak inny problem. W przypadku stosowania komponentów, mających za zadanie odprowadzić ciepło z zagrożonego elementu kluczowe jest, w jaki sposób komponent ten połączony jest z elementem generującym ciepło. W większości przypadków pierwszym, dominującym sposobem transferu ciepła jest jego przewodzenie pomiędzy dwoma ciałami (element i komponent). Rzadko kiedy ich połączenie jest na tyle idealne, żeby zapewnić przepływ ciepła bez oporów kontaktowych na styku powierzchni rozpatrywanych ciał. W rezultacie pomiędzy tymi dwoma ciałami pojawiają się obszary wypełnione np. powietrzem, a sam styk, zamiast powierzchniowo realizowany jest punktowo za pomocą skończonej liczby punktów. Wspomniane obszary, w większości przypadków wypełnione powietrzem pogarszają warunki przepływu ciepła przez taki styk, ze względu na niską przewodność ciepła powietrza (w warunkach normalnych jest to około $0,025\text{W/mK}$) [12].

Jednym ze sposobów polepszenia styku pomiędzy dwoma ciałami może być wcześniejsze proste przygotowanie ich powierzchni. Realizowane jest to za pomocą np. polerowania mechanicznego lub chemicznego. Jest to jednak rozwiązanie niszczące, gdyż ma za zadanie unifikację powierzchni stykowych rozpatrywanych ciał za pomocą materiału ściernego czy wręcz jego nadtopienie za pomocą lasera. Elementy te następnie mogą zostać połączone spoiwem bądź dociśnięte mechanicznie [13].

Wymuszenie połączenia dwóch ciał, nawet o zunifikowanej powierzchni styku wiąże się jednak z kolejnym problemem. Komponenty wykonane z dwóch różnych materiałów z reguły posiadają inny współczynnik rozszerzalności cieplnej. Jeżeli istnieje możliwość, elementy mogą rozszerzać się w kierunkach innych niż ten, w którym występuje połączenie. Jednakże ryzyko wzajemnego uszkodzenia się powierzchni styku na skutek niedopasowania rozszerzalności termicznej materiałów musi być uwzględnione przy projekcie połączeń między ciałami o różnych współczynnikach [14] [15].

Dlatego też, nawet przy funkcjonalizacji powierzchni stykowych zalecane jest stosowanie kontaktowych materiałów termoprzewodzących (ang. Thermal Interface Materials – TIM). Kontaktowe materiały termoprzewodzące pomagają w intensyfikacji procesu odprowadzania ciepła z elementu nadmiernie zagrożonego. Materiały te mają za zadanie wypełnić szczeliny pomiędzy dwoma rozpatrywanymi ciałami, polepszając tym samym ich powierzchnie styku. Równocześnie materiały te wykazują satysfakcjonujące właściwości termiczne, przyczyniając się tym samym do lepszego odprowadzania ciepła z zagrożonego elementu [16].

Materiały termoprzewodzące przyjmują różne formy, w zależności od zapotrzebowania – m.in. past (smarowideł), żeli, padów, folii. Niezależnie od formy, kontaktowe materiały termoprzewodzące z reguły składają się z co najmniej dwóch składowych – nośnika (macierzy) oraz substancji aktywnej (wypełniacza). To połączenie musi ze sobą współpracować, oraz spełniać pewne założenia. Jak zauważa Cui Y., wymagania stawiane takim materiałom to przede wszystkim: kontaktowy opór termiczny, własna przewodność cieplna oraz grubość przy stosowaniu. Kontaktowy opór termiczny stanowi o tym, w jakim stopniu rozważany materiał jest w stanie odbierać, a następnie przekazywać ciepło od ciała zagrożonego do dalszego komponentu. Parametr ten zależy m.in. od zwilżalności materiału – a co za tym idzie od stopnia, w jakim pokrywa on powierzchnię roboczą. Własna przewodność cieplna stanowi o intensywności, z jaką materiał jest w stanie przewodzić ciepło w swojej objętości. Grubość przy stosowaniu stanowi o ilości materiału potrzebnego do uzyskania funkcjonalnej warstwy termoprzewodzącej. O ile pożądaną są warstwy jak najcieńsze, to przekroczenie minimalnej granicy może skutkować efektem odwrotnym niż zamierzony. Materiał musi być w stanie wypełnić wszelkie puste przestrzenie pomiędzy rozpatrywanymi ciałami nie zwiększając nadmiernie oporu przepływu ciepła pomiędzy elementem generującym ciepło i odprowadzającym ciepło do otoczenia. Zastosowanie zbyt cienkiej warstwy może skutkować nie dostatecznym wypełnieniem szczelin. Dodatkowo, może wystąpić omawiane wcześniej niedopasowanie rozszerzalności termicznej ciał, co końcowo może doprowadzić do degradacji całego połączenia [16] [17]

Nie należy jednak zapominać o dodatkowych właściwościach danego rodzaju TIM, które są istotne dla konkretnego zastosowania. Chodzi tu np. o wysoką rezystywność, odporność na wysoką i niską temperaturę, odporność chemiczną czy niskie prawdopodobieństwo interferencji z materiałami stykowymi. Ważny jest także aspekt

ekonomiczny, wynikający poniekąd z trzech głównych wymagań. Im materiał bardziej wydajny, tym jego mniejsza ilość jest potrzebna do efektywnej pracy. Skutkuje to obniżeniem ceny za zapewnienie poprawnego złącza termicznego [17].

Każdy z podstawowych komponentów TIM ma ściśle określony wpływ na jego właściwości. Macierz (nośnik) stanowi tło dla całej kompozycji. To ona ma w większości bezpośredni kontakt z powierzchniami stykowymi i to ona ma za zadanie zapewnić odpowiednią zwilżalność kompozycji. W miarę możliwości odpowiada także za jej właściwości elektroizolacyjne. W przypadku stosowaniu wypełniaczy o tendencji do aglomeracji bądź sedymentacji, wpływa na stabilność kompozycji w funkcji czasu. Najpopularniejszymi nośnikami są substancje z grupy polimerów, w głównej mierze silikony, ze względu na ich dobre właściwości przede wszystkim w zakresie elektroizolacyjności, zwilżalności oraz wytrzymałości termicznej [18].

Ciekawym podejściem do tematu macierzy jest zastosowanie w jej roli żywicy epoksydowej. Materiał ten jest znany z pełnienia funkcji ochronnych poprzez zamknięcie (enkapsulacje) w swojej objętości delikatnych elementów elektronicznych. Możliwość domieszkowania takiej żywicy wybranymi odmianami alotropowymi węgla zbadał m.in. Li J.. Otrzymany przez niego materiał wykazał zwiększoną przewodność cieplną przy jednoczesnym zmniejszeniu kontaktowego oporu przepływu ciepła [19].

Innym ciekawym podejściem do tematu macierzy jest zastosowanie w jej roli kopolimerów. Pomysł ten został wykorzystany przez Sobik P., gdzie w roli macierzy został zastosowany kopolimer etylenu i octanu winylu (ang. ethylene vinyl-acetate, EVA). Zarówno zastosowanie EVA jak i epoksydu niesie ze sobą dodatkową możliwość rozszerzenia funkcjonalności materiału termoprzewodzącego. Połączenie TIM bazującego na EVA wraz z radiatorem zastąpiło dotychczas stosowany panel tylni modułu fotowoltaicznego (backsheet). Domieszkowana żywica epoksydowa w dalszym ciągu spełnia swoją funkcję ochronną przy polepszeniu właściwości termicznych. Dodatkowo, z wybranym kompozytem autorom udało się przeprowadzić poprawną laminację, wykazując zerową obecność uwieczonych bąbelków gazu w laminacie [20].

W kwestii substancji aktywnej (wypełniacza) można zaobserwować zdecydowanie większą dowolność. Typowy wypełniacz ma za zadanie zwiększyć przewodność cieplną kompozycji tworząc pseudo-połączenia między dwoma rozdzielanymi ciałami. Typowymi

substancjami występującymi w tej roli są: ceramiki (AlN), metale (głównie srebro, miedź) oraz formy węgla (grafen, nanorurki) [17].

TIMy wykorzystujące w swoim składzie powyższe materiały są obecne zarówno w obecnych produktach handlowych producentów, jak i stanowią obiekt badań nad opracowaniem nowych wariantów TIM.

Oprócz stosowania wypełniaczy w ich podstawowej formie (np. metaliczne srebro) bardzo duży nacisk kładziony jest na funkcjonalizację samej substancji aktywnej. Funkcjonalizacja ta odbywa się na drodze ingerencji w geometrię rozpatrywanych cząstek (np. rozrywanie płatów grafenu wielowarstwowego do uzyskania mono warstwy) bądź na jej najkorzystniejsze ułożenie przestrzenne w całym układzie (na skutek oddziaływania siły z zewnątrz układu – np. próżni, pola elektromagnetycznego) [17].

Przykładowo, oprócz stosowania srebra nano/mikrocząsteczkowego (w formie sfer, kulek, bez ingerencji w geometrie) obserwowane są próby stosowania tzw. nanodrutów metalicznych. Pozwala to na wytworzenie odpowiedniego połączenia między dwoma ciałami i wymuszenie przepływu ciepła drogą o najniższym oporze przepływu ciepła. Dzięki temu zawartość części aktywnej w kompozycie może zostać znacznie obniżona w porównaniu z rozwiązaniami bazującymi na innych geometriach dopantów. Ciekawą alternatywą jest stosowanie materiałów ceramicznych. Ich głównym atutem jest wysoka rezystywność elektryczna. Dzięki temu kompozycje bazujące na np. AlN nie niosą ryzyka wystąpienia przebicia elektrycznego i dalszego uszkodzenia zagrożonego elementu. Także własna przewodność cieplna dopantów ceramicznych jest satysfakcjonująca (170 W/mK dla AlN) [21] [22].

W przypadku grafenu obserwowany trend jest podobny. Sam materiał stosowany jest pod różnymi postaciami. Najprostsze rozwiązanie zakłada użycie grafenu w formie płatków o wysokiej czystości. Częściej jednak użyty grafen wyposażony jest w grupy funkcyjne, przybierając postać tlenku, bądź zredukowanego tlenku grafenu. Jest to zabieg pożądaný ze względu na stabilność takich związków oraz możliwości ich łatwiejszego wykonania [17].

W przypadku form węgla jest obecna także funkcjonalizacja w kierunku otrzymania pożądaney geometrii. Np. Xu B. wykorzystał odpowiednio ułożono kolejne warstwy grafitu

tak, aby stworzyć wysoko wydajny materiał termoprzewodzący. Tym samym wyeliminował problem, gdzie warstwy grafitu wykazujące wysokie przewodnictwo cieplne w jednym kierunku, były ułożone w sposób losowy. Następnie na drodze modelowania wykazał przewodność cieplną stworzonej struktury na poziomie 900 W/mK. Wartość ta została potwierdzona eksperymentalnie z wykorzystaniem metody LFA [23].

Kolejnym ciekawym podejściem w sprawie strukturalizacji substancji aktywnej (przez ingerencję w jej kształt oraz ułożenie przestrzenne) TIM wykazał Xu J.. Zaprezentował on możliwość bezpośredniego narostu rurek węglowych o grubości ściany jednego atomu (ang. Single walled carbon nanotube – SWCNT). Rurki posłużyły jako pomost stworzony bezpośrednio pomiędzy waflem krzemowym a miedzianą płytą, tworząc efektywną drogę przepływu ciepła. Xu J. rozwinął ten system dalej, stosując połączenie SWCNT oraz materiału zmiennofazowego (ang. Phase Change Material – PCM). W przypadku połączenia PCM- SWCNT zaobserwował znaczny spadek kontaktowego oporu termicznego mierzonego pomiędzy waflem a miedzią. W swojej pracy autorzy rozważali trzy podejścia do problem – w roli TIM zastosowali SWCNT, Ind oraz SWCNT w połączeniu z PCM. Kontaktowy opór termiczny dla dwóch pierwszych wariantów uplasował się na poziomie 19,8 mm²K/W przy docisku 0,445MPa. Wariant trzeci okazał się najskuteczniejszy – kontaktowy opór termiczny spadł do wartości 5,2 mm²K/W przy docisku 0,35 MPa [24].

Zhou Y. zwraca także uwagę na zyskujące coraz bardziej na popularności rozwiązanie hybrydowe w kwestii dopantów. Coraz częściej obserwuje się połączenie dwóch lub większej liczby substancji aktywnej w pojedynczej matrycy. Często stosowane dopanty reprezentują różną wymiarowość – nieobce jest spotkanie połączenia jednowymiarowych rurek węglowych z np. dwuwymiarowymi płatkami srebrowymi. Podejście to pozwala wykorzystać najlepsze cechy każdej frakcji przy jednoczesnym minimalizowaniu ich wad. I tak, np. mikrometryczne sfery metaliczne mogą wykazać wysoką własną przewodność cieplną oraz wytworzyć stabilne połączenie międzycząsteczkowe. Ale ich duży rozmiar utrudnia odpowiednią dyspersję w macierzy, a cząsteczki łatwo ulegają sedymentacji. Także dalsze właściwości mechaniczne mogą być w tym przypadku problematyczne – wypełnienie przestrzeni pomiędzy dwoma powierzchniami o chropowatości poniżej typowego rozmiaru cząsteczki wypełniacza jest niemożliwe. W rezultacie przepływ ciepła realizowany jest dalej punktowo. Aby wyeliminować to zjawisko stosuje się synergicznie np. nano-/mikro cząstek. Tym samym, nanocząstki w większym stopniu wypełniają wolne przestrzenie pomiędzy

cząsteczkami mikro pozwalając tym samym na stworzenie cieńszych, ale bardziej stabilnych połączeń. Aby uzyskać podobny efekt połączenia, zawartość cząstek nanometrycznych musiałaby znacznie przekraczać stężenia ekonomicznie uzasadnione. Ale dzięki zastosowaniu synergii z cząsteczkami mikrometrycznymi połączenia wytwarzane są przy mniejszym udziale hybrydowego wypełniacza [17] [21].

Podobną metodologię wykazał Goyal V. [25], gdzie matrycę epoksydową z cząsteczkami srebra w wymiarze mikrometrycznym domieszkował nanometrycznymi płatkami grafenu (zarówno w formie mono jak i poli warstw). Już niewielki dodatek takiego grafenu skutkował drastycznym wzrostem przewodności cieplnej całej struktury. W tym przypadku opracowany kompozyt z założenia nie wykazywał zdolności elektroizolacyjnych. Sam autor jednak twierdzi, że cecha ta nie zawsze jest pożądana i kompozycje zarówno elektro jak i termoprzewodzące także posiadają rynek zbytu. Dodatkowo, utrzymana odpowiednia przewodność elektryczna jest dodatkowym potwierdzeniem zachowania odpowiednich ścieżek z cząstek dopantów w całej objętości kompozytu. Autorzy uzyskali do 500% zwiększenia przewodności cieplnej ($\sim 9,9$ W/mK) dla 5% dodatku objętościowego grafenu. Zwrócono także uwagę na stosowanie dopantów różnej skali (nano oraz mikro) oraz wymiarowości. Pozwoliło to na stworzenie lepszych i bardziej precyzyjnych połączeń międzycząsteczkowych [25].

Aktualne badania nad TIM nie skupiają się tylko i wyłącznie na ich składzie. Można spotkać także doniesienia o funkcjonalizacji samej powierzchni styku, przygotowanej do aplikacji TIM. Linderman R.J. donosi o hierarchicznie zagnieżdżonych kanałach powierzchniowych (ang. Hierarchical Nested Surface Channels, HNC). Zaprojektował on i wytworzył płytkie kanały na powierzchni układu elektronicznego generującego ciepło. Tym samym prostsze i bardziej precyzyjne rozprowadzenie materiału termoprzewodzącego po powierzchni chipu wymagało mniejszej niż zazwyczaj siły oraz precyzji. Pozwoliło to na uzyskanie cieńszego połączenia (2-3 krotnie) z minimalizacją ryzyka wystąpienia pustych przestrzeni czy przerw w styku [26].

Nanocząstki o budowie core-shell (jądro-otocznia) stawiają na połączenie dwóch składowych, z których każda pełni zadaną funkcję. W zastosowaniach elektroprzewodzących można spotkać nanocząstki z otoczną organiczną. Otocznia ma za zadanie stabilizować nanometryczne jądro (z reguły metaliczne), przeciwstawiając się nadmiernej aglomeracji jego struktury oraz zapewniając mu ochronę przed utlenieniem. W końcowym zastosowaniu otocznia ta ulega dekompozycji (na skutek działania np. podwyższonej temperatury),

zostawiając tylko czysto-metaliczną frakcję fazy pierwotnej – np. do wytworzenia elektroprzewodzących powłok ochronnych stosowanych w energetyce [27] [28].

W zakresie intensyfikacji właściwości termoprzewodzących, cząstki budowy core-shell stawiają raczej na połączenie dwóch substancji nieorganicznych (np. jądro srebrowe, otocznia z Al_2O_3). Wynika to z podobnych przesłanek jak w zastosowaniach elektroprzewodzących, czyli otocznia stabilizują jądro i zapobiega jego utlenianiu [29] [30].

Spotykane w zagadnieniach transferu ciepła cząstki budowy core-shell z otoczną organiczną stawiają na z goła inne zastosowanie. Podobieństwo to ponowna stabilizacja jądra (z reguły metalicznego) przez organiczną otocznia. Cząstki takie jednak służą do wytwarzania trwałych połączeń między dwoma ciałami z zakresu zarówno termo jak i elektroprzewodnictwa. Otocznia zatem ma stanowić tymczasowe zabezpieczenie materiału z jej późniejszą dekompozycją. Skutkuje to jednak powstaniem połączenia bądź struktury, która oprócz dobrego przewodnictwa cieplnego nie stanowi żadnego izolatora elektrycznego [31] [32] [33] [34].

Nanocząstki budowy core-shell z otoczną organiczną znajdują ostatnimi czasy zastosowanie w materiałach zmiennofazowych. Łączone jest tutaj zjawisko pochłaniania albo wyzwolania ciepła związanego z przemianą fazową materiału zmiennofazowego (shell) oraz intensyfikacją przewodzenia ciepła dzięki dodatku substancji aktywnej, np. metalu bądź form węglowych (core). Lin Y. zwraca uwagę także na możliwość stosowania pian metalicznych. Piany te utrzymują swój kształt i zapewniają stabilne drogi przewodzenia ciepła w strukturze termoprzewodzącej PCM w jego obserwowanych stanach skupienia [35] [36].

Coraz większy nacisk, oprócz samego składu kompozycji kładziony jest także na wewnętrzne relacje pomiędzy cząsteczkami wypełniaczy a ich nośnikiem. Tworzenie mieszaniny niesie za sobą potrzebę nie tylko spojrzenia na końcowy, wspólny efekt, ale także na to, czy użyte substancje zachowują swoją funkcjonalność w systemie docelowym. To, czy matryca umożliwi swobodne i trwałe zawieszenie cząstek wypełniacza w całej swojej objętości może rzutować na niezawodną pracę całej kompozycji. Każde zaburzenie rozkładu ma skutek np. aglomeracji (co jest często spotykane przy cząstkach o wymiarze nanometrycznych) czy sedymentacji wpływa na funkcjonalność a nawet bezpieczeństwo jej stosowania. Z drugiej strony, dodatek substancji wypełniającej nie może wpłynąć negatywnie na np. zdolność macierzy do usieciowania w obecności aktywatora. Dlatego ważnym aspektem tworzenia

kompozycji termoprzewodzących jest ich homogenizacja. Homogenizacja ta powinna pozwolić na wytworzenie jednorodnej substancji, która w największym stopniu będzie w stanie wypełnić szczeliny zestykowe. Powinna także oddziaływać na samą powierzchnię cząsteczek dopantu (funkcjonalizacja) oraz na wytworzenie poprawnych połączeń zarówno na poziomie substancja aktywna – substancja aktywna jak i dopant – macierz [21].

2. Cel i zakres pracy

Przedstawiona praca stanowi zwieńczenie mojego udziału w programie „**Doktorat Wdrożeniowy edycja II**”. Stanowi ona odpowiedź na realny problem przedstawiony przez partnera przemysłowego.

Problem polegał na możliwości powtórnego zagospodarowania materiałów będących na stanie magazynowym partnera przemysłowego, a które z różnych powodów nie mogą być stosowane w jego aktualnie oferowanych rozwiązaniach. Rozwiązanie problemu zakładało także wykorzystanie materiałów, które partner stosuje normalnie w swojej działalności, a których zużycie nie stanowi dla niego dodatkowego obciążenia finansowego. Dzięki temu wyeliminowana zostanie potrzeba magazynowania odpadów materiałowych bądź ich czasochłonne i kosztochłonne przerabianie i zawrócenie do początkowych etapów procesów produkcyjnych.

Opracowane rozwiązanie powinno stanowić w jak najmniejszym stopniu obciążenie ekonomiczne i ekologiczne partnera.

Jako rozwiązanie problemu wskazano opracowanie konkurencyjnego materiału termoprzewodzącego, który w swoim składzie wykorzysta materiały dostarczone przez partnera przemysłowego. W celu stworzenia i przebadania opracowanych materiałów użyta powinna zostać infrastruktura produkcyjna i badawcza będąca na wyposażeniu partnera.

Poniższa praca stanowi opis prac badawczych nakierowanych na stworzenie nowej, konkurencyjnej generacji materiałów termoprzewodzących jako odpowiedzi na problem przedstawiony przez partnera przemysłowego.

Tezy stawiane tej pracy są następujące:

- Stworzenie kompozytu (TIM) o satysfakcjonujących właściwościach termicznych (przewyższających właściwości matrycy), mechanicznych oraz elektrycznych (izolator)
- Stworzenie kompozytu odpornego na działanie podstawowych rozpuszczalników oraz warunków atmosferycznych
- Stworzenie kompozytu bazującego na materiałach będących w posiadaniu partnera przemysłowego. Materiały te nie powinny znajdować zastosowania w innych rozwiązaniach oferowanych przez partnera, bądź nie stanowić dodatkowego obciążenia finansowego, a ich powtórne wykorzystanie powinno być pożądane z punktu widzenia ekologicznego oraz ekonomicznego.
- Stworzenie kompozytu z wykorzystaniem infrastruktury będącej na wyposażeniu partnera przemysłowego. Metodyka tworzenia kompozytu powinna pozwolić na skalowanie procesów produkcyjnych z wykorzystaniem infrastruktury dostępnej partnerowi.
- Opracowanie przykładowej aplikacji kompozytu spełniającego powyższe założenia

W celu weryfikacji założonych tez pracy zrealizowane zostały następujące prace badawcze:

- Dobór i selekcja materiałów mogących stanowić części składowe opracowanej kompozycji termoprzewodzącej. Selekcja powinna objąć zarówno materiały stanowiące tło (macierz) jak i substancję aktywną (dopant, wypełniacz) opracowanych kompozycji. *Materiały te powinny być w posiadaniu partnera przemysłowego. W przypadku materiałów stanowiących produkty handlowe partnera należało poprawnie określić miejsce w produkcji, w którym materiały mogłyby zostać ponownie wykorzystane. Weryfikacja możliwości użycia wytypowanych materiałów musi zawierać i jasno określać tę możliwość. W przypadku nie przejścia weryfikacji wstępnej, należy wskazać uzasadnienie.*

- Procedura homogenizacji kompozycji.

Procedury homogenizacji powinny wykorzystywać infrastrukturę będącą na wyposażeniu partnera przemysłowego. Metoda przynosząca najlepsze rezultaty powinna zostać jasno wskazana. Metody nieprzynoszące oczekiwanych rezultatów powinny zostać jasno określone.

- Badania właściwości reologicznych.

Badania właściwości kompozytów poddanych działaniu określonych naprężeń. Badania powinny zostać zrealizowane dla wszystkich proponowanych kompozycji. Badania powinny zostać zrealizowane uwzględniając dwie formy kompozycji – przed jak i po usieciowaniu. Badania te mogą posłużyć jako dodatkowy wyznacznik poprawności wytypowanej metody homogenizacji.

- Analiza mikroskopowa kompozycji.

Analiza mikroskopowa powinna zostać wykonana dla wszystkich wytypowanych kompozytów. Krok ten został zaproponowany w zastępstwie do uprzednio wybranej metody wykorzystującej dynamiczne rozproszenie światła. Analiza ta powinna pozwolić na określenie średnic cząstek występujących w proponowanych kompozycjach – zarówno przed jak i po usieciowaniu. Analiza ta może dodatkowo posłużyć jako weryfikacja poprawności wytypowanej metody homogenizacji.

- Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe powinny zostać zrealizowane dla wszystkich proponowanych kompozycji. Zakładają przebadanie stabilności kompozycji wystawionych na działanie różnego zakresu temperatur (z uwzględnieniem zwiększonej wilgotności) oraz ich odporności na działanie rozpuszczalnika organicznego. W zakres tych badań powinna wejść także analiza stopnia usieciowania kompozycji, będąca końcową weryfikacją poprawności wytypowanej procedury homogenizacji. Badania wykorzystujące komorę klimatyczną stanowią podstawę do stworzenia próbek noszących w tej pracy nazwę „po starzeniu”.

- Ciepło właściwe kompozycji

Badania pozwalające określić ciepło właściwe kompozycji powinny zostać przeprowadzone dla wszystkich wytypowanych kompozytów. Wyniki tych badań stanowią jedną ze składowych potrzebnych do eksperymentalnego wyznaczenia przewodności cieplnej kompozycji w oparciu o metody w stanie nieustalonym. Pierwotnie założony rodzaj analizy (ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC) nie mógł zostać zrealizowany dla proponowanych kompozycji. W zastępstwie wykorzystano metodę analogiczną.

- Dyfuzyjność termiczna kompozycji

Badania pozwalające określić dyfuzyjność termiczną proponowanych kompozycji powinny zostać wykonane dla wszystkich wytypowanych kompozytów. Wyniki tych badań stanowią jedną ze składowych potrzebnych do eksperymentalnego wyznaczenia przewodności cieplnej kompozycji w oparciu o metody w stanie nieustalonym. Pierwotnie założony rodzaj analizy (ang. Laser Flash Analysis, LFA) nie mógł zostać zrealizowany dla proponowanych kompozycji. W zastępstwie wykorzystano metodę analogiczną.

- Przewodność cieplna kompozycji

Badania pozwalające określić przewodność cieplną kompozycji powinny zostać przeprowadzone dla wszystkich proponowanych kompozycji. Parametr ten został przedstawiony przy użyciu dwóch metod – metody uwzględniającej badania prowadzone w stanie nieustalonym oraz w stanie ustalonym.

- Odporność na przebicia elektryczne

Badania pozwalające określić odporność na przebicia elektryczne proponowanych kompozycji powinny zostać zrealizowane dla wszystkich proponowanych kompozycji. Wyniki tych badań stanowią o możliwości zastosowania poszczególnych wariantów kompozycji w oparciu o systemy narażone na wystąpienie przebiegów elektrycznych.

- Propozycja aplikacji

Na podstawie wcześniejszych badań oraz analiz należy wytypować kompozyt w największym stopniu spełniającym założone pracy tezy. Należy przedstawić

przykładowe zastosowanie tego kompozytu, wynikające z wdrożeniowego charakteru doktoratu. Należy wykonać symulację pracy wybranego kompozytu w oparciu o zaproponowaną aplikację.

*Niniejsza praca stanowi naturalne rozwinięcie projektu inżynierskiego (**Badania właściwości cieplnych past termoprzewodzących domieszkowanych nanocząstkami**) oraz pracy dyplomowej magisterskiej (**Kontaktowe materiały termoprzewodzące na bazie nanoproszków oraz metodologia pomiaru ich właściwości cieplnych**) mojego autorstwa.*

3. Dobór i weryfikacja materiałów

Kompozycje termoprzewodzące powinny składać się z odpowiednio przemyślanych materiałów. Ich składniki muszą uzupełniać się i niwelować swoje słabe strony, równocześnie intensyfikując swoje atrybuty. Z reguły materiały termoprzewodzące składają się z dwóch podstawowych składników – substancji aktywnej (dopant) oraz macierzy (matrix, środowisko). Autor w ramach pracy wybrał materiały, które partner przemysłowy wykorzystuje stale w swoich zakładach. Są to materiały tzw. „drugiej kategorii”, gdzie ich użycie w normalnych produktach handlowych partnera jest niemożliwe, bądź ich wykorzystanie jest na tyle duże, że ich zużycie nie stanowi obciążenia ekonomicznego dla partnera.

3.1. Macierz

Macierz stanowi tło dla całej kompozycji i jest miejscem zawieszenia dopantów. Wraz ze wszystkimi dodatkami musi stanowić stabilną i odporną w czasie pracy strukturę. Rozważany w ramach pracy rodzaj obróbki mechanicznej i ultradźwiękowej wymusza na macierzy specyficzne właściwości. Musi to być substancja, która:

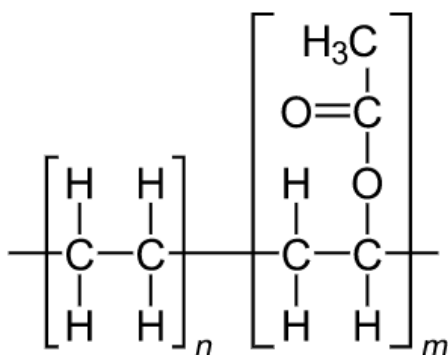
- do poprawnej pracy wymaga usieciowania w obecności czynnika zewnętrznego (aktywator, temperatura, UV),
- nie jest substancją degradującą oraz agresywną w stosunku do materiałów stosowanych w szeroko rozumianej elektroenergetyce (w głównej mierze aluminium i miedź),
- jej właściwości nie ulegają zmianie w funkcji czasu.

Wprowadzenie dopantów do matrycy wymaga późniejszego ujednoczenia (homogenizacji) całej jej struktury. W ramach pracy rozważono różne rodzaje homogenizacji, zarówno ultradźwiękowej jak i mechanicznej.

Jako macierz rozważono trzy substancje, a ich możliwość wykorzystania badano w oparciu o domieszkę głównych dopantów – wstępnie proszku srebra nanometrycznego oraz proszku srebra mikrometrycznego (w celu redukcji zużycia materiału na początkowym etapie pracy).

3.1.1 Kopolimer etylenu i octanu winylu

Jest to jeden z polimerów sztucznych, szeroko stosowany w przemyśle fotowoltaicznym do zabezpieczeń powierzchni paneli przed działaniem czynników zewnętrznych. Występuje w formie cienkich arkuszy (folii) jak i granulatu. Materiał ten znajdował się na wyposażeniu partnera przemysłowego. Wybrany jako propozycja macierzy ze względu na dobre własności cieplne (współczynnik przewodzenia ciepła na poziomie 0,26 W/mK) oraz udokumentowaną wcześniejszymi badaniami możliwość domieszkowania i homogenizacji. Jego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1 Wzór strukturalny kopolimer etylenu i octanu winylu.

Folia oraz sprasowany granulatu do poprawnego działania musi zostać usieciowany w podwyższonej temperaturze oraz próżni niskiej. W ramach pracy sieciowano folię EVA w temperaturze 157°C w czasie 3 minut. Są to parametry określone na podstawie wcześniejszych badań własnych. Aby umożliwić domieszkowanie oraz jakąkolwiek homogenizację wyjściowego kompozytu, folia EVA została wstępnie rozpuszczona w rozpuszczalniku organicznym do stanu półpłynnego. Po wprowadzeniu do układu założonych cząstek oraz przeprowadzeniu procesu homogenizacji (mechanicznej i ultradźwiękowej), utworzona kompozycja następnie wylana do szklanego naczynia w celu całkowitego odparowania resztek użytego rozpuszczalnika. Następnie kompozycję sieciowano zgodnie z wcześniej ustalonymi parametrami.

Ze względu na charakter substancji oraz tempo parowania rozpuszczalnika niemożliwe było wykonanie jakichkolwiek oznaczeń kompozytu w stanie półpłynnym bez ryzyka

uszkodzenia aparatury i sprzętu pomiarowego (np. określenie lepkości bądź wykonanie analizy mikroskopowej). Folia EVA, jako matryca wymaga utrzymania w czasie obróbki ściśle określonej temperatury. Temperatura ta musi być na tyle wysoka, aby możliwe było jej częściowe upłynnienie w rozpuszczalniku organicznym. Temperatura ta musi też być na tyle niska, aby tempo parowania rozpuszczalnika nie było za wysokie. Operując niższymi stężeniami (<10%wt.) dopantu możliwe jest uzyskanie stabilnego kompozytu na bazie macierzy EVA. Przy wyższych stężeniach dopantu (>10%wt.) kompozycja jest niemożliwa do poprawnego zhomogenizowania zakładanymi w rozprawie metodami. Cząstki domieszki nie są równomiernie rozprowadzone w strukturze, powstają obszary zaniżonego ich stężenia. Skutkuje to nierównomiernym parowaniem rozpuszczalnika z powierzchni (objętości) kompozycji w pierwszej fazie. W rezultacie otrzymany pad termoprzewodzący (przed usieciowaniem) nie posiada płaskorównoległości na wymaganym poziomie. Zostało to przedstawione na rysunku 2.

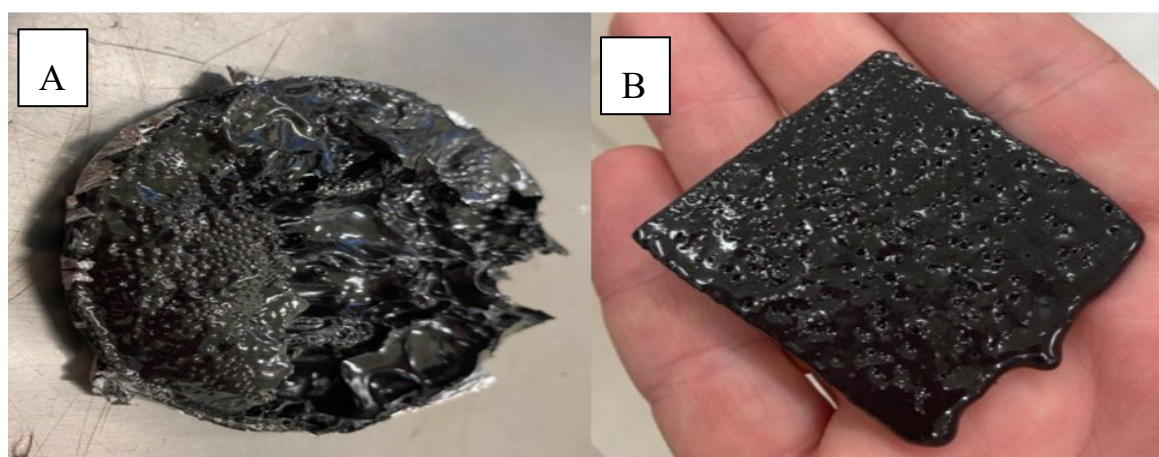


Rysunek 2 Kopolimer etylenu i octanu winylu domieszkowany mikrometrycznym proszkiem srebra płatkowego. Stan przed usieciowaniem. Widoczny brak płaskorównoległości (charakterystyczny lej).

Biorąc pod uwagę restrykcyjne wymagania dotyczące procesu homogenizacji kompozytu z wykorzystaniem tej macierzy (dla wyższych stężeń dopantów), brak możliwości wykonania podstawowych oznaczeń (np. końcowego stopnia ujednoczenia cząstek dzięki analizie mikroskopowej) oraz brak płaskorównoległości na zakładanym poziomie, dalsza praca z wykorzystaniem folii EVA jako macierzy została wstrzymana.

3.1.2 Żywica fenolowo-formaldehdowa DK-6

Jeden z polimerów sztucznych (duromer) wytypowany w ramach pracy ze względu na swoją wysoką wytrzymałość mechaniczną w stanie usieciowanym oraz elektro-izolacyjność. Nieelastyczny, twardy, odporny na rozciąganie oraz ściskanie. W stanie usieciowanym nie posiada temperatury mięknięcia i w zakresie do 220°C wykazują stabilność termiczną. Powyżej tej temperatury podlega zjawisku dysocjacji termicznej. Łatwo rozpuszczalny w acetonie oraz alkoholach. W ramach pracy żywicę fenolowo-formaldehdową DK-6 przed domieszkowaniem rozcieńczano alkoholem metylowym. Pozwoliło to na zmniejszenia jej lepkości oraz poprawne wprowadzenie substancji aktywnej do całej badanej objętości. Kompozycje poddawane były tylko i wyłącznie obróbce mechanicznej. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę sieciowania (130°C) ryzyko przekroczenia tej wartości w czasie homogenizacji ultradźwiękowej było zbyt wysokie. Problematycznym okazał się także wymagany dodatek alkoholu metylowego przy wprowadzaniu substancji aktywnej oraz późniejszej homogenizacji całej struktury. Usieciowanie kompozycji bez wcześniejszego, kompletnego odparowania alkoholu skutkowało degradacją całej struktury. Wydłużony czas odparowywania alkoholu z układu mógł doprowadzić także do częściowej sedymentacji dopantów zawieszonych i powstania obszarów o jego zaniżonym stężeniu. Poprawnie usieciowana żywica fenolowo-formaldehdowa skutkuje otrzymaniem struktury sztywnej, odpornej na ściskanie, ale stosunkowo kruchej. Po usieciowaniu kompozycję domieszkowane wykazały brak płaskorównoległości oraz liczne przerwania ciągłości w wierzchniej warstwie padów termoprzewodzących. Zostało to przedstawione na rysunku 3.



Rysunek 3 Kompozyty wytworzone z wykorzystaniem żywicy fenolowo-formaldehdowej. A - kompozyt usieciowany na podłożu aluminiowym. B – kompozyt usieciowany na podłożu szklanym.

Biorąc pod uwagę restrykcyjne wymagania dotyczące procesu homogenizacji kompozytu z wykorzystaniem tej macierzy, brak płaskorównoległości oraz ciągłości otrzymanych struktur, dalsza praca nad wykorzystaniem żywicy fenolowo-formaldehydowej DK-6 w roli macierzy została wstrzymana.

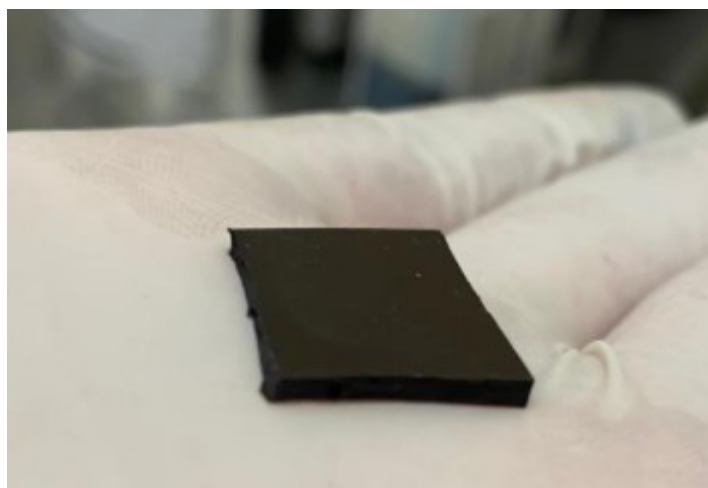
3.1.3 Kauczuk silikonowy RTV2

Jest to dwu składnikowy kauczuk silikonowy o właściwościach elektro izolacyjnych. Szeroko stosowany w przemyśle fotowoltaicznym jako zabezpieczenie pojedynczych ogniw przed działaniem środowiska zewnętrznego. Stosowany także w komponentach elektrycznych/elektronicznych, gdzie (po usieciowaniu) stanowi barierę oddzielającą komponent od środowiska zewnętrznego. Do pełnego usieciowania potrzebuje dodatku aktywatora w ilości do 10% części wagowych oraz dostępu do powietrza. Bez dodatku aktywatora kauczuk silikonowy RTV2 jest nieaktywny, stabilny i może być homogenizowany mechanicznie wraz z dodatkami bez ryzyka zjawiska samoistnego usieciowania. Kompozyt stworzony z udziałem tej macierzy w czasie badań został przedstawiony na rysunku 4.



Rysunek 4 Kauczuk silikonowy RTV2 z dodatkiem mikrometrycznego proszku srebra płatkowego w czasie badań reologicznych.

Dzięki braku reaktywności (bez obecności aktywatora) obróbka takich kompozycji jest nieograniczona czasem oraz czynnikami trzecimi (jak np. wilgotność powietrza). Kauczuk w stanie płynnym wykazuje lepkość na poziomie ok 5,6 Pa*s i możliwa jest jego homogenizacja (w obecności dopantu) metodami mechanicznymi oraz ultradźwiękowymi. Kompozycje uzyskane z wykorzystaniem tej macierzy wykazywały płaskorównoległość oraz stabilność dla większości dodatków opisanych w dalszej części pracy (przykładowy kompozyt przedstawiono na rysunku 5). Kauczuk silikonowy RTV2, jako macierz spełnia wszystkie wymagania (w ramach tej pracy) stawiane tej substancji. Dlatego też, w ramach niniejszej pracy, jako macierz został zastosowany kauczuk silikonowy RTV-2.



Rysunek 5 Kompozycja termoprzewodząca (TIM) stworzona z macierzy kauczuku silikonowego RTV2 oraz dodatku nanometrycznego proszku srebra. Kompozycja w pełni usieciowana.

3.2 Substancja aktywna

Rozpatrywane w ramach pracy dopanty stanowią substancję aktywną obecną w kompozycjach termoprzewodzących. Z tego powodu są to substancje charakteryzujące się własnymi właściwościami mechanicznymi oraz termicznymi na wysokim poziomie. W ramach pracy rozważano substancje z rodziny metali nieżelaznych (srebro) oraz z rodziny nie-metali (węgiel). Rozważane formy dopantów zawierały się w skali nanometrycznej oraz mikrometrycznej, zarówno w charakterze cząstek 1-, 2-, lub 3- wymiarowych. Ze względu na związek pomiędzy wysokim przewodnictwem cieplnym dodatków a ich przewodnictwem elektrycznym, opracowane kompozycje muszą pozwolić na intensyfikację właściwości

cieplnych przy jednoczesnym minimalizowaniu ryzyka wystąpienia ewentualnych przebiegów elektrycznych. W poniższej pracy, w roli substancji aktywnej rozważono różne formy srebra. Srebro jest materiałem szeroko znanym w elektroenergetyce. Doceniane ze względu na swoje właściwości elektro- oraz termo-przewodzące. Ze względu na charakter wytwórcy partnera przemysłowego, główne dopanty stanowiły nano- oraz mikro- proszki srebra. W laboratoriach partnera przemysłowego proszki srebra uzyskiwane są za pomocą metod chemicznych oraz fizycznych (termicznych). Proszki srebra stanowią produkt własny partnera przemysłowego.

W ramach wewnętrznej kontroli, jakość proszków srebrowych otrzymywanych w laboratoriach partnera przemysłowego oceniane są wg. czterostopniowej skali (przykładowy wycinek z kontroli jakości przedstawiono na rysunku 6).

- Niedostateczny – *produkt niespełniający minimum wymagań (np. utrata skali nano-/mikro- na rzecz srebra metalicznego). Produkt zawracany do odzysku srebra („złom srebrowy”).*
- Dostateczny – *produkt odbiegający parametrami od ogólnie uznawanych za poprawne (kolor, zawartość metalu, skala agregatów/aglomeratów). Produkt nie-handlowy.*
- Dobry – *produkt nieznacznie odbiegający parametrami od ogólnie uznawanych za poprawne (poprawność powyżej 90%). Produkt nie-handlowy. Dopuszcza się użycie produktu klasy „dobry” przy badaniach własnych.*
- Bardzo dobry – *produkt w pełni wpisujący się w ogólnie ustanowione parametry. Produkt wykorzystywany do rozwiązań wymagających najwyższej klasy czystości i jakości.*

Lj	Prekurs	Num	Ocena SEM	Ocena wizual	Próba toluenow	Spalanie całkow	Ocena sumarycz	Uwagi
64	P341	A2300	BDB	BDB	BDB	BDB	BDB	
65	P341	A2301	INNY	BDB	NDST	DB	NDST	71,16%Ag. Próba toluenowa i S.C. na minus. Analiza SEM niepotrzebna.
66	P342	A2302	INNY	BDB	NDST	BDB	NDST	Brak przejścia próby toluenowej. Analiza SEM niepotrzebna.
67	P342	A2303	BDB	BDB	BDB	BDB	BDB	

Rysunek 6 Przykładowa analiza z kontroli jakości produktu srebrowego (nanoproszek srebra). Klasa „niedostateczny” przydzielona dwóm proszkom.

W ramach pracy rozważano związki srebra uznane za „dobre” według wewnętrznych norm. Proszki te nie mogły zostać użyte w rozwiązaniach handlowych oferowanych przez partnera przemysłowego.

Jako substancję aktywną rozważano także jedną z odmian alotropowych węgla – grafen. Grafen stanowi unikalną, alotropową odmianę węgla w postaci pojedynczych (mono) warstw atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Podobnie jak w przypadku innych materiałów nanometrycznych, pojedyncze warstwy grafenu wykazują wysoką tendencję do dalszej aglomeracji. Grafen w formie prostej (mono-warstwy) wykazuje prostopadle do swojej siatki krystalograficznej przewodnictwo cieplne rzędu tysięcy W/mK. W kierunkach innych osi układu kartezjańskiego przewodność ta drastycznie spada. Podobnie jest w przypadku aglomeracji monowarstw grafenowych – po utworzeniu struktury przestrzennej właściwości termiczne grafenu ulegają zmianie. Uzyskanie i utrzymanie grafenu w formie prostej jest problematyczne. Z reguły występujące na rynku produkty są w pewnym stopniu zanieczyszczone innymi pierwiastkami. Można także rozróżnić formy utlenione bądź zredukowane grafenu, które posiadają inne właściwości w zakresie przewodności cieplnej.

W ramach niniejszej pracy rozważono trzy warianty grafenu – grafen o klasie technicznej, tlenek grafenu oraz zredukowany tlenek grafenu.

Wszystkie rozważane w ramach tej pracy alotropowe odmiany węgla występowały w formie aglomeratów bądź agregatów. Ich klasa czystości określona została przez producenta jako „techniczna”. Ze względu na obecność grup funkcyjnych, niedoskonałości w kształcie oraz charakter aglomeratów/agregatów tych form nie można nazywać grafenem czystym. Z tego powodu w ramach tej pracy przyjęto następującą nomenklaturę:

Tlenek grafenu – Graphene Oxide – GO

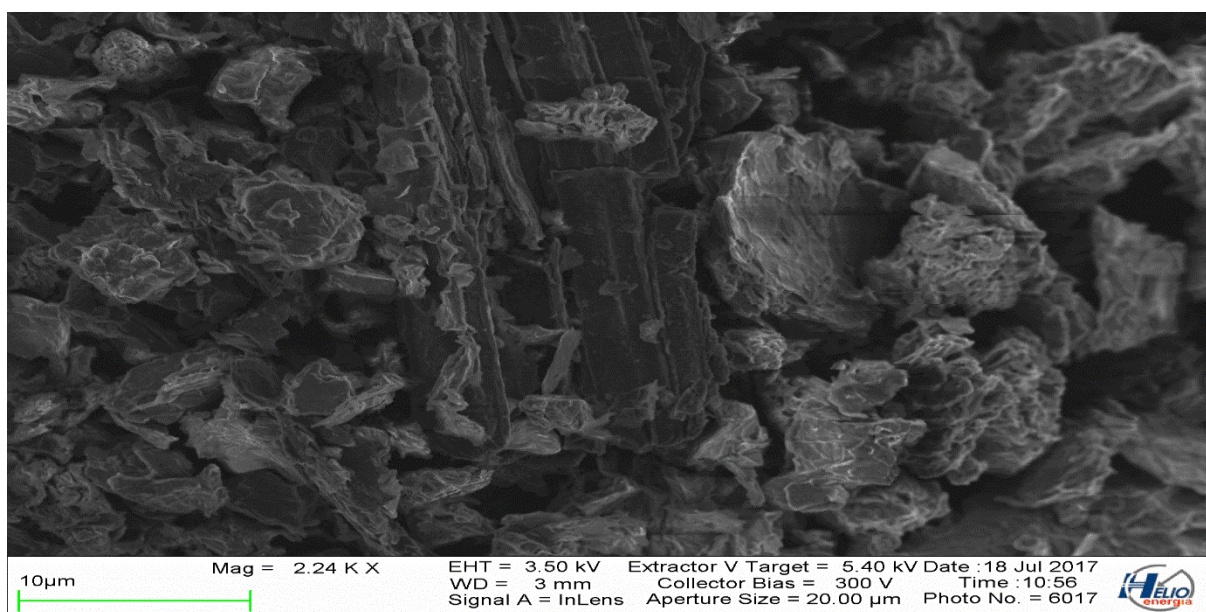
Redukowany tlenek grafenu – Reduced Graphene oxide – RGO

Grafen o klasie technicznej – Technical grade Graphene – G

3.2.1 Tlenek grafenu (ang. *Graphene Oxide – GO*)

Tlenek grafenu składa się z heksagonalnie połączonych pierścieni węgla oraz atomów tlenu w postaci grup funkcyjnych. Otrzymywanie tlenku grafenu zakłada m.in. działanie silnym utleniaczem na płaszczyzny węglowe grafitu. Skutkuje to wprowadzeniem w strukturę grup tlenowych oraz osłabieniem samych wiązań van der Waalsa. W rezultacie płaszczyzny węglowe, wzbogacone o grupy tlenowe ulegają rozsunięciu, a po zastosowaniu odpowiedniej obróbki mechanicznej rozsuwają się dalej, aż do pojedynczych mono-warstw. Otrzymana mono-warstwa tlenku grafenu jest silnie hydrofilowa oraz posiada słabsze (w porównaniu do czystego grafenu) właściwości mechaniczne oraz termiczne. Tlenek grafenu w większości przypadków używany jest jako prekursor dla zredukowanego tlenku grafenu, korzystniejszego pod kątem właściwości cieplnych oraz elektrycznych.

Rozważony w ramach pracy tlenek grafenu pochodził z zasobów własnych partnera przemysłowego, nie stanowi on jednak jego produktu własnego. Według oświadczenia producenta (United NanoTech), oprócz oczywistych atomów składowych (węgiel 77%, tlen 16%), zawierał także domieszki wodoru (1,5%), siarki (<0,4%) oraz azotu (<5%). Tlenek ten składał się z połączonych ze sobą do 8 monowarstw. Długość pojedynczego aglomeratu monowarstw tlenku grafenu nie przekraczała 10µm, a grubość 2nm. Zgodnie z deklaracją producenta otrzymany został dzięki zmodyfikowanej metodzie Hummersa, przy rozsunięciu warstw z 3,35A° (grafit) do 6,26A°(GO). Zdjęcie SEM struktury GO zostało przedstawione na rysunku 7.



Rysunek 7 Tlenek grafenu. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Ze względu na silnie hydrofilowy charakter związku poprawne usieciowanie kompozycji termoprzewodzącej zawierającej kauczuk silikonowy RTV2, aktywator oraz tlenek grafenu nie było niemożliwe. W czasie homogenizacji (jednolitej dla całego zestawu pomiarowego) tlenek grafenu ulegał przyspieszonej sedymentacji dla stężeń powyżej 10%wt. dodatku. W rezultacie otrzymany, usieciowany kompozyt posiadał liczne obszary o drastycznie obniżonej zawartości dopantu niemetalu. Dodatkowo, powstałe w wyniku sieciowania wiązania nie były trwałe i ulegały degradacji w czasie. Pierwotna forma usieciowanej kompozycji z wykorzystaniem tlenku grafenu uzyskała gąbczastą strukturę o licznych przerwach oraz przestrzeniach bez obecności dopantu, co zostało przedstawione na rysunku 8.



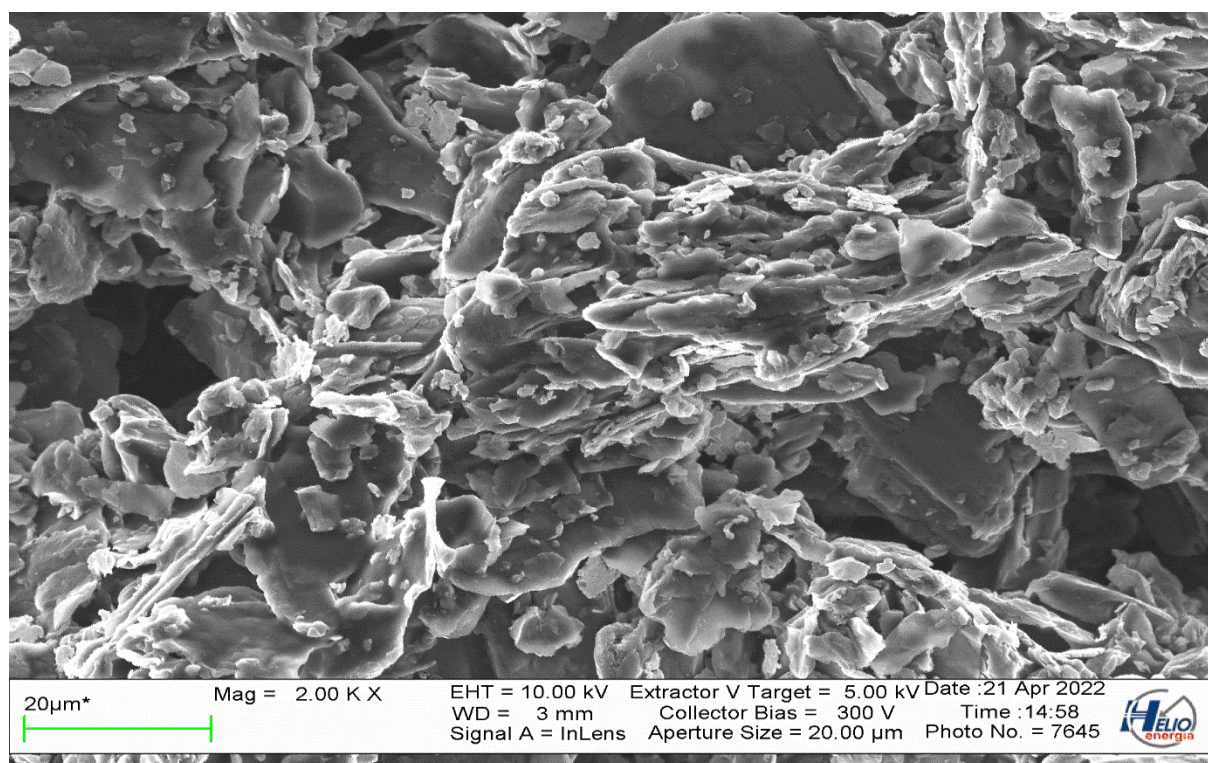
Rysunek 8 Niepoprawna struktura kompozycji z wykorzystaniem GO.

Ze względu na uzyskaną, niepożądaną strukturę usieciowanej kompozycji, przyspieszoną degradację w czasie (bez obciążenia termicznego) oraz niemożliwość wykonania podstawowych oznaczeń (np. stopień usieciowania) praca nad tlenkiem grafenu w roli dopantu niemetalicznego została wstrzymana.

3.2.2 Redukowany tlenek grafenu (ang. *Reduced Graphene Oxide – RGO*)

Redukowany tlenek grafenu to alotropowa odmiana węgla uzyskiwana w drodze redukcji tlenku grafenu. Ze względu na charakter redukcji może być uzyskiwana w procesie chemicznym bądź fizycznym (redukcja termiczna). Jednak ze względu na rodzaj prekursora (tlenek), ta forma węgla zachowuje śladową liczbę funkcyjnych grup tlenowych. Z tego powodu nie może zostać nazwana odmianą czystą. Redukowany tlenek grafenu pożądanym jest

ze względu na swoje właściwości elektryczne. Jego pasmo wzbronione zawiera się w przedziale od 0,05 do 0,07 eV (wartość dla czystego grafenu – 0 eV). Jednak w odróżnieniu od czystej formy grafenu, **RGO** jest prostszy w otrzymywaniu oraz utrzymaniu w formie stabilnej. Dodatkowo, jest to także korzystniejszy wybór z punktu widzenia ekonomicznego. Redukowany tlenek grafenu rozważony w ramach tej pracy znajdował się w zasobach własnych partnera przemysłowego, nie stanowi jednak jego produktu własnego. Zgodnie z oświadczeniem producenta (United NanoTech), w składzie zawierał: węgiel (88%), tlen (<8%), wodór (<2%), azot (<2%) oraz siarkę (<1%). Składał się z do 10 mono warstw o długości aglomeratu do 10 μm oraz do 8 nm grubości. Otrzymywany z rozwiniętej, odwróconej metody Hummersona (redukcja chemiczna), przy użyciu tlenku grafenu w roli prekursora. Zdjęcie SEM struktury **RGO** zostało przedstawione na rysunku 9.



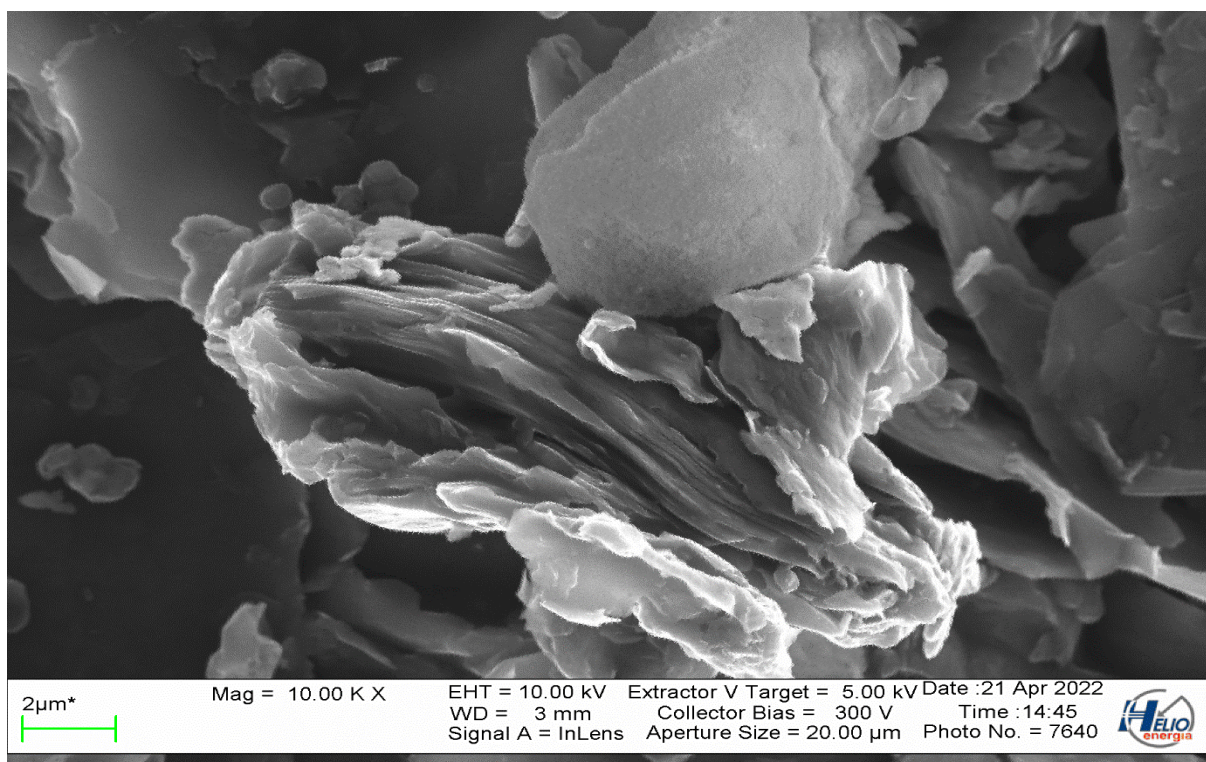
Rysunek 9 Redukowany tlenek grafenu. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Rozważany związek miał postać lotnego, ciemno-szarego proszku o niskiej gęstości nasypowej. Z macierzą RTV2 tworzył stabilne kompozycje zarówno w stanie przed jak i po usieciowaniu. Ze względu na mocno rozwiniętą powierzchnię właściwą kompozycje tworzone z tym dopantem wykazywały się wyższą lepkością niż ich odpowiedniki srebrowe. Dalsze

prace nad wykorzystaniem tego związku w roli substancji aktywnej zostały ujęte w niniejszej pracy.

3.2.3 Grafen o klasie techniczne (ang. *Technical grade Graphene, G*).

Rozważony grafen o klasie technicznej to odmiana węgla najbliższa czystemu grafenowi ze wszystkich rozważanych w tej pracy. W stosunku do grafenu czystego jest to rozwiązanie korzystniejsze ekonomicznie. Grafen ten wykorzystuje się w miejscach lub rozwiązaniach, gdzie intencjonalne niedoskonałości produktu nie stanowią przeszkody w samym procesie. Grafen o klasie technicznej rozważany w ramach tej pracy znajdował się w zasobach własnych partnera przemysłowego, ale nie stanowił jego produktu własnego. Według producenta (United NanoTech), oprócz węgla o klasie czystości 99% związek ten zawiera wyłącznie śladowe (<2%) ilości tlenu. Występuje w formie nierozbijanych agregatów monowarstw (<10 warstw). Obserwowane agregaty miały średnio do 15 μm długości oraz do 8 nm grubości. Producent nie podaje informacji na temat sposobu wytwarzania grafenu o klasie technicznej. Zdjęcie SEM struktury G zostało przedstawione na rysunku 10.



Rysunek 10 Grafen klasy technicznej. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

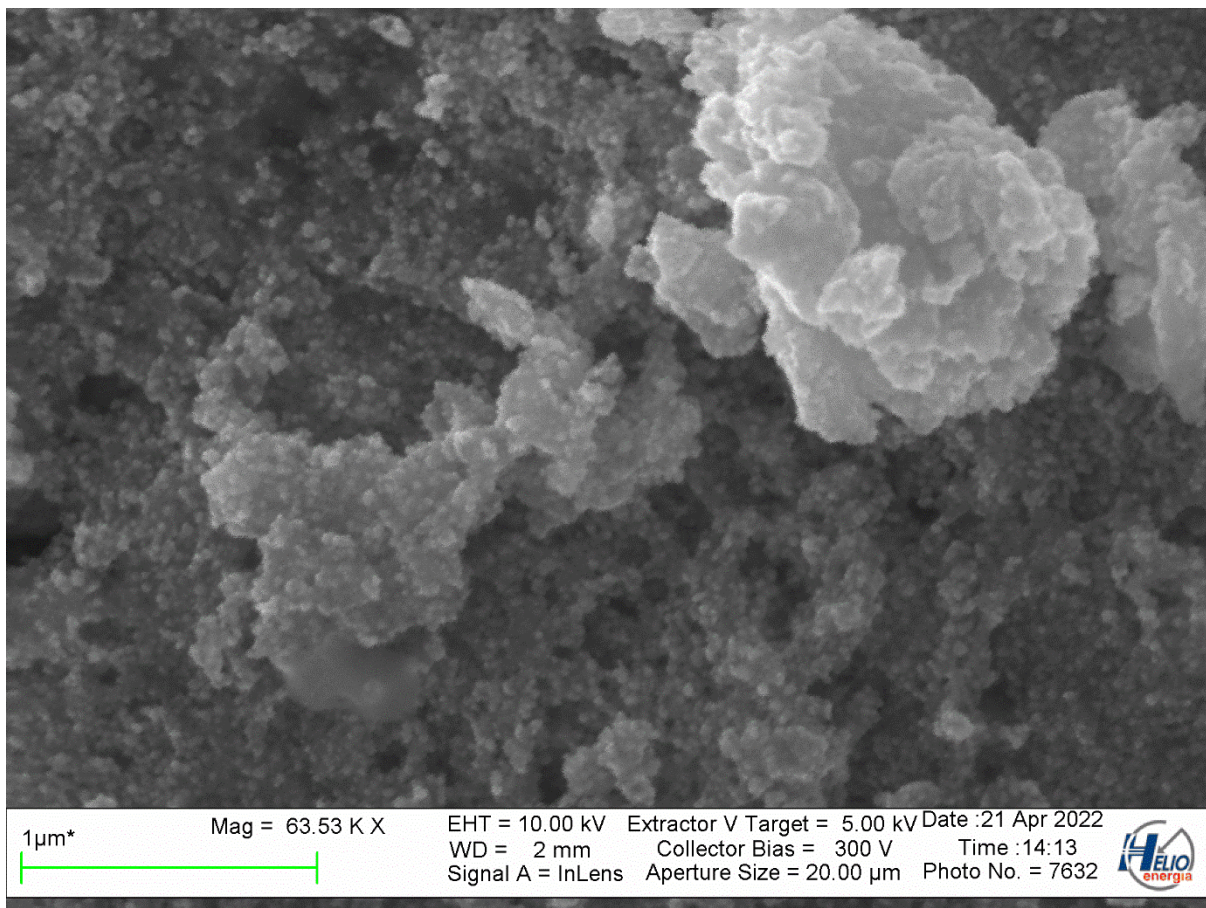
Rozważany związek miał postać drobnego, niemalże czarnego proszku o niskiej gęstości nasypowej. Z macierzą RTV2 tworzył stabilne kompozycje zarówno w stanie przed jak i po usieciowaniu. Ze względu na mocno rozwiniętą powierzchnię właściwą kompozycje tworzone z tym dopantem wykazywały się wyższą lepkością niż ich odpowiedniki srebrowe. Dalsze prace nad wykorzystaniem tego związku w roli substancji aktywnej zostały ujęte w niniejszej pracy.

3.2.4 Nanoproszek srebra w otoczce z polimeru naturalnego

W celu zapewnienia właściwej przejrzystości pracy, nanoproszki srebra w otoczce z polimeru naturalnego w dalszej części oznaczane są jako **nAg_CH** (nanoproszek srebra uzyskiwany na skutek redukcji chemicznej).

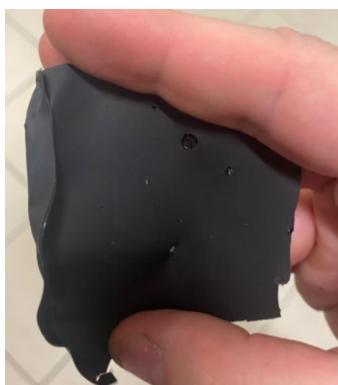
nAg_CH to jeden z rodzaju nanoproszków srebra będący na wyposażeniu partnera przemysłowego. Uzyskiwany jest na drodze redukcji chemicznej donora srebrowego (azotan V srebra) w obecności stabilizatora (polisacharyd – maltodekstryna). Proszek charakteryzuje się formą core-shell. Kuliste nanoziarno składa się z rdzenia srebrowego (core) otoczonego otoczką polimerową (shell). Dzięki temu srebro te jest stabilne do temperatury rozkładu otoczki ($T > 240^{\circ}\text{C}$) i nie potrzebuje medium pośredniczego. Obecność polisacharydu, jako otoczni organicznej pozwala na swobodne i stabilne zawieszanie tych proszków w medium polarnym (woda). Jest to cecha pożądana – srebro to wchodzi w skład jednego z produktów używanych do srebrzenia termicznego, gdzie woda jest rozpuszczalnikiem wtórnym. Masowa zawartość srebra kontrolowana jest za pomocą pH środowiska reakcyjnego. Zawartość srebra określana jest za pomocą wewnętrznej metody wykorzystującej zjawisko spalania całkowitego otoczki w warunkach podwyższonej temperatury (815°C). Główny produkt partnera przemysłowego w tej kategorii stanowi srebro o zawartości metalu na poziomie 70%wt.

Użyte w ramach tej pracy proszki **nAg_CH** według wewnętrznych norm jakości partnera uzyskały klasę „dobry”. W ramach pracy wykorzystano proszki wykazujące większą, niż dopuszczalną tendencję do aglomeracji oraz agregacji. Zdjęcie SEM struktury **nAg_CH** zostało przedstawione na rysunku 11.



Rysunek 11 Nanoproszek srebra w otoczce z polimeru naturalnego. Widoczne aglomeraty. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Kompozycje bazujące na nAg_{CH} oraz matrycy RTV-2 charakteryzowały się utratą jednorodności w czasie sieciowania. Powstałe w ten sposób struktury posiadały liczne obszary o obniżonej lub bliskiej zeru liczebności dopanta. Sama struktura samoistnie ulegała przerwaniu struktury i nie wykazała się trwałością w funkcji czasu, co zostało pokazane na rysunku 12.



Rysunek 12 Kompozycja stworzona z dodatkiem nAg_{CH}. Widoczna utrata ciągłości (dziury).

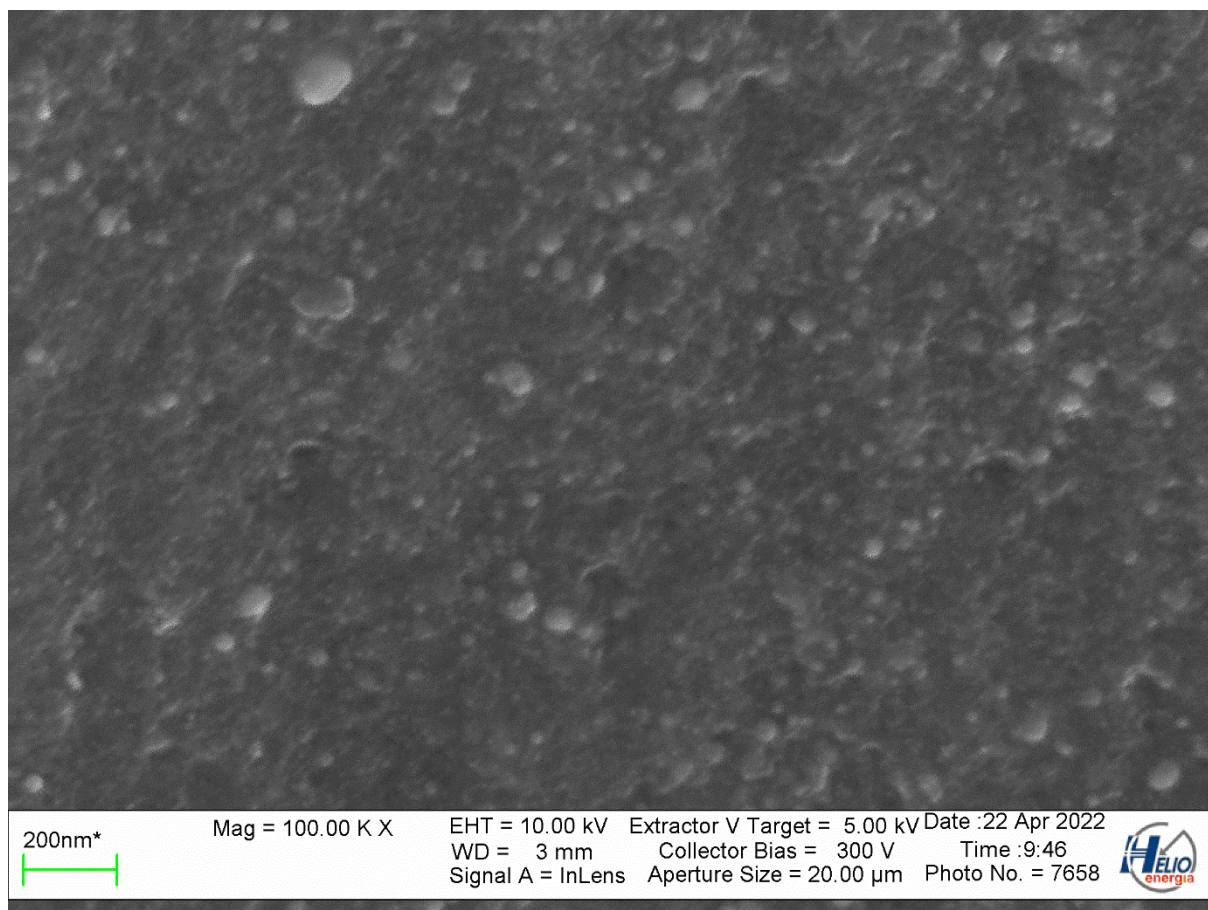
Ze względu na obecność organicznej otoczki (polisacharyd, maltodekstryna) wytworzone struktury posiadały tendencję do częściowego rozpuszczania się w obecności medium polarnego (woda). Wskazuje to na brak stabilności kompozycji zawierających w swoim składzie ten dopant.

Ze względu na utratę ciągłości struktury, wystąpienie obszarów o zaniżonej liczebności dopanta oraz nie spełnieniu jednej z tez stawianych opracowanym rozwiązaniem (zdolność do pracy w środowisku wilgotnym) dalsze prace nad wykorzystaniem **nAg_CH** w roli substancji aktywnej zostały wstrzymane.

3.2.5 Nanoproszek srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego

W celu zapewnienia właściwej przejrzystości pracy, nanoproszki srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego w dalszej części pracy oznaczane są jako **nAg** bądź **nAg_PAL** (nanoproszek srebra uzyskiwany na skutek redukcji termicznej).

Proszek ten to jeden z głównych produktów handlowym partnera przemysłowego. Uzyskiwany jest w wyniku termicznej redukcji prekursora srebrowego. Sam prekursor ma postać soli wyższych kwasów karboksylowych uzyskiwany w wyniku reakcji wymiany jonowej z azotanem V srebra w roli donorów jonów srebrowych. W zależności od użytego wyższego kwasu karboksylowego możliwe jest sterowanie zawartością czystego srebra w prekursorze. Następnie, stosując odpowiednie okno temperaturowe, na skutek redukcji termicznej (w obecności gazu inertnego) możliwe jest uzyskanie nanometrycznego proszku srebra. Uzyskany nanoproszek charakteryzuje się strukturą core-shell, gdzie grubość otoczki (a tym samym zawartość części organicznych) zależna jest od użytego wcześniej prekursora srebrowego (dokładniej od długości jego łańcucha węglowego). Taka struktura pozwala na zachowanie nanometrycznego wymiaru ziaren srebrowych bez potrzeby użycia mediów pośredniczących. Dodatkowo, otoczka zapewnia stabilność struktur srebrowych do temperatury 240°C. Otoczka może być częściowo nadtrawiona przy wykorzystaniu rozpuszczalników organicznych (np. toluen). Zdjęcie SEM struktury **nAg** zostało przedstawione na rysunku 13.

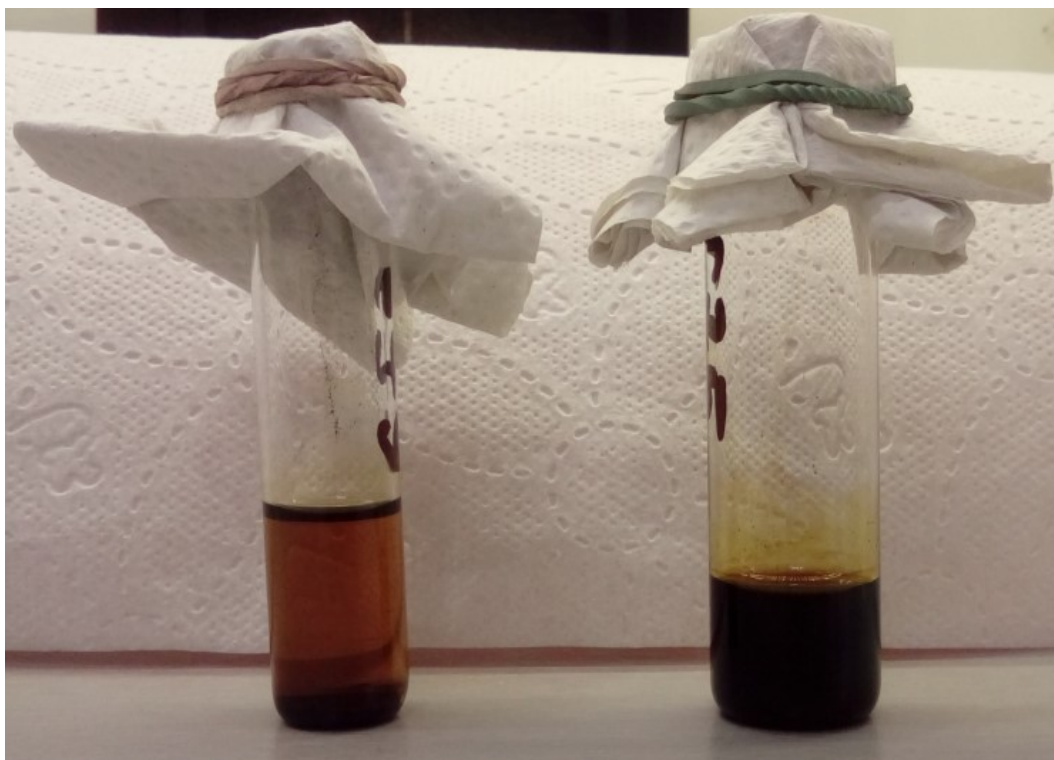


Rysunek 13 Nanoproszek srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Rozważone w ramach tej pracy nAg uzyskały klasę „dobry” wg. wewnętrznych norm jakości partnera przemysłowego i nie stanowią jego produktu handlowego. Kryteria oceny użytych proszków przedstawiają się następująco:

- **Zawartość srebra metalicznego.** Określana na podstawie zjawiska spalania całkowitego otoczki organicznej w podwyższonej (815°C) temperaturze. Rozważane proszki posiadały ten parametr w zakresie **70-74%wt.** Minimum, określające klasę „bardzo dobry” to 75%wt.
- **Rozkład otoczki ochronnej.** Określany na podstawie próby zawieszalności nanoproszku w rozpuszczalniku organicznym. Rozważane proszki ulegały poprawnemu zawieszeniu po **powtórnej sonikacji zawiesiny.** Proszki określone jako „bardzo dobry” zawieszają się na skutek mało inwazyjnego mieszania mechanicznego

łopatką laboratoryjną. Przykładowy wynik prób zawieszalności przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14 Próba stabilności otoczki organicznej. Po lewej - próba negatywna. Po prawej - próba pozytywna.

- **Morfologia SEM.** Określane na podstawie obrazowania SEM pod kątem wielkości ziaren oraz ich tendencji do aglomeracji oraz agregacji. Rozważane proszki posiadały w swoich strukturach sub-mikronowe agregaty. Proszki określone jako „bardzo dobry” posiadają aglomeraty/agregaty o maksymalnym rozmiarze $<200\text{nm}$ oraz siatkowy rozkład ziaren.

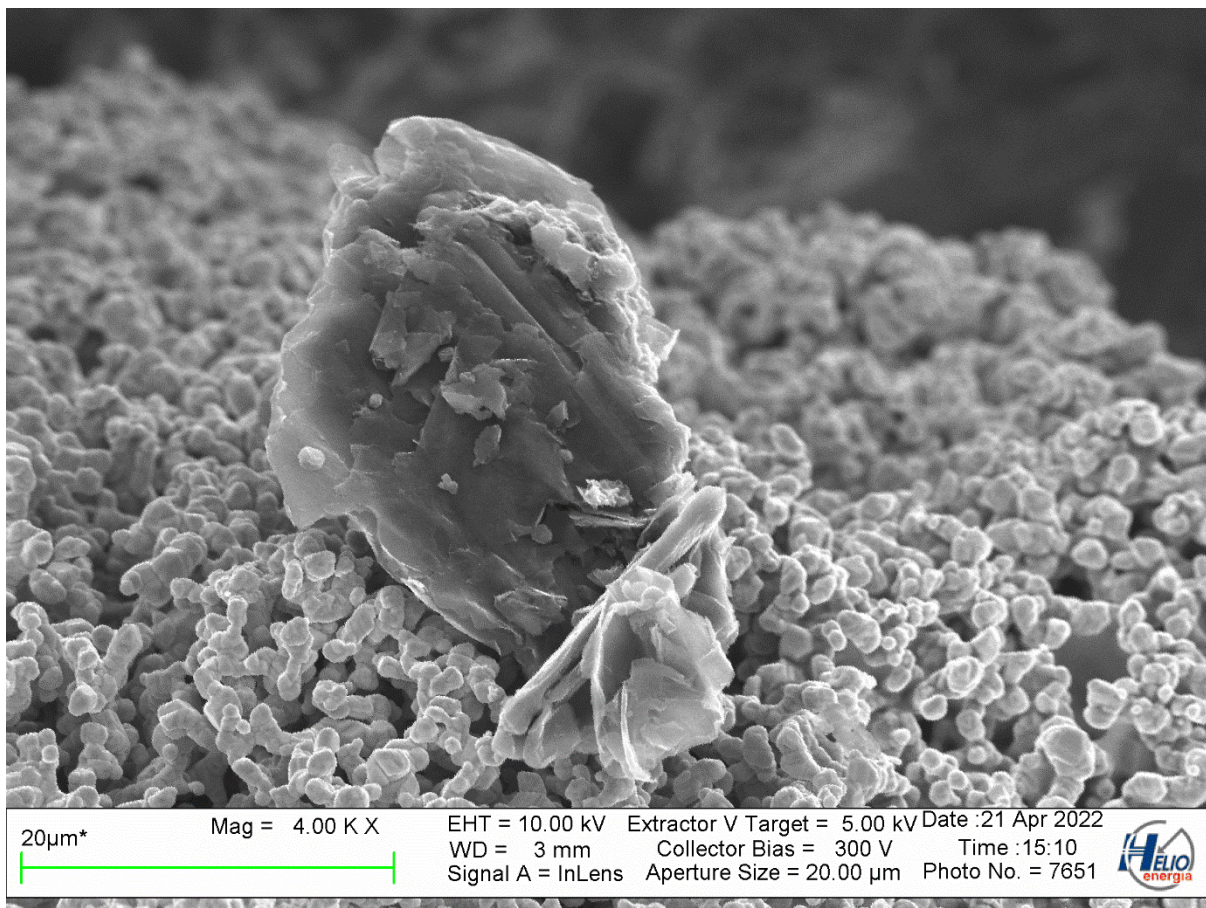
Rozważone w ramach tej pracy proszki **nAg** pochodziły z termicznej redukcji palmitynianu srebra (prekursor). Są to proszki stanowiące największy odsetek w produkcji partnera przemysłowego. Kompozycje stworzone na bazie **nAg** oraz macierzy RTV-2 wykazały się stabilnością zarówno w formie przed jak i po usieciowaniu. Ze względu na kształt (kulisty) oraz rozmiar cząstek ($<20\text{nm}$) kompozycje te wykazywały się niższą, niż w przypadku

dopantów węglowych lepkością. Dalsze prace nad wykorzystaniem tego związku w roli substancji aktywnej zostały ujęte w niniejszej pracy.

3.2.6 Mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych

W celu zapewnienia właściwej przejrzystości pracy, mikrometryczne proszki srebra o ziarnach kulistych w dalszej części pracy oznaczane są jako **SS** (ang. Silver spheres, sfery srebrowe).

Prekursorem srebrowym tego proszku srebra jest szczawian srebra. Szczawian otrzymywany jest w wyniku reakcji wymiany kwasu szczawowego z donorem jonów srebrowych (azotan V srebra). Sam mikro-proszek uzyskuje się w wyniku reakcji redukcji termicznej prekursora w inertym medium pośredniczącym (gliceryna), w obecności stabilizatora (glukozyd kokosowy). Proszek ten ma formę mikro kulek ($d < 1\mu\text{m}$), nie jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Dzięki odpowiedniemu płukaniu, czystość proszku określana jest na poziomie 99,99% (z analizy oznaczenia części niepalnych w temperaturze 815°C). Ziarna w tym proszku nie są stabilizowane żadnymi otoczkami. Zdjęcie SEM struktury **SS** zostało przedstawione na rysunku 15.



Rysunek 15 Mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Rozważany w ramach pracy mikroproszek srebra sferycznego posiadał odchylenia od ogólnie przyjętej morfologii sfer i nie stanowił produktu handlowego partnera przemysłowego. W czasie kontroli jakości zaobserwowano obecność agregatów w formie spieków metalicznych o średnicy powyżej 15µm. Ta substancja aktywna nie tworzyła stabilnych kompozycji wraz z wytypowaną macierzą. W stanie przed usieciowaniem natychmiastowa sedymentacja większości wsadu skutkowałą powstaniem usieciowanej struktury z licznymi przerwami ciągłości oraz obszarami o zaniżonej liczebności dopantu. Sedymentacja nie pozwalała także na wykonanie jakichkolwiek oznaczeń kompozycji w stanie przed usieciowaniem (np. badania lepkości kompozycji). Sedymentacja została przedstawiona na rysunku 16.



Rysunek 16 Kompozyt RTV2 z dodatkiem SS. Widoczne rozwarstwienie macierzy od wsadu materiałowego.

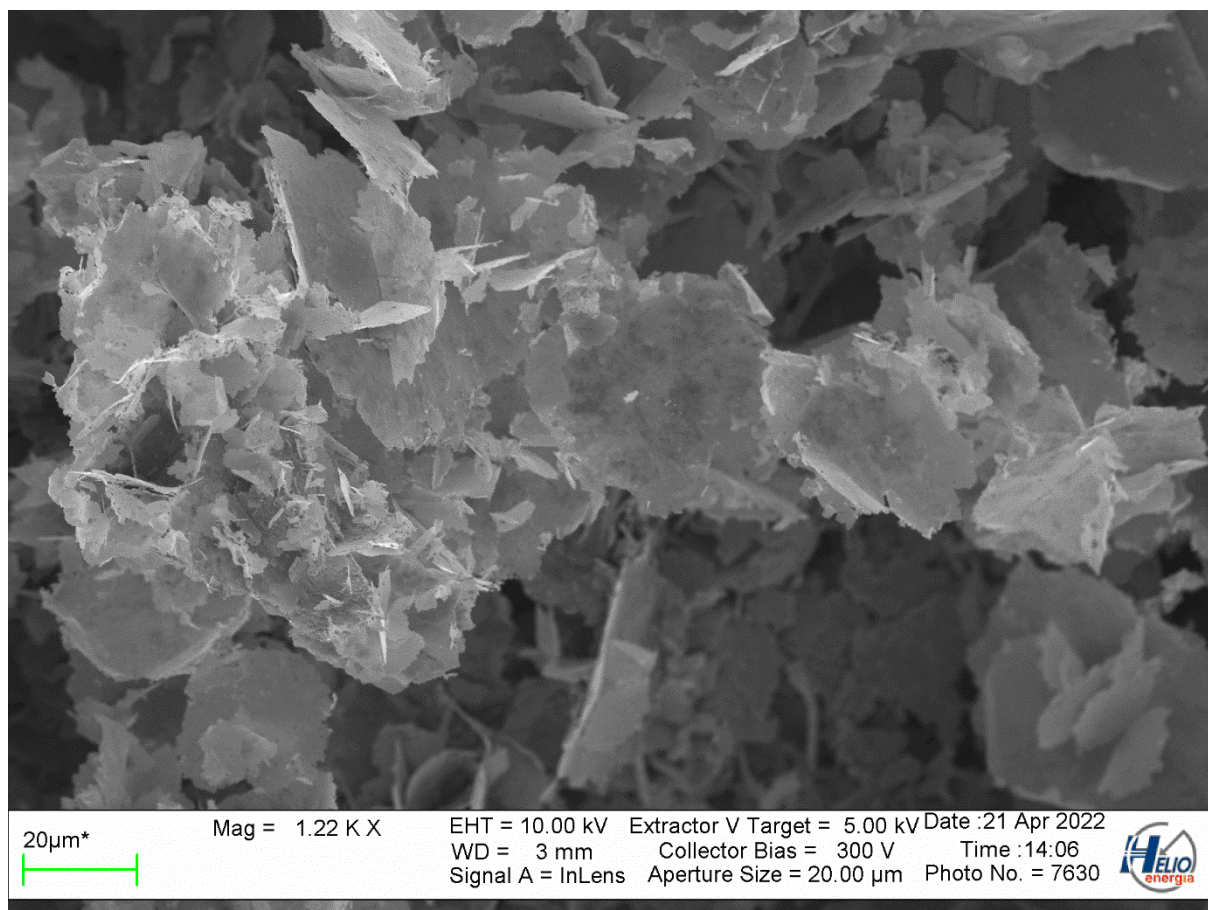
Ze względu na zjawisko silnej sedymentacji (w stanie przed usieciowaniem) oraz przerwami w ciągłości i wystąpieniem obszarów o zaniżonej liczebności dopantu w wytworzonych kompozycjach, dalsze prace nad wykorzystaniem SS w roli substancji aktywnej zostały wstrzymane.

3.2.7 Mikrometryczny proszek srebra o budowie płatkowej

W celu zapewnienia właściwej przejrzystości pracy, mikrometryczne proszki srebra o budowie płatkowej te w dalszej części pracy oznaczane są jako **SF** (ang. Silver flakes, płatki srebrowe).

Ten mikrometryczny proszek srebra otrzymywany na drodze reakcji wymiany donoru srebrowego z siarczanem żelaza (II), heptahydratem. Produktem reakcji jest m.in. mikrometryczny proszek, który po odpowiedniej obróbce przybiera postać płatków srebrowych o rozmiarze $<20 \mu\text{m}$. Mikroproszek jest stabilny (nie następuje jego metalizacja) w temperaturze otoczenia. Dzięki odpowiedniemu płukaniu, czystość proszku określana jest na poziomie 99,99% (z analizy oznaczenia części niepalnych w temperaturze 815°C). Rozważany w ramach pracy dopant z tej grupy posiadał odchylenia od ogólnie przyjętej morfologii płatków. Użyte proszki składały się z płatków o krawędziach postrzępionych. Dodatkowo, analiza czystości wykazała zawartość części niepalnych (m.in. srebra) na poziomie 98%, dlatego też

nie stanowił on produktu handlowego partnera przemysłowego. Zdjęcie SEM struktury SF zostało przedstawione na rysunku 17.



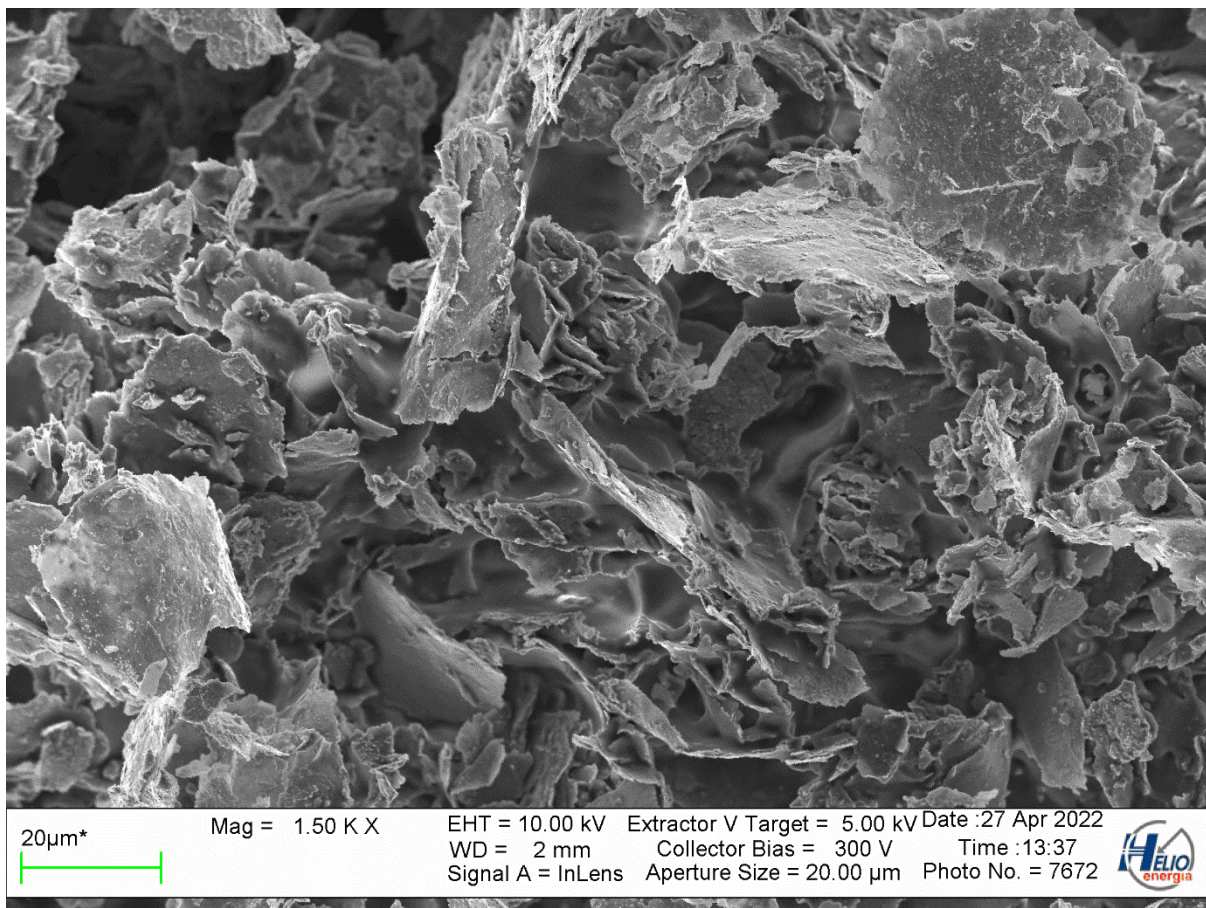
Rysunek 17 Mikrometryczny proszek srebra o budowie płatkowej. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Rozważany dopant tworzył stabilne zawiesiny z wybraną macierzą (kauczuk silikonowy RTV2) zarówno w formie przed jak i po usieciowaniu. Ze względu na kształt cząstek (płatki) oraz gęstość srebra lepkość otrzymanych kompozytów była zdecydowanie niższa, niż tych bazujących na dopantach węglowych. Dalsze prace nad wykorzystaniem tego związku w roli substancji aktywnej zostały ujęte w niniejszej pracy.

3.2.8 Kompozyt srebrowy

W celu zapewnienia właściwej przejrzystości pracy kompozyt ten w dalszej części pracy oznaczany jest jako **nAg_to_SF** bądź **nAgtoSF** (ang. nano silver to silver flakes).

Jednym z produktów będących w ofercie partnera przemysłowego jest kompozyt srebrowy do selektywnego srebrzenia termicznego. W czasie produkcji, jeżeli kompozyt nie spełnia wymagań kontroli jakości nie może być dopuszczony do oferty handlowej. Produkcja kompozytu zakłada homogenizację wsadu srebrowego w obecności macierzy, plastyfikatorów oraz surfaktantów umożliwiających zawieszanie kompozytu w cieczach polarnych. Jeżeli nieprawidłowość w morfologii kompozycji srebrowej zostanie wykryta na wczesnym etapie (przed dodaniem macierzy oraz plastyfikatorów) możliwe jest wykorzystanie takiej kompozycji w rozwiązaniach termoprzewodzących. W ramach tej pracy, jako dopant rozważano odpady srebrowe obecne w normalnych procesach produkcyjnych partnera przemysłowego. Dopant miał postać homogenizowanego kompozytu srebrowego, składającego się z trzech frakcji srebrowych – nanoproszku z redukcji termicznej (**nAg**), mikroprosunku płatkowego (**SF**) oraz śladowej ilości prekursora srebrowego (**Pal_Ag**). Klasyczne proporcje wagowe tych składników to 1:1:0,1 (**nAg:SF:Pal_Ag**). Na skutek wstępnej homogenizacji wsadu srebrowego w obecności rozpuszczalnika organicznego, zawartość otoczki organicznej (nanoproszek) oraz stabilizatora tłuszczowego (prekursor) ulega częściowej degradacji. Produkt po wstępnej homogenizacji przybiera postać płatków srebrowych dekorowanych nanoziarnami srebrowymi. Zdjęcie SEM struktury nAgtoSF zostało przedstawione na rysunku 18.



Rysunek 18 Kompozyt srebrowy. Widoczne ziarna na powierzchni płatków srebrowych. Obrazowanie SEM. Zdjęcie własne.

Dopant ten łączy w sobie cechy mikro- oraz nano- srebra w formie stabilnej. Ze względu na skład metaliczny (srebro-srebro) nie można jednak mówić tutaj o bi-metalu. Dopant ten tworzy stabilne kompozycje z wybraną macierzą (kauczuk silikonowy RTV2) zarówno przed jak i po usieciowaniu. Lepkość wypadkowa kompozycji plasuje się pomiędzy tymi stworzonymi z nano- (redukcja termiczna) oraz mikro- (srebro płatkowe) proszku srebrowego. Dalsze prace nad wykorzystaniem tego związku w roli substancji aktywnej zostały ujęte w niniejszej pracy.

3.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy, w roli macierzy kompozycji termoprzewodzącej rozważono następujące substancję:

- Kopolimer etylenu i octanu winylu (folia EVA)
- Żywica fenolowo-formaldehydowa DK-6
- **Kauczuk silikonowy RTV-2**

Folia EVA została wytypowana ze względu na wystarczające własne właściwości termiczne oraz wcześniejsze badania, które wykazały możliwość jej domieszkowania oraz homogenizowania. Pomimo pozytywnej weryfikacji dla stosunkowo niskich stężeń dodatków (<10%wt.), homogenizacja dla wyższych stężeń dopantów (>10%wt.) nie była możliwa. Otrzymane z jej pomocą struktury wykazywały braki w płaskorównoległości. Restrykcyjne wymagania procesu jej obróbki uniemożliwiły wykonanie podstawowych analiz kompozycji stworzonych z jej udziałem (np. badania lepkości kompozycji). Badania z wykorzystaniem folii EVA w roli macierzy zostały wstrzymane.

Żywica fenolowo-formaldehydowa DK-6 wybrana została ze względu na dobre właściwości mechaniczne (np. twardość) oraz elektroizolacyjne. Ze względu na potrzebę stosowania czynnika trzeciego w procesie homogenizacji (alkohol metylowy), cały proces ulegał wydłużeniu. Skutkowało to utratą stabilności przez tworzoną kompozycję oraz ryzykiem wystąpienia nadmiernej sedymentacji cząstek. Dodatkowo, restrykcyjne wymagania dot. jej obróbki uniemożliwiały wykonanie podstawowych analiz kompozycji stworzonych z jej udziałem (np. analiza mikroskopowa). Z tego względu badania z wykorzystaniem żywicy fenolowo-formaldehydowej DK-6 w roli macierzy zostały wstrzymane.

Kauczuk silikonowy RTV-2 wybrany został ze względu na dobre właściwości elektroizolacyjne oraz stabilność w czasie homogenizacji przed dodaniem aktywatora. Tworzył stabilne kompozycje (zarówno przed jak i po usieciowaniu) z wybranymi substancjami aktywnymi. Substancja ta spełniła także wszystkie (w ramach tej pracy) wymagania stawiane macierzy. Dlatego też, dalsza część pracy przedstawia badania nad kompozytami wykonanymi z zastosowaniem kauczuku silikonowego RTV-2 w roli macierzy. Substancja ta jest wykorzystywana w działalności gospodarczej partnera przemysłowego, ale nie stanowi jego produktu handlowego.

W ramach niniejszej pracy, w roli substancji aktywnej kompozycji termoprzewodzącej rozważono następujące substancję:

- GO – Graphene Oxide – tlenek grafenu
- **G – Graphene – grafen klasy technicznej**
- **RGO – Reduced Graphene Oxide – redukowany tlenek grafenu**
- nAg_CH – nanoproszek srebra w otoczce z polimeru naturalnego
- **nAg – nanoproszek srebra w otoczce z reszty kwasu tłuszczowego**
- SS – mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych
- **SF – mikrometryczny proszek srebra o budowie płatkowej**
- **nAgtoSF - kompozyt srebrowy**

Wykorzystanie w roli substancji aktywnej **GO**, **nAg_CH** oraz **SS** nie przyniosło pozytywnego rezultatu. Kompozycje stworzone z ich udziałem degradowały już na poziomie przed usieciowaniem (SS) bądź zaraz po niej (**GO**, **nAg_CH**). Wykazano także brak odporności na rozpuszczalniki polarne (woda) przy zastosowaniu dodatku **nAg_CH** do macierzy RTV-2. Dalsze badania nad wykorzystaniem powyższych substancji w roli substancji aktywnej zostały wstrzymane.

Wykorzystanie w roli substancji aktywnej **G**, **RGO**, **nAg**, **SF** oraz **nAgtoSF** przyniosło pozytywny rezultat. Kompozycje zawierające w swoim składzie te substancje nie wpłynęły negatywnie na możliwości sieciowania macierzy oraz zachowały stabilność w funkcji czasu. Dalsze badania nad wykorzystaniem powyższych substancji w roli substancji aktywnej zostały przedstawione w poniższej pracy.

Wszystkie użyte materiały (zarówno w roli macierzy bądź substancji aktywnej) znajdowały się w zasobach własnych partnera przemysłowego i nie stanowią jego produktu handlowego. Badania nad doborem i weryfikacją substancji występujących w charakterze macierzy oraz substancji aktywnej prowadzono w sprzężeniu z badaniami nad określeniem poprawnego sposobu homogenizacji kompozycji, właściwościami reologicznymi kompozytów oraz analizą mikroskopową (mikroskopią cyfrową).

4. Homogenizacja

Homogenizacja struktury stanowi kluczowy etap w tworzeniu kompozycji termoprzewodzących. Jej zadaniem jest ujednoczenie całej struktury – zarówno pod kątem uśrednienia rozmiaru cząsteczek (ich rozmiar) jak i pod kątem rozproszenia cząstek w całej objętości medium. Procesy te realizowane są w mniejszym lub większym stopniu wieloma metodami, z których wybrane, najbardziej odpowiednie zostały przedstawione w niniejszej pracy. Badania prowadzono z wykorzystaniem kauczuku silikonowego RTV2 w roli macierzy oraz **nAg_{pal}** bądź **SF** jako wypełnieniu (substancji aktywnej). Metodę wykazującą najlepszy rezultat dla tych dodatków (pod kątem ujednoczenia rozmiaru i rozproszenia cząsteczek) następnie zastosowano dla pozostałych dopantów. Ze względu na przyjęte stężenia (>40%wt.), niemożliwa jest homogenizacja substancji aktywnej w aktywatorze sieciowania kauczuku silikonowego. Z tego powodu proces homogenizacji prowadzono bezpośrednio w macierzy. Następnie, zgodnie z zaleceniami producenta wprowadzano aktywator i przeprowadzono właściwy proces sieciowania.

4.1 Metody niewystarczające

Niepoprawne metody uśredniania i homogenizacji nie przyniosły zamierzonego efektu. Kompozyty wytworzone z ich pomocą nie wykazywały stabilności w funkcji czasu bądź wskazywały wyraźnie na sedymentację w procesie obróbki. Prace nad tymi metodami w dalszej części niniejszej pracy zostały wstrzymane.

4.1.1 Prosta homogenizacja mechaniczna

Pierwszą próbą homogenizacji kompozycji składającej się z wsadu oraz macierzy przeprowadzono za pomocą mieszania podstawowego (zarówno automatycznego jak i manualnego). Odpowiedni wsad materiałowy, stanowiący ok. 50%wt. przyszłej kompozycji dodawano partiami do macierzy. W czasie dodawania kompozycję mieszano automatycznie (mieszadło mechaniczne, mieszadło magnetyczne) bądź manualnie (bagietka laboratoryjna, móżdziej ręczny z dodatkowym rozcieraniem).

Po zakończonym procesie mieszania do układu wprowadzono odpowiedni dodatek aktywatora (8%wt. względem użytej macierzy). Całość traktowano zgodnie z zaleceniami producenta (powolne, ręczne mieszanie, unikanie wprowadzenia nadmiaru powietrza do substancji). Tak przygotowaną kompozycję odpowietrzano w komorze próżniowej co najmniej pięciokrotnie (do całkowitego zaniku obserwowanych na powierzchni mieszaniny pęcherzyków gazu). Następnie kompozycję wylewano do naczynia z LDPE (ang. Low density poly-ethylene, polietylen o niskiej gęstości) i odstawiono do całkowitego usieciowania zgodnie z zaleceniami producenta (48 godzin). Już w czasie homogenizacji oraz odpowietrzania układu zaobserwowano postępującą sedymentację wsadu materiałowego, co zaprezentowano na rysunku 19.



Rysunek 19 Homogenizacja prosta, ręczna z wykorzystaniem móżdżierza. Widoczne rozwarstwienie na poziomie dopant-macierz oraz wytrącenie srebra metalicznego.

Finalnie, usieciowany kompozyt posiadał silnie anizotropową budowę w przekroju, z uwidocznieniem części wierzchniej oraz spodniej sieciowanej struktury. W części wierzchniej zaobserwowano wyraźnie mniejsze stężenie dopantu oraz jego wady morfologiczne, co zaprezentowano na rysunku 20.



Rysunek 20 Usieciowana kompozycja termoprzewodząca. Widoczne zaburzenie stężenia materiału.

Z powodu rozwarstwień obserwowanych na poziomie homogenizacji oraz usieciowanego kompozytu o nierównomiernym rozkładzie substancji aktywnej, metoda ta została określona jako nie odpowiednia. Dlatego też dalsze badania nad wykorzystaniem tej metody w ramach niniejszej pracy zostały wstrzymane.

4.1.2 Homogenizacja ultradźwiękowa – ex-situ

Pierwszą próbę homogenizacji ultradźwiękowej dopantu w macierzy przeprowadzono za pomocą kąpielii ultradźwiękowej. Jako urządzenie homogenizujące wykorzystano płuczkę (myjkę) ultradźwiękową Ultron U-509 oraz U-504 [37], których komorę z homogenizowaną próbką zaprezentowano na rysunku 21.



Rysunek 21 Próbką kompozycji w trakcie homogenizacji ex-situ za pomocą płuczki ultradźwiękowej Ultron U-504.

Odpowiedni wsad materiałowy, stanowiący 50%wt. przyszłej kompozycji dodawano partiami (po 10 %wt.) do macierzy w szklanym naczyniu. W czasie dodawania kompozycję homogenizowano ultradźwiękowo w czasie 15 minut (wydłużony czas homogenizacji groził przegrzaniem struktury). Po każdej serii sonikacji roztwór był chłodzony przez 10 minut w naczyniu z wodą o temperaturze początkowej 10°C. Po wprowadzeniu całości dopantu, całą strukturę homogenizowano dodatkowo 30 minut. Po zakończonym procesie homogenizacji ultradźwiękowej do układu wprowadzono odpowiedni dodatek aktywatora (8%wt. względem użytej macierzy). Całość traktowano zgodnie z zaleceniami producenta (powolne, ręczne mieszanie, unikanie wprowadzenia nadmiaru powietrza do substancji). Tak przygotowaną kompozycję odpowietrzano w komorze próżniowej co najmniej pięciokrotnie (do całkowitego zaniku obserwowanych na powierzchni mieszaniny pęcherzyków gazu). Następnie kompozycję wylewano do naczynia z LDPE i odstawiono do całkowitego usieciowania zgodnie z zaleceniami producenta (48 godzin). W metodzie stosowano płuczkę ultradźwiękową o mocy całkowitej 320 W (lub 160 W). Moc ta podzielona jest równomiernie na cztery (lub dwa) pola aktywne. Przyjęto, że moc przypadająca na pojedynczą partię homogenizowanego kompozytu to 80W. Homogenizacja ta odbywała się w sposób pośredni. W czasie jej trwania używano dwóch mediów – macierzy samej kompozycji oraz cieczy polarnej w płuczce. Homogenizacja ta okazała się niewystarczająca - po jej całkowitym przeprowadzeniu w strukturze dalej widoczne było wyraźne rozwarstwienie na część domieszkowaną i czystą. W celu lepszego ujednolicenia wsadu wymagane było dodatkowe, sukcesywne mieszanie automatyczne bądź manualne. Doprowadza to do takiej samej sytuacji jak w przypadku prostego mieszania mechanicznego. Otrzymana kompozycja posiadała nierównomierny charakter rozproszczenia cząstek dopantu w całej objętości. Wystąpiło wyraźne zanieżenie obecności dopanta w wierzchniej części struktury. Z powodu rozwarstwień obserwowanych na poziomie homogenizacji oraz usieciowanego kompozytu o nierównomiernym rozkładzie substancji aktywnej, metoda ta została określona jako nieodpowiednia. Dodatkowo, przegrzanie roztworu skutkowało procesem metalizacji srebra mikro-/nano-metrycznego i wystąpieniem cząsteczkowego, metalicznego zanieczyszczenia srebrowego w rozważanej substancji. Dlatego też dalsze badania nad wykorzystaniem tej metody w ramach niniejszej pracy zostały wstrzymane.

4.1.3 Homogenizacja ultradźwiękowa – in situ

Kolejną próbę homogenizacji ultradźwiękowej przeprowadzono in-situ. Proces ten prowadzono za pomocą homogenizatora (sonikatora) ultradźwiękowego – Ultrasonicatora Hielscher UP400St [38]. Jako elementy robocze wykorzystano sonotrody S24d14D (widoczne na rysunku 22) oraz S24d22D. Odpowiedni wsad materiałowy, stanowiący 50% wagowych przyszej kompozycji dodawano partiami (po 10%wt.) do macierzy w szklanym naczyniu. Całość homogenizowano z nastawą sonotrody: amplituda 25% oraz impuls 90% w seriach po 10 minut każdy. W czasie sonikowania, szklane naczynie z kompozycją umieszczone było w wodnej kąpeli chłodzącej. Woda w kąpeli posiadała stabilizowaną temperaturę na poziomie 10°C. Po wprowadzeniu całości dopantu, struktura była sonikowana przez dodatkowe 15 minut.



Rysunek 22 Próbka kompozycji w trakcie homogenizacji in-situ przy pomocy sonikatora. Sonotroda S24d14D.

Ze względu na punktowe umiejscowienie elementu roboczego (sonotroda o średnicy 14 bądź 22 mm), gęstość energii bezpośrednio pod nim była większa niż możliwości rozproszenia nadmiernego ciepła przez sonikowaną substancję. Pomimo użycia pośredniej cieczy chłodzącej, doprowadzało to do rozwarstwienia kompozycji i wytrącania się użytego dopantu bezpośrednio na powierzchni sonotrody. Skutkowało to zaniżoną zawartością dopanta i wystąpieniem cząstek w skali makro w jego objętości. Cząstki makro, ze względu na swoją masę wykazywały tendencję do grawitacyjnej sedymentacji. To wszystko zaburzało rozkład objętościowy dopanta w gotowym kompozycie.

W celu zapobiegnięcia temu zjawisko zdecydowano się zastosować proces sonikacji w przepływie. Dwa zbiorniki robocze przechowują sonikowaną substancję (przedstawiono na

rysunku 23), a odpowiedni zestaw pomp pozwala materiałowi roboczemu tylko na krótkotrwały kontakt z sonotrodą (element roboczy).



Rysunek 23 Zestaw do sonikacji w przepływie.

Czas trwania takiej homogenizacji został jednak znacznie wydłużony, a wsad materiałowy obecny w zbiornikach ulegał przedwczesnej sedymentacji blokując tym samym przewody doprowadzające i odprowadzające z układu.

Ze względu na lokalne przegrzanie sonikowanego kompozytu oraz sedymentację cząstek substancji aktywnej (zarówno w układzie statycznym jak i w przepływie) metoda sonikacji in-situ została uznana za nieodpowiednią dla rozważanych w ramach tej pracy substancji. Dlatego też dalsze badania nad wykorzystaniem tej metody w ramach niniejszej pracy zostały wstrzymane.

4.1.4 Homogenizacja mechaniczna, młyn perłkowy

Kolejnym rozważanym rozwiązaniem była homogenizacja mechaniczna z wykorzystaniem młyna perłkowego. Badania prowadzono na urządzeniu DISPERMAT SL12-M [39]. Macierz wraz z całym obliczonym wsadem substancji aktywnej umieszczono w komorze wstępnej młyna perłkowego. Proces prowadzono w czasie 60 minut z prędkością

mieszania 2000 RPM. Proces homogenizacji z zastosowaniem młyna perłkowego realizowany jest w dwóch etapach. Pierwszy, wstępny zakłada rozdrobnienie z wykorzystaniem ostrzy ze stali nierdzewnej. Budowa układu rozdrabniającego pozwala na intensywne wzbudzenie substancji ujednolicanej. Następnie, substancja kierowana jest na wał młyna, gdzie na skutek ciśnienia zostaje przepchnięta przez szczelinę mielącą. Szczelina ma z góry zdefiniowany wymiar w rozważanym układzie, który wynosił 10 μm . Po tym etapie następuje zawrócenie substancji za pomocą pompy do etapu wstępnego. Urządzenie zostało zaprezentowane na rysunku 24.



Rysunek 24 Młyn perłkowy. Po lewej - widok na całość urządzenia. Po prawej - kielich pierwszej fazy homogenizacji z widocznym układem mieszającym.

Ze względu na wysoką lepkość opracowywanych kompozycji (w szczególności w przypadku dodatków węglowych) metoda ta okazała się być niewystarczająca. W trakcie trwania procesu dochodziło do częstego zatrzymania przepływu (zatoru) i wzrostu ciśnienia na wale mielącym. W rezultacie, tak homogenizowana struktura rozwarstwiała się, a dalszej obróbce ulegała tylko i wyłącznie zanieczyszczona macierz pierwotna. Dodatkowo, ze względu na zjawisko przecieków cieczy smarujących do komór mielących metoda ta okazała się niepoprawna, ponieważ zanieczyszczeniu ulegała cała kompozycja.

Ze względu na silne zanieczyszczenie kompozycji cieciami smarującymi, nie prowadzono dalszego procesu sieciowania tak homogenizowanych struktur. W rezultacie niemożliwe było otrzymanie w pełni usieciowanych struktur z wykorzystaniem homogenizacji

tą metodą. Dlatego też dalsze badania nad wykorzystaniem tej metody w ramach niniejszej pracy zostały wstrzymane.

4.2 Metody wystarczające

4.2.1 Homogenizacja mechaniczna, automatyczny ucierak moździerzowy

Jako kolejny sposób homogenizacji mechanicznej rozważano użycie automatycznego ucieraka moździerzowego. Badania prowadzono na ucieraku marki RETSCH model RM200 [40]. Ucierak pracując w układzie bezwładny pistel oraz automatyczna, obrotowa miska. W użytym urządzeniu miska (przedstawiona na rysunku 25) oraz pistel wykonane były z agatu a zbierak wykonano z Vulkollanu. Specyfika urządzenia pozwala na uzyskanie szczeliny rozcierania rzędu minimalnie 10 μm . W czasie procesu całość macierzy została umieszczona bezpośrednio w misie ucieraka a wcześniej wyliczony dodatek dopantu (50%wt.) dodawany był partiami po 10%wt.



Rysunek 25 Misa agatowa z macierzą oraz dopantem. Po lewej widok z materiałem wsadowym. Po prawej w trakcie homogenizacji. Widoczne drobne złoże materiałowe

Każda partia ucierana była przez 15 minut. Po wprowadzeniu całości obliczonego dopantu, struktura była ucierana dodatkowo przez 30 minut. Po zakończonym procesie homogenizacji do układu wprowadzono odpowiedni dodatek aktywatora (8%wt. względem użytej macierzy). Całość traktowano zgodnie z zaleceniami producenta (powolne, ręczne mieszanie, unikanie wprowadzenia nadmiaru powietrza do substancji). Tak przygotowaną kompozycję odpowietrzano w komorze próżniowej co najmniej pięciokrotnie (do całkowitego zaniku obserwowanych na powierzchni mieszaniny pęcherzyków gazu). Następnie kompozycję wylewano do naczynia z LDPE i odstawiono do całkowitego usieciowania zgodnie z zaleceniami producenta (48 godzin). W trakcie procesu nie zaobserwowano zjawiska przegrzania substancji homogenizowanej. Otrzymany w ten sposób kompozyt był stabilny zarówno przed jak i po usieciowaniu. Nie zaobserwowano zjawiska sedymentacji kompozytu oraz zaniżenia stężenia dopantu w jego objętości.

Ze względu na uzyskanie poprawnie usieciowanej struktury oraz braku wystąpienia lokalnych, widocznych ubytków w rozmieszczeniu substancji, metoda ta została określona jako wystarczająca. Metoda ta posłużyła jako podstawa do określenia zmodyfikowanej metody dwuetapowej.

4.2.2 Homogenizacja mechaniczna dwu etapowa

W celu dalszego rozdrabniania, ujednolicenia oraz zawieszania wkładu materiałowego zdecydowano się na zastosowanie dwustopniowej metody homogenizacji. Jako pierwszy etap wybrano homogenizację z wykorzystaniem automatycznego ucieraka móżdziejowe. Metoda ta pozwala na redukcję rozmiaru średnicy dopantu (cząstek i aglomeratów) maksymalnie do poziomu 10 μm . Metoda ta wg. oświadczenia producenta, w większym stopniu pozwala rozdrobnić materiał niż zawiesić go w medium otaczającym. W celu lepszego zawieszenia cząstek dopantu w macierzy zdecydowano się zastosować drugi etap homogenizacji, czyli walcowanie wąskoszczelinowe.

Drugi etap homogenizacji (walcowanie wąskoszczelinowe) prowadzono za pomocą trójwalcarki Exakt 80E [41]. Materiał przygotowany w etapie pierwszym umieszczono na pierwszej szczelinie walcarki, co przedstawiono na rysunku 26. Szczeliny ustawiono na 10 μm (pierwsza) oraz 10/5 μm (druga). Homogenizację prowadzono pięciokrotnie, za każdym razem

zdejmując całość obrobionego materiału z walcy do osobnego naczynia. Dwa pierwsze procesy prowadzono z nastawem szczeliny końcowej 10 μm . Trzy kolejne z nastawem szczeliny końcowej 5 μm .

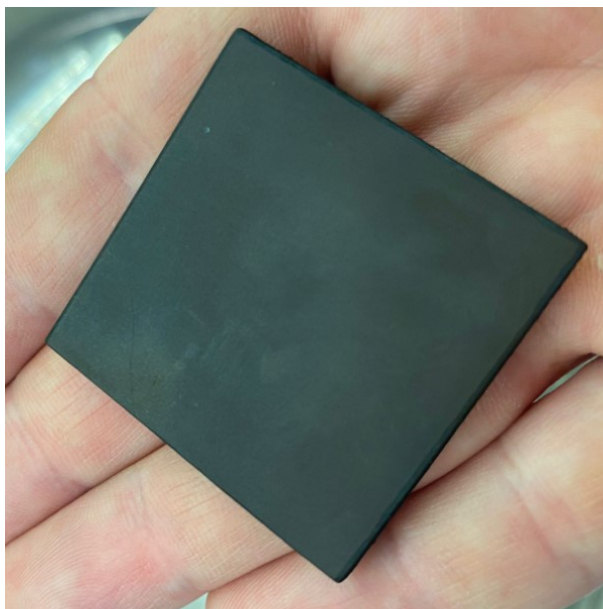


Rysunek 26 Drugi etap homogenizacji - walcowanie. Widok na szczelinę pierwotną.

Taki proces homogenizacji nie tylko pozwala uzyskać większe rozdrobnienie materiału, ale także jego lepsze ujednolicenie. Charakter procesu pozwala na wydajniejsze wtłaczanie rozpuszczalnika (w tym wypadku macierzy) pomiędzy obecne ziarna dopantu. Skutkuje to wydajniejszym (niż w przypadku homogenizacji jednoetapowej) zawieszeniem i rozproszeniem dopantu w całej objętości macierzy. Po dwu etapowym procesie homogenizacji całą strukturę poddano dalszej obróbce - do układu wprowadzono odpowiedni dodatek aktywatora (8%wt. względem użytej macierzy). Całość traktowano zgodnie z zaleceniami producenta (powolne, ręczne mieszanie, unikanie wprowadzenia nadmiaru powietrza do substancji). Tak przygotowaną kompozycję odpowietrzano w komorze próżniowej co najmniej pięciokrotnie (do całkowitego zaniku obserwowanych na powierzchni mieszaniny pęcherzyków gazu). Następnie kompozycję wylewano do naczynia z LDPE i odstawiono do całkowitego usieciowania zgodnie z zaleceniami producenta (48 godzin).

Metoda ta pozwalała uzyskać stabilne struktury (zarówno przed jak i po usieciowaniu) w przypadku wszystkich wytypowanych wcześniej jako poprawne substancji aktywnych wobec medium RTV-2. Kompozyty stworzone za pomocą tej metody nie ulegają rozwarstwieniu

w czasie (w stanie przed usieciowaniem) a po usieciowaniu zachowują swoją płaskorównoległość. Kompozyt stworzony za pomocą tej metody przedstawiono na rysunku 27. Nie zaobserwowano, aby kompozyty stworzone za pomocą tej metody wykazywały obszary o zaniżonej gęstości substancji aktywnej.



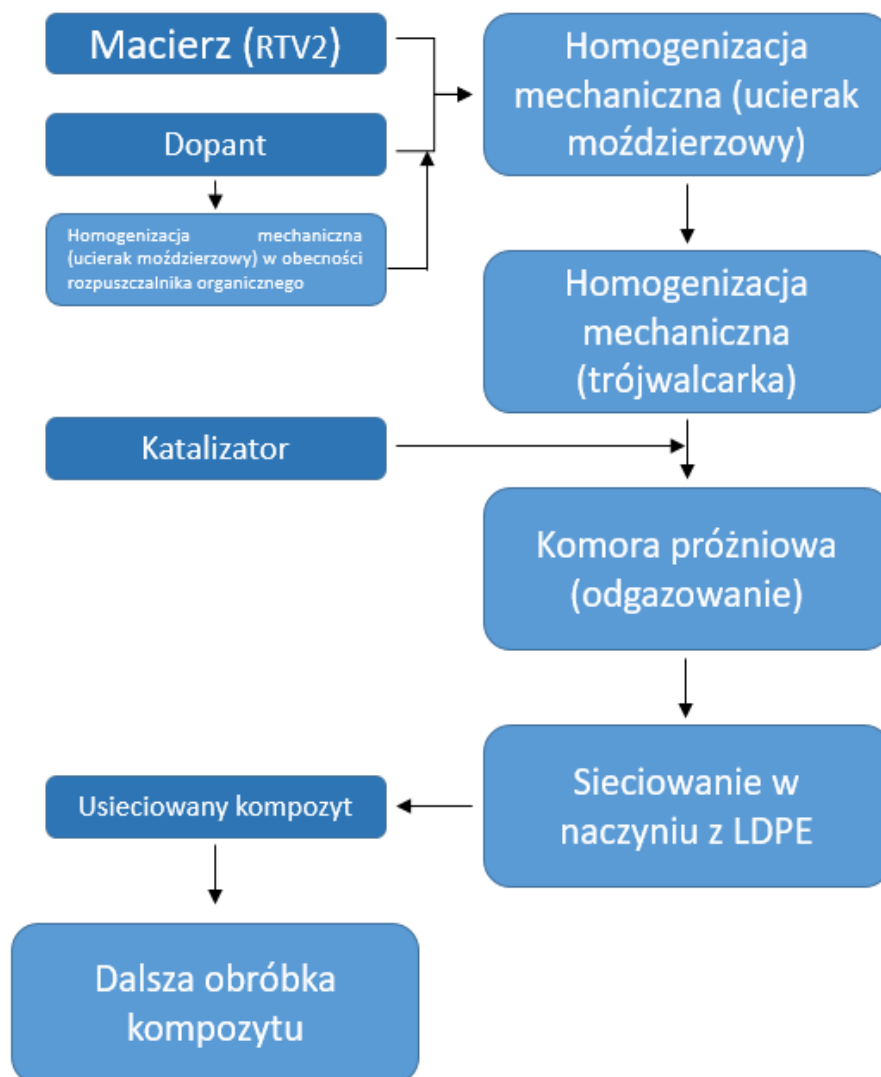
*Rysunek 27 Kompozyt stworzony za pomocą dwuetapowej homogenizacji mechanicznej. Macierz - kauczuk silikonowy RTV2. Dopant - **nAg**, 50%wt.*

Dlatego też, metoda ta została określona jako poprawna, a wszystkie następne kompozycje opisane i przebadane w ramach tej pracy zostały wykonane za jej pomocą. Zestawienie kompozytów stworzony za pomocą tej metody a następnie przebadanych w ramach tej pracy przedstawiono w tabeli nr 1.

Tabela 1 Zestawienie stworzonych i przebadanych w ramach niniejszych pracy kompozycji termoprzewodzących.

Lp.	Macierz	Nazwa systematyczna	Dopant_1	Stężenie_1 %wt.	Dopant_2	Stężenie_2 %wt.	Dopant_3	Stężenie_3 %wt.	Dopant_4	Stężenie_4 %wt.
0		RAW								
1	RTV2	nAg 40%		30	otoczni organiczna	10				
2		nAg 50%	nAg	37,5		12,5				
3		nAg 60%		45		15				
4		SF 40%		40						
5		SF 50%	SF	50						
6		SF 60%		60						
7		G 40%		40						
8		G 50%	G	50						
9		G 60%		60						
10		RGO 40%		40						
11		RGO 50%	RGO	50						
12		RGO 60%		60						
13		nAgtoSF 40%		14,1		19,0		0,6	otoczni organiczna	6,3
14		nAgtoSF 50%	nAg	17,6	SF	23,8	Ag	0,7		7,9
15		nAgtoSF 60%		21,1		28,6		0,9		9,4
16		nAgtoSF 70%		24,7		33,3		1,0		11,0

Schemat wytworzenia kompozycji termoprzewodzących przedstawionych w Tabeli 1 przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28 Schemat tworzenia kompozycji w oparciu o podwójną homogenizację mechaniczną.

4.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wytypowano oraz zweryfikowano możliwość zastosowania wybranych metod homogenizacji mechanicznej i ultradźwiękowej w celu ujednoczenia struktury kompozycji termoprzewodzących. Badania prowadzono pierwotnie z wykorzystaniem substancji aktywnych – **nAg** oraz **SF**. Substancje te reprezentują dwa skrajne przykłady cząsteczek rozważanych w ramach dopantu – nanometryczne ziarna (**nAg**) oraz mikrometryczne płatki (**SF**).

Metody nieprzynoszące odpowiedniego rezultatu to: prosta homogenizacja mechaniczna, homogenizacja ultradźwiękowa – ex-situ oraz in-situ, homogenizacja mechaniczna z wykorzystaniem młyna perełkowego. Podstawowy problem obserwowany przy zastosowaniu tych metod polegał na rozwarstwieniu się całej struktury kompozycji. Problem ten występował na skutek niewystarczającego rozdrobnienia i suspensji cząstek substancji aktywnej (np. w przypadku prostej homogenizacji mechanicznej) bądź poprzez przegrzanie (lokalne) kompozycji w trakcie homogenizacji, czego skutkiem było wytrącenie się zanieczyszczenia w formie makrometrycznego srebra metalicznego.

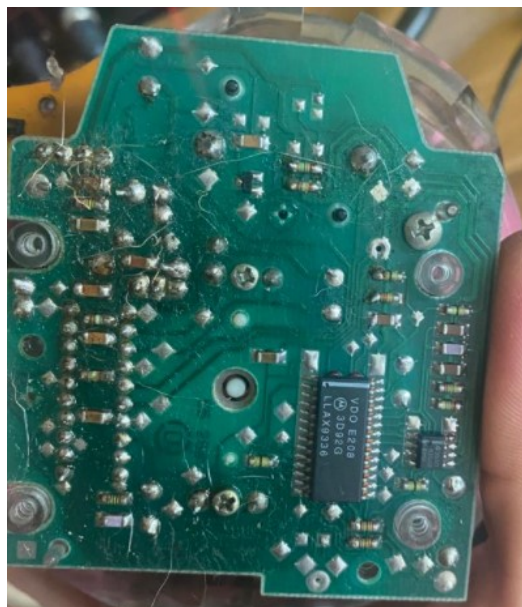
Metody wystarczające to: homogenizacja mechaniczna, automatyczny ucierak móżdżerowy oraz homogenizacja mechaniczna dwu etapowa (z wykorzystaniem automatycznego ucieraka oraz walcowania wąskoszczelinowego). Automatyczny ucierak móżdżerowy, wykorzystany w obydwu tych metodach pozwala na uśrednienie średnic cząstek stałych występujących w mieszaninie oraz ich wstępną dyspersję w całej objętości. Nastawa rozmiaru oraz automatyczna praca pozwala wstępnie rozbić aglomeraty cząsteczkowe do średnicy charakterystycznej dla danego modelu (10 μm). Dzięki temu, kolejny krok w procesie homogenizacji mógł dotyczyć w większym stopniu dyspersji cząstek niż ich dodatkowemu uśrednieniu. Walcowanie wąskoszczelinowe pozwoliło w znacznym stopniu poprawić dyspersję cząstek substancji aktywnej w medium (w porównaniu z samym automatycznym ucierakiem móżdżerowym). Prowadzenie procesu walcowania w sukcesywnych seriach eliminuje sytuacje, gdzie substancja aktywna uśredniania oraz dyspergowana jest tylko w jednej osi (tworzenie się płatków).

Wykorzystanie dwuetapowej metody homogenizacji skutkowało powstaniem kompozycji stabilnych (brak widocznego rozwarstwienia), możliwych do usieciowania bez ryzyka wystąpienia przegrzania się struktury i wytrącenia zanieczyszczeń makroskopowych.

Badania nad określeniem poprawnego sposobu homogenizacji kompozycji prowadzono w sprzężeniu z badaniami nad doбором i weryfikacją substancji występujących w charakterze macierzy oraz substancji aktywnej, właściwościami reologicznymi kompozytów oraz analizą mikroskopową (mikroskopią cyfrową).

5. Badania reologii rozważanych kompozycji

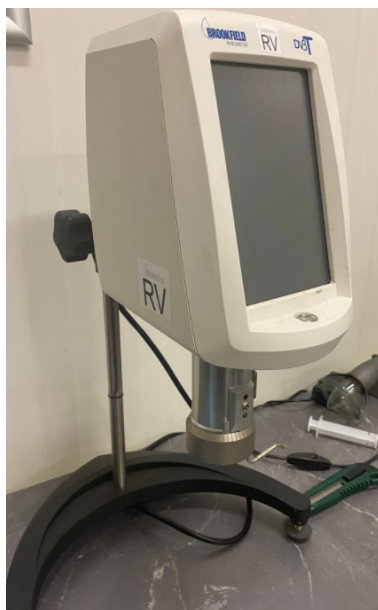
Właściwości reologiczne kompozytów, takie jak ich lepkość czy stabilność zawieszenia w czasie odgrywają kluczową rolę przy aplikacji opracowywanych kompozycji termoprzewodzących. Kompozycje o niskim współczynniku lepkości dynamicznej wykazują tendencję do pełnego rozlewania się w zadanej objętości. Jest to problematyczne przy opracowywaniu rozwiązań dla podzespołów w objętości bez wyraźnie zaznaczonych granic, jak w przypadku prostej płytki drukowanej PCB. Takie kompozycje mogą też wykazać braki ciągłości (przerwy, dziury) przy preparowaniu TIM ex-situ (poza miejscem docelowym). Z kolei wysoki współczynnik lepkości dynamicznej sprawia, że kompozycja nie jest w stanie w pełni pokryć konkretnego elementu oraz wypełnić obecnych szczelin, w rezultacie pozostawiając miejsca działające jako inhibitory procesu przewodzenia ciepła.



Rysunek 29 Przykładowe miejsce stosowania opracowywanych kompozycji - płytka PCB z widocznymi połączeniami oraz chipem sterującym. Zdjęcie własne.

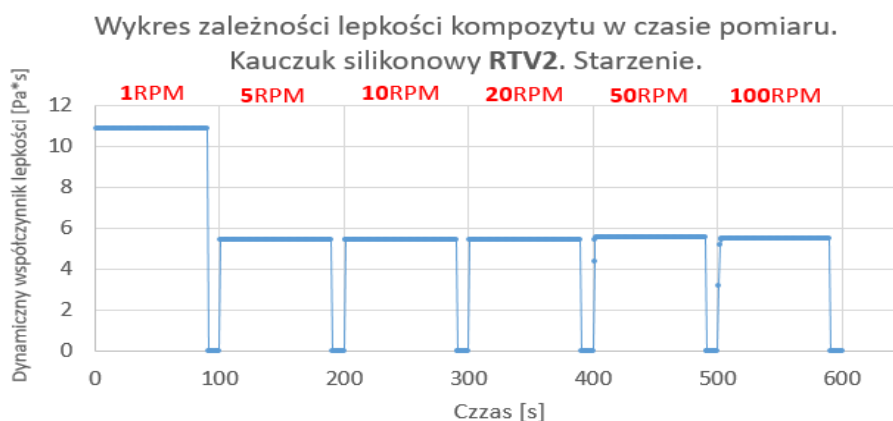
5.1 Dynamiczny współczynnik lepkości

Badania dynamicznego współczynnika lepkości rozważanych kompozycji w zależności od rodzaju i stężenia dodanej substancji aktywnej przeprowadzono za pomocą wiskozymetru Brookfield DV3T ze szpindlem V74 (rysunek 30).

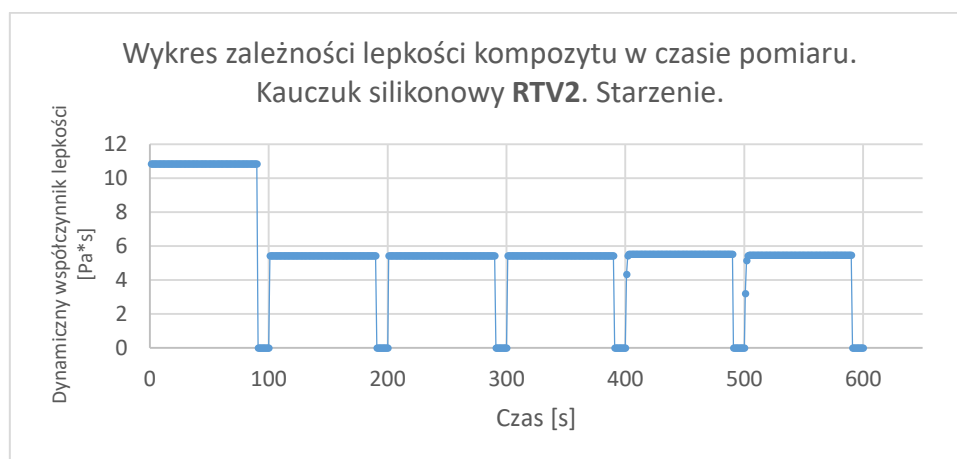


Rysunek 30 Urządzenie pomiarowe - reometr Brookfield DV3T.

Badaniu poddawana była znana ilość kompozytu (50 ml) po pełnym cyklu homogenizacji, przed dodatkiem aktywatora (w tzw. stanie „surowym”). Badania prowadzono także po wykonaniu starzenia termicznego – co najmniej 33 krotne przejście przez punkt 0°C , z temperaturami skrajnymi -40°C oraz $+100^{\circ}\text{C}$. Założenia starzenia termicznego odpowiadają liczbie historycznych wystąpień tzw. dni mroźnych (średnia temperatura $<0^{\circ}\text{C}$) w Polsce w ciągu roku. Pozwala to zasymulować pracę proponowanych kompozycji przy narażeniu na niekorzystne warunki atmosferyczne – skrajnie niską temperaturę – w sposób przyspieszony. Więcej informacji na temat badań starzeniowych zostanie przedstawione w rozdziale 8 niniejszej pracy – pod tytułem Badania wytrzymałościowe. Badania prowadzono w temperaturze 20°C w następujących nastawach prędkości obrotowej wrzeciona: 1 RPM, 5 RPM, 10 RPM, 20 RPM, 50 RPM, 100 RPM. Każda nastawa prędkości obrotowej realizowana była przez 90s, po których każdorazowo następowało 10 s relaksacji kompozytu (zerowa prędkość obrotowa wrzeciona). Na rysunkach 31 oraz 32 przedstawiono wynik pomiaru (notowany dynamiczny współczynnik lepkości w czasie pomiaru) uzyskany dla czystego, niedomieszkowanego kauczuku silikonowego RTV2 (RAW).



Rysunek 31 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu czystej macierzy przy różnych prędkościach obrotowych.

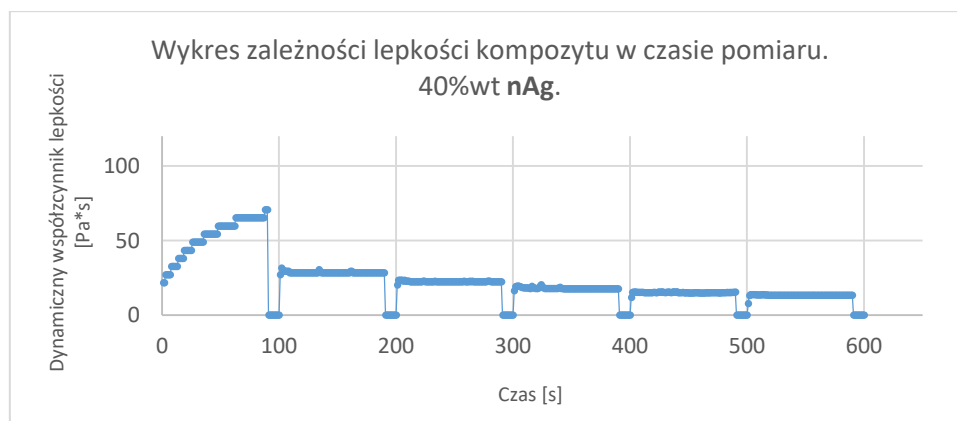


Rysunek 32 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu czystej macierzy przy różnych prędkościach obrotowych po starzeniu termicznym.

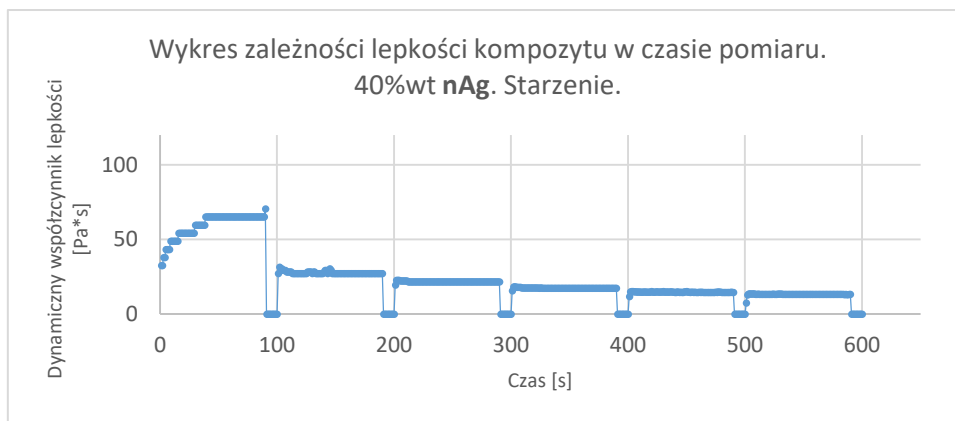
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów, czysta macierz spełnia w dużym stopniu hydrodynamiczne prawo Newtona. Naprężenie ścinające oraz prędkość ścinania w czasie pomiaru są wprost proporcjonalne do siebie. Stałą proporcjonalności jest dynamiczny współczynnik lepkości, który dla danej substancji jest stały przy stałym ciśnieniu i w stałej temperaturze [42]. Sama macierz jest też jest stabilna – brak wyraźnych odchyłeń od średniej wartości mierzonej (ok. 5,6 Pa*s) w czasie pomiaru. Odchylenie wartości dla najmniejszej wartości prędkości (1 RPM) wynika ze specyfikacji urządzenia i nie wskazują na utratę stabilności przez kompozycję.

Na potrzeby dalszych rozważań, przez lepkość danej kompozycji rozumie się wartość dynamicznego współczynnika lepkości dla prędkości obrotowej wrzeciona = **50 RPM**.

Przeprowadzone pomiary lepkości proponowanych kompozycji wskazują na ich nienewtonowski charakter. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej szpindla (prędkości ścinania) ich lepkość malała. Ta zależność świadczy o konkretnym charakterze kompozycji w zakresie jej lepkości – płyn rozrzedzany ścinaniem. Jest to także charakterystyczne dla układów wielofazowych, gdzie jedna faza stanowi matrycę (płyn) a kolejne jej wypełnienie (płyn, ciało stałe) i wskazuje na poprawne zawieszenie cząstek stałych w medium [42]. Zjawisko takie obserwuje się także w przypadku np. farb, gdzie dopantem są cząstki pigmentów zawieszony w różnych rozpuszczalnikach (mediach). Przykładowy wynik badania (zarówno w stanie surowym jak i starzonym) dynamicznego współczynnika lepkości kompozytu z 40 %wt. udziałem nAg został przedstawiony na rysunkach 33 oraz 34. Wyniki pomiarów (wykresy zależności notowanego dynamicznego współczynnika lepkości w czasie pomiaru) dla pozostałych kombinacji „substancja aktywna – macierz” zostały ujęte w załączniku A do niniejszej pracy, jako **Załączniki dotyczące działu 5 – Badania reologii rozważanych kompozytów**.

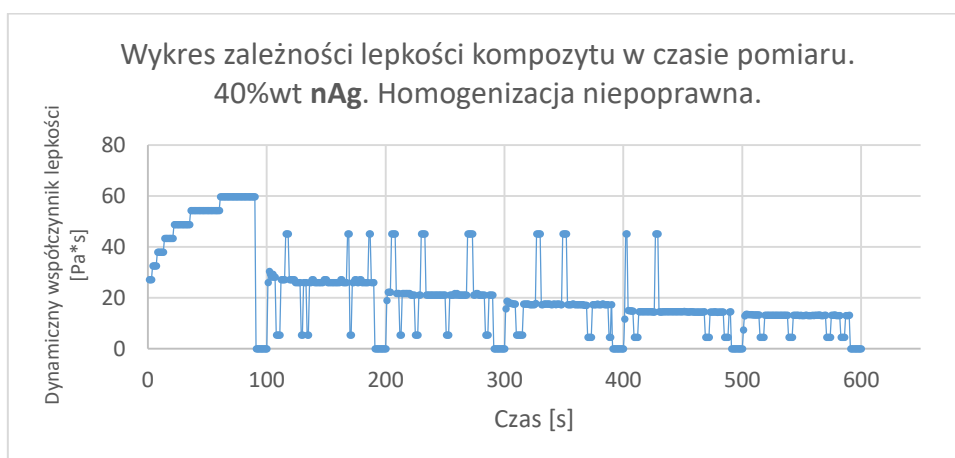


Rysunek 33 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania dla kompozytu z 40%wt. udziałem nanocząstek srebra nAg.



Rysunek 34 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania dla kompozytu z 40%wt. udziałem nanocząstek srebra **nAg** po starzeniu termicznym.

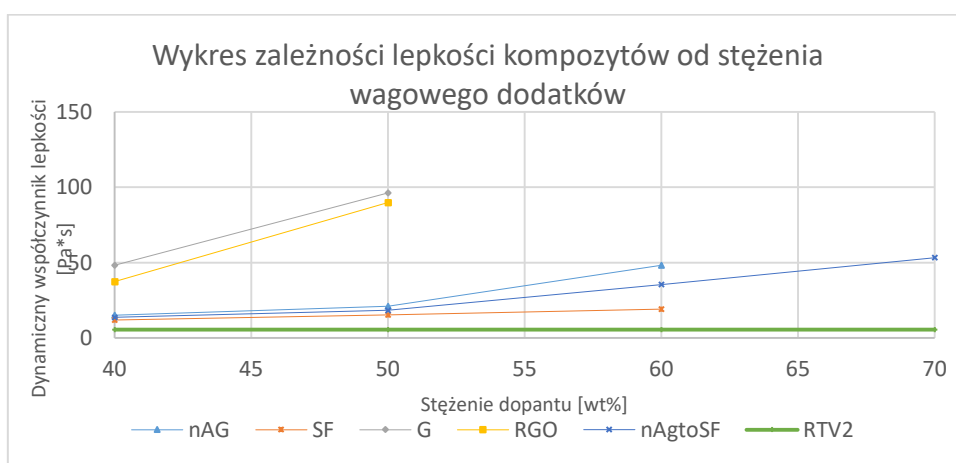
Badania reologii zostały sprzężone z wyborem najefektywniejszej metody homogenizacji kompozytów. Pozwoliły one na określenie stopnia zawieszenia cząstek w macierzy oraz ich ogólnej stabilności w czasie. W przypadku niepoprawnej homogenizacji, a co za tym idzie nie odpowiedniego zawieszenia dopantów dochodziło do wystąpienia lokalnie anormalnych pików pomiarowych na odczytach lepkości w funkcji czasu. Piki poniżej mierzonego średniego poziomu wskazują najprawdopodobniej na lokalne braki cząstek dopantu (badaniu ulegała sama macierz). Piki powyżej mierzonego średniego poziomu wskazują najprawdopodobniej na lokalną, nadmierną aglomerację dopantu (badaniu ulegał sam dopant, ciało stałe). Przykład niepoprawnej homogenizacji został zaprezentowany na rysunku 35.



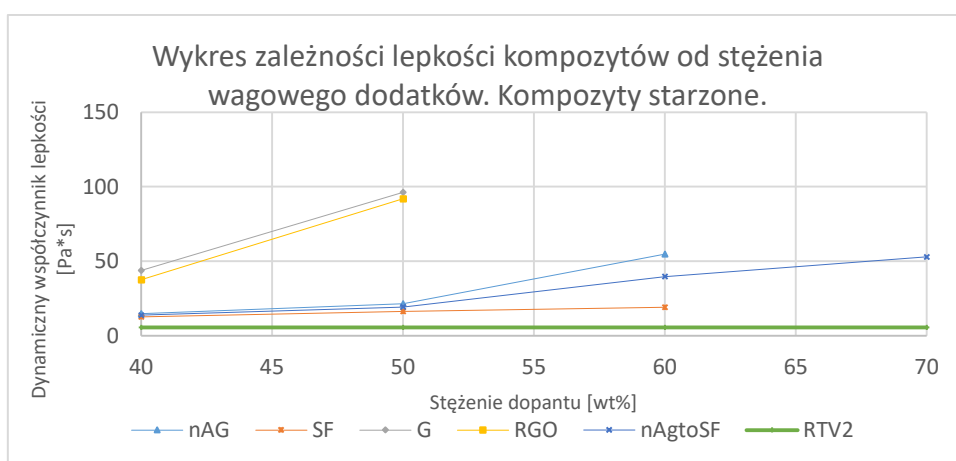
Rysunek 35 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kompozytu z 40 %wt. udziałem nanocząstek srebra **nAg**. Przykład kompozytu o niepoprawnej homogenizacji.

Dodatkowo, pomiary realizowane dla skrajnych stężeń (60%wt.) dodatków **RGO** oraz **G** nie mogły zostać zrealizowane (zarówno przed jak i po starzeniu termicznym). Naprężenia występujące w czasie pomiaru wykraczały poza skalę pomiarową (dynamiczny współczynnik lepkości powyżej 108,6 Pa*s dla prędkości wrzeciona 50 RPM) urządzenia i groziły jego uszkodzeniem.

Wyniki pomiaru dynamicznego współczynnika lepkości dla pozostałych opracowywanych kompozytów (dla prędkości wrzeciona = 50 RPM), zarówno w formie przed jak i po starzeniu termicznym zostały przedstawione zbiorczo na rysunkach 36 i 37 oraz w tabeli 2.



Rysunek 36 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji stężenia dodatków. Kompozyty nieutwardzone i niestarczone cieplnie.



Rysunek 37 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji stężenia dodatków. Kompozyty nieusieciowane i starzone cieplnie.

Tabela 2 Zestawienie zmierzonej lepkości proponowanych kompozytów. Próbki surowe oraz po starzeniu termicznym.

Lp.	Nazwa systematyczna	Lepkość przy 50 RPM Pa*s	Niepewność pomiaru Pa*s	Lepkość przy 50 RPM Pa*s po starzeniu	Niepewność pomiaru Pa*s po starzeniu
0	RAW	5,630	1,1	5,525	1,1
1	nAg 40%	15,091	1,1	14,770	1,1
2	nAg 50%	21,191	1,1	21,392	1,1
3	nAg 60%	48,374	1,3	54,768	1,1
4	SF 40%	12,042	1,1	12,619	1,1
5	SF 50%	15,428	1,1	16,318	1,1
6	SF 60%	19,233	1,1	19,066	1,1
7	G 40%	48,326	1,1	43,764	1,1
8	G 50%	96,220	1,1	96,316	1,2
9	G 60%	X	X	X	X
10	RGO 40%	37,501	1,1	37,536	1,1
11	RGO 50%	89,946	1,3	92,020	1,5
12	RGO 60%	X	X	X	X
13	nAgtoSF 40%	13,779	1,1	13,737	1,1
14	nAgtoSF 50%	18,367	1,1	19,210	1,1
15	nAgtoSF 60%	35,494	1,2	39,702	1,1
16	nAgtoSF 70%	53,315	1,1	52,842	1,1

5.2 Moduł odkształcalności liniowej

Opracowywane kompozycje, w zależności od przeznaczenia mogą zostać wykorzystane na dwa główne sposoby:

- Sieciowanie bezpośrednio w miejscu przeznaczenia,
- Wcześniej usieciowany kompozyt zostaje docięty na wymiar do miejsca, w którym zostanie zastosowany.

Pierwsza opcja pozwala na uzyskanie kompozytu finalnego o dowolnym kształcie, dopasowanym do miejsca pracy. Druga opcje wiąże się z sieciowanym wcześniej kompozytem, który kształtem pierwotnym w większości przypadków nie pokrywa się z kształtem docelowego miejsca pracy. Taki kompozyt należy wtedy przygotować (dociąć). Dodatkowo, grubość sieciowanego kompozytu zostaje z góry narzucona przez producenta i z reguły zawiera się w przedziałach możliwych do realizowania na liniach produkcyjnych.

Dlatego też dla kompozytów uprzednio sieciowanych, rozważając ich pracę w warunkach rzeczywistych należy uwzględnić ich zdolność nietrwałego odkształcania się pod wpływem zewnętrznej siły ściskającej.

W tym celu próbki usieciowanych kompozytów o wymiarach 40 x 40 mm ściskano dwoma aluminiowymi blokami z siłą ok. 300 N. Mierzono pierwotną i wtórną grubość próbek. Następnie obliczono dla każdej próbki obliczono liniowe odkształcenie [43] przy ściskaniu wg. zależności (1):

$$\varepsilon = \frac{d - d'}{d} \quad (1)$$

Gdzie:

ε – wielkość odkształcenia liniowego, d – grubość pierwotna próbki, d' – grubość wtórna próbki (po ściśnięciu)

Naprężenia normalne działające na próbkę w czasie badania [43] wyznaczono za pomocą zależności (2):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Gdzie, σ – naprężenie N/m², F – siła nacisku bloków N, A – pole powierzchni docisku bloku m²

Następnie obliczono moduł odkształcalności liniowej (moduł Young'a [43] według zależności (3):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

Gdzie:

E – moduł odkształcalności liniowej N/m²

Pomiary oraz obliczenia wykonano dla wszystkich kompozytów. Wyniki obliczeń zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3 Odkształcenie liniowe, naprężenia oraz Moduł Younga wyznaczone dla proponowanych kompozytów. Zestawienie zbiorcze.

Lp.	Nazwa systematyczna	ε -	Σ N/m ²	E MPa	Niepewność pomiaru MPA
0	RAW	0,122	206250	1,691	0,092
1	nAg 40%	0,066	204375	3,097	0,39
2	nAg 50%	0,041	195000	4,756	0,88
3	nAg 60%	0,028	194375	6,942	1,9
4	SF 40%	0,064	195000	3,047	0,42
5	SF 50%	0,042	195625	4,658	0,97
6	SF 60%	0,031	206250	6,653	1,7
7	G 40%	0,018	199375	11,076	4,5
8	G 50%	0,014	203125	14,509	9,4
9	G 60%	0,007	196250	28,036	34
10	RGO 40%	0,018	195625	10,868	4,7
11	RGO 50%	0,011	204375	18,580	12
12	RGO 60%	0,005	199375	39,875	64
13	nAgtoSF 40%	0,063	195625	3,105	0,29
14	nAgtoSF 50%	0,039	193125	4,952	0,71
15	nAgtoSF 60%	0,023	205625	8,940	2,1
16	nAgtoSF 70%	0,018	198125	11,007	3,1

5.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę właściwości reologicznych (dynamicznego współczynnika lepkości) proponowanych kompozycji. Oznaczenia dokonano za pomocą urządzenia Brookfield DV3T z użyciem szpindla V74. W celu zapewnienia przejrzystości pracy jako wartość dynamicznego współczynnika lepkości kompozycji raportowano wartości tego współczynnika przy prędkości obrotowej szpindla równej 50 RPM.

Czysta macierz (bez żadnego dodatku) cechuje się lepkością poziomą 5,6 Pa*s. Jest to wartość stała, niezmienna dla różnych nastaw prędkości szpindla.

W przypadku kompozycji parametr lepkości zależny był od prędkości szpindla. Wraz ze wzrostem prędkości dynamiczny współczynnik lepkości malał. Jednak dla konkretnych nastaw prędkości obrotowej szpindla parametr ten utrzymywał (z drobnymi odchyleniami) wartości stałe. Można z tego wyciągnąć wniosek, że opracowane kompozycje są płynami rozrzedzanymi ścinaniem.

Pomiary właściwości reologicznych zostały także wykorzystane na etapie selekcji metody homogenizacji kompozycji. Źle zhomogenizowane struktury w czasie pomiaru na wiskozymetrze skutkowały wystąpieniem lokalnych pików pomiarowych, o wartościach znacznie zaniżonych lub zawyżonych wobec średniej wartości notowanej dla każdej prędkości. Zjawisko to wynikało z niewystarczającego rozproszczenia cząstek w całej objętości kompozycji. Miejsca o zaniżonej gęstości dopantu wykazywały lepkość zbliżoną do lepkości czystej macierzy. Miejsca o wyższym zagęszczeniu dopantu wykazywały lepkość zawyżoną – pomiarowi podlegał ośrodek składający się w głównej mierze z ciał stałych.

Wszystkie zastosowane dodatki skutkowały zawyżeniem lepkości otrzymanych kompozycji. Kompozycje bazujące na związkach srebra wykazywały się większą lepkością niż ich węglowe odpowiedniki.

W przypadku kompozycji bazujących na związkach srebra największe wartości odnotowano dla dodatku **nAg** (maksymalnie 48 Pa*s dla 60% udziału **nAg**). Najniższe wartości odnotowano dla dodatku **SF** (maksymalnie 19 Pa*s dla 60% udziału **SF**). Kompozyt **nAgtoSF** stanowi pośrednią formę pomiędzy nano (**nAg**) a mikrometrycznymi (**SF**) formami srebra. W jego przypadku lepkość plasuje się na poziomie 35 Pa*s dla 60% udziału **nAgtoSF** oraz 53 Pa*s dla 70% udziału **nAgtoSF**.

W przypadku kompozycji bazujących na formach węglowych maksymalne stężenie dodatku w kompozycie możliwym do zmierzenia określono na poziomie 50%. Stężenia 60% w czasie pomiaru wykazywały wartości powyżej zakresu urządzenia, a ich pomiar stanowił ryzyko uszkodzenia sprzętu. Maksymalne wartości notowane dla 50% dodatków do odpowiednio 96 Pa*s oraz 90 Pa*s dla kolejno **G** oraz **RGO**.

Starzenie termiczne kompozycji nie miało większego wpływu na notowany dynamiczny współczynnik lepkości. Nie można wskazać jednoznacznie zależności pomiędzy spadkiem bądź wzrostem lepkości kompozytów starzonych. Największą odchylenia odnotowano w przypadku kompozytu **nAg** 60% (+13%) oraz kompozytu **G** 40% (-9,4%).

Dla proponowanych kompozycji określono także ich zdolność do liniowego odkształcania się na skutek wystąpienia naprężeń. W tym celu określono moduł Younga.

Dla czystej, niedomieszkowanej macierzy notowano stosunkowo niski moduł Younga (ok. 1,7 MPa). Każda domieszka skutkowała wzrostem tej wartości.

Analogicznie jak w przypadku lepkości, tutaj także kompozycje bazujące na formach srebrowych wykazywały niższe moduły niż ich węglowe odpowiedniki. W przypadku dodatków srebrowych najwyższy moduł Younga zaobserwowano dla kompozycji **nAgtoSF** 70% (ok. 11 MPa), najniższy zaś dla kompozycji **nAg** 40% oraz **SF** 40% (ok. 3 MPa). W przypadku dodatków węglowych, najwyższy moduł Younga zaobserwowano dla kompozycji **RGO** 60% (ok. 40 MPa), najniższy zaś dla kompozycji **G** 40% oraz **RGO** 40% (ok. 11 MPa). Usieciowane kompozycje bazujące na formach węglowych wykazywały średnio 3 lub 4 krotnie wyższy moduł Younga niż kompozycje bazujące na formach srebrowych.

Moduł Younga oznaczony dla dodatków **nAgtoSF** wartością zbliżony był do dodatku SF. Wskazują to na wytworzenie się połączeń pomiędzy płatkami srebrowymi, z ziarnami nanometrycznymi w roli lepiszcza. W czasie badania żadna kompozycja nie uległa uszkodzeniu. Po zakończeniu pomiarów pierwotna grubość wszystkich próbek została zachowana.

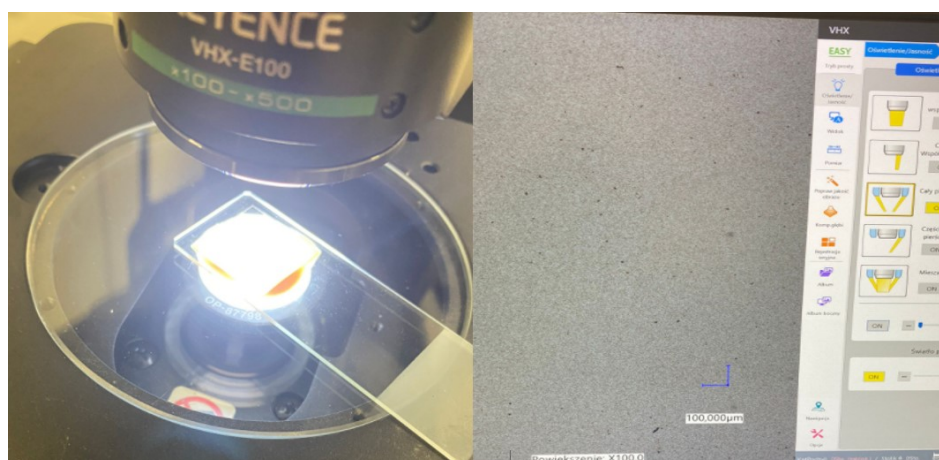
Badania właściwości reologicznych opracowanych kompozytów prowadzono w sprzężeniu z doborem i weryfikacją substancji występujących w charakterze macierzy oraz substancji aktywnej, oraz określeniem poprawnego sposobu homogenizacji kompozycji oraz analizą mikroskopową (mikroskopią cyfrową).

6. Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa

Pierwotnie w ramach pracy planowano wykonać oznaczenia wielkości cząstek substancji aktywnej w macierzy (dla kompozycji przed usieciowaniem) na podstawie pomiaru DLS (ang. Dynamic Light Scattering, dynamiczne rozproszenie światła) za pomocą urządzenia Zetasizer Nano S. Ze względu na ograniczenia sprzętowe (wg. producenta, maksymalne stężenie roztworu badanego na tym urządzeniu to 40%) zastosowanie tej techniki oraz tego sprzętu okazało się niemożliwe. W zastępstwie zdecydowałem się oznaczyć rozkład wielkości cząstek substancji aktywnej w matrycy za pomocą cyfrowej analizy mikroskopowej. Analiza ta pozwoliła na wykonanie oznaczeń bazując na próbkach zawierających powyżej 40% stężenia dodatków.

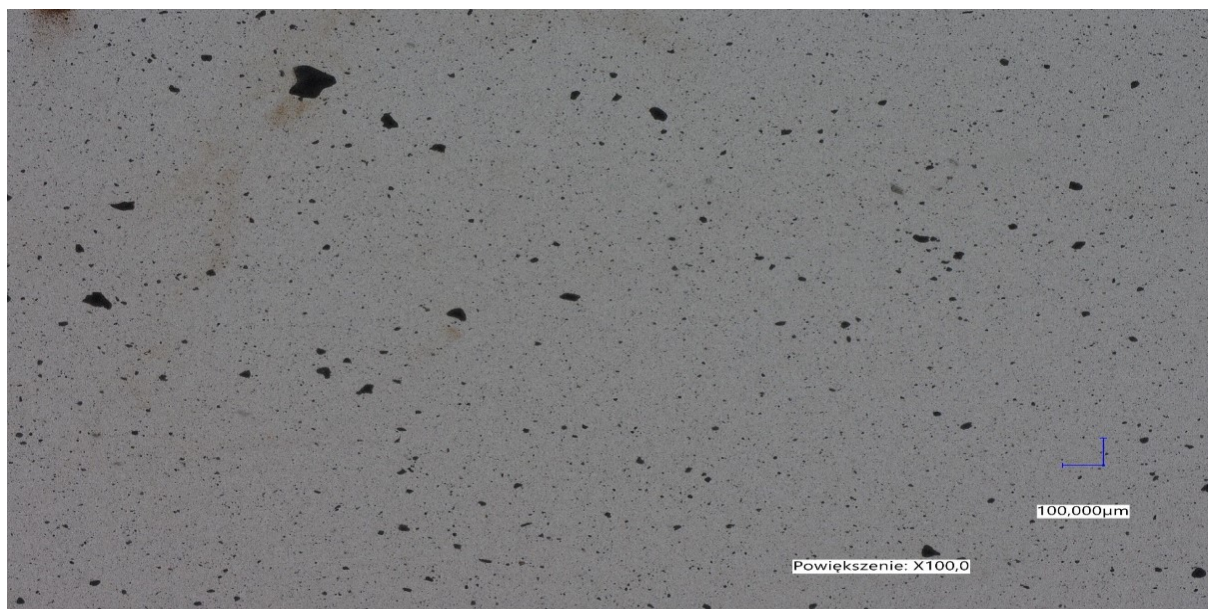
6.1 Kompozyty nieusieciowane

Cyfrowa analiza mikroskopowa została zrealizowana z wykorzystaniem mikroskopu Keyence VHX-7000. Znana ilość (1ml) kompozytów przed usieciowaniem (w stanie płynnym) umieszczona została na szkiełku laboratoryjnym, a następnie przykryta szkiełkiem nakrywkowym. Pozwoliło to na pełne rozlanie się badanego kompozytu na powierzchni szkiełka podstawkowego. W celu minimalizacji ryzyka migracji cząstek w czasie wykonywania zdjęcia, spreparowane próbki odstawiono na 120 minut do czasu ich pełnej relaksacji. Następnie próbki umieszczono na stoliku mikroskopu i wykonano oznaczenia przy powiększeniu cyfrowym 100x. Próbkę w czasie wykonywania oznaczenia oraz widok z samego mikroskopu został zaprezentowany na rysunku 38.



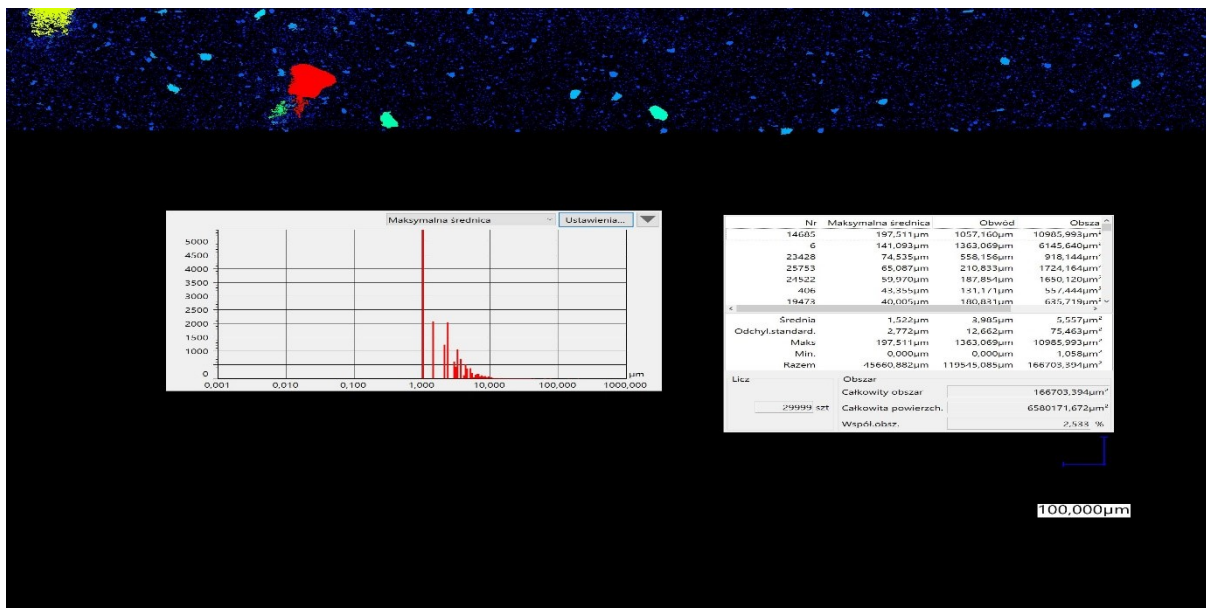
Rysunek 38 Analiza mikroskopowa za pomocą urządzenia Keyence VHX-7000. Po lewej – badana próbka. Po prawej – podgląd powierzchni próbki przy 100x powiększeniu.

Specyfika mikroskopu pozwalała na wykonanie zdjęć z całkowitym podświetleniem spodnim. Dzięki temu wyeliminowano problem odbłasków powierzchniowych pochodzących od samych cząstek, a mogących zaburzać późniejsze zliczenia przy liczebności cząstek o określonej średnicy. Przedstawiono to na rysunku 39 na przykładzie kompozytu **nAg** 40% przed starzeniem.



*Rysunek 39 Zdjęcie próbki preparowanej z wykorzystaniem kompozytu domieszkowanego 40%wt. **nAg**. Próbka nieusieciowana i niestarzona.*

Zdjęcie wykonane w ten sposób ukazuje cząstki substancji aktywnej oraz aglomeraty (zarówno pierwotne, jak i wtórne, będące następstwem stosowanej metody homogenizacji). Zdjęcie te w połączeniu z oprogramowaniem oferowanym przez producenta stanowi także podstawę do wyznaczenia średnic oraz liczebności cząstek obserwowanych w kompozycji. Wyszczególnienie widocznych cząstek i aglomeratów oraz histogram ich maksymalnych średnic na podstawie rysunku 39 zostały przedstawione na rysunku 40. Ze względu na ograniczenia oprogramowania, detekcja oraz oznaczenie cząstek możliwa jest tylko dla maksymalnie 30 000 obserwowanych obiektów.



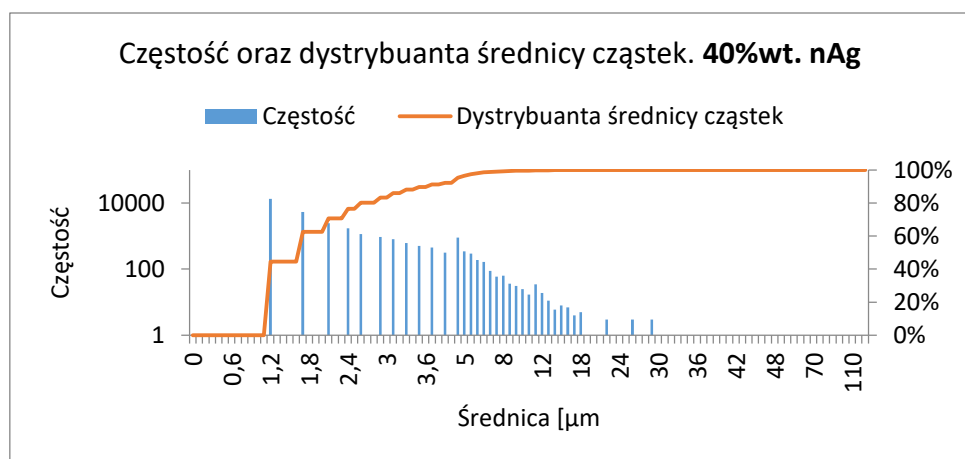
Rysunek 40 Analiza ilościowa oraz jakościowa ziaren występujących w badanej próbce (40%wt. nAg) z widocznym histogramem maksymalnych widocznych średnic.

W celu zapewnienia przejrzystości oraz możliwości porównywania wyników uzyskanych dla różnych kształtów cząstek oraz aglomeratów substancji aktywnej (płatki, sfery, kształty nieregularne, spieki) zdecydowano o zastosowaniu projekcyjnej średnicy zastępczej. Średnica ta jest równa średnicy kuli o takiej samej powierzchni przekroju, jak powierzchnia przekroju rozważanego ziarna rzutowanego na powierzchnię płaską [44]. Zdjęcia wykonane mikroskopem Keyence w ramach niniejszej pracy mają charakter dwuwymiarowy (2D). Dzięki temu, pole powierzchni każdej rejestrowanej cząstki było tożsame z polem powierzchni koła wielkiego, stanowiącego przekrój kuli. Zatem, projekcyjną średnicę zastępczą, stanowiącą dwukrotność promienia wyznaczono z zależności (4):

$$P = \pi r^2 \quad (4)$$

Gdzie, P – pole powierzchni koła wielkiego oraz obserwowanej cząstki μm^2 , r – promień koła wielkiego μm

Na podstawie rysunku 40, częstość wystąpienia cząsteczki o danej zastępczej średnicy projekcyjnej oraz dystrybuanta średnicy cząstek, dla przykładu nAg 40% została zaprezentowana na rysunku 41.



Rysunek 41 Częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze średnicy. Próbką nAg 40%wt.

Następnie, na podstawie wykresy dystrybuanty średnic cząstek możliwe było wyznaczenie wartości 1, 5 i 9 decyla tego rozkładu, wielkości te oznaczono odpowiednio d_{10} , d_{50} , d_{90} , dla próbki nAg 40% wartości przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Średnice graniczne dla próbki nAg40%.

Średnica graniczna	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Wartość μm	1,16	1,65	3,6

Ze względu na ograniczenia sprzętowe oraz eliminacje ryzyka zliczenia tylko i wyłącznie aglomeratów wyższych przy stężeniach, kolejne oznaczenie powtórzono tylko dla pozostałych substancji aktywnych przy ich 40% stężeniu. Rozważano wariant przed jak i po starzeniu termicznym. Zdjęcia mikroskopowe, zdjęcia wyszczególnionych na ich podstawie cząstek oraz stosowne wykresy zostały ujęte w załączniku B1, jako **Załączniki dotyczące działu 6 – Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa, kompozyty nieusieciowane.**

Zestawienie 1, 5 i 9 decyla rozkładów średnic dla wszystkim pomiarów realizowanych na kompozytach nieusieciowanych przed i po starzeniu przedstawiono w tabeli 5.

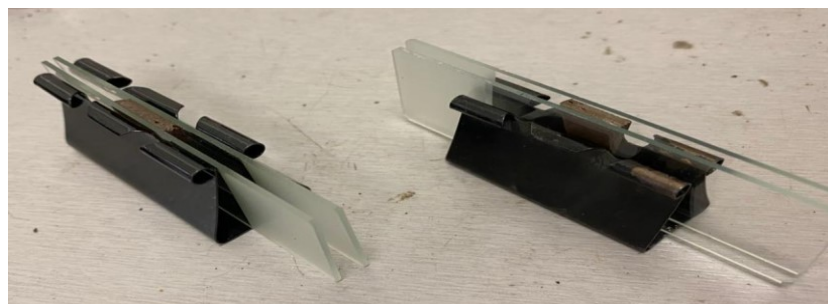
Tabela 5 Zestawienie średnic obliczeniowych dla badanych kompozytów przy 40%wt udziału dopantów.

d μm	DOPANT				
	nAg	SF	G	RGO	nAgtoSF
	Brak starzenia termicznego				
d₁₀	1,16	1,16	1,16	1,16	1,20
d₅₀	1,65	2,00	2,40	2,30	2,60
d₉₀	3,60	4,00	7,00	7,00	7,50
	Starzenie termiczne				
d₁₀	1,16	1,16	1,16	1,16	1,20
d₅₀	1,65	2,35	2,60	2,30	2,90
d₉₀	4,00	7,00	8,50	7,00	9,00

6.2 Kompozyty usieciowane

Usieciowanie kompozytów wiąże się ze spadkiem mobilności cząsteczek obecnych w ich objętości. Wyznaczenie wielkości oraz częstości wystąpienia tych cząstek w takim stanie za pomocą metod DLS nie jest możliwe. Dlatego też, kompozyty usieciowane również zostały przebadane z wykorzystaniem mikroskopii cyfrowej.

Przygotowanie do badań próbek usieciowanych kompozytów polegało na ich przecięciu w taki sposób, aby linia cięcia przebiegała prostopadle do ich najdłuższego boku. Każde cięcie starano się prowadzić najbliżej jak to możliwe środka próbki pierwotnej. Następnie jedna z otrzymanych części w celu stabilizacji umieszczona została pomiędzy dwoma szkiełkami laboratoryjnymi, które dodatkowo zostały unieruchomione zaciskami. Przygotowane próbki kompozytów usieciowanych przedstawiono na rysunku 42.



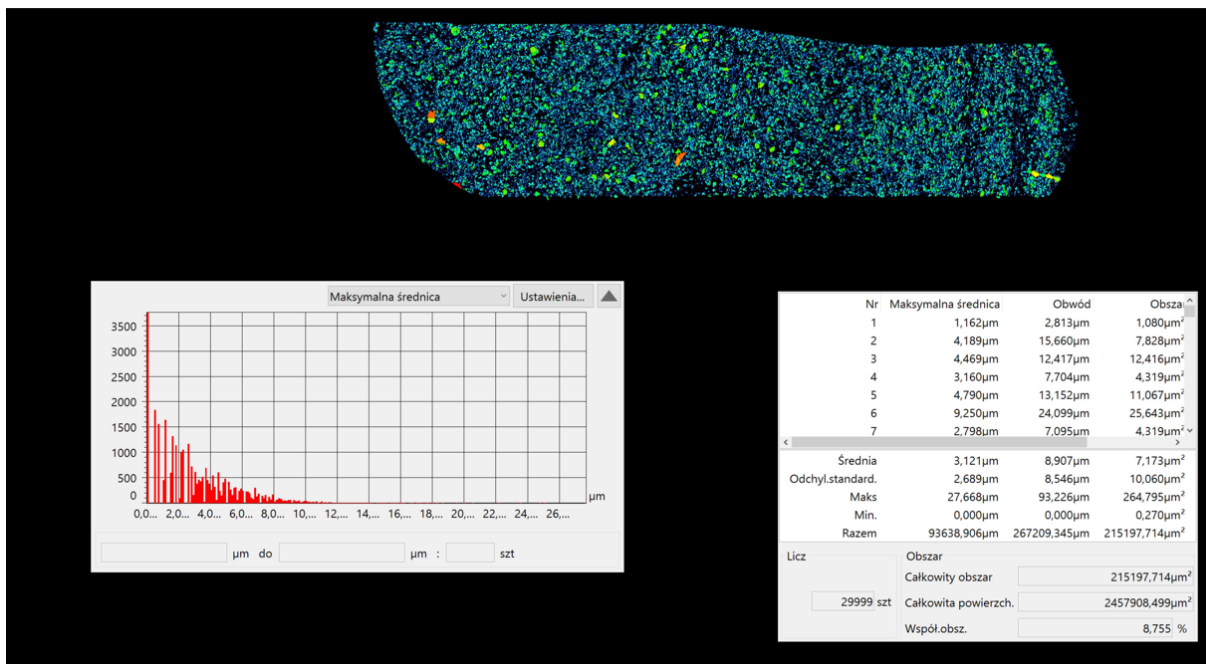
Rysunek 42 Badane próbki rozważanych, usieciowanych kompozycji.

Takie przygotowanie próbek pozwoliło na wykonanie stabilnych zdjęć ich przekrojów. Oznaczenia wykonano w 200-krotnym przybliżeniu, z oświetleniem centralnym, pełnopierścieniowym – w przypadku kompozytów usieciowanych niemożliwe było zastosowanie podświetlenia spodniego. Oprogramowanie producenta pozwala na redukcję refleksów świetlnych kosztem czasu wykonywania zdjęcia. Połączenie tej funkcji z oświetleniem pełnopierścieniowym pozwoliło na otrzymanie zdjęcia przekroju próbki z widocznymi cząstkami oraz aglomeratami oraz zanieczyszczeniami, co przedstawiono na rysunku 43.



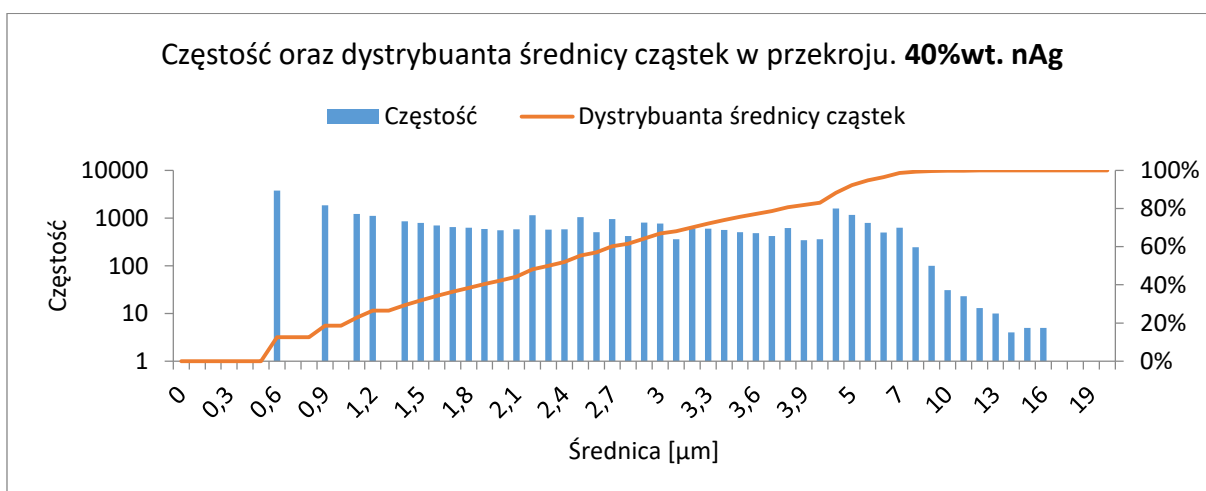
*Rysunek 43 Zdjęcie mikroskopowe obserwowanego przekroju badanej próbki. Widoczne cząstki, aglomeraty oraz zanieczyszczenia (włókna). Próbka **nAg** 40%wt.*

Oprogramowanie producenta umożliwia wyznaczenie średnic oraz liczebności cząstek obserwowanych w kompozycji. Sterując wielkością i kształtem analizowanego obszaru możliwe było wyeliminowanie (usunięcie) zanieczyszczeń, dzięki czemu nie zostały one uwzględnione w kolejnych obliczeniach. Wyszczególnienie widocznych cząstek i aglomeratów oraz histogram ich maksymalnych średnic na podstawie rysunku 43 zostały przedstawione na rysunku 44. Ze względu na ograniczenia oprogramowania, detekcja oraz oznaczenie cząstek możliwa jest tylko dla maksymalnie 30 000 obserwowanych obiektów.



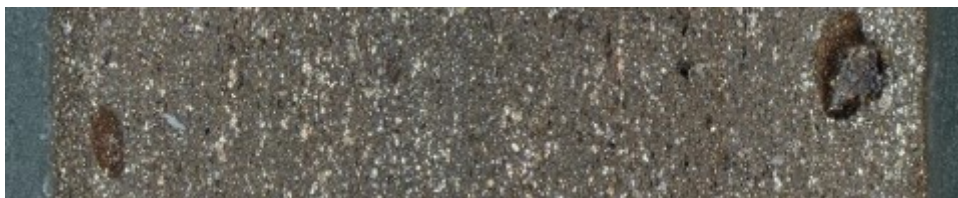
Rysunek 44 Analiza ilościowa oraz jakościowa ziaren występujących w badanej próbce (40%wt. nAg, próbka usieciowana) z widocznym histogramem maksymalnych widocznych średnic.

W celu zapewnienia przejrzystości oraz możliwości porównywania wyników uzyskanych dla różnych kształtów cząstek oraz aglomeratów substancji aktywnej (płatki, sfery, kształty nieregularne, spieki) zdecydowałem o zastosowaniu projekcyjnej średnicy zastępczej. Na podstawie rysunku 44, częstość wystąpienia cząsteczki o danej zastępczej średnicy projekcyjnej oraz dystrybuanta rozkładu średnic, dla usieciowanego kompozytu nAg 40% została zaprezentowana na rysunku 45.



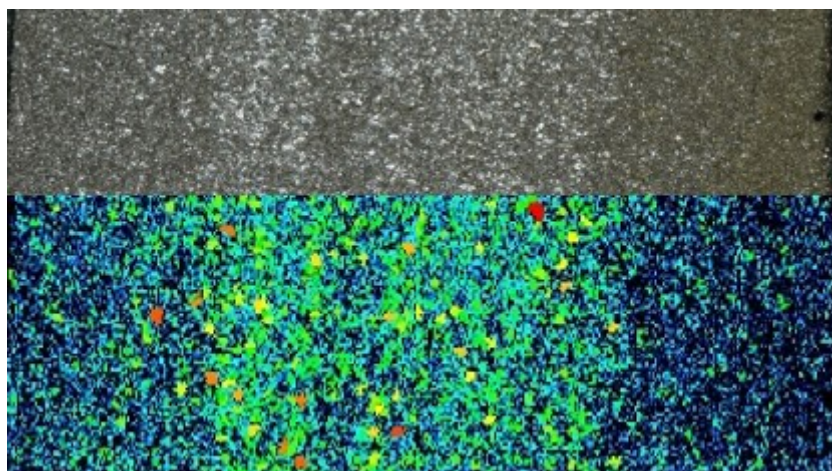
Rysunek 45 Częstość wystąpienia cząstek o danej wartości średnicy oraz dystrybuanta średnicy cząstek dla usieciowanej próbki nAg 40%wt.. Przekrój.

Oznaczenia wykonano kolejno dla pozostałych kompozytów w stanie usieciowanym. W czasie analizy uzyskanych zdjęć, oprócz zanieczyszczeń zewnętrznych (włókien), zidentyfikowano również przerwy w ciągłości kompozytu (np. dla próbki **nAgtoSF 40%**), co zaprezentowano na rysunku 46.



Rysunek 46 Przerwa w ciągłości kompozytu.

Dodatkowo zaobserwowano nierównomierny rozkład cząstek w próbkach z dodatkiem SF, co zaprezentowano na rysunku 47.



Rysunek 47 Nierównomierny rozkład cząstek. Próbka SF 60%.

Obszary zanieczyszczone nie zostały uwzględnione w analizie rozkładu wielkości cząstek. Zdjęcia mikroskopowe, zdjęcia wyszczególnionych na ich podstawie cząstek oraz stosowne wykresy zostały ujęte w załączniku **B2**, jako **Załączniki dotyczące działu 6 – Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa, kompozyty usieciowane.**

Zestawienie zbiorcze 1, 5 i 9 decyla rozkładu średnic dla wszystkich pomiarów realizowanych na kompozytach usieciowanych przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6 Zestawienie średnic obliczeniowych dla badanych kompozytów. Przekroje kompozytów usieciowanych.

Lp.	Nazwa systematyczna	d ₁₀ μm	d ₅₀ μm	d ₉₀ μm
1	nAg 40%	0,6	2,4	4,5
2	nAg 50%	0,8	1,8	4,0
3	nAg 60%	0,6	2,4	5,0
4	SF 40%	0,6	2,1	5,5
5	SF 50%	0,6	2,1	5,5
6	SF 60%	0,6	2,5	7,0
7	G 40%	1,0	2,0	6,0
8	G50%	0,6	1,7	3,9
9	G 60%	0,9	2,2	5,5
10	RGO 40%	0,9	2,0	5,5
11	RGO 50%	0,8	1,9	5,0
12	RGO 60%	1,2	2,0	6,5
13	nAgtoSF 40%	0,7	2,4	6,0
14	nAgtoSF 50%	0,8	2,0	5,0
15	nAgtoSF 60%	0,9	2,0	5,5
16	nAgtoSF 70%	1,0	1,9	6,0

6.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę mikroskopową proponowanych kompozycji z wykorzystaniem mikroskopii cyfrowej. Badania prowadzono za pomocą mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-7000. Wykonywane zdjęcie posiadały powiększenie rzędu 100x oraz 200x. Analizowano zarówno kompozyty w stanie nieusieciowanym jak i usieciowanym. Kompozyty nieusieciowane badano z uwzględnieniem ich starzenia termicznego. W celu zwiększenia przejrzystości pracy w analizie rozkładu wielkości cząstek zastosowano projekcyjną średnicę zastępczą.

Kompozyty w stanie nieusieciowanym badano przy powiększeniu 100x. W celu minimalizacji wpływu migracji cząstek w czasie wykonywania oznaczenia, każda próbka podlegała 120 minutowej relaksacji. Wykonane w czasie badania zdjęcia pozwoliły na oznaczenie średnic obserwowanych cząsteczek oraz na określenie ich liczebności (z narzuconym przez producenta limitem – 30 000 obiektów na oznaczenie). Zastosowanie podświetlenia spodniego pozwoliło uniknąć odbłasków zaburzających pomiar. Dla każdego rodzaju substancji aktywnej określono 1, 5 i 9 decyl rozkładu wielkości średnic d_{10} , d_{50} , d_{90} , [45]. Najmniejsza obserwowana wartość średnicy d_{10} (1,16 μm) obserwowana była dla wszystkich dopantów zarówno przed jak i po starzeniu termicznym. Jedyny wyjątek stanowi dopant **nAgtoSF**. Tutaj średnica ta w obydwu wariantach wyniosła 1,2 μm . W przypadku wartości średnicy d_{50} najmniejszą wartość (1,65 μm) odnotowano dla dodatku **nAg** - niezależnie od przeprowadzonego starzenia termicznego. Najmniejsza wartość średnicy d_{90} (3,6 μm) została zaobserwowana także dla dodatku **nAg** w wariacie przed starzeniem termicznym. Niezależnie od użytego dopantu, do 90% udziału w każdej kompozycji stanowiły cząstki o projekcyjnej średnicy zastępczej mniejszej lub równej 7,5 μm (dla wariantu przed starzeniem - **nAgtoSF**) oraz 9 μm (wariant po starzeniu termicznym - **nAgtoSF**). W każdym zakresie największe średnice odnotowywano dla dodatku **nAgtoSF**. Wynika to z samego charakteru tej substancji, albowiem stanowi ona połączone na drodze wstępnej homogenizacji frakcje nano- oraz mikro- przez co wykazuje większe powinowactwo do aglomeracji cząsteczkowej. Bazując na średnicach d_{50} , starzenie termiczne nie miało, bądź miało znikomy wpływ na rozkłady średnic mierzone za pomocą wartości odpowiednich decyli.

Kompozyty w stanie usieciowanym badano przy powiększeniu 200x. W celu poprawnego wykonania oznaczenia przed badaniem kompozyty musiały zostać odpowiednio przygotowane, jako że pomiaru dokonywano w przekroju każdej próbki. Zdjęcia wykonywano

z oświetleniem pełnopierścieniowym. Eliminacja odbłasków możliwa była dzięki filtrom zastosowanym w oprogramowaniu przez producenta. W przypadku kompozytów usieciowanych badano wszystkie proponowane kombinacje przed starzeniem termicznym. Wykonane zdjęcia pozwoliły na oznaczenie średnic obserwowanych cząsteczek oraz na określenie ich liczebności. W czasie pomiarów nie zaobserwowano cząstek o projekcyjnej średnicy zastępczej większej niż 6,5 μm (średnica graniczna d_{90} dla kompozycji **RGO 60%**). Najmniejsza obserwowana przy użytym powiększeniu średnica wynosiła 0,6 μm i była obserwowana dla większości użytych dodatków.

W czasie badań kompozytów usieciowanych zaobserwowano obecność zanieczyszczeń (włókien) będących pozostałością po przygotowaniu próbki (cięcie). Zanieczyszczenia nie zostały ujęte w toku obliczeniowym liczebności średnic projekcyjnych. W niektórych przypadkach (np. dla **nAgtoSF 70%**) zaobserwowano także obecność pustych przestrzeni, będących prawdopodobnie pozostałościami po ziarnach uszkodzonych w procesie cięcia. Dla dodatku **SF** zaobserwowano nierównomierny rozkład cząstek w objętości, faworyzujący centralne części kompozycji. Dwustronny, symetryczny rozkład obszarów o niższej liczebności ziaren eliminuje możliwość wystąpienia sedymentacji cząstek dopantu w czasie sieciowania.

Analizę mikroskopową (mikroskopia cyfrowa) kompozycji prowadzono w sprzężeniu z badaniami nad doborem i weryfikacją substancji występujących w charakterze macierzy oraz substancji aktywnej, badaniami nad określeniem poprawnego sposobu homogenizacji oraz badaniami właściwości reologicznych opracowanych kompozytów.

7. Gęstość kompozycji

Rozważane w ramach tej pracy kompozycję bazują na połączeniu co najmniej dwóch części składowych (substancja aktywna oraz macierz). W celu poprawnego wyznaczenia gęstości usieciowanych kompozytów zdecydowano się zastosować dwie metody.

Pierwsza metoda zakładała wyznaczenie gęstości gotowych kompozycji w oparciu o gęstość jej części składowych oraz o wiążące je zależności wynikające z udziałów masowych oraz objętościowy poszczególnych składników.

Druga metoda zakładała wyznaczenie gęstości gotowych kompozycji w oparciu o eksperymentalne wyznaczenie objętości próbki badanego kompozytu.

7.1 Metoda pierwsza

Badane w ramach tej pracy kompozyty różnią się masowym stężeniem substancji aktywnej w macierzy. Kompozyty te, z uwzględnieniem masowego stężenia dopantu przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7 Masowe stężenie dopantów w opracowanych kompozycjach.

Lp.	Nazwa systematyczna	Wagowe stężenie dopantów %wt.
0	RAW	-
1	nAg 40%	40
2	nAg 50%	50
3	nAg 60%	60
4	SF 40%	40
5	SF 50%	50
6	SF 60%	60
7	G 40%	40
8	G 50%	50
9	G 60%	60
10	RGO 40%	40
11	RGO 50%	50
12	RGO 60%	60
13	nAgtoSF 40%	40
14	nAgtoSF 50%	50
15	nAgtoSF 60%	60
16	nAgtoSF 70%	70

Udział masowy wyraża stosunek masy rozważanej substancji wobec masy całej mieszaniny, zgodnie z zależnością (5):

$$\%_{(m/m)} = \frac{m_s}{m_r} \quad (5)$$

Gdzie: $\%_{(m/m)}$ – stężenie masowe danego składnika %, m_s – masa danego składnika w całości mieszaniny kg, m_r – masa całej mieszaniny kg

Udział objętościowy wyraża stosunek objętości rozważanej substancji wobec objętości całej mieszaniny, zgodnie z zależnością (6):

$$\%_{(v/v)} = \frac{V_s}{V_r} \quad (6)$$

Gdzie: $\%_{(v/v)}$ – stężenie objętościowe danego składnika %, V_s – objętość danego składnika w całości mieszaniny m^3 , V_r – objętość całej mieszaniny m^3

Natomiast gęstość substancji opisana jest zależnością (7):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7)$$

Gdzie: ρ – gęstość substancji g/cm^3 , m – masa substancji g, V – objętość substancji cm^3

Na podstawie zależności 5, 6 oraz 7 możliwe jest sformułowanie zależności (8) pozwalającej wyznaczyć udział objętościowy substancji aktywnej w kompozycji w oparciu o jej udział masowy oraz gęstości wszystkich składników:

$$\%_{(v/v)}_s = \frac{\frac{(\%_{(m/m)})_s}{\rho_s}}{\frac{(\%_{(m/m)})_s}{\rho_s} + \frac{100\% - (\%_{(m/m)})_m}{\rho_m}} * 100\% \quad (8)$$

W zależności (8) indeksy dolne *s* dotyczą danego składnika aktywnego (substancji), a indeksy dolne *m* dotyczą macierzy.

Gęstość składników kompozycji w oparciu o oświadczenie producentów przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8 Gęstość użytych składników.

Lp.	Składnik	ρ kg/m ³
1	RTV2	850
2	RGO	3515
3	G	3515
4	nAg	8100
5	SF	10490
6	nAgtoSF	9027

Stosując zależność (8) wyznaczono objętościowe udziały dopantów w stworzonych kompozycjach. Udziały te przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9 Objętościowe stężenie dopantów w opracowanych kompozycjach.

Lp.	Nazwa systematyczna	Objętościowe stężenie dopantów %vol.
0	RAW	-
1	nAg 40%	6,54
2	nAg 50%	9,50
3	nAg 60%	13,60
4	SF 40%	5,13
5	SF 50%	7,50
6	SF 60%	10,84
7	G 40%	13,88
8	G 50%	19,47
9	G 60%	26,62
10	RGO 40%	13,88
11	RGO 50%	19,47
12	RGO 60%	26,62
13	nAgtoSF 40%	5,91
14	nAgtoSF 50%	8,61
15	nAgtoSF 60%	12,38
16	nAgtoSF 70%	18,01

Na podstawie zależności (5), (6), (7), (8), gęstość opracowanych kompozycji obliczono stosując następującą zależność (9):

$$\rho_k = \frac{(\%_{(v/v)}_s) * \rho_{-s} + ((100 - (\%_{(v/v)}_s)) * \rho_{-m})}{100} \quad (9)$$

Gdzie: ρ_k – gęstość całej mieszaniny (kompozytu) [kg/m³]

Wyznaczone za pomocą zależności 9 gęstości opracowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10 Wyznaczone gęstości kompozycji.

Lp.	Nazwa systematyczna	Gęstość kompozycji ρ_k kg/m ³
0	RAW	850,00
1	nAg 40%	1324,04
2	nAg 50%	1538,55
3	nAg 60%	1836,00
4	SF 40%	1344,06
5	SF 50%	1572,57
6	SF 60%	1894,71
7	G 40%	1219,99
8	G 50%	1368,96
9	G 60%	1559,37
10	RGO 40%	1219,99
11	RGO 50%	1368,96
12	RGO 60%	1559,37
13	nAgtoSF 40%	1332,99
14	nAgtoSF 50%	1553,70
15	nAgtoSF 60%	1862,01
16	nAgtoSF 70%	2322,96

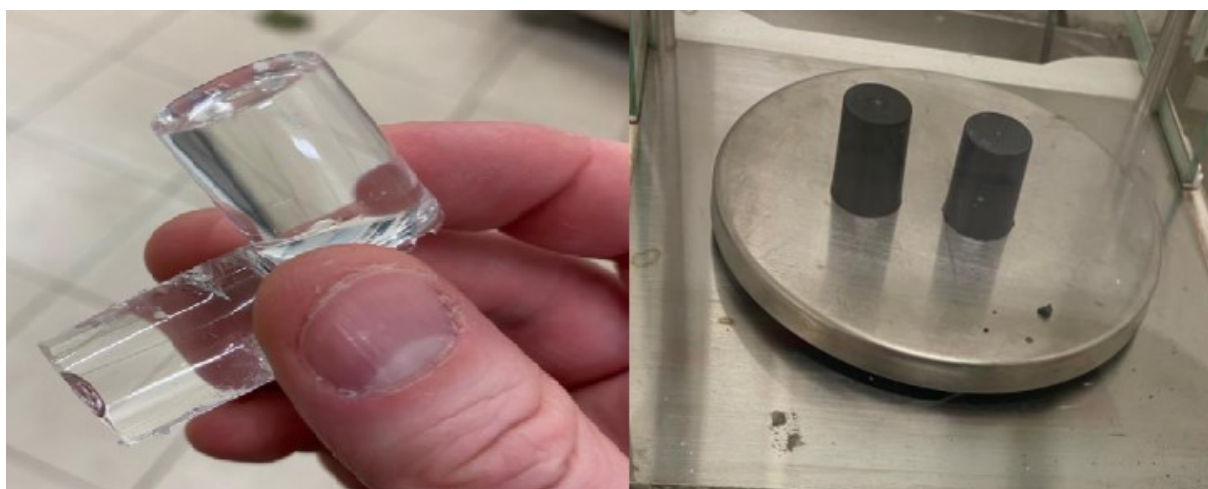
7.2 Metoda druga

Zgodnie z zależnością (7), w celu wyznaczenia gęstości kompozycji konieczny jest pomiar masy oraz objętości. Na potrzeby drugiej metody wyznaczenia gęstości kompozytów stworzono próbki usieciowanych kompozycji o określonym kształcie – walca, co przedstawiono na rysunku 48. Każdy rodzaj substancji posłużył do stworzenia dwóch próbek, z czego jedna poddana została starzeniu termicznemu. Próbkę zważono za pomocą wagi laboratoryjnej RADWAG PS 1000.R1, a ich masy zostały przedstawione w tabeli 11.

Tabela 11 Zestawienie pomiarów masy próbek.

Lp.	Nazwa systematyczna	Masa g	Masa g (starzenie)
0	RAW	9,947	8,892
1	nAg 40%	14,329	14,881
2	nAg 50%	12,332	11,119
3	nAg 60%	11,995	12,148
4	SF 40%	11,948	13,856
5	SF 50%	12,355	14,996
6	SF 60%	12,377	15,002
7	G 40%	14,552	15,035
8	G 50%	13,886	15,345
9	G 60%	13,998	13,440
10	RGO 40%	11,003	10,009
11	RGO 50%	11,293	11,990
12	RGO 60%	12,067	10,807
13	nAgtoSF 40%	13,333	15,52
14	nAgtoSF 50%	14,221	15,247
15	nAgtoSF 60%	15,232	13,692
16	nAgtoSF 70%	13,897	11,462

Do wyznaczenia objętości każdej z próbek wykorzystano cylinder miarowy wypełniony znaną, początkową objętością wody demineralizowanej. W tak przygotowanym cylindrze umieszczano próbkę kompozytu, a następnie uzupełniano układ wodą do kolejnego wskazania podziałki cylindra. Cały proces odbywał się przy ciągłym pomiarze masy układu. Dzięki temu możliwe był określenie masy wody potrzebnej do osiągnięcia przez zwierciadło kolejnej podziałki miarowej.



Rysunek 48 Przykładowe próbki skierowane do eksperymentalnego wyznaczenia gęstości. Po lewej – czysta macierz (RTV2), po prawej kompozyt RGO 40%.

Następnie objętość badanej próbki wyznaczono za pomocą zależności (10):

$$V = V_k - (V_p + \frac{m_w}{\rho_w}) \quad (10)$$

Gdzie: V – objętość próbki (substancji) cm^3 , V_p – początkowy poziom cieczy (wskazanie na podziałce cylindra miarowego przed umieszczeniem w nim próbki badanego materiału) cm^3 , V_k – końcowy poziom cieczy (wskazanie na podziałce cylindra miarowego po dodaniu wody) cm^3 , m_w – masa cieczy (wody) dodanej w celu uzupełnienia poziomu do całkowitego wskazania g, ρ_w – gęstość wody w temperaturze prowadzenia pomiarów g/cm^3 ($0,99823 \text{ g/cm}^3$ w 20°C).

Gęstość kompozycji wyznaczono następnie z zależności (7). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12 Gęstości kompozycji wyznaczone metodą drugą.

Lp.	Nazwa systematyczna	Gęstość kompozytu kg/m^3	Niepewność pomiaru $[\text{kg/m}^3]$	Gęstość kompozytu kg/m^3 (starzenie)	Niepewność pomiaru $[\text{kg/m}^3]$ (starzenie)
0	RAW	895,16	110	895,11	130
1	nAg 40%	1284,90	162	1288,70	160
2	nAg 50%	1439,29	240	1446,60	270
3	nAg 60%	1600,13	300	1601,29	300
4	SF 40%	1313,06	200	1313,47	180
5	SF 50%	1512,88	260	1512,58	220
6	SF 60%	1830,81	380	1833,09	320
7	G 40%	1154,60	130	1155,88	130
8	G 50%	1230,02	154	1231,20	140
9	G 60%	1384,47	190	1388,20	200
10	RGO 40%	1162,31	170	1161,74	190
11	RGO 50%	1290,07	210	1299,62	200
12	RGO 60%	1486,95	260	1490,67	290
13	nAgtoSF 40%	1368,45	200	1369,72	170
14	nAgtoSF 50%	1523,77	230	1546,51	220
15	nAgtoSF 60%	1633,10	250	1635,80	280
16	nAgtoSF 70%	1853,20	350	1855,55	420

W celu zapewnienia przejrzystości pracy określono błąd względny pomiędzy gęstością wyznaczoną pierwszą metodą oraz gęstością wyznaczoną metodą drugą (dla wariantu przed i po starzeniu termicznym). Wyniki zaprezentowano w tabeli 13.

Tabela 13 Zestawienie gęstości obliczonych metodami pierwszą i drugą z uwzględnieniem błędu względnego.

Lp.	Nazwa systematyczna	Gęstość, metoda 1 kg/m ³	Gęstość, metoda 2 kg/m ³	Błąd względny %	Gęstość, metoda 2 kg/m ³ (starzenie)	Błąd względny %
0	RAW	850,00	895,11	5,31	895,16	5,31
1	nAg 40%	1324,04	1284,90	2,96	1288,70	2,67
2	nAg 50%	1538,55	1439,29	6,45	1446,60	5,98
3	nAg 60%	1836,00	1600,13	12,85	1601,29	12,78
4	SF 40%	1344,06	1313,06	2,31	1313,47	2,28
5	SF 50%	1572,57	1512,88	3,80	1512,58	3,82
6	SF 60%	1894,71	1830,81	3,37	1833,09	3,25
7	G 40%	12219,99	1154,60	5,36	1155,88	5,25
8	G 50%	1368,96	1230,02	10,15	1231,20	10,06
9	G 60%	1559,37	1384,47	11,22	1388,20	10,98
10	RGO 40%	1219,99	1162,31	4,73	1161,74	4,77
11	RGO 50%	1368,96	1290,07	5,76	1299,62	5,06
12	RGO 60%	1559,37	1486,95	4,64	1490,67	4,41
13	nAgtoSF 40%	1332,99	1368,45	2,66	1369,72	2,76
14	nAgtoSF 50%	1553,70	1523,77	1,93	1546,51	0,46
15	nAgtoSF 60%	1862,01	1633,10	12,29	1635,80	12,15
16	nAgtoSF 70%	2322,96	1853,20	20,22	1855,55	20,12

7.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wyznaczono gęstość kompozytów w oparciu o dwie metody.

Pierwsza metoda zakładała wykorzystanie udziałów masowych substancji aktywnych użytych w proponowanych kompozycjach. Na ich podstawie oraz na podstawie gęstości substratów (zgodnie z oświadczeniami producentów) możliwe było wyznaczenie udziałów objętościowych substancji aktywnych a następnie samej gęstości.

Druga metoda zakładała wyznaczenie gęstości kompozycji bazując na pomiarze jej objętości oraz masy. W tym celu stworzono dedykowaną serię próbek o określonym kształcie – ściętego stożka. Próbki te badano w dwóch wariant – przed jak i po starzeniu termicznym.

Uzyskane dwoma metodami wartości zestawiono ze sobą w celu wyznaczenia błędu względnego pomiędzy nimi. W przypadku kompozycji czystej, gdzie żaden dodatek nie mógł wpłynąć na gęstość struktury, błąd względny określono na poziomie 5%. Największą wartość błędu zaobserwowano dla próbki **nAgtoSF 70%** - ponad 20% (wariant przed starzeniem termicznym). Najmniejszą – dla próbki **nAtoSF 50%** - niecałe 0,5% (wariant starzony termicznie). Może to świadczyć o wysokiej poprawności w wykonaniu tej kompozycji.

Starzenie kompozycji nie miało negatywnego wpływu na ich stabilność, a co za tym idzie gęstość. Różnica względna w tym przypadku nie przekroczyła 2%.

Czysta (bez żadnego dodatku substancji aktywnej) usieciowana macierz posiada gęstość mniejszą niż gęstość wody. Dlatego też, w czasie pomiaru metodą drugą próbka tego materiału musiała zostać dociążona tak, aby zapobiec jej wypłynięciu ponad powierzchnię cieczy. Docisk realizowano za pomocą długiego drutu o pomijalnej grubości. Objętość drutu nie została uwzględniona przy wyznaczaniu gęstości tą metodą dla tej próbki.

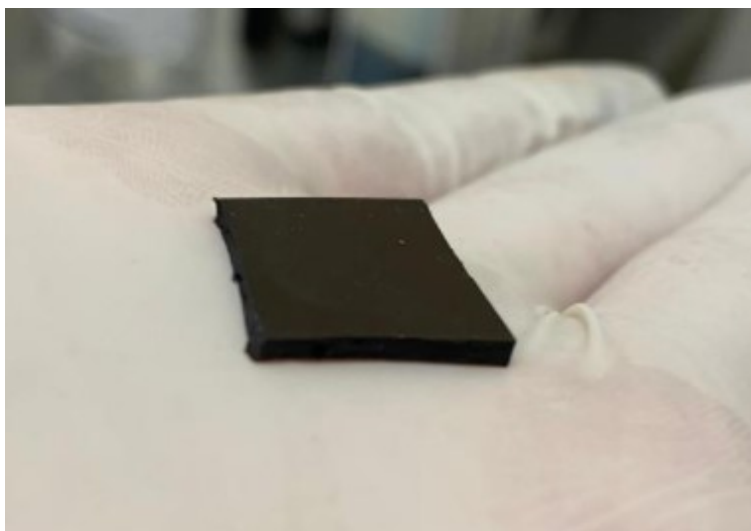
8. Odporność na działanie zewnętrznych czynników chemicznych i cieplnych

Proponowane kompozyty w czasie realnej pracy mogą zostać wystawione na działanie zmiennych warunków środowiskowych (podwyższona i obniżona temperatura, działanie różnych rozpuszczalników). Dlatego też, w ramach niniejszej pracy określiłem wytrzymałość opracowywanych kompozytów na warunki podwyższonej oraz obniżonej temperatury, a także stopień (poprawność) ich usieciowania w oparciu o odporność usieciowanej macierzy na działanie rozpuszczalników organicznych, niepolarnych.

8.1 Odporność chemiczna oraz stopień usieciowania

Czysta, poprawnie usieciowana macierz (kauczuk silikonowy) wykazuje wystarczającą odporność na działanie substancji z grupy rozpuszczalników organicznych niepolarnych (toluen). Pomimo, iż kauczuk może pod wpływem tych rozpuszczalników zwiększyć swoją objętość o nawet 75%, to po ustaniu ekspozycji kauczuk wraca do swojego kształtu pierwotnego [46]. W niektórych przypadkach jest to zjawisko pożądane, zapewniające np. zwiększony poziom uszczelnienia połączeń. Wprowadzenie do układu dodatkowych cząstek mikro- i/lub nano-metrycznych może wpłynąć na pierwotną, założoną zdolność do sieciowania kauczuku silikonowego. W celu określenia kompatybilności rozważanych dopantów z macierzą oraz ich wpływu na zdolność macierzy do sieciowania, proponowane w tej pracy kompozyty poddane zostały badaniu stopnia ich usieciowania, tzw. test stopnia żelowania (ang. gel content test). Badania prowadzono na podstawie zmodyfikowanej, wewnętrznej normy kontroli jakości partnera przemysłowego, dotyczącej sposobu określania stopnia usieciowania folii EVA [47].

W celu określenia stopnia usieciowania proponowanych kompozytów przygotowano próbki o wymiarze 10 x 10 mm (rysunek 49) z wykorzystaniem wcześniej rozważanych substancji aktywnych. Grubość stworzonych próbek była różna, zawierała się w przedziale od 0,5 do 2 mm.



Rysunek 49 Próbkę przygotowaną do badania stopnia usieciowania.

Wszystkie próbki zważono na wadze precyzyjnej (dokładność 0,0001 g) i umieszczono w każdą w osobnym szklanym słoiczku. Następnie słoiczki te uzupełniono 50 ml niepolarnego rozpuszczalnika organicznego (toluen). Słoiczki z rozpuszczalnikiem oraz próbkami zakręcono (rysunek 50) i umieszczono w rozgrzanym do 50°C piecu na 36 godzin.



Rysunek 50 Słoiczki z rozpuszczalnikiem oraz badanymi próbkami.

Po 36 godzinach wszystkie próbki wyjęto ze słoiczków i opłukano pod strumieniem wody demineralizowanej w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń oraz pozostałości rozpuszczalnika. W celu całkowitego odparowania pozostałości wody oraz rozpuszczalnika próbki umieszczono w suszarce konwekcyjnej na okres 12 godzin w temperaturze 30°C.

Wysuszone próbki ponownie zważono na wadze precyzyjnej. Stopień usieciowania próbek stanowił procent zachowania masy każdej próbki po ekspozycji na rozpuszczalnik w podwyższonej temperaturze. Wyniki zaprezentowano w tabeli 14.

Tabela 14 Masy początkowe, końcowe oraz stopień usieciowania próbek w badaniu gel content.

Lp.	Nazwa systematyczna	Masa początkowa g	Masa końcowa g	Stopień usieciowania %
0	RAW	0,4636	0,4557	98,30
1	nAg 40%	0,7122	0,6899	96,87
2	nAg 50%	0,6840	0,6618	96,75
3	nAg 60%	0,6591	0,6356	96,43
4	SF 40%	0,5382	0,5180	96,25
5	SF 50%	0,5965	0,5720	95,89
6	SF 60%	0,5813	0,5446	93,69
7	G 40%	0,5205	0,5016	96,37
8	G 50%	0,7788	0,7499	96,29
9	G 60%	0,7278	0,6884	94,59
10	RGO 40%	0,6028	0,5871	97,40
11	RGO 50%	0,7040	0,6823	96,92
12	RGO 60%	0,6502	0,6350	97,66
13	nAgtoSF 40%	1,1497	1,1102	96,56
14	nAgtoSF 50%	0,7317	0,7063	96,53
15	nAgtoSF 60%	0,8260	0,8005	96,91
16	nAgtoSF 70%	0,9566	0,9039	94,49

8.2 Termograwimetria (TGA)

Rozważane kompozyty poddane zostały analizie termograwimetrycznej. Analiza ta pozwala na precyzyjne określenie zależności pomiędzy stabilnością próbki oraz udziałem frakcji lotnej w jej składzie w odpowiedzi na ogrzewanie całości układu ze stałą prędkością [48]. Analiza termograwimetryczna prowadzona była za pomocą urządzenia Perkin Elmer TGA, model 7.

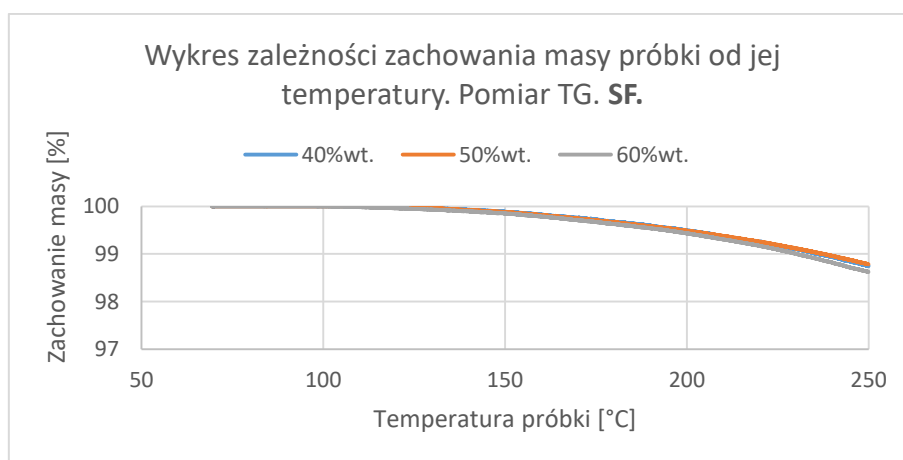
Parametry prowadzonej analizy przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15 Parametry badań TGA.

Lp.	Parametr	Wartość
1	Atmosfera (gaz) ochronna	Azot
2	Prędkość nagrzewania	10 K/min
3	Zakres temperaturowy	20°C* do 250°C

*dolna granica zakresu temperaturowego wynikała z temperatury panującej w pomieszczeniu w czasie pomiaru. Temperatura ta notowana była w zakresie od 18°C do 25°C

Ze względu na brak stabilności urządzenia w niższych temperaturach (<70°C) dla badanych próbek analizowano uzyskane wyniki (w zależności od dopantu) w zakresie od 50°C do 250°C. W czasie pomiarów, w żadnym przypadku nie zaobserwowano ubytku masy próbki poniżej rozważanego w ramach tej pracy zakresu temperaturowego. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów stworzono wykresy zależności zachowania masy próbki od wartości jej temperatury. Wykres zbiorczy dla dodatku substancji aktywnej SF (40%, 50%, 60%) zaprezentowano na rysunku 51.



Rysunek 51 Wykres zależności masy próbki od jej temperatury. Pomiar TGA. Dopant SF.

Wykresy dla pozostałych rodzajów dopantów w pełnym zakresie ich stężeń zostały ujęte w załączniku C, jako **Załączniki dotyczące działu 8 – Odporność na działanie zewnętrznych czynników chemicznych i cieplnych, TGA.**

Zestawienie uzyskanych wyników pomiarów TGA dla wszystkich proponowanych kompozycji, w formie wartości masy próbki na koniec eksperymentu odniesionej do jej masy początkowej przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16 Względna masa próbki na koniec eksperymentu TGA względem jej wartości początkowej.

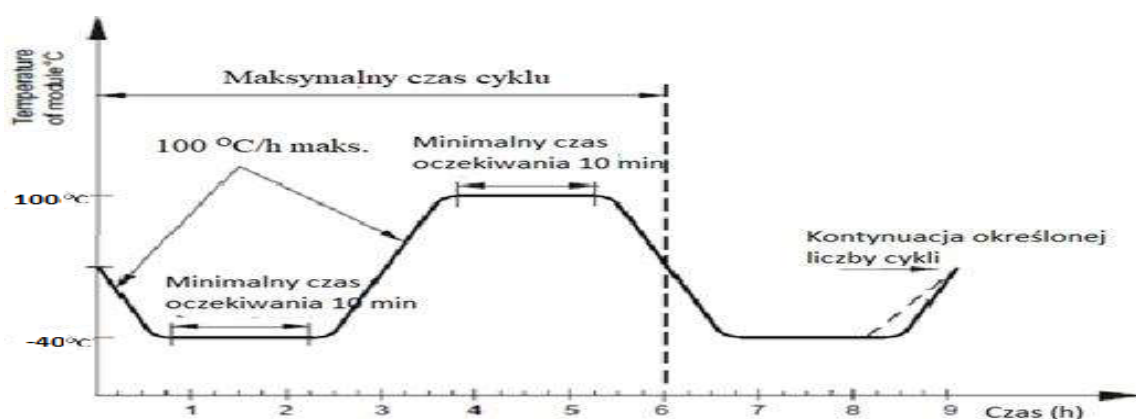
Lp.	Nazwa systematyczna	Minimalne zachowanie masy %
1	nAg 40%	99,36
2	nAg 50%	99,37
3	nAg 60%	99,64
4	SF 40%	98,75
5	SF 50%	98,78
6	SF 60%	98,62
7	G 40%	99,51
8	G 50%	99,33
9	G 60%	98,09
10	RGO 40%	99,57
11	RGO 50%	99,26
12	RGO 60%	99,62
13	nAgtoSF 40%	99,35
14	nAgtoSF 50%	99,51
15	nAgtoSF 60%	99,44
16	nAgtoSF 70%	98,96

Na podstawie uzyskanych wyników badań temperaturę początkową dla zjawiska degradacji termicznej kompozycji określono jako 100°C. Wartość ta została wykorzystana przy badaniu dotyczącym odporności kompozycji na warunki zmiennej (podwyższonej oraz obniżonej) temperatury.

8.3 Starzenie termicznej w niskich oraz wysokich temperaturach

Opracowywane kompozyty projektowane są do pracy w różnych warunkach atmosferycznych. Bez względu na przeznaczenie, muszą wykazać odporność na temperatury zarówno poniżej jak i powyżej 0°C. W klimacie Polski, średnioroczna ilość dni mroźnych, z odnotowywaną temperaturą poniżej 0°C to 33 dni (okres od stycznia 1982 do grudnia 2022 roku dla Warszawy [49]). Opracowane w ramach tej pracy kompozyty mają za zadanie pracować w różnych warunkach – zarówno w środowisku zamkniętym jak i otwartym na warunki atmosferyczne. W celu oszacowania możliwości ich pracy w warunkach poniżej oraz

powyżej 0°C, próbki kompozytów poddane zostały starzeniu termicznemu, gdzie w sposób przyspieszony symulowano warunki ekstremalnie niskich i wysokich temperatur. Badania prowadzono dla kompozytów w stanie usieciowanym jak i nieusieciowanym. Usieciowane próbki proponowanych kompozytów zważono na wadze precyzyjnej (dokładność do 0,0001 g), a następnie ułożono je na szklanej tafli i umieszczono w komorze klimatycznej. Dla kompozytów nieusieciowanych, próbki o znanej masie (odpowiadającej ok 50 ml substancji) umieszczono w szklanych słoiczkach a następnie umieszczono je w komorze klimatycznej. Komora klimatyczna realizowała program wg wytycznych przedstawionych na rysunku 52.



Rysunek 52 Program starzeniowy, realizowany przez komorę klimatyczną.

Górną granicę programu (100°C) stanowiła temperatura wyznaczona z badań TGA próbek – jest to temperatura początku zjawiska degradacji termicznej opracowanych kompozytów. Dolną granicę programu (-40°C) stanowiła temperatura bliska najniższej temperaturze notowanej w Polsce (-40,6°C 10/11.02.1929, Żywiec, lub -41°C, 11.01.1940, Siedlce [50]).

Komora realizowała program przez okres 14 dni kalendarzowych. Odpowiada to 56 przejściom przez punkt 0°C. Każde przejście przez punkt 0°C określało pełen cykl pomiarowy. Każdy cykl symulował zachowanie kompozytów w jeden dzień mroźny. Po zakończeniu programu próbki zostały ponownie zważone na wadze precyzyjnej (dokładność do 0,0001g). Oszacowanie ich zdolności do pracy w warunkach podwyższonej oraz obniżonej temperatury opisywało względne zachowanie masy kompozytów po przejściu przez co najmniej 33 (a w rzeczywistości 56) cykle starzeniowe, symulujące dni mroźne w Polsce. Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 17.

Tabela 17 Masy początkowe, końcowe oraz względna masa w badaniu z wykorzystaniem komory klimatycznej.

Lp.	Nazwa systematyczna	Kompozyty usieciowane			Kompozyty surowe		
		Masa początkowa g	Masa końcowa g	Względna masa %	Masa początkowa g	Masa końcowa g	Względna masa %
1	nAg 40%	0,2280	0,2070	90,79	44,9972	41,6197	92,49
2	nAg 50%	0,1777	0,1608	90,47	53,1314	48,8099	91,87
3	nAg 60%	0,3001	0,2698	89,89	61,6051	56,4204	91,58
4	SF 40%	0,2773	0,2698	97,29	45,5370	43,3675	95,24
5	SF 50%	0,3598	0,3493	97,07	54,8042	52,0872	95,04
6	SF 60%	0,2944	0,2854	96,95	66,6416	63,2937	94,98
7	G 40%	0,3900	0,3759	96,39	40,4340	39,3339	97,28
8	G 50%	0,3745	0,3578	95,55	43,7089	42,1399	96,41
9	G 60%	0,3116	0,2915	93,55	52,3329	49,8751	95,30
10	RGO 40%	0,2649	0,2558	96,56	42,6799	41,5307	97,31
11	RGO 50%	0,3982	0,3826	96,09	48,0679	46,5076	96,75
12	RGO 60%	0,3466	0,3254	93,88	58,2884	55,7894	95,71
13	nAgtoSF 40%	0,4608	0,4212	91,41	52,5757	48,4706	92,19
14	nAgtoSF 50%	0,3116	0,2866	91,97	55,7244	51,6552	92,70
15	nAgtoSF 60%	0,4300	0,4021	93,5	62,3028	57,6213	92,49
16	nAgtoSF 70%	0,7709	0,7044	91,38	70,1900	64,5527	91,97

8.4 Odporność kompozytów w warunkach podwyższonej temperatury

Zgodnie z badaniami TGA wykonanymi na proponowanych kompozytach, wstępna degradacja termiczna miała miejsce przy 100°C. Badania TGA prowadzone były w warunkach ciągłego wzrostu temperatury, bez wytrzymania próbek w poszczególnych punktach pomiarowych (wygrzewanie). Aby określić odporność, a w rzeczywistości degradację termiczną kompozycji na ekspozycję wobec stałej, podwyższonej temperatury zdecydowano się wykonać oznaczenie dodatkowe. W tym celu próbki proponowanych kompozytów o znanej masie ułożono na szklanej tafli, którą następnie umieszczono w komorze pieca o temperaturze początkowej 20°C. Piec rozgrzewano do temperatury 200°C w czasie 30 min, po czym całość wygrzewano przez kolejne 20 godzin. Po każdym cyklu grzania ochłodzone próbki ważono na wadze precyzyjnej. Oznaczenie prowadzono do momentu ustabilizowania się ubytku masy próbek pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi na poziomie <0,5%wt. dla wszystkich rodzajów substancji aktywnej. Końcowe odczyty masy dla cyklu poprzedzającego stanowiły

masy początkowe dla cyklu następnego. Uzyskane wyniki oznaczenia zaprezentowano w tabeli 18.

Tabela 18 Uzyskane wyniki oznaczenia odporności kompozycji na długotrwałą ekspozycję wobec podwyższonej temperatury.

Lp.	Nazwa systematyczna	Względna masa 1 %	Względna masa 2 %	Względna masa 3 %	Względna masa 4 %	#3-#4
1	nAg 40%	93,01	91,17	90,20	90,15	0,05%
2	nAg 50%	92,62	90,34	89,66	89,54	0,12%
3	nAg 60%	91,49	89,7	88,83	88,79	0,04%
4	SF 40%	97,48	97,27	97,03	96,85	0,17%
5	SF 50%	97,46	97,07	96,83	96,71	0,12%
6	SF 60%	97,36	96,94	96,88	96,86	0,03%
7	G 40%	96,68	96,37	96,29	96,26	0,03%
8	G 50%	95,84	95,53	95,47	95,39	0,08%
9	G 60%	93,66	93,52	93,12	93,09	0,03%
10	RGO 40%	96,79	96,52	96,28	96,25	0,03%
11	RGO 50%	96,21	96,08	95,74	95,67	0,08%
12	RGO 60%	94,47	93,88	93,85	93,77	0,09%
13	nAgtoSF 40%	93,13	91,35	90,89	90,75	0,15%
14	nAgtoSF 50%	93,48	91,97	91,44	91,25	0,20%
15	nAgtoSF 60%	94,26	93,49	92,89	92,70	0,19%
16	nAgtoSF 70%	92,33	91,36	90,75	90,65	0,09%

Badaniu poddano także próbki czystych materiałów użytych w tworzeniu proponowanych kompozycji. W ich przypadku zastosowano tylko jedną serię pomiarową, pozwalającą określić ubytek ich masy na skutek ekspozycji wobec temperatury 200°C w czasie 20 godzin (z dodatkowym narostem temperatury od temperatury otoczenia do wartości docelowej – 30 minut). Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 19.

Tabela 19 Względna masa substratów po ekspozycji na podwyższonej temperaturę.

Lp.	Składnik	Masa początkowa g	Masa końcowa g	Względna masa %
1	nAg	0,5188	0,4474	86,24
2	nAgtoSF	0,5215	0,4611	88,42
3	SF	0,3975	0,3921	98,64
4	RGO	0,3565	0,3506	98,35
5	G	0,4692	0,4639	98,87
6	RTV-2	2,3241	2,2664	97,52

8.5 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wykonano oznaczenia pozwalające określić odporność proponowanych kompozycji wobec rozpuszczalników organicznych (toluenu), warunków naprzemiennie obniżonej i podwyższonej temperatury (dni mroźne) oraz długotrwałej ekspozycji na podwyższoną temperaturę. Dla proponowanych kompozycji przeprowadzono także analizę termogravimetryczną.

Odporność na rozpuszczalniki organiczne (niepolarne) kompozycji w rzeczywistości określa ich stopień poprawnego usieciowania. Kauczuki silikonowe w obecności toluenu mają tendencję do zwiększania swojej objętości o nawet 75%. Skutkuje to możliwością utraty homogenizacji i stabilności przez strukturę usieciowaną oraz relokację cząstek substancji aktywnej w jej objętości. W warunkach skrajnych możliwe jest także wypłukanie całego dodatku dopantu. Po zakończeniu ekspozycji na rozpuszczalnik struktura kompozytu odzyskała kształt pierwotny. Stopień usieciowania stanowi o zachowaniu masy przez kompozycję po potraktowaniu jej rozpuszczalnikiem. Dla opracowanych kompozytów najniższy odnotowany stopień usieciowania 93,69% (dla SF 60%). Stosując zmodyfikowaną wewnętrzną normę jakości partnera przemysłowego dotyczącą stopnia usieciowania foli EVA, stopień usieciowania powyżej 70% [51] jest wartością pożądaną. Stanowi on tym samym o możliwości długotrwałego stosowania opracowanych kompozycji.

Badanie TGA pozwoliło określić wstępną temperaturę degradacji termicznej opracowywanych kompozycji na poziomie 100°C. Pozwoliło to na doprecyzowanie zakresu temperaturowego zastosowanego dla starzenia termicznego próbek wobec podwyższonej i obniżonej temperatury. Badanie TGA prowadzono w górnym zakresie temperaturowym do 250°C. W badaniu nie uwzględniono wygrzewania próbek w temperaturze skrajnej (250°C), dlatego też nie można jednoznacznie stwierdzić o ich odporności na taki zakres temperaturowy. Aby określić ich możliwość pracy w warunkach podwyższonych temperatur wykonano dodatkowe oznaczenie, określające zachowanie masy próbek wobec długotrwałej ekspozycji na temperaturę 200°C. W czasie badania TGA minimalne względne zachowanie masy odnotowano dla kompozytu G 60% (98,09%).

Badanie zachowania masy kompozycji wobec podwyższonych oraz obniżonych temperatur z wykorzystaniem komory klimatycznej pozwoliło zasymulować ich odporności na zagrożenia cieplne charakterystyczne dla klimatu obserwowanego w Polsce. Na podstawie

danych historycznych, średnioroczna ilość dni mroźnych notowana w Polsce (temperatura powietrza poniżej 0°C) to 33. Kompozycje poddane zostały przyspieszonemu starzeniu, odpowiadającemu 56 dniom mroźnym. Badanie zakładało skrajne temperatury, czyli -40°C (wartość zbliżona do najniższej historycznie notowanej temperaturze w Polsce) oraz +100°C (temperatura początku degradacji termicznej kompozycji na podstawie badań TGA). Termicznie starzono kompozycje usieciowane oraz przed usieciowaniem (w formie płynnej). Dla kompozytów usieciowanych oraz nieusieciowanych najniższe względne zachowanie masy zaobserwowano dla próbki **nAg** 60% (odpowiednio 89,89% oraz 91,58%). Żadna z kompozycji po zakończeniu cyklu starzenia nie przejawiała śladów znacznej degradacji.

Wyrażenie *”po starzeniu termicznym/starzone termicznie”* używane w niniejszej pracy dotyczy kompozytów poddanych starzeniu termicznemu z wykorzystaniem komory klimatycznej. Kompozyty te poddawane były takim samym procesom starzeniowym, jak próbki opisane w dziale **8. Odporność na działanie zewnętrznych czynników chemicznych i cieplnych**, podrozdziale **8.3 Starzenie termicznej w niskich oraz wysokich temperaturach** niniejszej pracy. W tym samym dziale i podrozdziale została także opisana metodologia przeprowadzenia procesu starzenia.

W ramach niniejszej pracy wyznaczono odporność proponowanych kompozycji wobec długotrwałej ekspozycji na podwyższone temperatury. Kompozyty poddawano działaniu podwyższonej temperatury (200°C) w seriach pomiarowych po 20 godzin każda. Badania prowadzono do uzyskania maksymalnego ubytku masy na poziomie <0,5%. Ubytek masy każdej próbki określany był po każdej serii wygrzewania. Stabilność uzyskano po 4 seriach pomiarowych – czas wygrzewania wynosił 80 godzin. Największą utratę masy (względna masa próbki po starzeniu na poziomie 88,79%) zaobserwowano dla próbki **nAg** 60%, najmniejszą (względna masa próbki po starzeniu na poziomie 96,86%) dla **SF** 60%. Zaobserwowano tendencję dla kompozycji opartych na nanoproszku srebra (**nAg** oraz **nAgtoSF**) do wykazywania większej utraty masy niż pozostałe kompozyty. Wynika to z obecności części organicznej (otoczni), stosowanej w obydwu tych dodatkach. Otocznia nie jest stabilna i ulega degradacji w podwyższonej temperaturze. W przypadku nanometrycznych proszków srebra o bardzo dobrej jakości, otocznia organiczna (reszta kwasu palmitynowego) zaczyna ulegać degradacji w 220°C [52] [53]. Użyte w niniejszej pracy proszki srebra oraz kompozyty na nich bazujące posiadają jednak klasę co najwyżej dobrą. Świadczyć to może o ich mniejszej stabilności poniżej określonej temperatury początku degradacji [52] [53]. Z tego powodu

oznaczono także odporność (zachowanie masy) samych substratów (m.in. **nAg**) wobec podwyższonej temperatury (w jednej serii pomiarowej). Czysta macierz (w formie usieciowanej) oraz substancje: **RGO**, **G**, **SF** wykazały względne zachowanie masy powyżej 97%. Proszki **nAg** oraz **nAgtoSF** uzyskały niższy wynik – masę względną na poziomie kolejno 86,24% oraz 88,42%. Potwierdza to teorię o zaniżonej temperaturze degradacji nanometrycznych proszków srebra o klasie dobry.

Wszystkie stworzone kompozyty uzyskały stabilność termiczną po co najmniej 80 godzinnym wygrzewaniu w 200°C.

9. Ciepło właściwe kompozycji

Ciepło właściwe (a dokładniej masowa właściwa pojemność cieplna) kompozycji stanowi kluczowy element przy wyznaczaniu jej współczynnika przewodzenia ciepła. Jest to ilość ciepła potrzeba ciału o jednostkowej masie do podniesienia jego temperatury o pojedynczą jednostkę [54]. Razem z dyfuzyjnością termiczną (współczynnik wyrównania temperatury), gęstością materiału oraz współczynnikiem przewodzenia ciepła stanowią zależność [55] (11):

$$\lambda = \rho * \alpha * C_p \quad (11)$$

Gdzie:, λ – współczynnik przewodzenia ciepła W/mK, ρ – gęstość kg/m³, α – dyfuzyjność cieplna m²/s, c_p – ciepło właściwe J/kgK

9.1 Ciepło właściwe – metoda DSC

Ciepło właściwe substancji można wyznaczyć z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. Differential scanning calorimetry, DSC) w układzie *heat flux* (ang. przepływ ciepła) lub power compensation (ang. Kompensacja mocy). Oznaczenie bazuje na pomiarze temperatury próbki wobec założonego programu grzania, z jednoczesną obserwacją próbki referencyjnej o znanych właściwościach, poddanej takiemu samemu programowi [56].

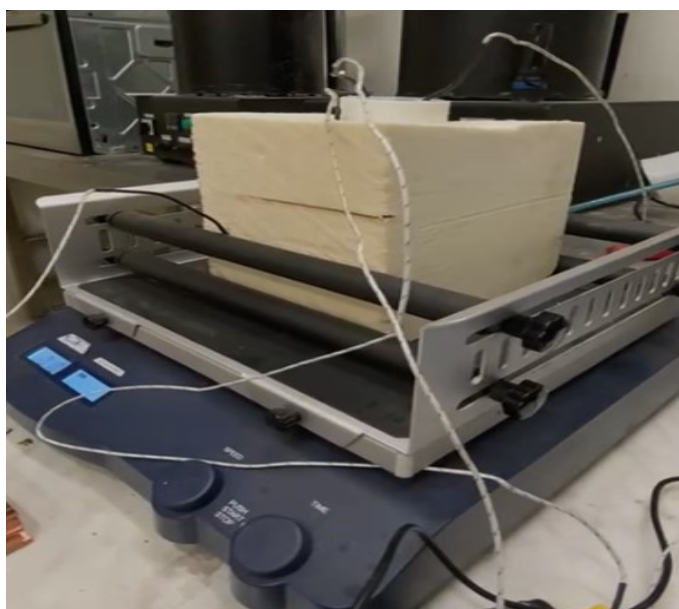
Początkowy zakres niniejszej pracy zakładał wykorzystanie klasycznej analizy DSC realizowanej za pomocą urządzenia NETZSCH STA 409PC (TG/DSC) w wariancie *heat flux*. Ze względu na ograniczenia sprzętowe (tygłe aluminiowe o średnicy 6 mm) próbki możliwe do analizy posiadały masę do 25 miligramów oraz średnicę do 2 mm. Otrzymanie próbki w tak restrykcyjnym zakresie wymagało wycięcia jej z kompozytu o znacznie większym rozmiarze (np. 40 x 40 x 2 mm, ok. 5000 mg). Tym samym, próbka pierwotna przewyższała 200 krotnie masę próbki badanej. Przy tak dużej rozbieżności niemożliwe było uzyskanie wiarygodnego, powtarzalnego pomiaru dla kolejnych próbek wyciętych z tej samej matrycy. Dlatego, w celu zapewnienia odpowiedniej przejrzystości pracy oraz powtarzalności pomiarów, zdecydowano o wyznaczeniu ciepła właściwego opracowanych kompozytów inną metodą.

9.2 Pomiary kalorymetryczne

W celu zapewnienia odpowiedniej przejrzystości pracy oraz powtarzalności pomiarów, oznaczenie ciepła właściwego kompozytów realizowano za pomocą prostego kalorymetru wodnego. Kalorymetr to prosty przyrząd (zestaw) laboratoryjny służący do pomiaru ciepła wydzielanego lub pobieranego podczas obserwowanych procesów fizycznych lub chemicznych. Może przybrać różne formy, ale według zasady składa się z:

- zaizolowanego naczynia, w którym realizowane są przemiany (naczynie z reguły wypełnione jest cieczą stanowiącą tło bądź sam obiekt pomiaru),
- przyrządu do pomiaru temperatury (np. termometr, termopara),
- mieszadła pomagającego wyrównać temperaturę w całej objętości naczynia [57].

W skonstruowanym na potrzeby niniejszej pracy kalorymetrze, jako naczynie wykorzystano zakręcany pojemnik o ściankach podwójnych (termicznie izolująca warstwa powietrza) wykonane z poli(tereftalanu etyleny) – PET. W jego pokrywie wykonano dwa otwory umożliwiające wprowadzenie termopar bezpośrednio do cieczy wypełniającej. Cały pojemnik umieszczono w otulinie z pianki poliuretanowej w celu dalszej izolacji układu. Zamiast stosować mieszanie in-situ, w czasie pomiaru cały układ (naczynie w otulinie) umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej, co zaprezentowano na rysunku 53.



Rysunek 53 Układ pomiarowy na wytrząsarce ze zdjętą wierzchnią warstwą otuliny zewnętrznej.

Próbki przeznaczone na badanie kalorymetryczne wykonano od podstaw wg. wcześniej przyjętej metody homogenizacji (homogenizacja mechaniczna, dwuetapowa). Próbki miały postać walcy o wysokości kilkunastu milimetrów oraz średnicy kilku milimetrów (rysunek 54). Metoda ta pozwalała na zbadanie próbek w całości bez potrzeby ich podziału na mniejsze kawałki.



Rysunek 54 Próbki przeznaczone do badania kalorymetrycznego.

Próbki kompozytu zważono na wadze precyzyjnej, następnie na szklanej podkładce umieszczono na co najmniej 60 minut w piekarniku rozgrzanym do 100°C. W tym czasie naczynie kalorymetryczne napełnione wodą demineralizowaną (przewodność <math><5 \mu\text{S}</math>) o znanej masie oraz temperaturze umieszczono w otulinie z poliuretanu i zabezpieczono na wytrząsarce laboratoryjnej. Bezpośrednio przed wyjęciem kompozytów z piekarnika zmierzono i zanotowano ich temperaturę. Następnie próbki umieszczono w naczyniu pomiarowym, naczynie przykryto nakrętką, a przez otwory wprowadzono termopary w taki sposób, aby mierzyły temperaturę wody (bez kontaktu z badaną próbką). Pojemnik przykryto wierzchnie otuliną z poliuretanu oraz ustawiono wytrząsanie w celu zapewnienia odpowiedniego wyrównania temperatury w całej objętości pomiarowej. Dodatkowe termopary umieszczono na zewnętrznej ścianie kalorymetru (pomiędzy otuliną) oraz na zewnętrznej części otuliny (pomiar temperatury otoczenia).

W czasie pomiaru rejestrowano temperaturę wody wewnątrz naczynia (średnia wartość z dwóch źródeł), temperaturę na ścianie zewnętrznej naczynia oraz temperaturę otoczenia w odległości ok 100mm od osi układu. Pomiar prowadzono do momentu stabilizacji temperatury odczytywanej wewnątrz naczynia, co stanowiło o wyrównaniu się temperatur

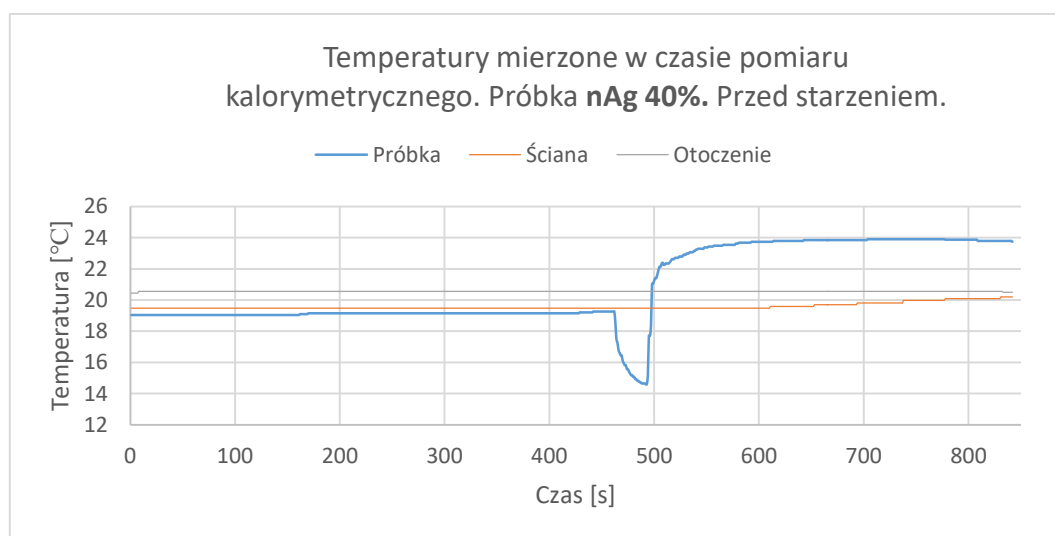
zarówno tła (woda), jak i elementu badanego (kompozyt). Zbiorcze zestawienie wartości uzyskanych dla wszystkich mierzonych próbek przedstawiono w tabelach 20 (próbki przed starzeniem) oraz 21 (próbki starzona termicznie). Przykładowy wykres mierzonych w czasie pomiaru temperatur przedstawiono na rysunku 55.

Tabela 20 Wartości masy, zmiany temperatury wody oraz masy i zmiany temperatury próbki uzyskane dla próbek niestarzonych termicznie.

Lp.	Nazwa systematyczna	Masa wody g*10⁻³	ΔT_w K	Masa próbki g*10⁻³	ΔT_p K
0	RAW	41,87	6,14	10,71	68,37
1	nAg 40%	40,10	4,37	9,11	68,45
2	nAg 50%	41,90	5,50	14,56	69,00
3	nAg 60%	40,70	5,08	14,00	68,18
4	SF 40%	42,15	6,33	16,93	66,33
5	SF 50%	40,20	5,89	17,68	64,34
6	SF 60%	39,40	4,56	14,24	70,27
7	G 40%	39,78	6,06	13,30	69,49
8	G 50%	42,09	4,22	10,78	68,72
9	G 60%	40,32	4,56	13,71	69,79
10	RGO 40%	39,78	4,64	10,22	69,19
11	RGO 50%	40,50	3,78	10,21	67,98
12	RGO 60%	43,20	3,25	10,71	63,02
13	nAgtoSF 40%	39,30	6,81	13,01	62,96
14	nAgtoSF 50%	41,36	5,89	13,57	66,66
15	nAgtoSF 60%	35,96	2,64	7,58	65,66
16	nAgtoSF 70%	37,47	2,58	8,10	69,25

Tabela 21 Wartości masy, zmiany temperatury wody oraz masy i zmiany temperatury próbki uzyskane dla próbek starzonych termicznie.

Lp.	Nazwa systematyczna	Masa wody $g \cdot 10^{-3}$	ΔT_w K	Masa próbki $g \cdot 10^{-3}$	ΔT_p K
0	RAW	42,74	5,78	10,71	65,70
1	nAg 40%	36,57	5,00	9,25	70,80
2	nAg 50%	37,80	6,28	14,56	71,62
3	nAg 60%	40,93	4,90	14,01	67,10
4	SF 40%	41,42	6,03	16,92	63,02
5	SF 50%	42,87	5,14	17,57	61,42
6	SF 60%	43,10	3,50	14,11	63,57
7	G 40%	42,89	5,08	13,31	64,46
8	G 50%	42,04	3,97	10,80	66,02
9	G 60%	42,95	3,83	13,71	62,80
10	RGO 40%	42,84	3,72	10,26	62,89
11	RGO 50%	43,31	3,25	10,10	64,73
12	RGO 60%	39,80	3,89	10,70	69,69
13	nAgtoSF 40%	42,84	5,25	13,10	62,96
14	nAgtoSF 50%	41,22	5,83	13,60	66,55
15	nAgtoSF 60%	38,35	2,58	7,70	67,75
16	nAgtoSF 70%	35,45	2,64	8,03	68,36



Rysunek 55 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka nAg40%, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.

Ciepło przekazywane jest zawsze od ciała cieplejszego (w tym przypadku kompozyt) do ciała zimniejszego (w tym przypadku otoczenie, woda). Ilość energii (ciepła) odbieranej przez otoczenie (wodę) jest równa ilości energii odprowadzanej z źródła cieplejszego [58], co opisane jest zależnościami (12) oraz (13).

Dla wody (tła):

$$\Delta Q_w = c_{pw} * \Delta T_w * m_w \quad (12)$$

Gdzie: ΔQ_w – ilość ciepła odebrana przez tło (wodę) J, c_{pw} – ciepło właściwe wody J/gK (4190 J/kgK [42 – p. 949], ΔT_w – różnica temperatury początkowej i końcowej tła K, m_w – masa tła (wody) kg

Dla kompozytu (element badany):

$$\Delta Q_p = c_{pp} * \Delta T_p * m_p \quad (13)$$

Gdzie: ΔQ_p – ilość ciepła oddana przez próbkę (kompozyt) J, c_{pp} – ciepło właściwe kompozytu J/kgK, ΔT_p – różnica temperatury początkowej i końcowej kompozytu K, m_p – masa kompozytu kg

Pomijając straty ciepła do otoczenia, bilans energii dla analizowanego układu można zapisać jako:

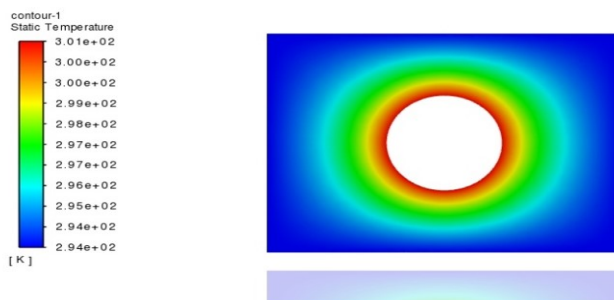
$$\Delta Q_w = \Delta Q_p \quad (14)$$

Stosując zależności (12), (13) oraz (14), ciepło właściwe próbki (kompozytu) może zostać opisane zależnością (15):

$$c_{pp} = \frac{c_{pw} * \Delta T_w * m_w}{\Delta T_p * m_p} \quad (15)$$

Aby ocenić wpływ, pominięcia strat ciepła na dokładność wyznaczenia ciepła właściwego, opracowany został model numeryczny procesu wymiany ciepła w kalorymetrze, obejmujący przewodzenie ciepła w ścianach kalorymetru oraz wymiany ciepła z otoczenia. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania ANSYS Fluent dla najmniej korzystnego

przypadku (największa różnica temperatury notowanej wewnątrz naczynia pomiarowego oraz na zewnętrznej powierzchni otuliny). Na rysunku 56 przedstawiono wyznaczone na potrzeby analizy pole temperatury dla końcowej chwili eksperymentu. W tym przypadku, straty ciepła do otoczenia wyznaczone za pomocą metod numerycznych wyniosły ok. 1,6% ciepła pochłoniętego przez badaną próbkę.



Rysunek 56 Pole temperatury dla końcowej chwili eksperymentu.

Na podstawie wartości odczytanych z pomiarów kalorymetrycznych (przedstawionych w tabelach 20 oraz 21) wykonano stosowne obliczenia pozwalające wyznaczyć ciepło właściwe badanych próbek. Charakterystyczne załamanie na wykresie (dla rysunku 55 w okolicy 480 s) świadczy o chwilowym wyjęciu termopar z układu w celu odpowiedniego umiejscowienia mierzonych próbek w pojemniku. Wykresy wartości mierzonych temperatur dla pozostałych kompozytów (zarówno przed jak i postarzeniu termicznym) zostały ujęte w załączniku **D**, jako **Załączniki dotyczące działu 9 – Ciepło właściwe kompozycji.**

Wyniki wartości ciepła właściwego wyznaczanego z wykorzystaniem własnego kalorymetru wodnego zwalidowano za pomocą urządzenia NETZSCH STA 409PC (TG/DSC). Z uwagi na homogeniczny charakter macierzy RTV-2, materiał ten mógł stanowić reprezentatywną próbkę na potrzeby przeprowadzonej walidacji. Wyznaczone wartości ciepła właściwego to odpowiednio ok. 1422 J/kgK (dla NETZSCH) oraz ok. 1470 J/kgK (dla kalorymetru własnego). Różnica względna między wartościami uzyskanymi obydwojema metodami to ok. 3,5%.

Wartości wyznaczonej ciepła właściwego dla wszystkich proponowanych kompozytów (przed jak i po starzeniu termicznym) przedstawiono zbiorcze w tabeli 22.

Tabela 22 Zestawienie uzyskanych w czasie pomiaru wartości ciepła właściwego dla proponowanych kompozytów.

Lp.	Nazwa systematyczna	Przed starzeniem		Po starzeniu	
		c_p J/kgK	Niepewność pomiaru J/kgK	c_p J/kgK	Niepewność pomiaru J/kgK
0	RAW	1470,51	130	1470,46	140
1	nAg 40%	1176,96	150	1169,92	130
2	nAg 50%	961,19	94	953,70	82
3	nAg 60%	908,07	967	894,14	99
4	SF 40%	996,00	85	981,02	88
5	SF 50%	871,98	80	855,47	90
6	SF 60%	751,77	89	704,49	110
7	G 40%	1091,92	98	1064,52	110
8	G 50%	1005,24	130	981,10	130
9	G 60%	804,53	95	801,25	110
10	RGO 40%	1093,16	130	1035,75	150
11	RGO 50%	924,20	130	901,99	150
12	RGO 60%	871,48	140	869,47	120
13	nAgtoSF 40%	1228,94	98	1142,67	120
14	nAgtoSF 50%	1128,39	100	1113,25	100
15	nAgtoSF 60%	799,02	160	795,39	170
16	nAgtoSF 70%	723,06	150	713,75	150

9.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wyznaczono ciepło właściwe proponowanych kompozycji. Pierwotny plan pracy zakładał wyznaczenie tej wielkości na podstawie pomiarów DSC realizowanych za pomocą urządzenia NETZSCH STA 409PC (TG/DSC). Ze względu na ograniczenia sprzętowe badaniu mogła zostać poddana próbka o masie nieprzekraczającej kilkudziesięciu mg. Wymusiło to odpowiednie przygotowanie usieciowanych kompozycji, czyli należało je przyciąć do kształtek o średnicy zbliżonej 2 mm z wcześniej usieciowanej, większej próbki. Sprawilo to, iż otrzymany w ten sposób wynik pomiaru DSC nie był wystarczająco reprezentatywny wobec większej próbki pierwotnej. Dlatego też zdecydowano na zastosowanie kalorymetrii wodnej.

W celu zapewnienia odpowiedniej przejrzystości i reprezentatywności, ciepło właściwe proponowanych kompozycji zostało wyznaczone na drodze pomiarów kalorymetrycznych z wykorzystaniem prostego kalorymetru własnej konstrukcji. Stanowisko pomiarowe składało się z izolowanego powietrzem zamykanego pojemnika, zestawu termopar oraz wytrząsarki zapewniającej wyrównanie temperatury w całej objętości tła badania (wody). Zastosowanie izolowanego pojemnika pozwoliło na zbadanie próbek o znacznie większej masie – do 15 000 mg w jednej serii pomiarowej. Próbki miały kształt walcowaty, a ich objętość była zbliżona do objętości tła pomiarowego (wody). Badano próbki zarówno przed jak i po starzeniu termicznym. Dokonano także walidacji zastosowanej metody oraz wyznaczono straty ciepła do otoczenia na poziomie 1,6% ciepła wymienionego pomiędzy badaną próbką, a wodą w kalorymetrze, dlatego też straty ciepła do otoczenia zostały pominięte w obliczeniach prowadzonych w ramach pracy.

Najwyższą wartość ciepła właściwego wyznaczono dla czystej, usieciowanej matrycy. Wartość ta, to 1470,51 J/kgK (dla próbki przed starzeniem termicznym) oraz 1470,46 J/kgK (dla próbki starzonej termicznie). Ciepło właściwe czystego srebra to 235 J/kgK [48 – p. 931], podczas gdy dla grafenu literatura podaje różne źródła m.in. 643 J/kgK [59]. Obydwie te wartości są niższe niż ciepło właściwe czystej matrycy. Dlatego też każdy dodatek substancji aktywnej skutkowało obniżeniem wartości ciepła właściwego kompozycji (w porównaniu do wartości dla czystej matrycy). W przypadku proponowanych kompozytów, największe ciepło właściwe oznaczono dla próbki **nAgtoSF 40%** przed starzeniem (1228,94 J/kgK). Wartość najniższą odnotowano dla próbki **SF 60%** po starzeniu termicznym (704,49 J/kgK). We wszystkich przypadkach starzenie termiczne skutkowało obniżeniem notowanego ciepła

właściwego. Jako, że zjawisko to w niewielkim stopniu obserwowane jest także dla czystej matrycy, można wnioskować, iż degradacja termiczna na skutek starzenia termicznego dotyczy zarówno cząstek substancji aktywnej jak i samej macierzy. Zmiana ciepła właściwego na skutek starzenia termicznego wynika z degradacji pozostałości i zanieczyszczeń po homogenizacyjnych (jak np. otoczni organiczna), zwiększając tym samym realny udział substancji aktywnej o stosunkowo niskim własnym ciepłe właściwym. Największą różnicę (7%) zaobserwowano dla próbki **nAgtoSF** 40%. Porównując między sobą kompozyty o tożsamyh stężeniach substancji aktywnych (50%), najmniejszą wartość ciepła właściwego notowano dla próbek **SF**. Wynika to z wysokiej czystości samego dopantu, a co za tym idzie jego niskim własnym ciepłe właściwym.

10. Dyfuzyjność termiczna kompozycji

Odpowiednia dyfuzyjność termiczna materiałów termoprzewodzących stanowi jedną z ich kluczowych cech. Dla danego materiału, parametr ten stanowi o jego zdolności do przewodzenia ciepła w stosunku do jego zdolności do akumulowania ciepła. Wysoka dyfuzyjność termiczna cechuje materiały szybko reagujące na zmiany temperatury otoczenia, niska cechuje materiały o większej bezwładności cieplnej [48, s. 68]

Współczynnik ten jest wprost proporcjonalny do przewodności cieplnej materiału, a odwrotnie proporcjonalny do jego gęstości i pojemności cieplnej (patrz zależność (11)).

10.1 Pomiar dyfuzyjności termicznej – metoda LFA

Jedną z najczęściej spotykanych metod pomiaru tego współczynnika jest metoda błysku laserowego (ang. Laser Flash Analysis). Polega ona na krótkotrwałym oświetleniu próbki materiału o zdefiniowanym kształcie z jednej strony (powierzchni) rozkolimowanym światłem lasera, z równoczesnym pomiarem temperatury powierzchni jej równoległej. W czasie pomiaru próbka zmienia swoją temperaturę na skutek absorpcji energii strzału lasera. Czas potrzebny do osiągnięcia przez nieoświetloną powierzchnie próbki połowy maksymalnego zakresu temperatury obserwowanego dla niej w czasie pomiaru nazywamy czasem połowicznym. Stanowi on podstawę do wyznaczenia dyfuzyjności termicznej dla tej (i jej podobnych) metody [60].

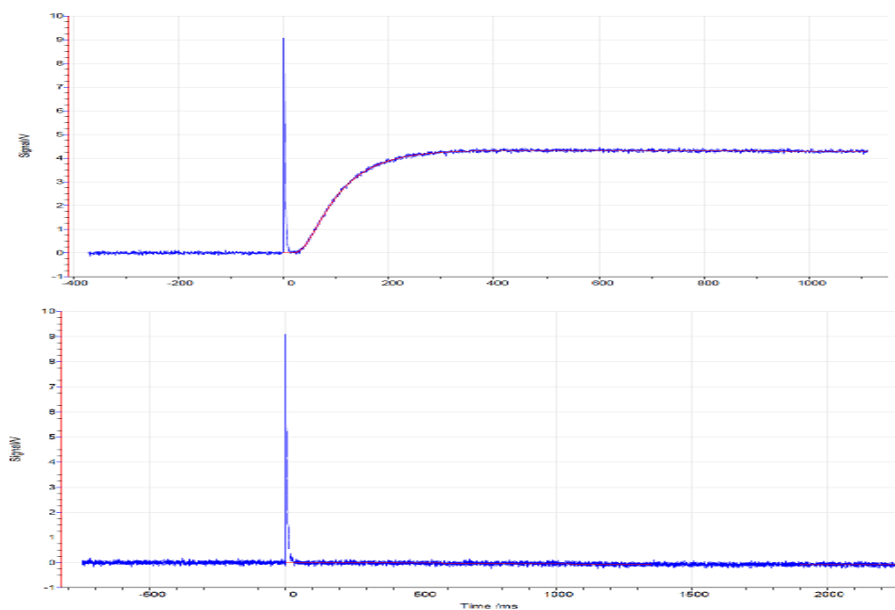
Pierwotny plan pracy zakładał wykorzystanie metody LFA do określenia dyfuzyjności termicznej proponowanych kompozytów. Pomiar wstępnie realizowano na urządzeniu NETZSCH LFA457 [61]. W tym celu, z większych próbek kompozytu wycięto kształtki o średnicy 12,7 mm oraz różnej grubości (w przedziale do 3 mm). W celu poprawienia zdolności absorpcji energii lasera przez próbki ich powierzchnia została pokryta farbą grafitową. Zabieg ten stanowił także zabezpieczenie przed ew. przestrzeleniem próbki i uszkodzeniem detektora urządzenia.

W czasie pomiaru zaobserwowano natychmiastową degradację wierzchniej warstwy grafitowej na wszystkich badanych próbkach (już po pierwszym strzale lasera), co przedstawiono na rysunku 57. Świadczy to o niepoprawnej absorpcji energii lasera na powierzchni próbki. Próbka w czasie pomiaru nie nagrzewała się w odpowiedni sposób.



Rysunek 57 Próbki kompozytów w czasie próby LFA. Po lewej - próbki w holderach SiC przed pomiarem. Po prawej - wyjęte z holderów próbki z widoczną degradacją.

Uzyskany dla takiego pomiaru wykres zależności rejestrowanego sygnału od czasu nie pozwalał na poprawne dopasowanie krzywej, stanowiącej podstawę do wyznaczenia czasu połowicznego dla pomiaru próbki. Na rysunku 58 przedstawiono poprawny wykres uzyskany z pomiaru materiału wzorcowego (Alumina) oraz niepoprawny wykres uzyskany dla pomiaru próbki **nAg 40%**.



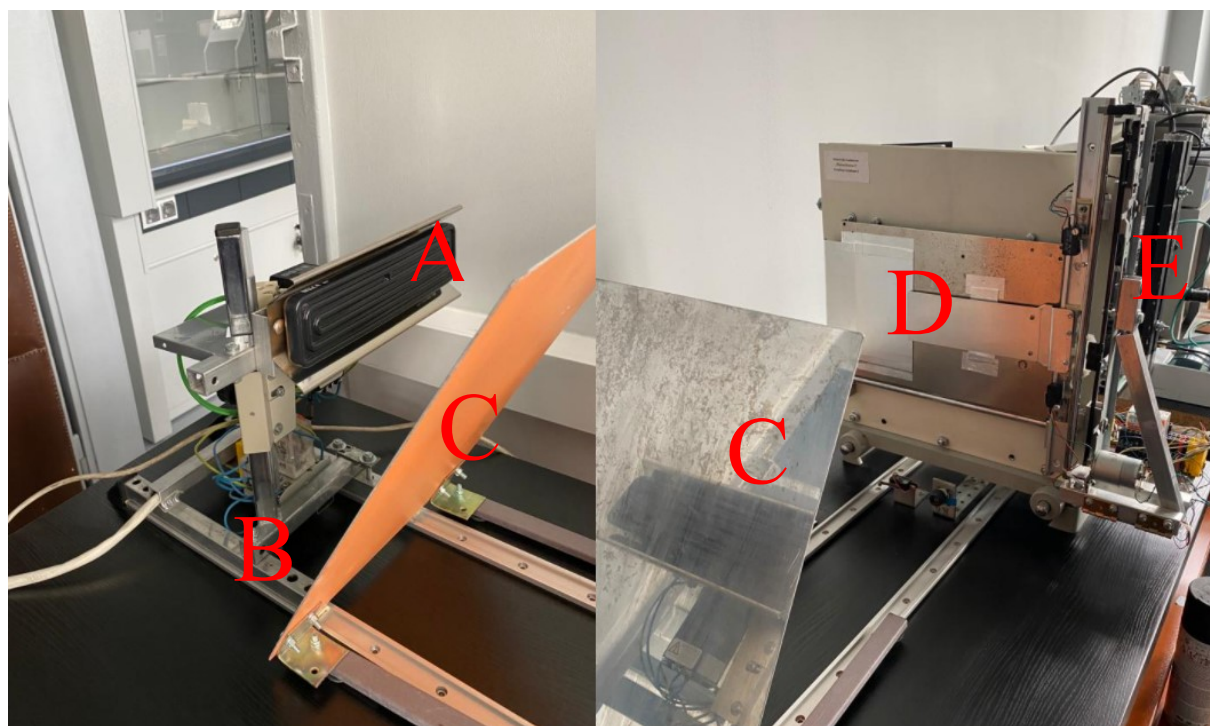
Rysunek 58 Wykres rejestrowanego sygnału temperaturowego w czasie pomiaru. U góry – rejestracja sygnału poprawna (próbka referencyjna - Alumina). Na dole - kompozyt **nAg 40%** - pomiar niepoprawny, niemożliwy do interpretacji.

Z powodu niemożliwości interpretacji otrzymanych wyników dla opracowanych kompozytów, oraz ryzyka uszkodzenia sprzętu pomiarowego, pomiary z wykorzystaniem urządzenia LFA457 zostały wstrzymane.

10.2 Pomiar dyfuzyjności termicznej – zmodyfikowana metoda Parkera

Ze względu na niemożliwość wykonania oznaczenia dyfuzyjności termicznej próbek klasyczną metodą LFA zdecydowano się w zastępstwie zastosować zmodyfikowaną metodę Parkera. W tym celu skorzystano ze stanowiska pomiarowego zaprojektowanego oraz zbudowanego (przedstawiono na rysunku 59) przez Sebastiana Pawlaka.

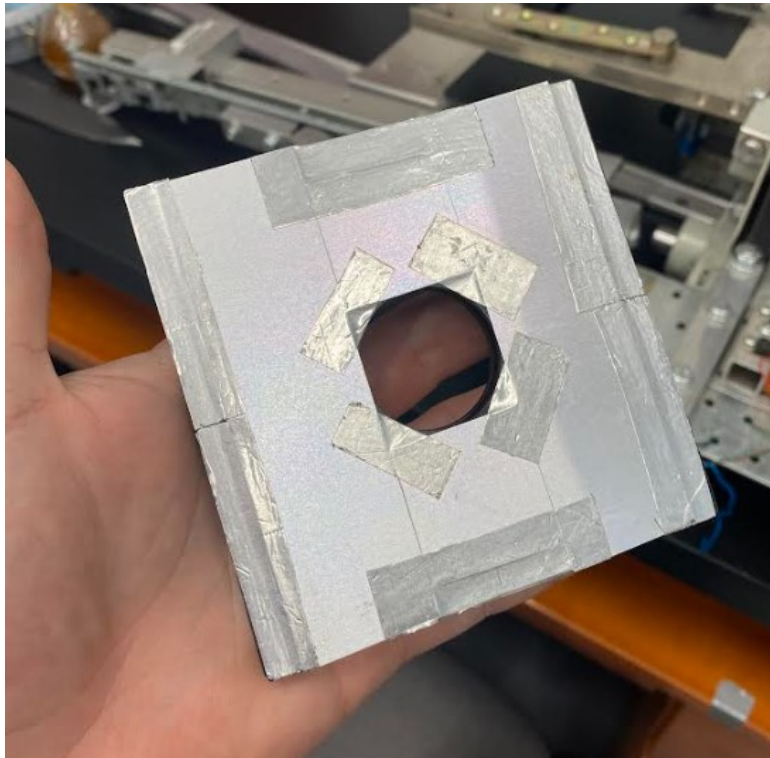
Największym wyzwaniem w pomiarze klasyczną metodą LFA proponowanych kompozytów stanowiła degradacja ich powierzchni (oraz warstwy grafitowej) z równoczesnym przestrzeleniem próbki światłem lasera. Aby wyeliminować ten problem, zdecydowano się zmienić sposób ogrzewania próbki w czasie pomiaru oraz rejestracji narostu jej temperatury. Jako źródło ciepła (energii) użyto żarnika lampy bliskiej podczerwieni (temperatura zadana - 500°C, czas ekspozycji 1-2 s). Rejestracja temperatury realizowana była za pomocą kamery FLIR a320.



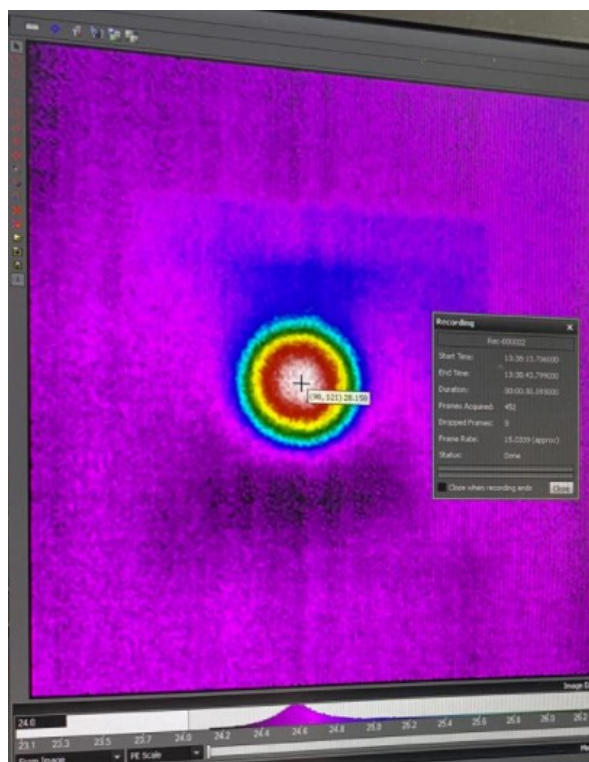
Rysunek 59 Stanowisko do pomiaru dyfuzyjności termicznej (autorstwa dr inż., Sebastiana Pawlaka). A – lampa IR, B – ruchomy statyw, C – przesłona ekranująca, D – miejsce mocowania próbki wraz z automatyczną przesłoną. E – sterowniki urządzenia oraz miejsce montażu kamery IR.

Pomiary prowadzono w sposób następujący:

- Próbkę kompozytu umieszczono w specjalnym holderze. Próbka musiała mieścić się w slocie pomiarowym (maksymalnie 50x50 mm oraz 4 mm grubości). Od strony kamery IR holder pokryto farbą grafitową. Od strony promiennika holder pokryty był folią aluminiową (strona refleksyjna), co przedstawiono na rysunku 60. Holder posiadał okno pomiarowe (otwarte zarówno na stronę grzewczą jak i rejestrującą) o średnicy 10mm (rysunek 61). Taki układ pozwolił ograniczyć błąd pomiaru wynikający z niejednokierunkowego przepływu ciepła w czasie badania – prostopadle do próbki. Badane próbki miały formę walców o wysokości poniżej 4 mm oraz średnicy podstawy maksymalnie zbliżonej do wymiaru otworu pomiarowego.



Rysunek 60 Holder pomiarowy wykorzystany w zmodyfikowanej metodzie Parkera. Widok od strony refleksyjnej.



Rysunek 61 Podgląd kamerą IR na holder w czasie pomiaru. W centralnej części widoczne okno (pole) pomiarowe - jedyne miejsce otwarte z dwóch stron. Widoczny zakres temperaturowy – 24,2°C do 24,8°C

- Rozgrzaną do 500°C lampę IR przysunięto do mocowania próbki (element **D** na rysunku 58).
- Przesłona osłaniająca próbkę została automatycznie uniesiona na 1 s (lub 1,5-2 s), po tym czasie przesłona ponownie została opuszczona.
- Przez 30s rejestrowano kamerą IR temperaturę próbki poprzez okno pomiarowe otwarte na część rejestrującą.

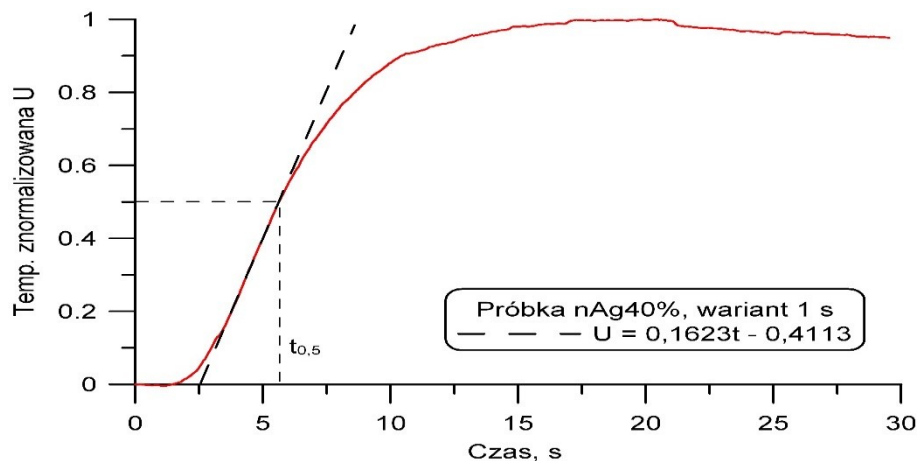
Pomiary prowadzono dla kompozytów w wariancie starzonym oraz niestarzonym termicznie.

Rezultatem pomiaru był rejestrowany narost temperatury próbki w funkcji czasu. Po określeniu rejestrowanej temperatury minimalnej i maksymalnej próbki, dopasowano funkcję opisującą tę zależność w pożądanym zakresie czasu. Z równania funkcji możliwe było obliczenie czasu połowicznego, który posłużył jako podstawa do określenia dyfuzyjności termicznej badanych kompozytów na podstawie formuły (16).

$$\alpha = 1,37 * \frac{L^2}{t_{0,5} * \pi^2} \quad (16)$$

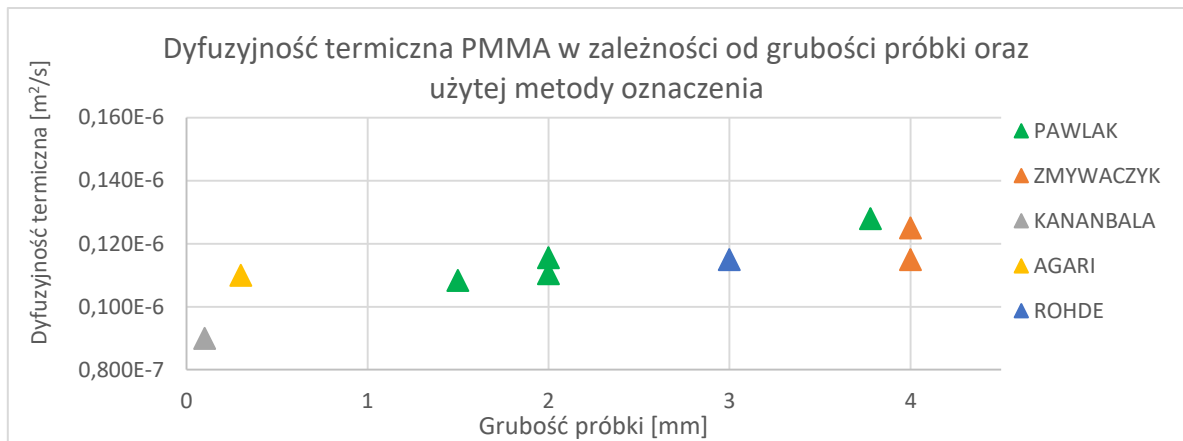
Gdzie:, α – dyfuzyjność termiczna m^2/s , L – grubość mierzonej próbki (w kierunku prostopadłym do przepływu ciepła) m , $t_{0,5}$ – czas połowiczny s ,

Sposób określenia równania krzywej dla próbki **nAg 40%** na podstawie przeprowadzonego pomiaru pokazano na rysunku 62.



Rysunek 62 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka nAg 40%. Wariant niestarzony.

Oznaczenia (zarówno przed jak i po starzeniu termicznym) oraz wyznaczenie dyfuzyjności termicznej wykonano dla wszystkich proponowanych kompozycji. Stosowne wykresy zostały ujęte w załączniku E jako **Załączniki dotyczące działu 10 – Dyfuzyjność termiczna kompozycji**. W tabeli 23 przedstawiono zbiorcze zestawienie wyznaczonych dyfuzyjności termicznej (dla wariantów starzonych oraz niestarzonych). Dokonano także walidacji metody pomiarowej z wykorzystaniem materiału o dobrze zdefiniowanych, raportowanych w literaturze właściwościach zbliżonych do właściwości rozważanych kompozytów – polimetakrylanu metylu (PMMA). W tym celu oznaczono dyfuzyjność termiczną PMMA z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Parkera, a uzyskany wynik przyrównano do danych raportowanych w literaturze, co przedstawiono na rysunku 63. [62, 63, 64, 65]



Rysunek 63 Dyfuzyjność termiczna PMMA w zależności od grubości próbki. Dane literaturowe oraz własne oznaczenia.

Dla próbek o zbliżonej grubości – zmierzonych przez Zmywaczyka (4mm) oraz autora niniejszej pracy z wykorzystaniem stanowiska zaprojektowanego przez Pawlaka (3,78mm) wartości dyfuzyjności termicznej są bardzo zbliżone - różnica nie przekracza 10%. Dlatego też, przyrównując uzyskane wyniki do wartości dyfuzyjności cieplnej PMMA raportowanej w literaturze można stwierdzić, iż metoda pomiarowa daje zadowalające wyniki.

Tabela 23 Dyfuzyjność termiczna proponowanych kompozytów. Zestawienie. Warianty starzone oraz niestarzone.

Lp.	Nazwa systematyczna	Brak starzenia termicznego		Starzenie termiczne	
		$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	Niepewność pomiaru $\cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	Niepewność pomiaru $\cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
0	RAW	1,11	0,0091	1,07	0,0075
1	nAg 40%	0,86	0,0093	0,83	0,0090
2	nAg 50%	1,06	0,011	1,07	0,011
3	nAg 60%	1,35	0,014	1,11	0,012
4	SF 40%	1,62	0,019	1,63	0,019
5	SF 50%	1,45	0,017	1,42	0,017
6	SF 60%	2,49	0,027	2,46	0,027
7	G 40%	2,31	0,024	2,32	0,024
8	G 50%	2,40	0,030	2,40	0,030
9	G 60%	4,29	0,051	3,83	0,046
10	RGO 40%	2,19	0,024	2,22	0,024
11	RGO 50%	2,97	0,032	2,97	0,032
12	RGO 60%	2,95	0,037	2,98	0,037
13	nAgtoSF 40%	1,46	0,011	1,44	0,010
14	nAgtoSF 50%	1,54	0,014	1,51	0,011
15	nAgtoSF 60%	1,28	0,0093	1,31	0,0090
16	nAgtoSF 70%	1,92	0,014	1,87	0,013

10.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wyznaczono dyfuzyjność termiczną proponowanych kompozytów. Pierwotny plan zakładał użycie metody LFA do oznaczenia tej wartości. W czasie pomiarów zaobserwowano degradację powierzchni wierzchniej próbek wraz z ich grafitowymi warstwami pokrywającymi. Otrzymany w trakcie pomiaru wykres zależności sygnału rejestrującego temperaturę od czasu nie był możliwy do interpretacji. Nie można było określić czasu połowicznego dla pomiaru, a co za tym idzie wyznaczyć samej dyfuzyjności. Dodatkowo, przez degradację warstwy grafitowej istniało ryzyko uszkodzenia sondy rejestrującej przez przechodzące przez próbkę światło lasera. Z tego powodu zdecydowano się zastosować inną metodą pozwalającą wyznaczyć dyfuzyjność termiczną kompozycji.

Kolejna metoda zakładała pomiar dyfuzyjności termicznej kompozycji z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Parkera. W zastępstwie lasera, jako źródło ciepła zastosowano lampę IR rozgrzaną do określonej (500°C) temperatury. Zmiana źródła ciepła pozwoliła także wyeliminować potrzebę pokrywania próbek warstwami grafitowymi. Detektor został zastąpiony kamerą termowizyjną FLIR a320. Pomiary realizowano na stanowisku zaprojektowanym i zbudowanym przez dr Sebastiana Pawlaka. Metoda ta została zwalidowana porównując wartość dyfuzyjności termicznej wyznaczonej eksperymentalnie z danymi literaturowymi dla materiału o właściwościach zbliżonych do właściwości rozważanych kompozytów – polimetakrylanu metylu (PMMA). Wynik uzyskany eksperymentalnie w sposób zadowalający zgadza się z wartościami dyfuzyjności termicznej PMMA raportowanymi w literaturze.

Najmniejszą wartość dyfuzyjności termicznej, zarówno w wariancie przed jak i po starzeniu wyznaczono dla próbki **nAg** 40% - odpowiednio $8,58 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}^2$ oraz $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}^2$. Wartości maksymalne, zarówno dla próbek przed jak i po starzeniu zaobserwowano dla próbki **G** 60% - odpowiednio $4,29 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}^2$ oraz $3,83 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}^2$. Czysta, usieciowana macierz posiadała dyfuzyjność termiczną na poziomie $1,11 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}^2$ (przed starzeniem) oraz $1,07 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}^2$ (po starzeniu termicznym). W jej przypadku wymagane było pokrycie próbek warstwą grafitową, albowiem czysta macierz po usieciowaniu jest przezroczysta. Niższe wartości dyfuzyjności termicznej zaobserwowano dla kompozytów bazujących na nanoproszku srebra – **nAg** oraz **nAgtoSF**. Wynika to z obecności w kompozytach części organicznej (otoczni), która zaniża tę wartość. Wyższe wartości zaobserwowano dla kompozycji bazujących na czystym składniku, bez żadnych stabilizatorów (**SF**, **G**, **RGO**).

11. Przewodność cieplna oraz kontaktowy opór cieplny

Odpowiednia przewodność cieplna kompozycji termoprzewodzących stanowi jeden z ich głównym parametrów. Określa ona zdolność (szybkość) danego materiału do przekazywania ciepła na drodze przewodzenia poprzez jednostkową powierzchnię materiału w momencie, gdy gradient temperatury skierowany jest prostopadle do rozważanej powierzchni [66]. Opracowane kompozycje mogą występować w roli kontaktowych materiałów termoprzewodzących. Materiały te odgrywają kluczową rolę w ciągu odprowadzania nadmiernego ciepła z elementów zagrożonych. Zwiększają one powierzchnię stykową pomiędzy kolejnymi elementami ciągu oraz poprawiają właściwości termoprzewodzące całego systemu. Opracowane kompozycje mogą także pełnić rolę odwrotną - pośredniczącą w procesach grzewczych. W dalszym ciągu pożądanym jest tutaj odpowiedni współczynnik przewodzenia ciepła. W ramach niniejszej pracy, współczynnik ten został wyznaczony na podstawie badań w stanie nieustalonym.

Dodatkowo został wyznaczony kontaktowy opór cieplny opracowanych kompozycji w oparciu o normę ASTM D 5470-95 wykorzystując stanowisko pomiarowe TIMMETER autorstwa zespołu pod przewodnictwem dr hab. inż. Zbigniewa Bulińskiego, Prof. Pol. Śl..

11.1 Przewodność cieplna kompozycji – badania w stanie nieustalonym

Przewodność cieplna kompozycji może zostać obliczona wykorzystując zależność (11). W ramach pracy wyznaczono wszystkie potrzebne wielkości dla kompozycji usieciowanych zarówno przed jak i po przejściu cyklu starzenia termicznego potrzebne do wyznaczenia ich współczynnika przewodzenia ciepła. Wielkości te przedstawiono w sposób zbiorczy w tabeli 24 (kompozyty surowe) oraz tabeli 25 (kompozyty starzone termicznie).

Tabela 24 Gęstość, pojemność cieplna oraz dyfuzyjność termiczna proponowanych kompozytów. Brak starzenia termicznego.

Lp.	Nazwa systematyczna	Gęstość kg/m ³	Pojemność cieplna J/kgK	Dyfuzyjność termiczna m ² /s*10 ⁻⁷
0	RAW	895,13	1470,51	1,11
1	nAg 40%	1284,90	1176,96	0,86
2	nAg 50%	1439,29	961,19	1,06
3	nAg 60%	1600,13	908,07	1,35
4	SF 40%	1313,06	996,00	1,62
5	SF 50%	1512,88	871,98	1,45
6	SF 60%	1830,81	751,77	2,49
7	G 40%	1154,60	1091,92	2,31
8	G 50%	1230,02	1005,24	2,40
9	G 60%	1384,47	804,53	4,29
10	RGO 40%	1162,31	1093,16	2,19
11	RGO 50%	1290,07	924,20	2,97
12	RGO 60%	1486,95	871,48	2,95
13	nAgtoSF 40%	1368,45	1228,94	1,46
14	nAgtoSF 50%	1523,77	1128,39	1,54
15	nAgtoSF 60%	1633,10	799,02	1,28
16	nAgtoSF 70%	1853,20	723,06	1,80

Tabela 25 Gęstość, pojemność cieplna oraz dyfuzyjność termiczna proponowanych kompozytów.
Kompozyty starzone termicznie.

Lp.	Nazwa systematyczna	Gęstość kg/m ³	Pojemność cieplna J/kgK	Dyfuzyjność termiczna m ² /s*10 ⁻⁷
0	RAW	895,13	1470,46	1,07
1	nAg 40%	1288,70	1169,92	0,83
2	nAg 50%	1446,60	953,70	1,07
3	nAg 60%	1601,29	894,14	1,11
4	SF 40%	1313,47	981,02	1,63
5	SF 50%	1512,58	855,47	1,42
6	SF 60%	1833,09	704,49	2,46
7	G 40%	1155,88	1064,52	2,32
8	G 50%	1231,20	981,10	2,40
9	G 60%	1388,20	801,25	3,83
10	RGO 40%	1161,74	1035,75	2,22
11	RGO 50%	1299,62	901,99	2,97
12	RGO 60%	1490,67	869,47	2,98
13	nAgtoSF 40%	1369,72	1142,67	1,44
14	nAgtoSF 50%	1546,51	1113,25	1,51
15	nAgtoSF 60%	1635,80	795,39	1,31
16	nAgtoSF 70%	1855,55	713,75	1,87

Na podstawie tych wielkości, stosując zależność (11) wyznaczono przewodność cieplną kompozycji. Otrzymane wartości przedstawiono zbiorczo w tabeli 26.

Tabela 26 Zbiorcze zestawienie współczynników przewodzenia ciepła dla proponowanych kompozytów (wariant niestarzony i starzony). Metoda bazująca na pomiarach w stanie nieustalonym.

Lp.	Nazwa systematyczna	Brak starzenia termicznego		Starzenie termiczne	
		λ W/m*K	Niepewność pomiaru W/m*K	λ W/m*K	Niepewność pomiaru W/m*K
0	RAW	0,146	0,023	0,141	0,024
1	nAg 40%	0,130	0,023	0,125	0,020
2	nAg 50%	0,146	0,028	0,147	0,030
3	nAg 60%	0,197	0,043	0,160	0,035
4	SF 40%	0,212	0,038	0,209	0,034
5	SF 50%	0,191	0,038	0,184	0,033
6	SF 60%	0,343	0,083	0,318	0,074
7	G 40%	0,292	0,042	0,286	0,044
8	G 50%	0,297	0,053	0,290	0,052
9	G 60%	0,478	0,088	0,426	0,087
10	RGO 40%	0,278	0,053	0,268	0,059
11	RGO 50%	0,354	0,076	0,348	0,079
12	RGO 60%	0,382	0,092	0,387	0,093
13	nAgtoSF 40%	0,246	0,041	0,225	0,037
14	nAgtoSF 50%	0,265	0,047	0,260	0,044
15	nAgtoSF 60%	0,167	0,043	0,170	0,046
16	nAgtoSF 70%	0,241	0,068	0,248	0,076

11.2 Kontaktowy opór cieplny

Kontaktowy opór cieplny opracowanych kompozycji wyznaczono z wykorzystaniem urządzenia TIMMETER. W stanowisku można rozróżnić dwie główne składowe – stronę grzewczą oraz stronę chłodzącą. Grzanie i/lub chłodzenie stron realizowane jest za pomocą modułów Peltiera zlokalizowanych na dwóch skrajnych, przeciwnych końcach aluminiowych bloków stanowiących podstawę każdej ze stron, ciepło z modułów Peltiera podczas ich pracy było odbierane za pomocą wodnego układu chłodzenia. Każdy z bloków wyposażony jest w zestaw termopar rozmieszczonych równomiernie na całej jego długości. Pomiędzy blokami możliwe jest umieszczenie próbki o predefiniowanej długości oraz szerokości (40 x 40 mm) oraz grubości z zakresu od 0,01 do 30 mm. Próbka ta ulega kontrolowanemu ściskowi w celu wytworzenia wystarczającej powierzchni styku na drodze blok – próbka – blok. Kontrola ta możliwa jest dzięki zastosowaniu sprężyn stabilizujących górne oraz dolne źródła (ogniwa Peltiera). Eliminuje to błąd wynikający z rozszerzalności termicznej zarówno bloków grzewczych układu jak i badanej próbki. Rozwiązanie to pozwala także na pomiar substancji charakteryzujących się znaczną podatnością na odkształcenia pod niewielkim obciążeniem (np. pasty, elastomery). W czasie pomiaru, jeden z bloków jest grzany, a drugi sukcesywnie chłodzony. Po ustabilizowaniu się mierzonych w punktach pomiarowych temperatur możliwe jest wykreślenie profilu temperatury przez obydwie aluminiowe bloki zawierające pomiędzy sobą badaną próbkę. Spadek temperatury na rejestrowanym profilu wynika z oporu przepływu ciepła przez badaną próbkę oraz na styku próbki i bloków aluminiowych. Cały układ izolowany jest za pomocą ograniczników wykonanych z tworzywa PUR [67]. Budowa oraz zasada działania i pomiaru stanowiska chronione są patentem **nr 238631**.

Proponowane kompozyty badano z wykorzystaniem urządzenia TIMMETER według następującego schematu:

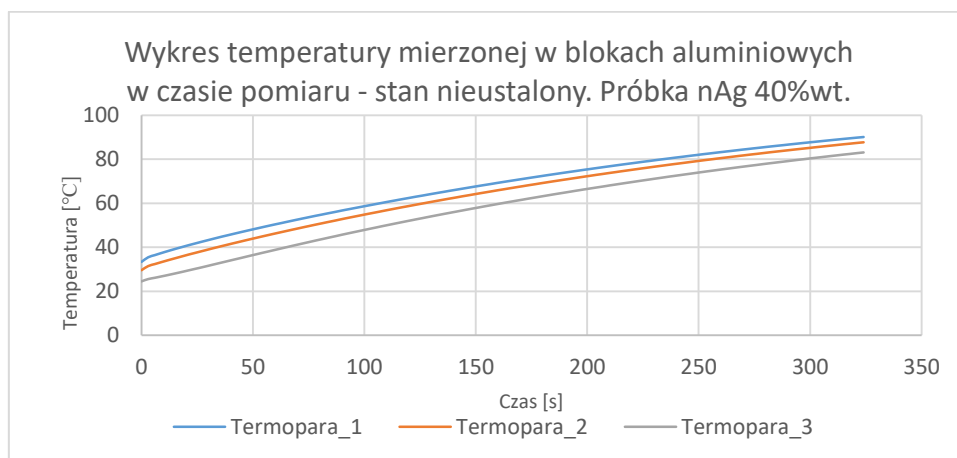
- Przygotowano próbki kompozytów – z większych formatki wycięto kształtki 40x40mm. Grubość poszczególnych próbek różniła się między sobą i zawierała w przedziale od 1,5 mm do 2,81 mm.
- Rozsunięto maksymalnie bloki grzewcze – gorący oraz chłodny. Na górnej powierzchni dolnego bloku (część chłodna) umieszczono próbkę badanego kompozytu.

- Zsunięto bloki w taki sposób, aby kompozyt został stabilnie zakleszczony pomiędzy nimi. Za pomocą tensometru zachowywano siłę ścisku na poziomie 100 N.
- Bloki grzewcze i chłodzące zabezpieczono ogranicznikami z tworzywa PUR.
- Układ rozgrzewano oraz równocześnie chłodzono według schematu zawartego w tabeli 27.

Tabela 27 Parametry części grzewczej oraz chłodzącej TIMMETER w czasie pomiaru.

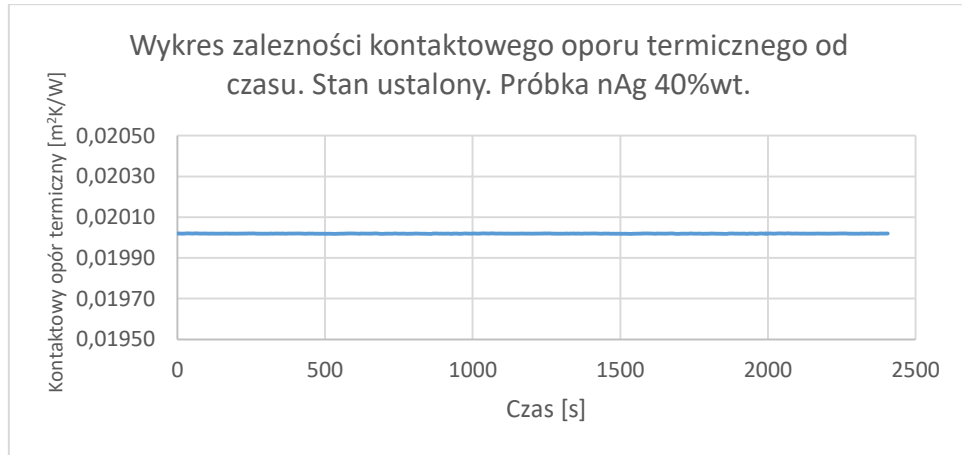
Parametr	Wartość
Chłodzenie	10°C
Grzanie	90°C
Interwał odczytu	3 s

- Do czasu ustabilizowania się wskazań termopar część badawcza określana jest jako stan nieustalony, a następujące po sobie wskazania termopar wskazują na wyraźny wzrost lub spadek wartości. Zostało to przedstawione (np. dla odczytu wartości przez termopary 1- 3) na rysunku 64. Wyniki z tej części nie były brane pod uwagę w dalszych obliczeniach.



Rysunek 64 Wykres zależności rejestrowanej temperatury w bloku aluminiowym od czasu. Strona grzewcza, stan nieustalony. Próbką nAg 40%.

- W momencie uzyskania układu stabilnego (przyrost/spadek kolejnych wskazań termopar pomijalny) następowała właściwa rejestracja wyników – stan ustalony. Zostało to przedstawione na rysunku 65.



Rysunek 65 Wykres zależności mierzonego termicznego oporu kontaktowego od czasu. Stan ustalony. Próbkę **nAg** 40%wt.

- Pomiary w stanie ustalonym prowadzono przez co najmniej 30 minut.
- W rezultacie otrzymywano od 600 rekordów oporu cieplnego o wysokim stopniu powtarzalności.

Na podstawie uzyskanych wartości określono średnią arytmetyczną kontaktowego oporu cieplnego dla każdej kompozycji. W celu zapewnienia przejrzystości pracy oznaczenie to zostało wykonane tylko dla kompozytów starzonych termicznie (zastosowany efekt wygrzewania kompozycji). Uzyskane wyniki w sposób zbiorczy przedstawiono w tabeli 28.

Tabela 28 Zestawienie zbiorcze wyznaczonego kontaktowego oporu cieplnego dla próbek kompozytów starzonych termicznie.

Lp.	Nazwa systematyczna	Grubość próbek $m \cdot 10^{-3}$	Kontaktowy opór cieplny $[m^2K/W]$	Niepewność pomiaru $[m^2K/W]$
0	RAW	1,50	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
1	nAg 40%	1,86	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
2	nAg 50%	1,90	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3	nAg 60%	1,91	$7,15 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
4	SF 40%	1,69	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
5	SF 50%	1,70	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
6	SF 60%	1,87	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
7	G 40%	1,95	$8,46 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
8	G 50%	1,60	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
9	G 60%	1,69	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
10	RGO 40%	1,84	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$
11	RGO 50%	1,86	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
12	RGO 60%	1,61	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$
13	nAgtoSF 40%	2,79	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
14	nAgtoSF 50%	2,72	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
15	nAgtoSF 60%	2,77	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
16	nAgtoSF 70%	2,81	$6,95 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$

11.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wyznaczono współczynnik przewodzenia ciepła proponowanych kompozytów. Dodatkowo wyznaczono ich kontaktowy opór cieplny.

Przewodność cieplna badanych kompozycji została wyznaczona na podstawie wcześniejszych oznaczeń próbek wykonanych w stanie nieustalonym (gęstość, dyfuzyjność termiczna oraz ciepło właściwe kompozycji). Na podstawie tych wielkości możliwe było wyznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła dla każdego rodzaju opracowanych kompozytów – zarówno w formie przed jak i po starzeniu termicznym. Dla czystej macierzy uzyskano przewodność cieplną na poziomie 0,146 W/mK oraz 0,141 W/mK - odpowiednio przed i po starzeniu termicznym. Z proponowanych kompozycji najwyższy współczynnik uzyskano dla kombinacji **G** 60% dla obydwu stanów – odpowiednio 0,478 W/mK (przed starzeniem) oraz 0,426 W/mK (po starzeniu). Najniższy z kolei dla próbki **nAg** 40%, czyli odpowiednio 0,13 W/mK oraz 0,125 W/mK. Sumarycznie większe współczynniki uzyskiwano dla dodatku substancji aktywnej czystej (bez stabilizatorów) – **RGO**, **G**, **SF**, z czego próbki bazujące na strukturach węglowych wykazywały większe wartości niż ich odpowiedniki bazujące na strukturach metalicznych. Kompozycje bazujące na nanometrycznych proszkach srebrowych wykazywały tendencje do niższych wartości współczynnika przewodzenia ciepła. Związane jest to z obecnością części organicznej (otoczni) w ich składzie. W tym zestawieniu kompozyty bazujące na **nAgtoSF** wykazywały sumarycznie większe przewodnictwo cieplne niż ich odpowiedniki bazujące tylko na **nAg**. Ma to związek z dodatkową obecnością metalicznego materiału czystego (**SF**) w próbkach **nAgtoSF**.

Starzenie termiczne w większości przypadków skutkowało obniżeniem przewodności cieplnej (średnia zmiana poniżej 5%). Wynika to ze zjawiska wygrzewania termicznego kompozycji [68], gdzie nabiera ona swoich właściwości dopiero po przepracowaniu odpowiedniej ilości godzin w odpowiedniej temperaturze oraz np. odparowaniu szczątkowej ilości zamkniętej wody w postaci pary wodnej. Wskazuje to także na potrzebę rozważania właściwości opracowanych kompozycji jako właściwości uzyskanych po starzeniu termicznym. Z tego też powodu w metodzie drugiej oznaczono tylko kompozyty starzone termicznie.

Kontaktowy opór cieplny badanych kompozycji oznaczono z wykorzystaniem stanowiska TIMMETER. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów możliwe było określenie

termicznego oporu kontaktowego dla każdego z mierzonych kompozytów. Wartość bazowa, oznaczona dla próbki czystej macierzy wynosiła $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{K/W}$. Dla dwóch rozpatrywanych przypadków – **nAg** 40% oraz **nAgtoSF** 40% oznaczona wartość przewyższyła tę bazową. Wartości te, to odpowiednio $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{K/W}$ oraz $1,67 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{K/W}$. Wynika to z obecnej w nanoziarnach srebrowych otoczni organicznej. Każda inna kompozycja wykazała obniżony (w stosunku do czystej macierzy) kontaktowy opór cieplny. Dla każdej substancji aktywnej wzrost jej stężenia w kompozycji obniżał dodatkowo opór cieplny. Wartości skrajne dla form węglowych uzyskano dla próbki **G** 60% ($1,95 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$), dla form srebrowych dla próbki **SF** 60% ($3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$). Dodatkowo, dla dodatku **nAgtoSF** stężenia powyżej 50%wt. wykazują się brakiem stabilności oraz zaburzonymi wartościami pomiaru kontaktowego oporu cieplnego. W przypadku tego dodatku nie wykazano jednoznacznej tendencji wzrostowej lub spadkowej, zarówno w kwestii kontaktowego oporu cieplnego jak i przewodności cieplnej próbek.

12. Odporność na przebicia elektryczne stworzony kompozycji

Ideą pracy kompozycji termoprzewodzących jest m.in. intensyfikacja procesu odprowadzania nadmiernego ciepła z elementów zagrożonych. Realizowane jest to na skutek zwiększenia powierzchni styku obiektów pomocniczych (np. radiator) z rozważanym elementem poprzez wypełnienie występujących między nimi szczelin między stykowych. Kontaktowe materiały termoprzewodzące wypierają aktualne wypełnienie (z reguły gazy – powietrze) z przestrzeni między stykowych. Gazy te mogą działać jak inhibitory procesów odprowadzania ciepła. Tym samym, jednym z kluczowych parametrów opisujących skuteczność kompozycji termoprzewodzących jest ich właściwa przewodność cieplna. Nie można jednak zapominać o innych funkcjach i parametrach takich kompozycji. Oprócz przewodności cieplnej równie ważna jest także ich bezpieczeństwo oraz możliwość eksploatacji w oparciu o materiały szeroko stosowane w elektroenergetyce (głównie aluminium i miedź) jak i wysoka odporność na przebicia elektryczne kompozycji.

Stworzone w ramach tej pracy kompozycje bazują na nano- i/lub micro- cząstkach srebra oraz formach węglowych (grafen). Są to substancje, które oprócz wysokiego przewodnictwa termicznego (odpowiednio 429 W/mK [48 – s. 931] oraz nawet do 4000 w/mK [69] wykazują także wysokie przewodnictwo elektryczne [70] [71]. Z tego powodu, proponowane kompozycją mogą wykazywać tendencję do przewodzenia (obok ciepła) także elektryczności. W wielu przypadkach jest to sytuacja niepożądana a wręcz niedopuszczalna w ich eksploatacji.

Dlatego też opracowane kompozycje zostały przebadane także pod kątem ich odporności na przebicia elektryczne (test izolacji) pod różnym obciążeniem elektrycznym.

12.1 Test rezystancji izolacji

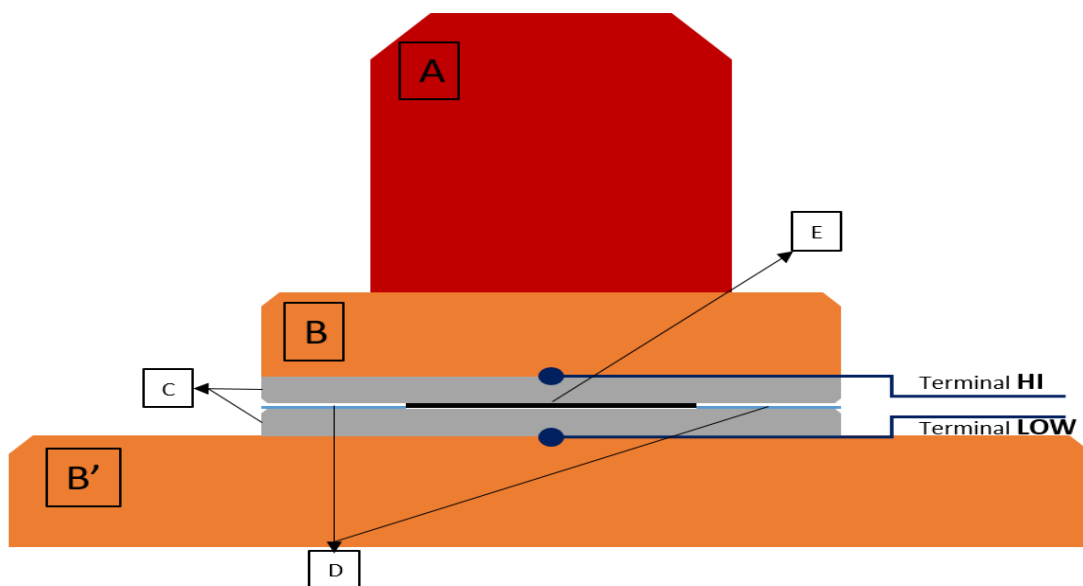
Badania przeprowadzono za pomocą urządzenia Megaomierz 2,5kV model PM5205 firmy PeakMeter [72]. Urządzenie pozwala prowadzić pomiary zgodnie z normą *PN-EN 61010-1: 2011 Wymagania bezpieczeństwa dotyczące elektrycznych przyrządów pomiarowych, automatyki i urządzeń laboratoryjnych -- Część 1: Wymagania ogólne*. Oznaczane próbki kompozytów miały wymiar 40 x 40 mm oraz co najmniej 1,5 mm wysokość. Próbki przed pomiarem poddane zostały starzeniu termicznemu. Na potrzeby oznaczenia stworzono prosty

układ pomiarowy, który pozwalał mierzyć rezystancję izolacji (kompozytu) bez ryzyka wystąpienia przebicia elektrycznego na elementach pomocniczych.

Układ składał się z:

- dwóch podpór (wierzchnia, spodnia) wykonanych z materiałów elektroizolacyjnych
- dwóch okładek dociskowych wykonanych z materiałów o dobrym przewodnictwie elektrycznym (aluminium)
- dwóch przekładek izolujących (szkło Si-Br)
- dociążenia (odważnik 5kg)

Układ pomiarowy przedstawiono na rysunkach 66 oraz 67.



Rysunek 66 Układ pomiarowy do pomiaru rezystancji izolacji. A – odważnik (dociążenie), B, B' - podpory izolacyjne, C – okładki dociskowe, D – przekładki izolujące, E – badana próbka



Rysunek 67 Układ pomiarowy. Po lewej układ w czasie pomiaru z widocznym obciążnikiem oraz napiętymi zaciskami. Po prawej wyświetlacz urządzenia z widoczną wartością rezystancji mierzonej na obwodzie.

Pomiar realizowano sukcesywnie dla napięć (V) 250, 500, 1000 oraz 2500V przez maksymalnie 10 minut (na każdą nastawę). Pozytywne badanie dla każdego z powyższych wartości napięcia wskazuje na izolacyjny charakter kompozytu (w badanym zakresie) oraz potrzebę przetestowania zakresu wyższego. W przypadku wystąpienia przebiccia przy napięciu niższym nie realizowano pomiaru dla napięcia wyższego.

W czasie badań, odpowiedzią układu był spadek napięcia obserwowany między zaciskami oraz rezystancja dla rozważanego systemu. Ze względu na specyfikację urządzenia, wartości te mają swoje maksima oraz minima w zależności od wybranego zakresu pomiarowego. Przy dalszym wyznaczaniu rezystywności, próbki osiągające wartości skrajne zostały opisane jako „o rezystywności **co najwyżej** (dla próbek przy minimalnych wartościach) lub **co najmniej** (dla próbek przy maksymalnych wartościach)”. Według producenta wartości skrajne to:

- dla rezystancji
 - 0 MΩ (dolna wartość, dla zakresu do 250 V)
 - 105 GΩ (górną wartość, dla zakresu do 2500 V)
- dla spadku napięcia
 - 0,01 VDC (dolna wartość, dla zakresu do 250 V)

- 1900 VDC (górná wartość, dla zakresu do 2500 V)

Uzyskane wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli nr 29.

Tabela 29 Rezystancja oraz spadek napięcia mierzone w czasie pomiaru rezystancji izolacji.

Lp.	Nazwa systematyczna	Zakres pomiarowy V	Rezystancja MΩ	VDC V
0	RAW	2500	>105000	>1900
1	nAg 40%	2500	>105000	>1900
2	nAg 50%	2500	>105000	>1900
3	nAg 60%	2500	>105000	>1900
4	SF 40%	250	<0,01	60
5	SF 50%	250	<0,01	30
6	SF 60%	250	<0,01	5
7	G 40%	250	0,4	245
8	G 50%	250	0,04	110
9	G 60%	250	<0,01	12
10	RGO 40%	250	0,2	238
11	RGO 50%	250	0,02	60
12	RGO 60%	250	<0,01	13
13	nAgtoSF 40%	2500	>105000	>1900
14	nAgtoSF 50%	2500	>105000	>1900
15	nAgtoSF 60%	2500	>105000	>1900
16	nAgtoSF 70%	250	30	30

Oznaczona w czasie pomiaru rezystancja stanowi podstawę do wyznaczenia rezystywności właściwej materiału (próbki) zgodnie z zależnością (17) [73]:

$$\rho = \frac{R * A}{d} \quad (17)$$

Gdzie: ρ – opór właściwy (rezystywność) kompozytu $\Omega \cdot m$, R – rezystancja elektryczna mierzonego układu Ω , A – pole przekroju mierzonej próbki kompozytu m^2

Badane próbki miały postać prostopadłościanów o wymiarach 40 mm (szerokość) x 40 mm (długość). Ich wysokość (grubość) była różna dla każdej próbki.

Wyznaczone wartości rezystywności próbek zostały przedstawione w tabeli 30.

Tabela 30 Wyznaczone wartości rezystywności próbek. Zestawienie zbiorcze.

Lp.	Nazwa systematyczna	Grubość próbki *10 ⁻³ m	Pole przekroju A m ²	Rezystywność Ω*m	Niepewność pomiaru Ω*m
0	RAW	1,5	0,0016	>1,1*10 ¹¹	1,5*10 ¹⁰
1	nAg 40%	1,9	0,0016	>9,0*10 ¹⁰	1,2*10 ¹⁰
2	nAg 50%	1,9	0,0016	>8,8*10 ¹⁰	1,1*10 ¹⁰
3	nAg 60%	1,9	0,0016	>8,8*10 ¹⁰	1,1*10 ¹⁰
4	SF 40%	1,7	0,0016	<9,5*10 ³	4,8*10 ⁴
5	SF 50%	1,7	0,0016	<9,4*10 ³	4,7*10 ⁴
6	SF 60%	1,9	0,0016	<8,6*10 ³	4,3*10 ⁴
7	G 40%	1,9	0,0016	3,3*10 ⁵	5,4*10 ⁴
8	G 50%	1,6	0,0016	4,0*10 ⁴	5,1*10 ⁴
9	G 60%	1,7	0,0016	<9,5*10 ³	4,8*10 ⁴
10	RGO 40%	1,8	0,0016	1,7*10 ⁵	4,9*10 ⁴
11	RGO 50%	1,9	0,0016	1,7*10 ⁴	4,4*10 ⁴
12	RGO 60%	1,6	0,0016	<9,9*10 ³	5,0*10 ⁴
13	nAgtoSF 40%	2,8	0,0016	>6,0*10 ¹⁰	7,8*10 ⁹
14	nAgtoSF 50%	2,7	0,0016	>6,2*10 ¹⁰	8,0*10 ⁹
15	nAgtoSF 60%	2,8	0,0016	>6,1*10 ¹⁰	7,8*10 ⁹
16	nAgtoSF 70%	2,8	0,0016	1,7*10 ⁷	1,2*10 ⁶

12.2 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy określono odporność na przebicia elektryczne proponowanych kompozycji. W oznaczeniach wykorzystano tester izolacji Megaomomierz 2,5 kV model PM5205 firmy PeakMeter (zgodny z normą PN-EN 61010-1: 2011) oraz stanowisko pomiarowe pozwalające realizować pomiar bez ryzyka wystąpienia przebiecia elektrycznego poza wskazanym obszarem. Oznaczane próbki kompozytów poddane zostały wcześniejszemu starzeniu termicznemu.

W czasie pomiaru wyznaczano rezystancję układów zawierające próbki rozważanych kompozytów. Zakres rezystancji mierzonej zależny był od nastawy napięcia pomiarowego. W momencie uzyskania maksymalnej wartości rezystancji przy danym napięciu układ przestawiano na kolejną, wyższą wartość napięcia. Pomiar trwał aż do maksymalnej nastawy napięcia (2500V) bądź do momentu uzyskania rezystancji niższej niż maksymalna dla danego przełożenia.

Usieciowana, czysta macierz uzyskała maksymalne możliwe wartości rezystancji przy najwyższej nastawie napięcia ($R=105 \text{ G}\Omega$, $\rho>1,1*10^{11} \text{ }\Omega\text{m}$ dla $d=1,5 \text{ mm}$). Wielkość ta jest charakterystyczna dla materiałów izolacyjnych elektrycznie ($\rho>10^8 \text{ }\Omega\text{m}$ [71]).

Tylko w przypadku dwóch rodzajów dopantów większość kompozycji wykazały właściwości izolujące w pełnym zakresie (do 2500 V) pomiarowym – dopant **nAg** oraz dopant **nAgtoSF**. W przypadku dopantu **nAg** uzyskana rezystywność oscylowała na poziomie ok. $>9*10^{10} \text{ }\Omega\text{m}$. Dla dopantu **nAgtoSF** stężenia do 60%, na podstawie tego pomiaru można traktować jako izolatory elektryczne (w zakresie do 2500 V) z rezystywnością rzędu $>6*10^{10} \text{ }\Omega\text{m}$.

Dopant **SF** skutkował powstaniem kompozytu o obniżonej rezystywności (ρ ok. $<9*10^3 \text{ }\Omega\text{m}$), co uniemożliwia jego użycie w systemach narażonych na przebicia elektryczne. Wartość tę uzyskano dla nastawy napięcia pomiarowego 250V.

W przypadku form węglowych w roli substancji aktywnej (**RGO** oraz **G**) rezystywność spada wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Dla **RGO** jest to ok. $1,7*10^5 \text{ }\Omega\text{m}$ (RGO 40%), ok. $1,7*10^4 \text{ }\Omega\text{m}$ (RGO 50%) oraz ok. $<9,9*10^3 \text{ }\Omega\text{m}$ (RGO 60%). Wartości uzyskano dla nastawy napięcia pomiarowego 250 V.

Dla dodatku **G** uzyskana rezystywność to ok. $3,3 \cdot 10^5 \Omega\text{m}$ (40%), ok. $4 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ (50%) oraz ok. $<9,5 \cdot 10^3 \Omega\text{m}$ (60%). Wartości uzyskano dla nastawy napięcia pomiarowego 250 V. Podobnie jak w przypadku **SF**, kompozycje stworzone na bazie **RGO** oraz **G** nie nadają się do zastosowań w systemach narażonych na przebicia elektryczne. Jednakże, mogą one zostać wykorzystane w układach, gdzie nie występuje narażenie na wystąpienie przebicia elektrycznego, przykładowo jako przekładki przewodzące elektrycznie.

Maksymalne uzyskane stężenie dodatku **nAgtoSF** (70%) skutkuje powstaniem kompozycji o rezystywności równej $1,7 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$. Wartość tą zaobserwowano dla nastawy napięcia pomiarowego 250 V. Dla tej kompozycji nie prowadzono badań z wyższymi nastawami. Kompozycja ta, mimo braku właściwości izolacyjnych w dalszym stopniu wykazuje większą rezystywność niż kompozycje bazujące na czystym srebrze (**SF**) bądź odmianach grafenu (**RGO**, **G**).

Na podstawie przeprowadzanych badań w zakresie izolacyjności, tylko kompozycje: **nAg** (40%, 50%, 60%) oraz **nAgtoSF** (40%, 50%, 60%) wykazują właściwości elektroizolacyjne.

13. Przykładowe zastosowanie wytypowanego kompozytu

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń wytypowano kompozyt w największym stopniu spełniający stawiane w tej pracy wymagania.

Kompozyt ten to wariant **nAgtoSF 50%** (dopant **nAgtoSF**, macierz RTV2). Kompozyt ten wykorzystuje w roli macierzy substancję szeroko stosowaną przez partnera (kautucz silikonowy), w roli dopantu produkt uboczny (gorszej klasy) pochodzący z jego innych procesów produkcyjnych. Metodyka tworzenia kompozycji zakłada wykorzystanie infrastruktury będącej w posiadaniu partnera z pełną możliwością skalowania produkcji do poziomu przemysłowego. Kompozyt ten wykazał się odpornością na działanie podstawowych rozpuszczalników (toluen) organicznych oraz nieorganicznych (woda). Wykazał się także wytrzymałością na warunki atmosferyczne panujące w Polsce (ujemnie temperatury, dni mroźne) jak i na długotrwałą ekspozycję na podwyższoną temperaturę (200°C) przy minimalnej degradacji, spowodowanej zjawiskiem wygrzewania.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń poprawność usieciowania (stopień) tego kompozytu wyniosła powyżej 95%. Na podstawie badań wykazano jego odporność na przebicia elektryczne w zakresie napięć do 2500 V.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń, jego właściwości cieplne oraz mechaniczne osiągnęły satysfakcjonujący poziom, zwiększając wartości wyjściowe (mierzone dla czystej macierzy). W porównaniu z czystą macierzą wykazał również wzrost przewodnictwa cieplnego o ponad 200%. Niewielki wzrost modułu Younga sugeruje możliwość stosowania tego kompozytu zarówno przy sieciowaniu bezpośrednio w miejscu pracy, jak i przy uprzednim sieciowaniu i docinaniu materiału pod wymiar.

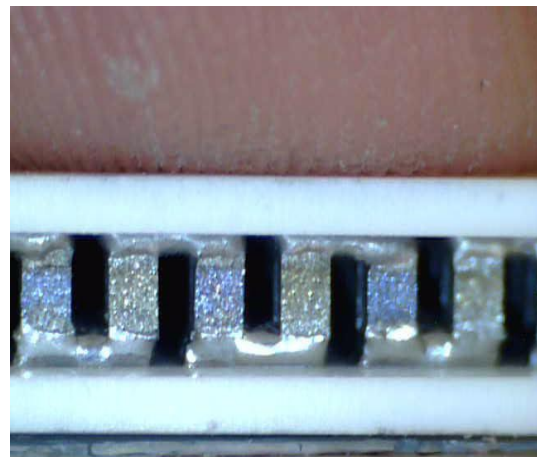
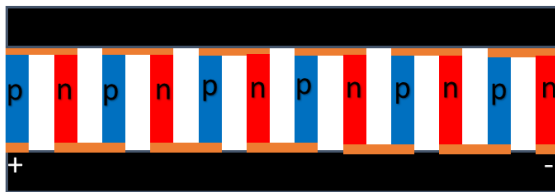
13.1 Przykładowe zastosowanie wybranego kompozytu w obszarze działalności partnera

Przykładowa aplikacja uwzględniająca obszar działalności partnera polegała na zastosowaniu opracowanego kompozytu w jego autorskich modułach termoelektrycznych. Aplikacja ta zakładała intensyfikację procesów przepływu ciepła, zwiększenie wytrzymałości struktury oraz możliwość odchudzenia systemu poprzez eliminację zbędnych w momencie stosowania kompozytu elementów.

Opracowany kompozyt oprócz dobrych właściwości termicznych wykazuje zadowalający poziom właściwości mechanicznych (w szczególności odporności na warunki atmosferyczne). Pozwala to na rozszerzenie jego zastosowania z klasycznego przewodzenia ciepła do szerszego spektrum. Proponowana aplikacja wykorzystuje także jego możliwości w zakresie zabezpieczania oraz uszczelniania delikatnych, elektronicznych komponentów wobec środowiska zewnętrznego. W przypadkach skrajnych możliwe jest zastosowanie kompozytu w roli niezależnego stelażu/struktury utrzymującej system w pożądanym kształcie, znacząco odchudzając i obniżając cenę dotychczasowych rozwiązań.

Typowy moduł termoelektryczny z reguły składa się z następujących elementów [75] które przedstawiono także na rysunku 68:

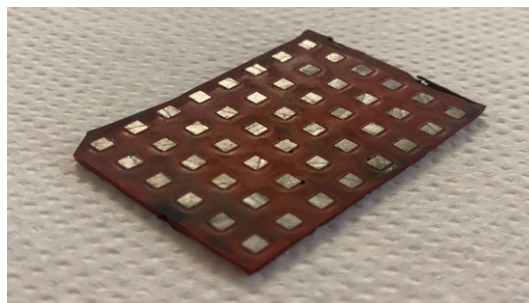
- Okładki elektroizolacyjne
- Materiał termoelektryczny - półprzewodnik (z reguły w postaci kubików **p** oraz **n** wykonanych z odpowiednio domieszkowanego np. Bi_2Te_3)
- Lutowia spajającego materiał elektryczny pomiędzy sobą oraz okładkami elektroizolacyjnymi
- Wyprowadzonych kontaktów (+ oraz -)



*Rysunek 68 Budowa modułu termoelektrycznego. Przekroje. Po lewej - uproszczony rysunek schematyczny z widocznymi połączeniami kubików **p** oraz **n**. Po prawej zdjęcie termomodulu w przybliżeniu. Widoczne połączenia (lutowia) pomiędzy poszczególnymi kubikami [76].*

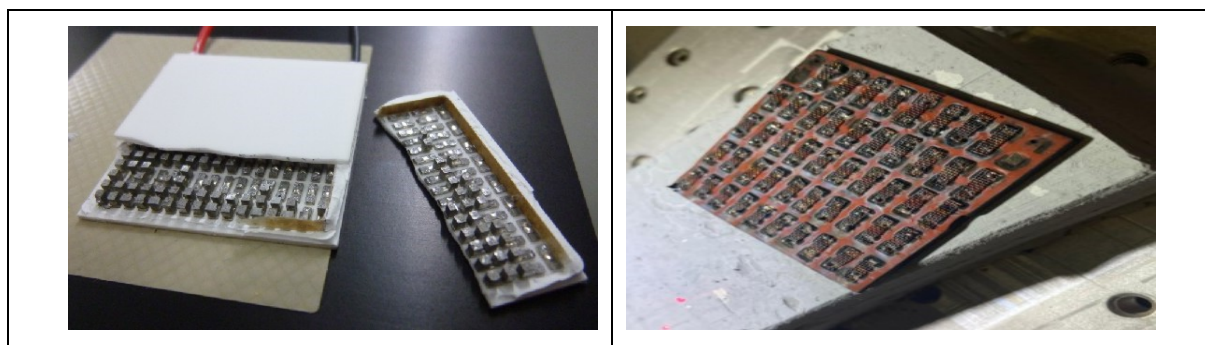
Partner przemysłowy jest w posiadaniu rozwiązania dotyczącego budowy modułu termoelektrycznego. Elementem nośnym całej konstrukcji jest materiał zbliżony do materiału

wytypowanego kompozytu (nAgtoSF 50%) – silikon formierski. Pozwala on na wzmocnienie całej konstrukcji oraz dodatkowo rozdziela część zimną od ciepłej modułu. Materiał ten jest substancją izolującą zarówno pod względem elektrycznym jak i cieplnym. Rozmieszczenie (zatopienie) kubików Bi_2Te_3 zaprezentowano na rysunku 69.



Rysunek 69 Produkcja modułu termoelektrycznego, przygotowanie do lutowania. Wycinek.

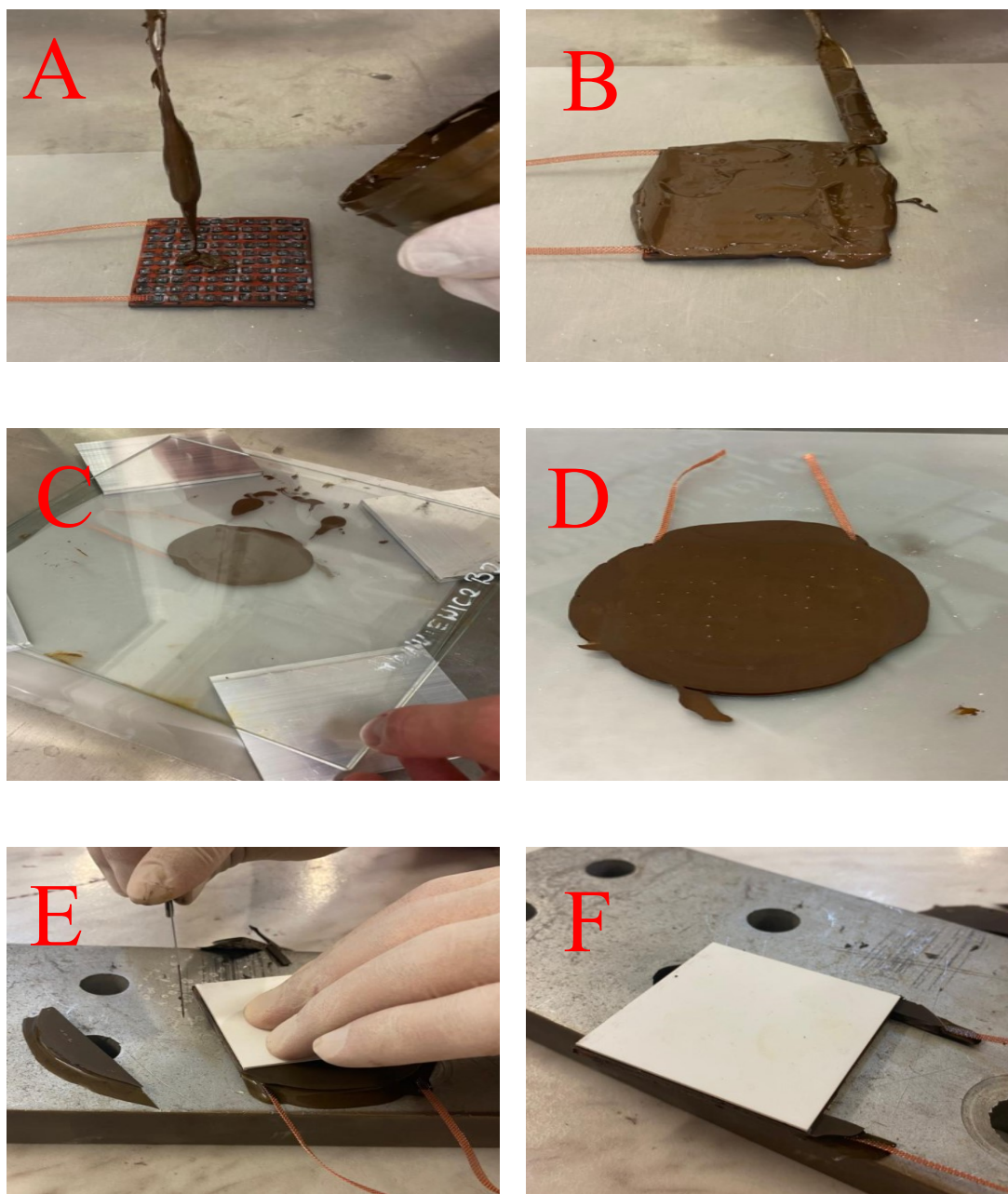
Połączenie poszczególnych kubików półprzewodnikowych oraz okładek izolacyjnych odbywa się za pomocą laserowego bondingu (trwałe łączenie) z wykorzystaniem siatki miedzianej oraz pasty srebrowej (nAg_CH_PVP) w charakterze spoiwa. Same moduły termoelektryczne to odpowiednio domieszkowany Bi_2Te_3 , w roli okładek elektroizolacyjnych stosowany jest alund (Al_2O_3). Zarówno w przypadku modułów komercyjnie dostępnych jak i rozwiązań oferowanych przez partnera przemysłowego moduły posiadają pustą znaczną część przestrzeni pomiędzy okładkami, wypełnioną z reguły powietrzem (rysunek 70). Opracowany w ramach tej pracy kompozyt może znaleźć zastosowanie w module termoelektrycznym oferowanym przez partnera – spełniając rolę wypełniacza z jednoczesnym intensyfikowaniem przewodzenia ciepła i izolacji elektrycznej. Kompozyt może spełniać swoją rolę zarówno po stronie chłodnej (ang. Cold) jak i ciepłej (ang. Hot) modułu termoelektrycznego.



Rysunek 70 Widoczne puste przestrzenie w konstrukcji modułu termoelektrycznego. Po lewej - moduł komercyjny. Po prawej - moduł testowy autorstwa partnera przemysłowego, przed nałożeniem okładek izolacyjnych.

13.2 Praca kompozytu w wybranym zastosowaniu

W ramach niniejszej pracy stworzono moduł termoelektryczny bazujący na rozwiązaniu partnera oraz wykorzystaniu kompozytu termoprzewodzącego **nAgtoSF 50%** (rysunek 71).



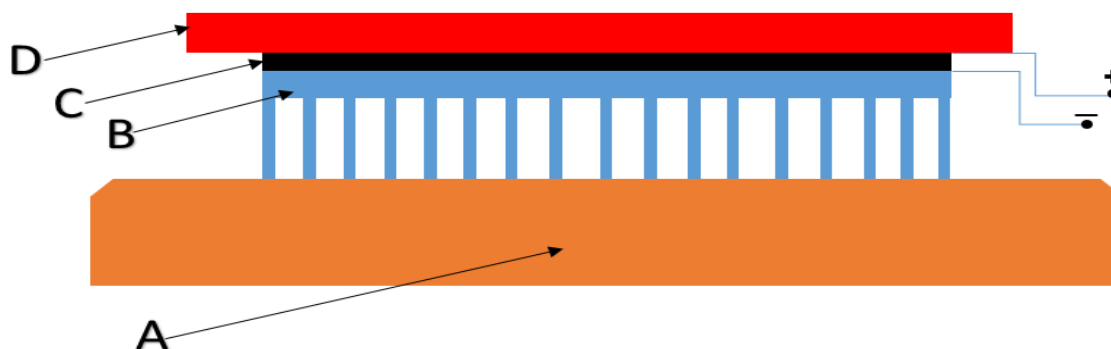
Rysunek 71 Uproszczony schemat produkcji modułu elektrycznego w oparciu o kompozyt **nAgtoSF 50%**.
A - nakładanie warstwy kompozytu na jedną stronę, B - nakładanie warstwy kompozytu na drugą stronę,
C - sieciowanie kompozytu przy ograniczniku wysokości, D – usieciowany kompozyt, E – moduł termoelektryczny z usieciowanym kompozytem oraz okładkami elektroizolacyjnymi, docinanie kształtu.

F – gotowy moduł termoelektryczny.

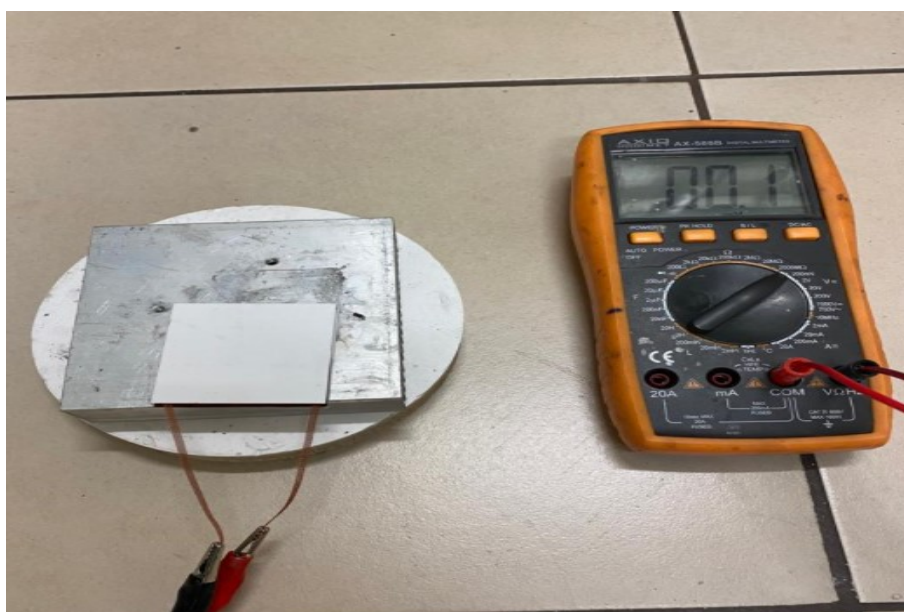
Badanie pracy termomodulów wykonano zarówno dla modułu oparty o aktualne rozwiązania partnera przemysłowego jak i moduł wzbogacony kompozytem. Dedykowany układ pomiarowy składał się z:

- Podpory elektroizolacyjnej
- Aluminiowego radiatora
- 2 płyty miedziane o wymiarze 100x100x5 mm

Zastosowany układ symulacyjny został przedstawiony na rysunku 72 oraz 73.



Rysunek 72 Schemat układu pomiarowego. A - podpora elektroizolacyjna, B - aluminiowy radiator, C – badana próbka, D – element grzewczy (płyta miedziana).

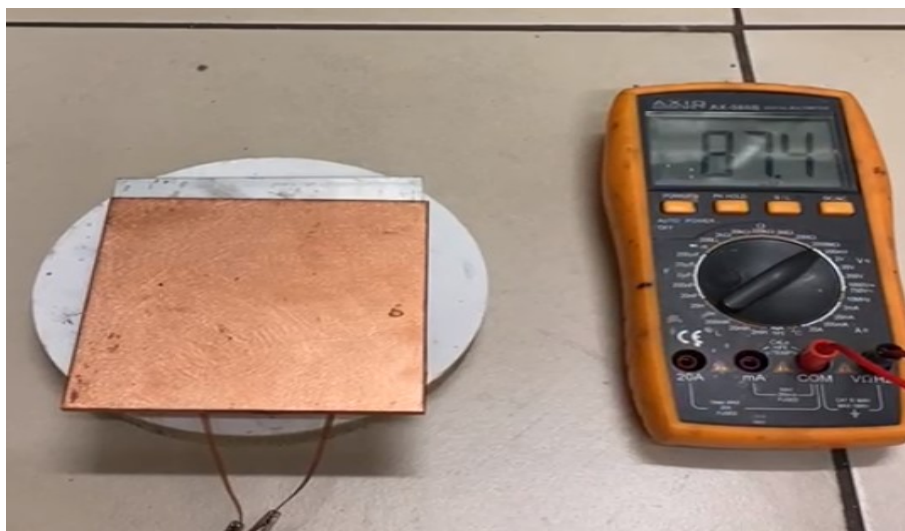


Rysunek 73 Układ pomiarowy z badanym modułem termoelektrycznym.

Badany moduł został ułożony na powierzchni radiatora, a do jego kontaktów zostały zapięte przewody urządzenia pomiarowego (AX-588B AXIOMET digital multimeter). Następnie na powierzchni modułu został ułożony wcześniej rozgrzany do temperatury 100°C element grzewczy (2 płyty miedziane). Przebieg oznaczenia dla modułu wzbogaconego przedstawiono na rysunkach 74 i 75.



*Rysunek 74 Pomiar modułu termoelektrycznego. Moduł z dodatkiem kompozytu **nAgtoSF 50%**.
Widoczny wartość uzyskanego napięcia.*



*Rysunek 75 Pomiar modułu termoelektrycznego. Moduł bez dodatku kompozytu **nAgtoSF 50%**.
Widoczny wartość uzyskanego napięcia.*

Odpowiedzią układu w czasie badania było wytworzenie siły elektromotorycznej obserwowany pomiędzy dwoma kontaktami rozważanego modułu termoelektrycznego. Oznaczenie wykonano dla trzech termomodułów bez kompozytu **nAgtoSF 50%** oraz dla trzech modułów wzbogaconych o ten kompozyt. Dla każdego z modułów wykonano 10 powtórzeń pomiaru napięcia. Moduł bez kompozytu uzyskał średnio wartość napięcia rzędu 90 mV. Zastosowanie kompozytu pozwoliło na zwiększenie tej wartości do średnio 208 mV (wzrost o prawie 130%).

13.3 Podsumowanie rozdziału

W ramach niniejszej pracy wytypowano jeden z proponowanych kompozytów, spełniający w największym stopniu postawione tezy. Wytypowany kompozyt to **nAgtoSF 50%**.

Wskazano przykładowe zastosowanie (aplikacje) wpisujące się w profil działalności partnera przemysłowego – moduły termoelektryczne. Przedstawiono uproszczony schemat implementacji wytypowanego kompozytu w obecne rozwiązanie partnera stanowiące o autorskim module termoprzewodzącym.

Zbadano pracę modułu termoprzewodzącego wzbogaconego o wytypowany kompozyt oraz wariantu nieuwzględniającego wytypowany kompozyt. Efektem oznaczenia był obserwowany wzrost napięcia pomiędzy dwoma kontaktami modułu na skutek wystąpienia efektu Seebecka.

Obecny moduł termoelektryczny uzyskał wartość napięcia rzędu 90 mV. Moduł wzbogacony (o takiej samej ilości kubików p oraz n) uzyskał wartość napięcia rzędu 208 mV. Tym samym zastosowanie kompozytu **nAgtoSF 50%** w budowie modułu termoelektrycznego autorstwa partnera przemysłowego pozwoliło na uzyskanie napięcia większego o 130%.

14. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy opracowano konkurencyjny kompozyt termoprzewodzący nowej generacji. Kompozyt ten to **nAgtoSF 50%**.

Wytypowany kompozyt w swoim składzie wykorzystuje materiały będące odpadem produkcyjnym partnera przemysłowego (kompozyt srebrowy **nAgtoSF**). Dzięki temu wyeliminowana zostanie potrzeba magazynowania odpadów materiałowych bądź ich czasochłonne i kosztochłonne przerabianie i zwrócenie do początkowych etapów procesów produkcyjnych. Jako odpad **nAgtoSF** może sam pochodzić z procesów produkcyjnych partnera przemysłowego, bądź zostać stworzony z części składowych – nanometrycznego proszku srebra w otoczce organicznej (**nAg**) oraz mikrometrycznego proszku w formie płatkowej (**SF**). Skutkuje to dalszą redukcją generowanych odpadów. W roli macierzy wykorzystano substancję używaną dotychczas w zakresie działalności partnera przemysłowego (kauczuk silikonowy RTV-2).

Wytypowany kompozyt stworzony został z wykorzystaniem infrastruktury będącej na wyposażeniu partnera przemysłowego. Pozwala to na natychmiastowe rozpoczęcie jego produkcji oraz umożliwia i ułatwia późniejsze procesy skalowania produkcji do poziomu przemysłowego.

W ramach niniejszej pracy wykonano także oznaczenia właściwości elektrycznych, cieplnych oraz mechanicznych opracowanych kompozycji. W przypadku wytypowanego kompozytu wykazano wzrost przewodności cieplnej kompozycji wobec czystej macierzy bazowej. Został także zachowany charakter elektroizolacyjny dla kompozytu **nAgtoSF 50%**.

Wszystkie opracowane kompozyty (w tym wytypowany **nAgtoSF 50%**) wykazały się odpornością na działanie zewnętrznych czynników chemicznych (rozpuszczalnik organiczny, toluen) oraz cieplnych (praca w zakresie temperaturowym od -40°C do 100°C oraz wydłużona ekspozycja na temperaturę 200°C).

Oprócz oznaczenia dyfuzyjności termicznej, wszystkie pozostałe oznaczenia zostały wykonane z wykorzystaniem infrastruktury będącej na wyposażeniu partnera przemysłowego. Pozwala to na opracowanie i zastosowanie odpowiedniego programu kontroli jakości w procesach produkcyjnych wytypowanego kompozytu.

W ramach niniejszej pracy zaproponowano przykładowe zastosowanie kompozytu nAgtoSF 50% wpisujące się w obszar działalności partnera przemysłowego – jako część składowa modułu termoelektrycznego wg. projektu partnera. W czasie wstępnych badań wykazano, iż moduł termoelektryczny wzbogacony o wytypowany kompozyt uzyskał wyższe (o 130%) średnie wartości napięcia (w stosunku do modułu termoelektrycznego bez kompozytu nAgtoSF 50%).

W tabelach 31 oraz 32 przedstawiono skład kompozycji nAgtoSF 50% oraz oznaczone dla niej wielkości.

Tabela 31 Skład kompozycji. Kompozyt nAgtoSF 50%.

Parametr	Wartość
Macierz	RTV2
Nazwa systematyczna	nAgtoSF 50%
Dopant	nAg
Stężenie %wt	>17,6
Dopant	SF
Stężenie %wt	23,8
Dopant	Ag
Stężenie %wt	>0,7
Dopant	Otocznia organiczna
Stężenie %wt	<7,9

Tabela 32 Uzyskane wartości. Kompozyt nAgtoSF 50%.

Parametr	Wartość
Nazwa	nAgtoSF 50%
Lepkość Pa*s	19,21
Moduł Younga MPa	4,952
Średnica d_{50} μm	2
Gęstość kg/cm^3	1546,51
Ciepło właściwe j/kgK	1113,25
Dyfuzyjność termiczna m^2/s	$1,51 \cdot 10^{-7}$
Przewodność cieplna W/mK	0,26
Kontaktowy opór cieplny $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$ (dla $d=2,72\text{mm}$)
Rezystywność Ωm	$6,2 \cdot 10^{10}$

Kompozyt ten spełnił wszystkie wymagania stawiane w ramach niniejszej pracy. Wdrożenia opracowanego kompozytu podjęła się firma Helioenergia Sp. z o.o. Wdrożony kompozyt będzie stanowił osobny produkt handlowy firmy oraz zostanie wykorzystany w innych rozwiązaniach przez nią oferowanych (np. moduły termoelektryczne).

15. Literatura

- [1] Khasawneh, Qutaiba, Reducing the Production Cost of Semiconductor Chips Using (Parallel and Concurrent) Testing and Real-Time Monitoring (2019). Electrical Engineering Theses and Dissertations. 32
- [2] Burg D., Ausubel J.H., Moore's Law revisited through Intel chip density, PLOS ONE, 18.08.2021
- [3] Hannemann, R. J. Thermal control of electronics: Perspectives and prospects. 2003
- [4] V. Kumar, et al., Simulation of Efficient Thermal Management Techniques for Miniaturised Circuits and System, 2019 International Conference on Vision Towards Emerging Trends in Communication and Networking (ViTECoN), 2019, pp. 1-6
- [5] Băjenescu, Titu-Marius. "Miniaturisation of electronic components and the problem of devices overheating." EEA-Electrotehnica, Electronica, Automatica 69, no. 2 (2021): pp. 53-58
- [6] R. Gordon, Webinar on Thermal Interface Materials 2015-2025: Status, Opportunities, Market Forecasts, IdTechEx, 2015.
- [7] Global Polymer-based Thermal Interface Materials (TIM) Market 2015-2019, Technavio Inc, Canada, July 2015
- [8] Naeman, D.A. Semiconductor Physics and Devices, III edition, ISBN: 0-07-232107-5, ch. 4
- [9] E. Raj, Systemy chłodzenia mikro kanałowego w elektronice; rozprawa doktorska, Łódź 2013
- [10] Finegan D.P., et al. In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway, 28.04.2015, Nat Commun.
- [11] Sato D., Yamada N., Review of photovoltaic module cooling methods and performance evaluation of the radiative cooling method, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 104, pp. 151-166.].

- [12] Bahrami M., Yovanowich M.M., Marotta E.E., Thermal Joint Resistance of Polymer-Metal Rough Interfaces, 11.05.2005, J. Electron. Packag. Mar 2006, 128(1): 23-29
- [13] Bai Y., et. al. Dry mechanical-electrochemical polishing of selective laser melted 316L stainless steel, Materials&Design, volume 193, August 2020
- [14] K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada, Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches, J Am Ceram Soc, 67 (1984) C- 256-C- 257
- [15] T.C. Lu, J. Yang, Z. Suo, A.G. Evans, R. Hecht, R. Mehrabian, Matrix cracking in intermetallic composites caused by thermal expansion mismatch, Acta Metall. Mater. 39 (1991) 1883 –1890
- [16] R. Prasher; Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions; Proceedings of the IEEE, vol. 94, no. 8 (2006)].
- [17] Cui Y., Li M., Hu Y., Emerging interface materials for electronics thermal management: experiments, modeling, and new opportunities, Journal of Materials Chemistry C, 2019
- [18] Sarvar F., Whalley D.C., Conway P.P., Thermal Interface Materials - A Review of the State of the Art, 2006 Electronics Systemintegration Technology Conference Dresden, Germany
- [19] Jiao L., et al. Enhanced Thermal Transport Properties of Epoxy Resin Thermal Interface Materials, ES Energy & Environment, Volume 4, 2019
- [20] Sobik P. et al., Thermal interface materials based on graphene and silver nanopowder, Circuit World, Emerald Publishing Limited
- [21] Zhou Y., et al. Recent Advances in Thermal Interface Materials, ES Materials & Manufacturing, 2020, 7, 4-24
- [22] Hyungu I., Kim J., Thermal conductivity of a graphene oxide–carbon nanotube hybrid/epoxy composite, Carbon 2012, vol. 50 pp. 5429-5440

- [23] Xu B., et al., Ultra-high-performance heat spreader based on a graphite architecture with three dimensional thermal routing, *Cell Reports Physical Science* 2, 100621 November 17, 2021
- [24] Xu J., Fisher T.S., Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49 (2006) 1658–1666
- [25] Goyal V., Balandin A.A., Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites: Applications in thermal interface materials, *Appl. Phys. Lett.* 100, 073113 (2012)
- [26] Linderman R.J., Hierarchical Nested Surface Channels for Reduced Particle Stacking and Low-Resistance Thermal Interfaces, 23rd IEEE SEMI-THERM Symposium
- [27] Pawlowski R., et al. Silver nanoparticles in the thermal silver plating of aluminium busbar joints., *Nanotechnology Reviews*, vol. 7, no. 5, 2018, pp. 365-372
- [28] Chiozzi V., Rossi F., Inorganic–organic core/shell nanoparticles: progress and applications, *Nanoscale Advances*, Issue 11, 2020r
- [29] Wang Y., et al., Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy resin composite modified by Zn/ZnO/Al₂O₃ core–shell particles, *Polymer Bulletin* volume 76, pages3957–3970 (2019)
- [30] Xu X., et al., Double core shell structured Al@Al₂O₃@SiO₂ filled epoxy composites for thermal management application, *Appl. Phys. Lett.* 117, 142906 (2020)
- [31] Lin C.X., et al. Enhanced Thermal Conducting Behavior of Pressurized Graphene-Silver Flake Composites, *Langmuir* 2022, 38, 727–734
- [32] Kielbasiński K., et al., Influence of nanoparticles content in silver paste on mechanical and electrical properties of LTJT joints, *Advanced Powder Technology* Volume 26, Issue 3, May 2015, Pages 907-913
- [33] Paul R. Elliot, From the Science of Nanorod Growth to Low Temperature Metallic Attachment, Doctoral Dissertation, University of Connecticut - Storrs, 2017r

- [34] Yu H., Li L., Zhang Y., Silver nanoparticle-based thermal interface materials with ultra-low thermal resistance for power electronics applications, *Scripta Materialia* 66 (2012) 931–934
- [35] Lin Y., et al., Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2730–2742
- [36] Yi H., et al., A novel core-shell structural montmorillonite nanosheets/stearic acid composite PCM for great promotion of thermal energy storage properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 192*, April 2019, Pages 57-64
- [37] https://www.tme.eu/html/PL/myjki-ultradzwiekowe/ramka_2779_PL_pelny.html. Data dostępu: 10.09.2022
- [38] <https://www.labindex.eu/p/homogenizator-ultradzwiekowy-up400st>. Data dostępu: 10.09.2022
- [39] <https://www.eurotom.pl/wp-content/uploads/2018/12/DISPERMAT-SL.pdf>. Data dostępu: 10.09.2022
- [40] https://www.retsch.pl/dl.php?file_id=53e4b55a-09e8-45c4-b968-636500000000 Data dostępu: 08.09.2022
- [41] <https://exaktusa.com/three-roll-mill-products/80e-plus/>. Data dostępu: 08.09.2022
- [42] Chhabra R.P., *Non-Newtonian Fluids: An Introduction, Rheology of Complex Fluids* ISBN: 978-1-4419-6494-6 , pp 3-34
- [43] Hibbeler R.C., *Mechanics of materials*, eight edition, Pearson, ISBN 10: 0-13-602230-8, p. 66
- [44] Rakowska J. et al. Problemy oceny wielkości i kształtu ziaren materiałów sypkich, *Bezp. i Tech. Pożarnicza*, tom 3, s. 59-63, 2012r

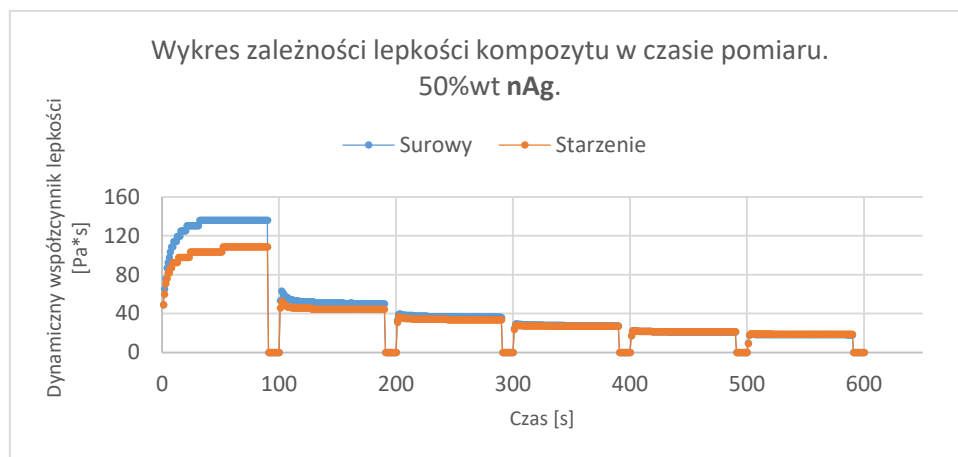
- [45] Walkowiak-Jeż J. Parametry granulometryczne złóż filtracyjnych w projektowaniu i eksploatacji filtrów pospiesznych, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, ISBN: 9788389696932 s. 755-766, 2014r
- [46] http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf
- [47] Li H.Y., et al. Towards in-line determination of EVA Gel Content during PV modules Lamination Processes, Proceedings of the 25th PVSC Conference, 2010r.]
- [48] Zafeiropoulos N. (editor), Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance, p. 262, ISBN: 9780081017425, 2011r
- [49] portal weatheronline.pl. Data dostępu 29.08.2022
- [50] <https://dobrapogoda24.pl/artykul/rekordy-temperatur-luty-w-polsce> Data dostępu: 29.08.2022
- [51] <https://sinovoltaics.com/eva-gel-content-testing/> Data dostępu: 29.08.2022
- [52] Pawłowski R. et al. Obtaining of silver nanopowders by the thermal decomposition of fatty silver salts with various chain length, Mater. Res. Express 6 065046
- [53] Pawłowski R., Opracowanie technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych torów prądowych, Politechnika Warszawska, Wydział Mechatroniki, rozprawa doktorska 2022
- [54] Halliday, D., Resnick, R., Fundamentals of Physics.2013r, p. 524, ISBN: 978-1-118-23072-5
- [55] Wiśniewski S., Wiśniewski T.S., Wymiana ciepła, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1994r. p. 26, ISBN: 83-204-2549-2
- [56] Zhou S., Ni R., Measurement of the specific heat capacity of water-based Al₂O₃ nanofluid, Appl. Phys. Lett. 92, 093123 (2008), doi: 10.1063/1.2890431
- [57] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/;3919382> Data dostępu 15.05.2022

- [58] Incropera F.P., et al., Fundamentals of Heat and Mass Transfer, sixth edition, Wiley 2006r, p. 4, 676
- [59] Elsaid K., et al., Thermophysical properties of graphene-based nanofluids, International Journal of Thermofluids, vol. 10, may 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100073>
- [60] <https://www.linseis.com/en/methods/flash-method/>
- [61] https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/f/1/e/f/1efc5ecf58e8a7deb6977939f7db8f83595a4f7/Key_Technical_Data_en_LFA_457_MicroFlash.pdf Data dostępu 17.05.2022
- [62] Zmywaczyk, Janusz et al. "Określanie parametrów termofizycznych polimetakrylanu metylu, polistyrenu oraz stali stopowej 1H18N9T metodą chwilowego źródła ciepła." Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej 56 (2007): 243-256.
- [63] Kananbala Sharma and Manasvi Dixit, "Mechanical and Thermal Transport Properties of PMMA/PC and PMMA/PS Blends", AIP Conference Proceedings 1249, 19-26 (2010) <https://doi.org/10.1063/1.3466557>
- [64] Agari, Y., et al. 1997b. Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends. Polymer 38 (4), 801–807.
- [65] Rohde, M., et al. Intercomparison of thermal diffusivity measurements on CuCrZr and PMMA. High Temp. High Press. 2014 ,42, 1–6.
- [66] Editor: Guo Q., Thermosets. Structure, properties and applications. Woodhead publishing, 2012r ISBN: 978-0-85709-763-7 p. 63
- [67] <https://api-ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/api/collection/8a831e8b4b00ce1ef516ee2103aaad1> Data dostępu 13.09.2022
- [68] <http://elektronika.milar.pl/media/DCE-Thermal-Conductive.pdf> Data dostępu 11.09.2022

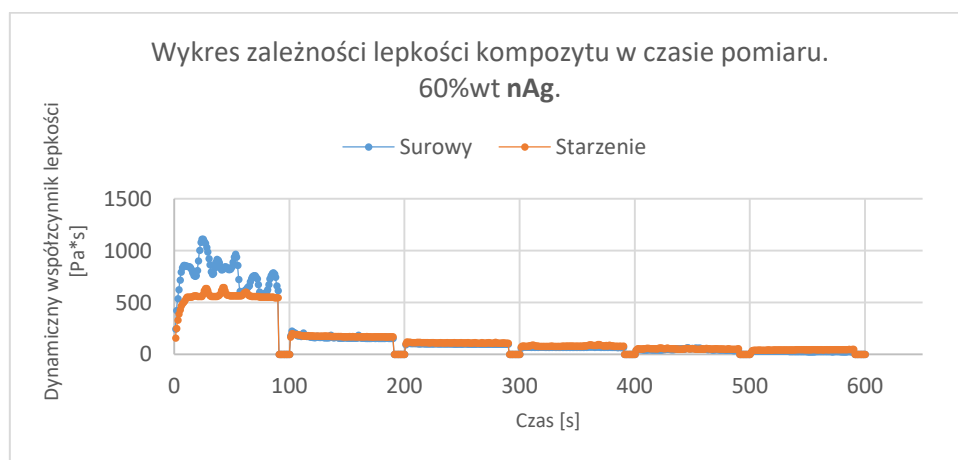
- [69] Sang M, et al., Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications, Nanomaterials (Basel). 2019 Mar
- [70] <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Silver> data dostępu 12.08.2022
- [71] M. Joshi et al 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 460 012012
- [72] <https://www.tomtronix.pl/peak/pm5205.aspx> Data dostępu 19.08.2022
- [73] Callister W. D. Jr., Rethwisch D. G., Fundamentals of Materials Science and Engineering. An integrated approach. Thrid edition, Willey, 2008r. ISBN: 978-0-470-12537-3 p. 462.
- [74] <https://toshiba.semicon-storage.com/eu/semiconductor/knowledge/e-learning/basics-of-schottky-barrier-diodes/chap1/chap1-1.html>). Data dostępu 11.09.2022
- [75] Rowe D.M., Min G., Evaluation of thermoelectric modules for power generation, Journal of Power Sources 73 1998 193–198
- [76] Michael Bemmerl, <https://commons.wikimedia.org/wiki/User:WikiMichi>] Data dostępu 10.09.2022

16. Załączniki

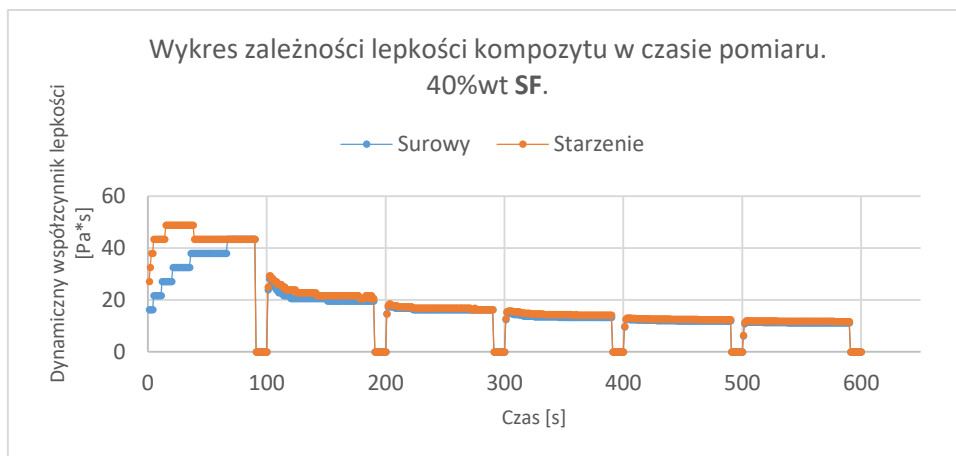
A. Załączniki dotyczące działu 5 – Badania reologii rozważanych kompozytów.



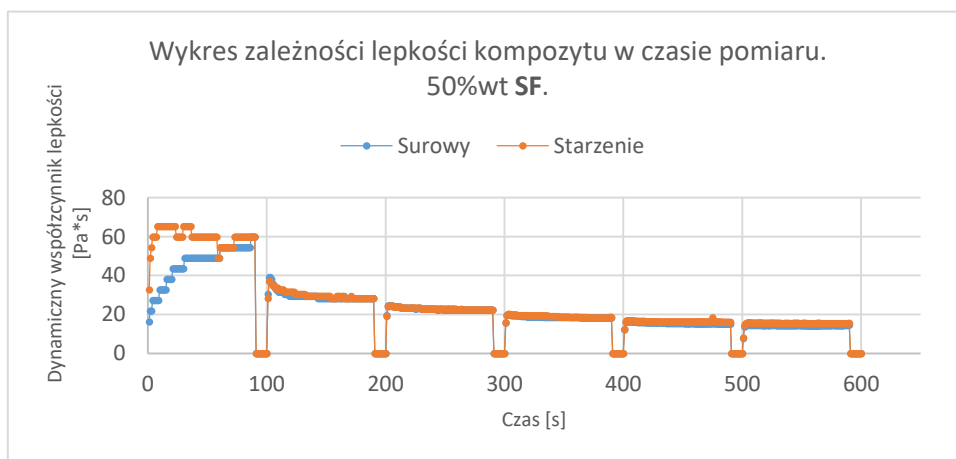
Rysunek 76 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 50%wt. udziałem nanocząstek srebra nAg. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



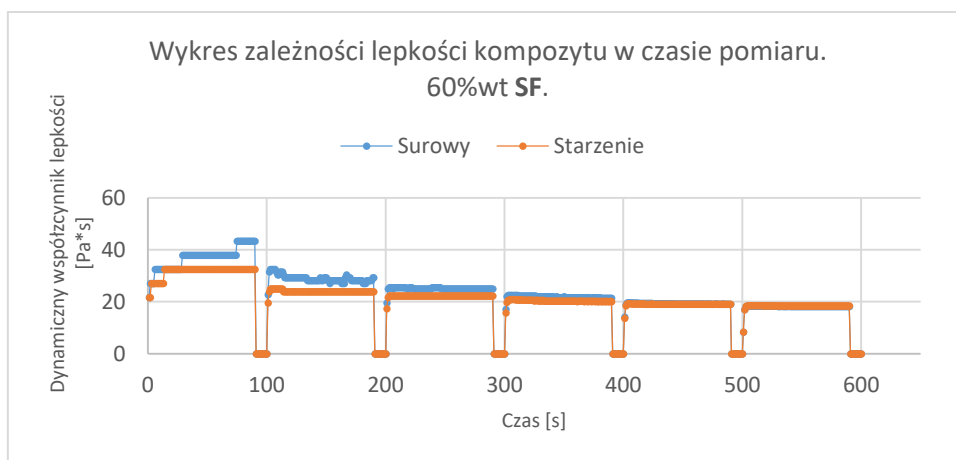
Rysunek 77 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 60%wt. udziałem nanocząstek srebra nAg. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



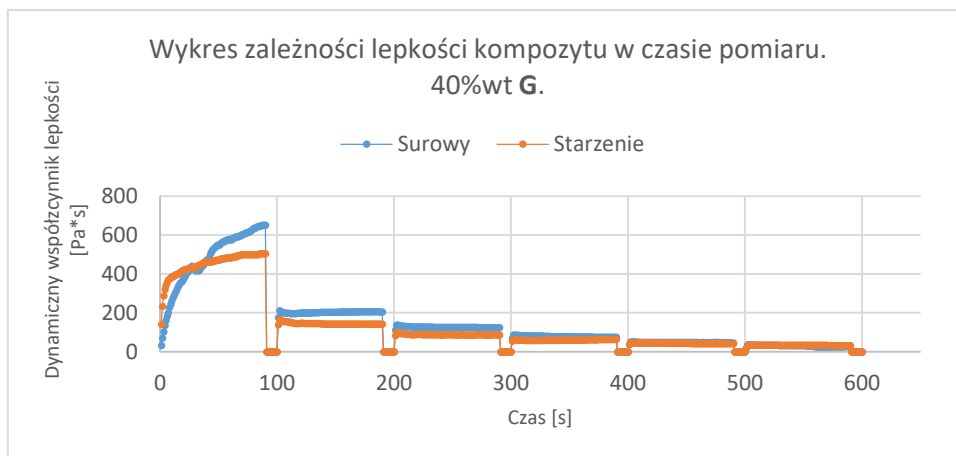
Rysunek 78 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 40%wt. udziałem mikrocząstek srebra μAg . Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



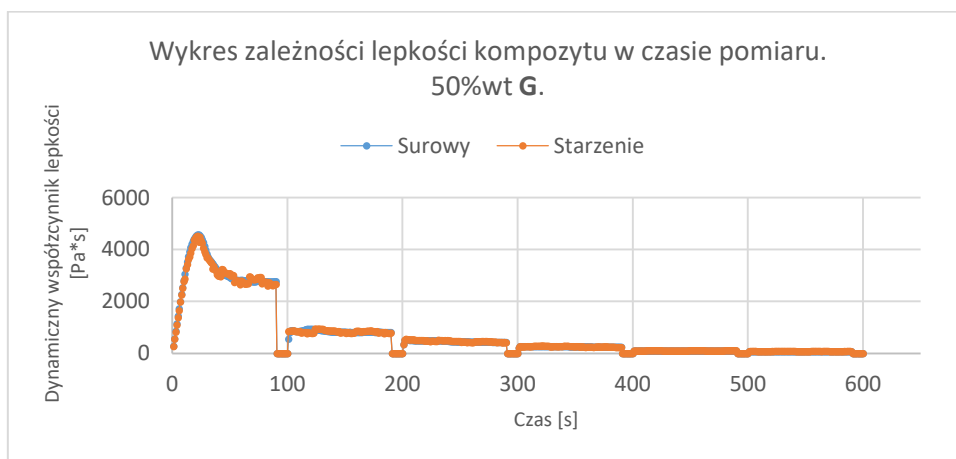
Rysunek 79 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 50%wt. udziałem mikrocząstek srebra μAg . Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



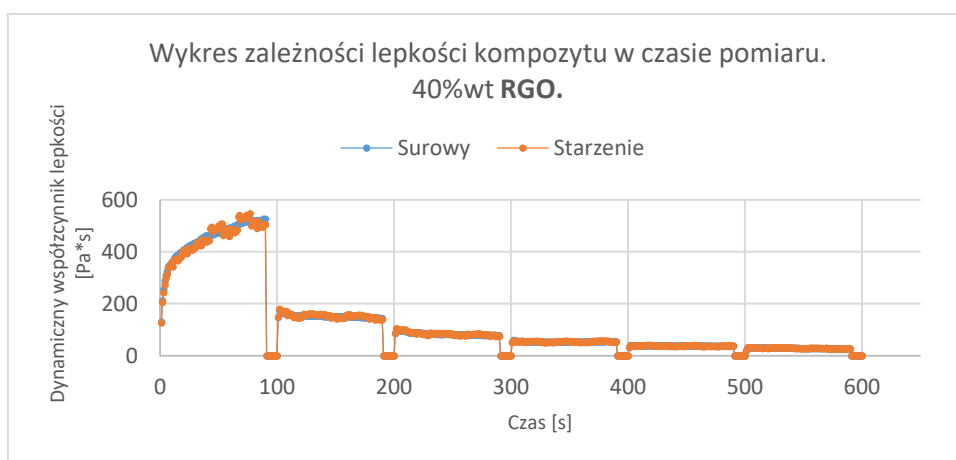
Rysunek 80 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 60%wt. udziałem mikrocząstek srebra μAg . Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



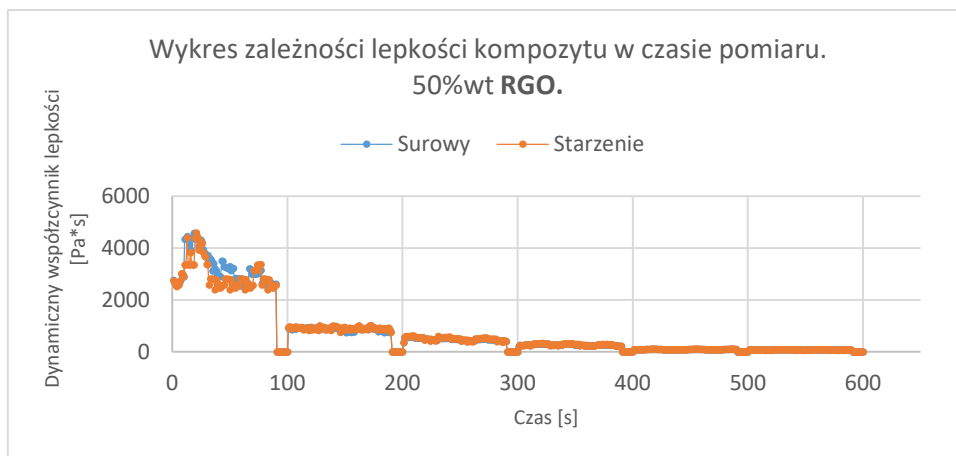
Rysunek 81 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 40%wt. udziałem płatków grafenu technicznego **G**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



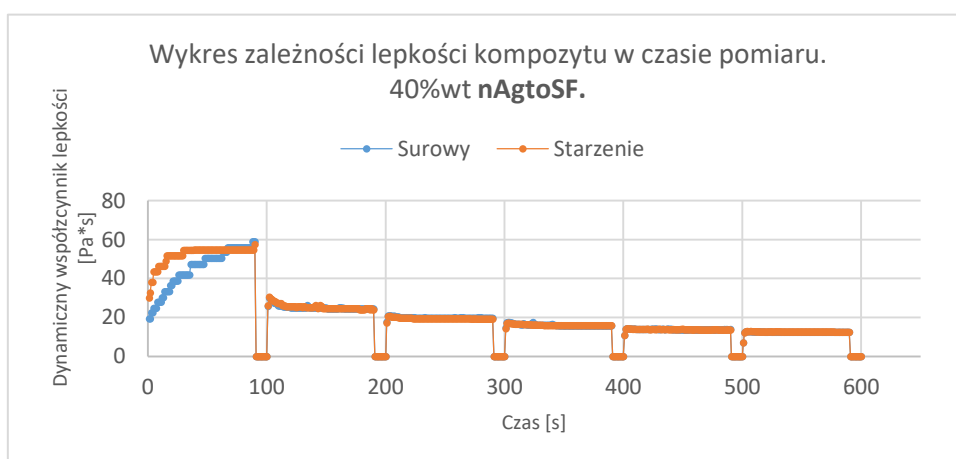
Rysunek 82 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 50%wt. udziałem płatków grafenu technicznego **G**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



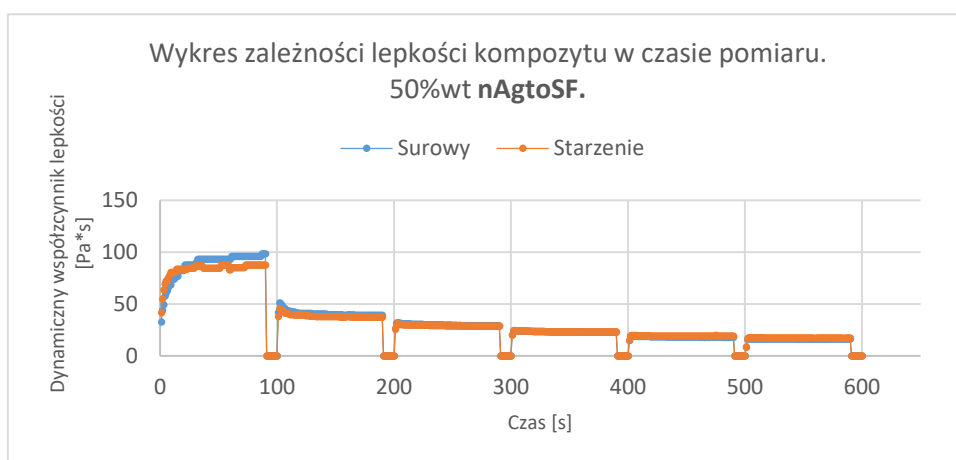
Rysunek 83 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 40%wt. udziałem płatków redukowanego tlenku grafenu **RGO**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



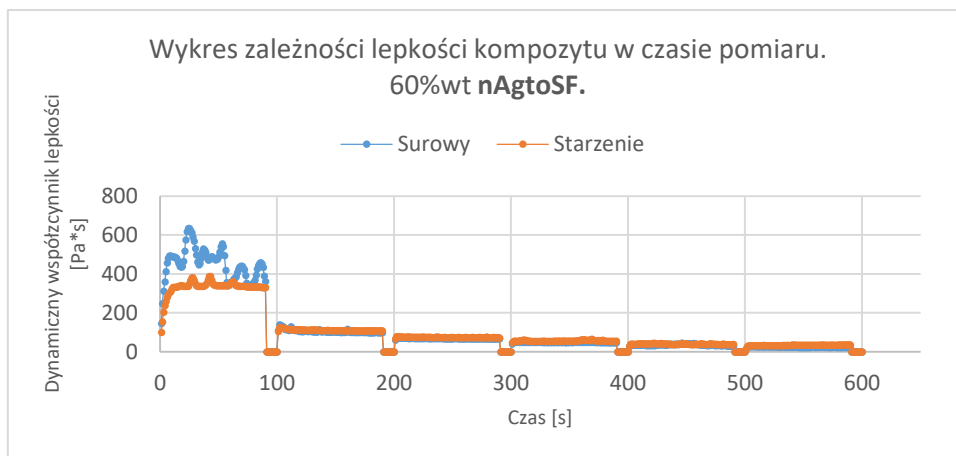
Rysunek 84 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 50%wt. udziałem płatków redukowanego tlenku grafenu **RGO**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



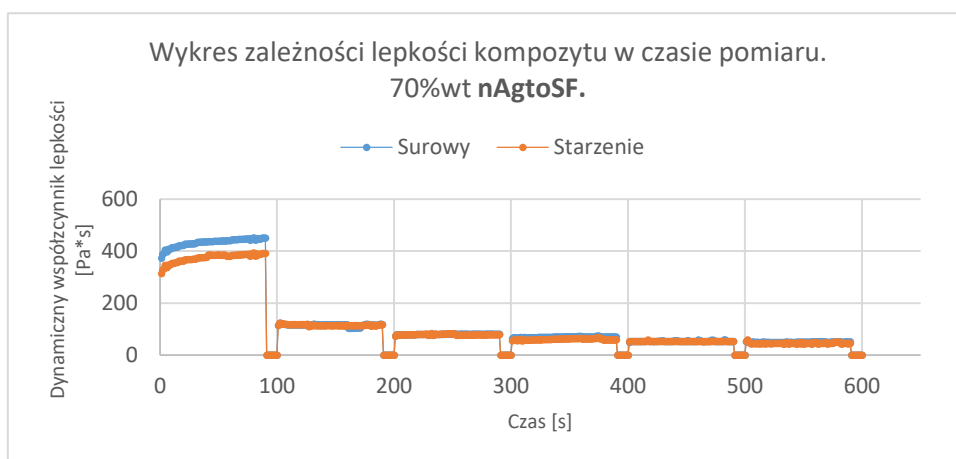
Rysunek 85 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 40%wt. udziałem kompozytu μ/n srebra **nAgtoSF**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.



Rysunek 86 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 50%wt. udziałem kompozytu μ/n srebra **nAgtoSF**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.

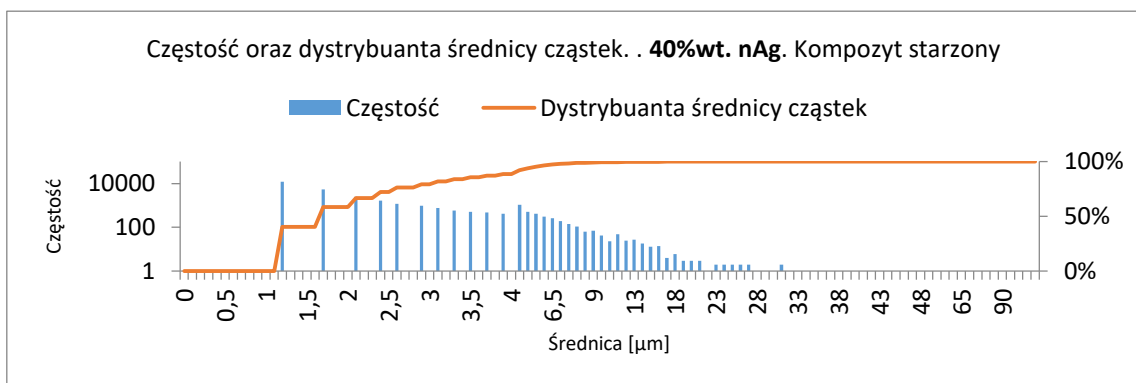
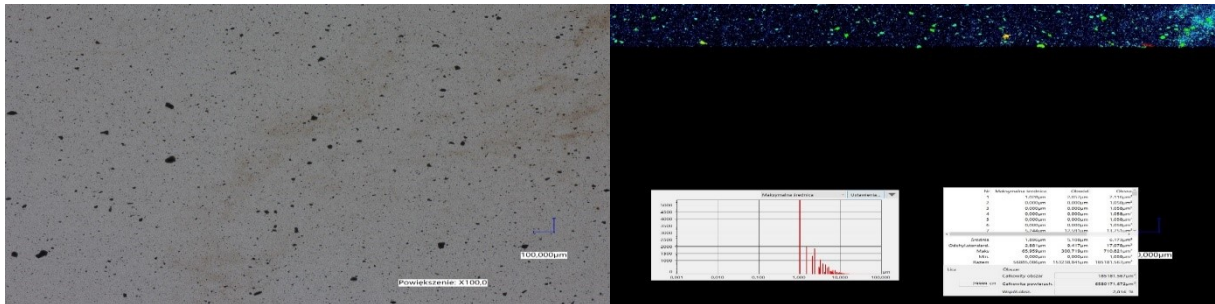


Rysunek 87 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 60%wt. udziałem kompozytu μ/n srebra **nAgtoSF**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.

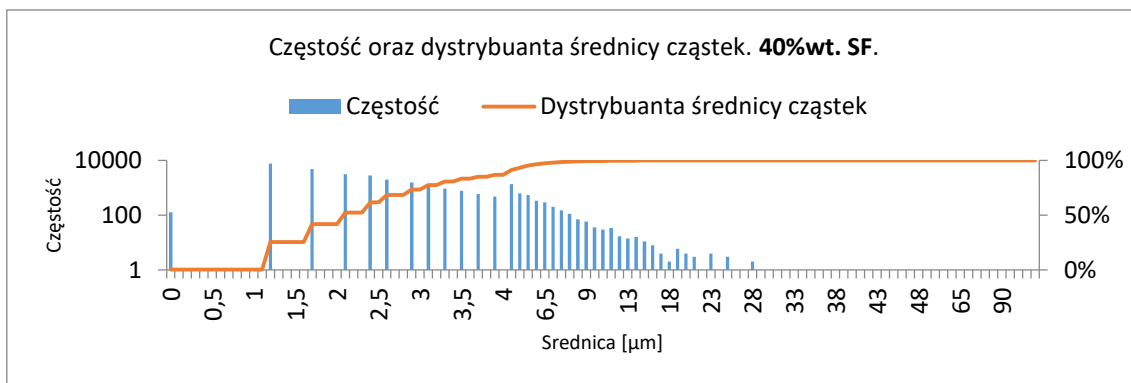
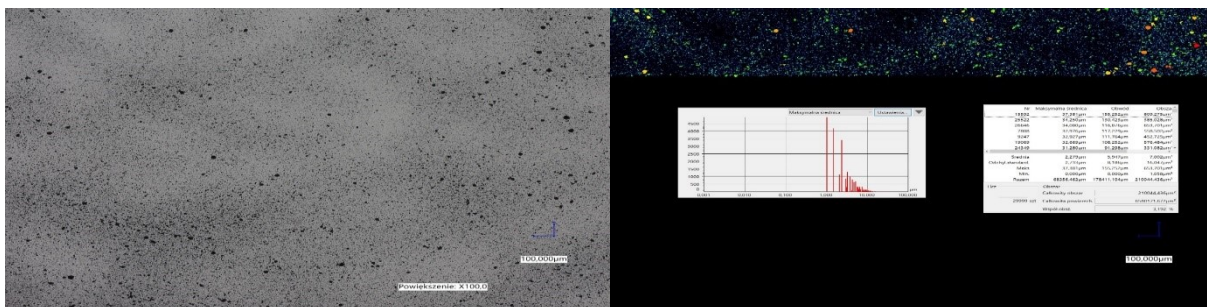


Rysunek 88 Wykres mierzonego dynamicznego współczynnika lepkości w funkcji czasu dla kolejnych wartości prędkości ścinania. Kompozyt z 70%wt. udziałem kompozytu μ/n srebra **nAgtoSF**. Kompozyt przed i po starzeniu cieplnym.

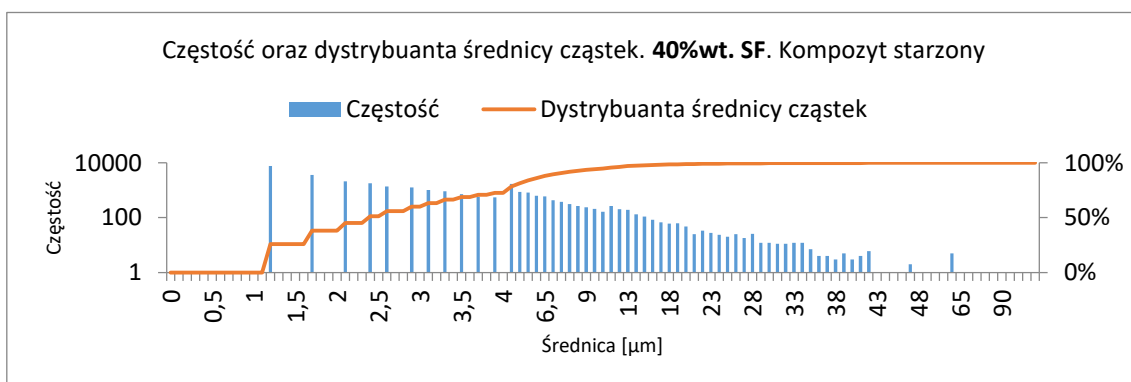
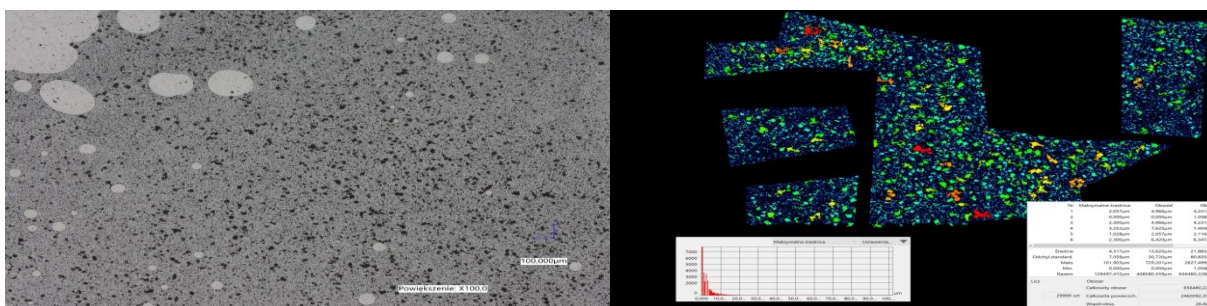
B1. Załączniki dotyczące działu 6 – Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa, kompozyty nieusieciowane.



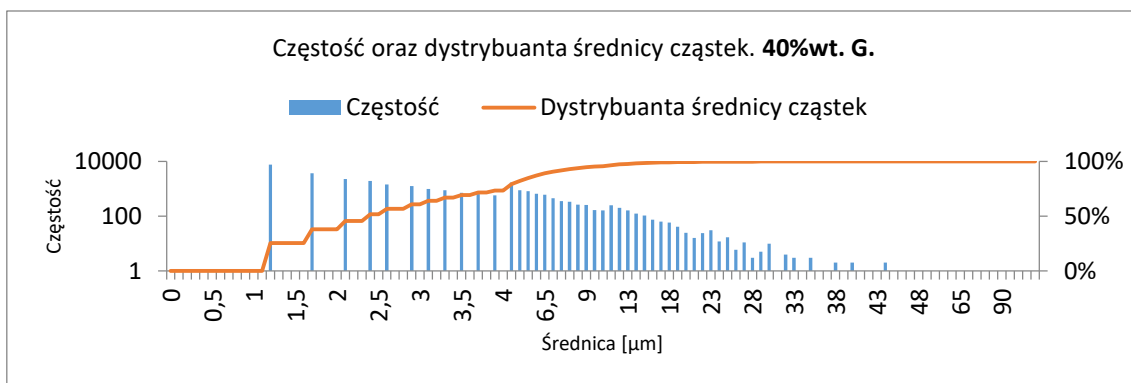
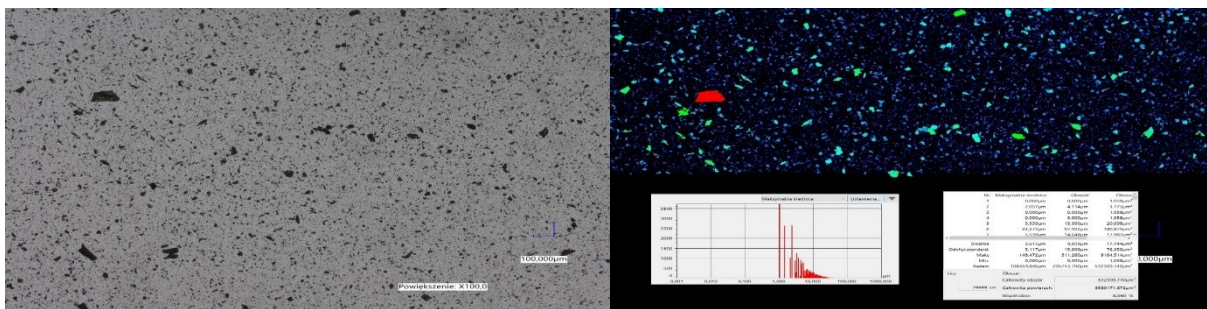
Rysunek 89 Próbka nAg 40%wt., starzona termicznie. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



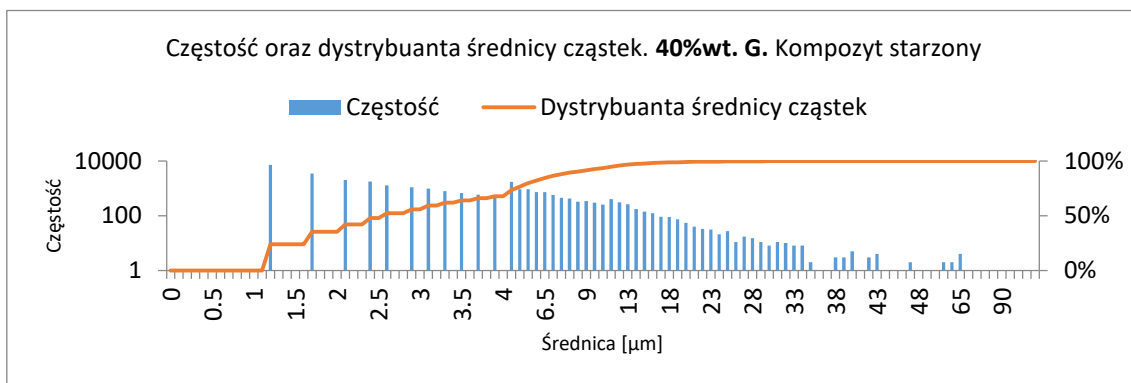
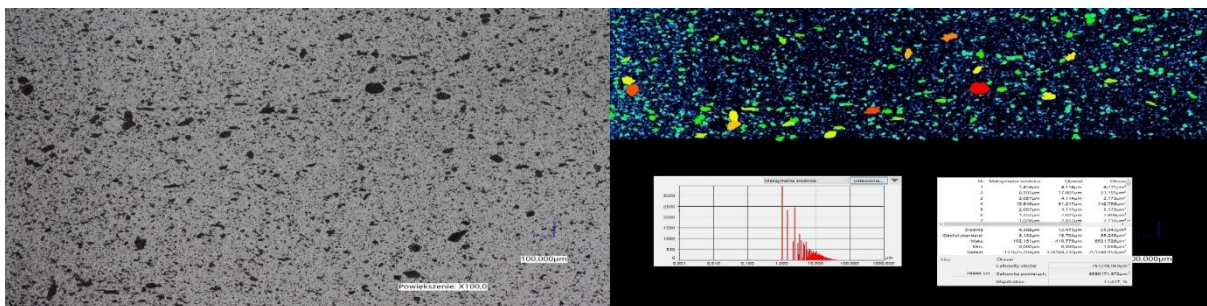
Rysunek 90 Próbka SF 40%wt.. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



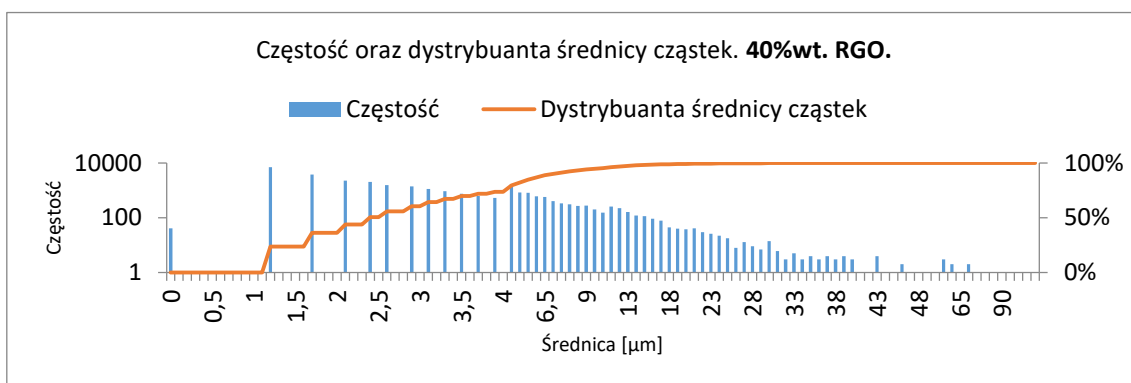
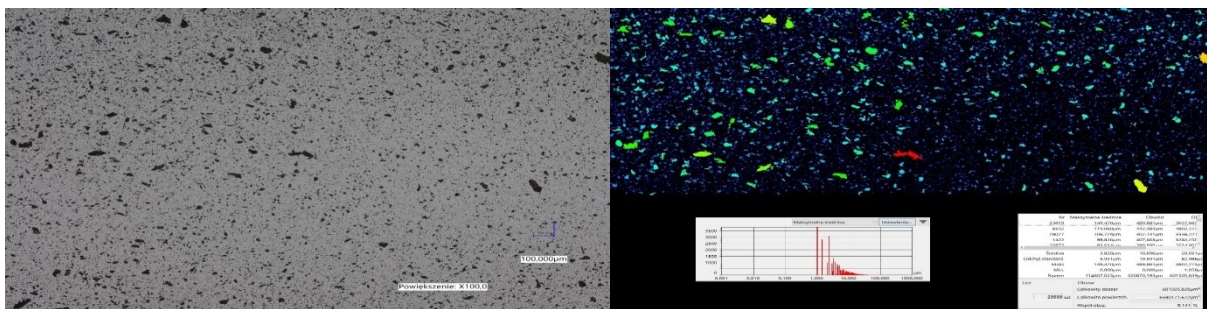
Rysunek 91 Próbka SF 40%wt., starzona termicznie. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



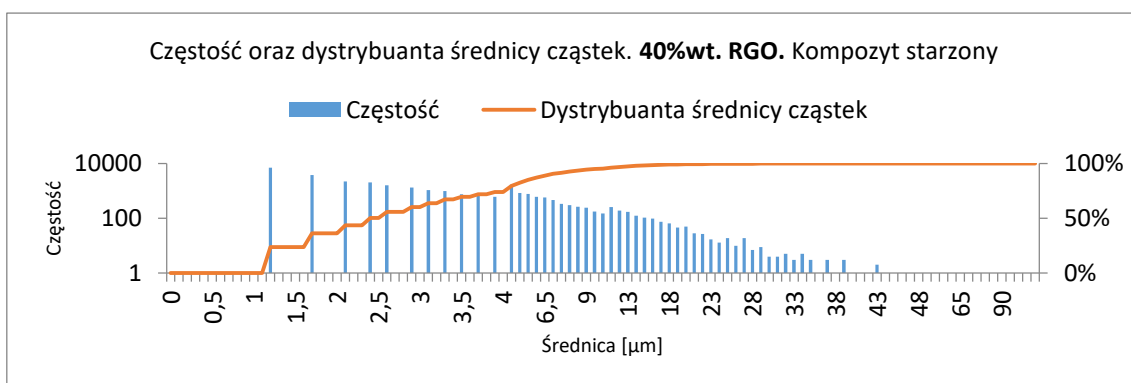
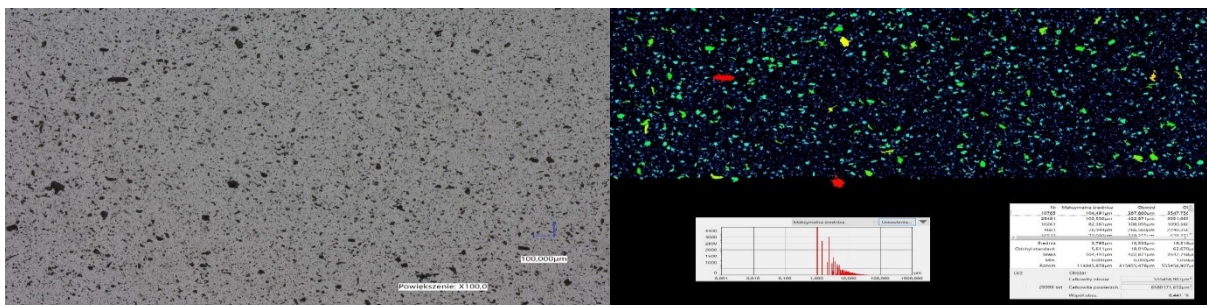
Rysunek 92 Próbka G 40%wt.. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



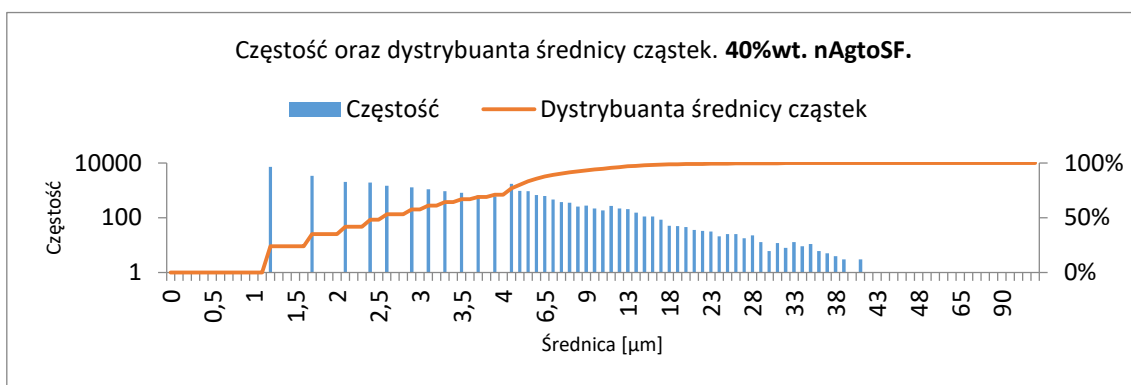
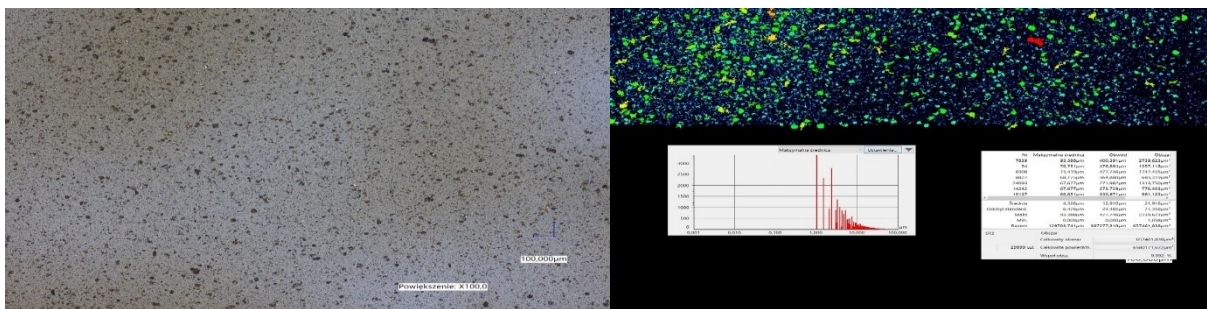
Rysunek 93 Próbka G 40%wt., starzona termicznie. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



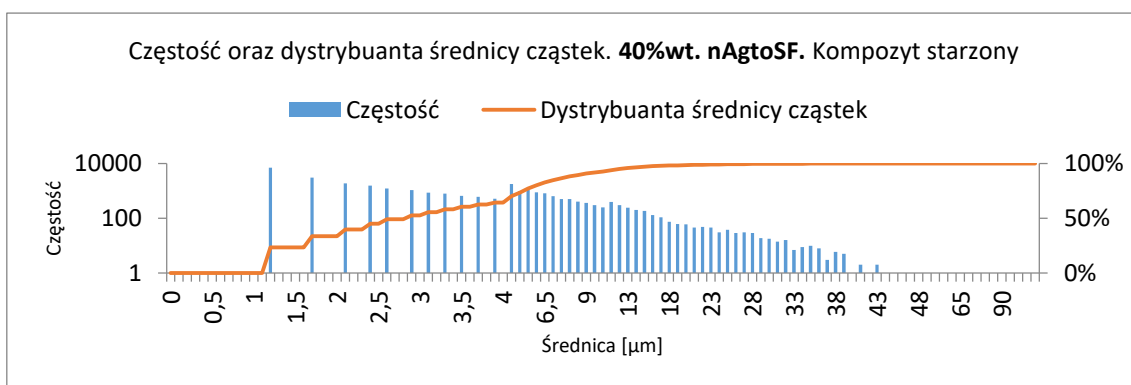
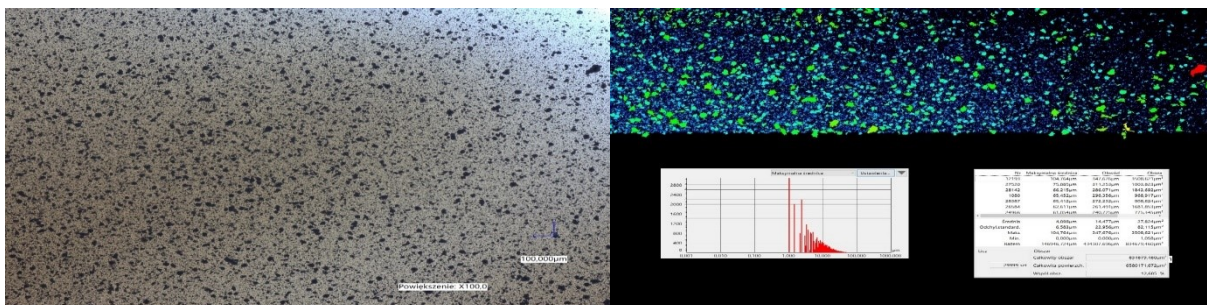
Rysunek 94 Próbką **RGO** 40%wt.. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



Rysunek 95 Próbką **RGO** 40%wt., starzona termicznie. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

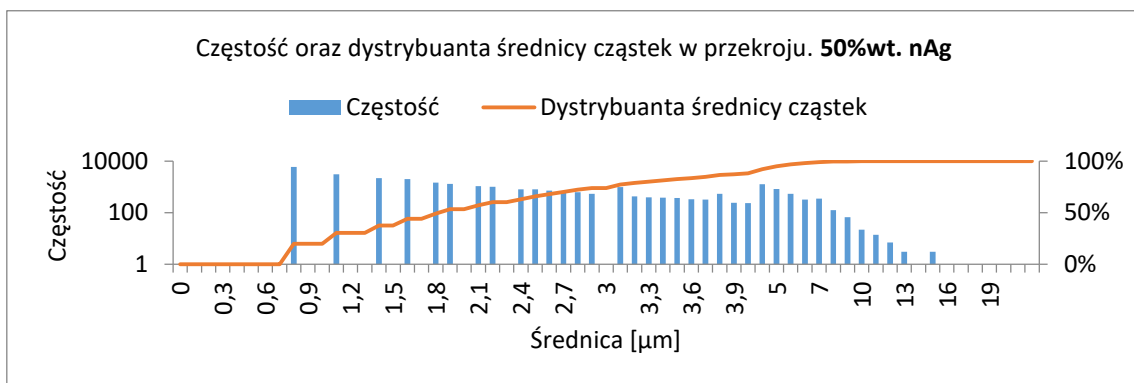
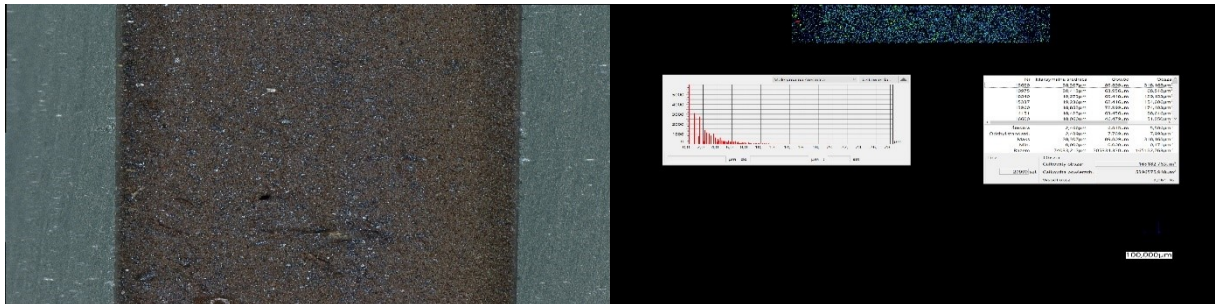


Rysunek 96 Próbka **nAgtoSF** 40%wt.. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

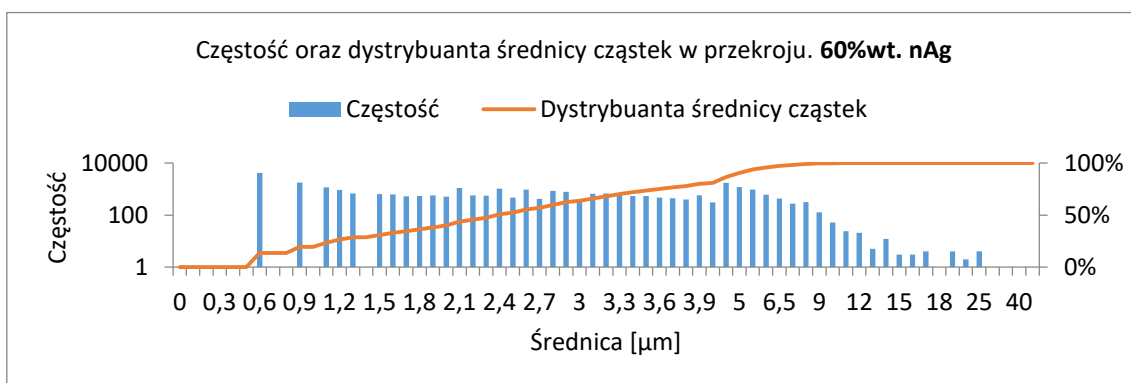
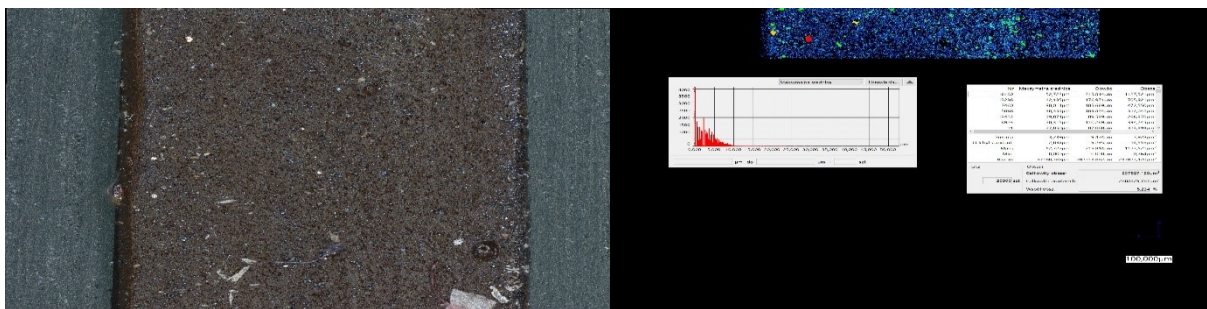


Rysunek 97 Próbka **nAgtoSF** 40%wt., starzona termicznie. Po lewej – preparowana próbka, widok mikroskopowy (100X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

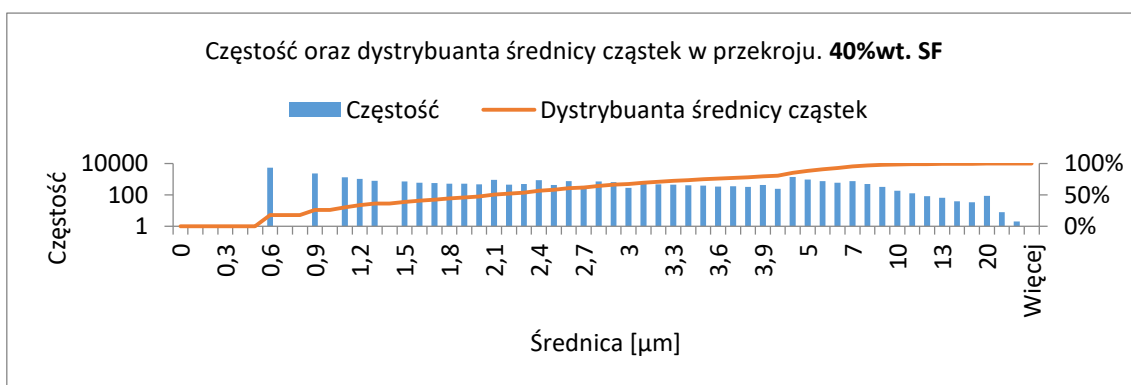
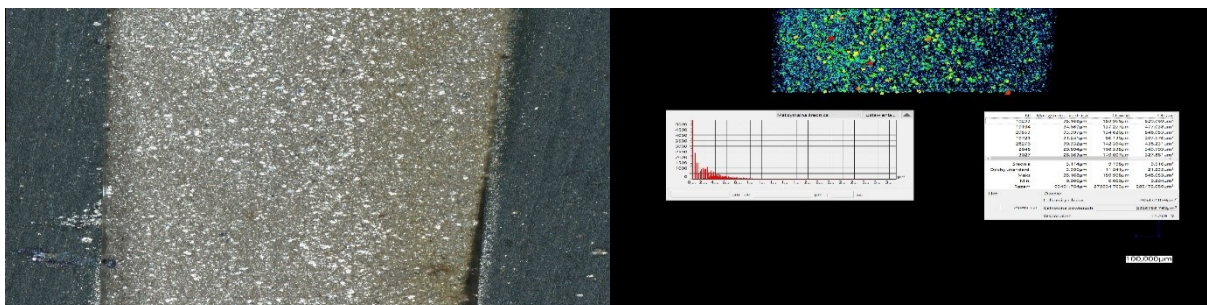
B2. Załączniki dotyczące działu 6 – Analiza mikroskopowa kompozycji – mikroskopia cyfrowa, kompozyty usieciowane.



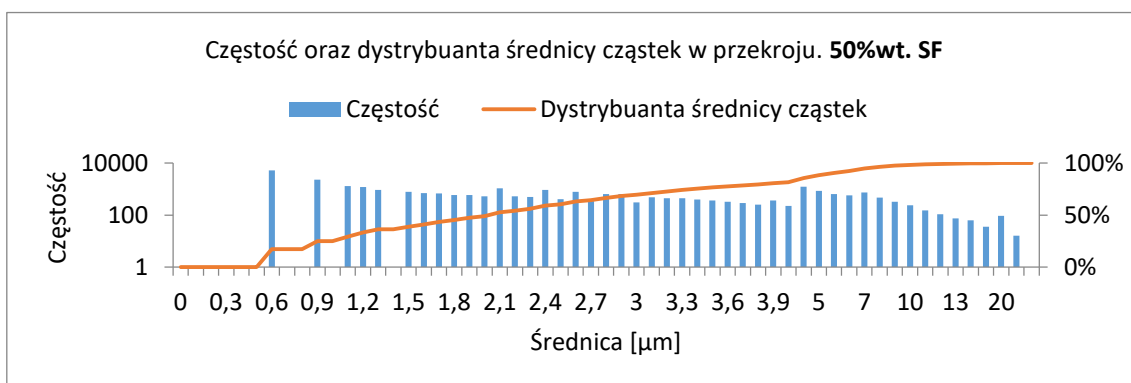
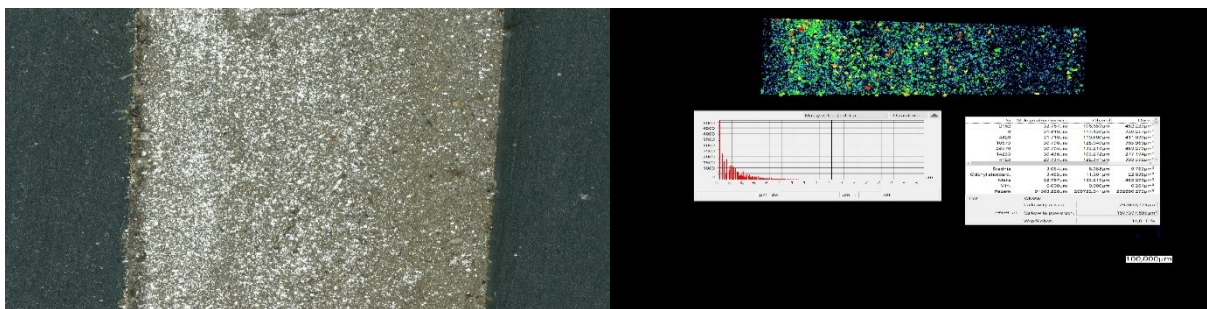
Rysunek 98 Próbka usieciowana nAg 50%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



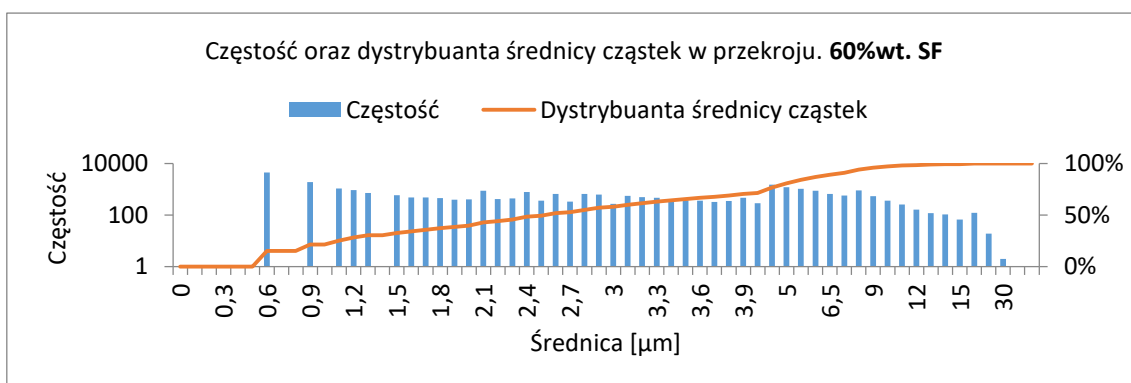
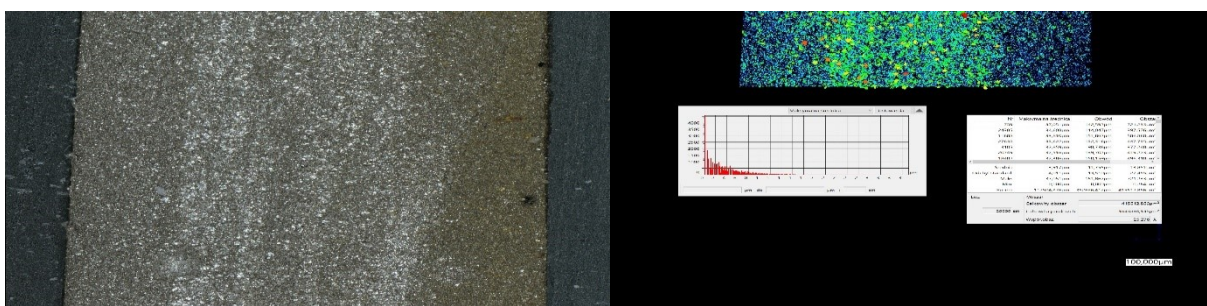
Rysunek 99 Próbką usieciowana **nAg** 60%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



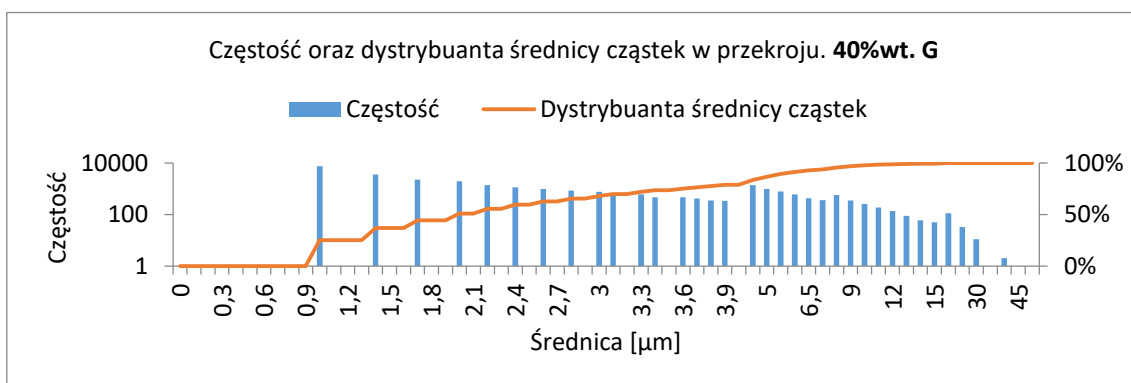
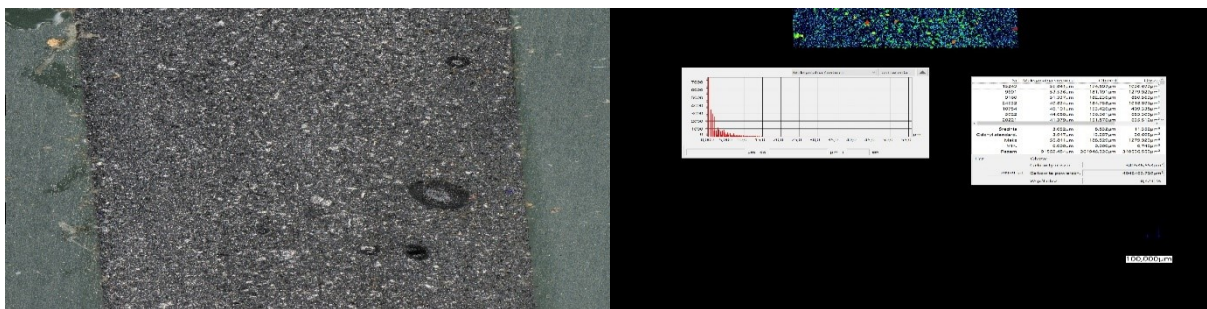
Rysunek 100 Próbką usieciowana **SF** 40%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



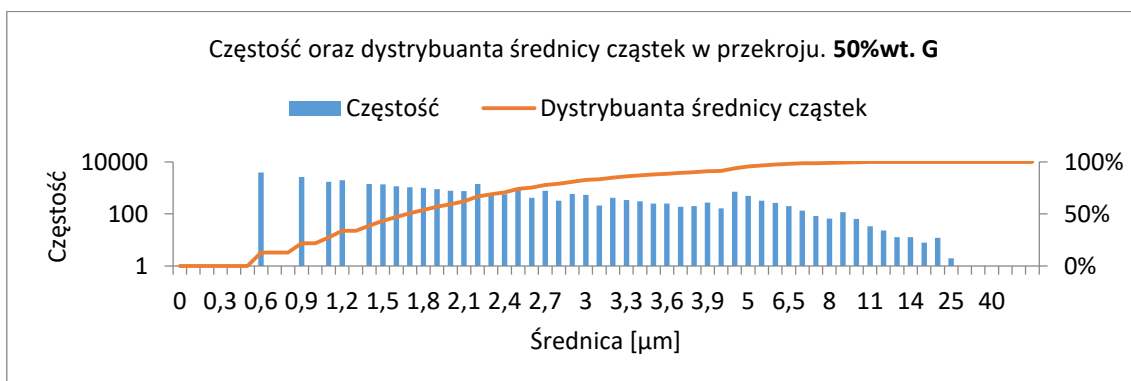
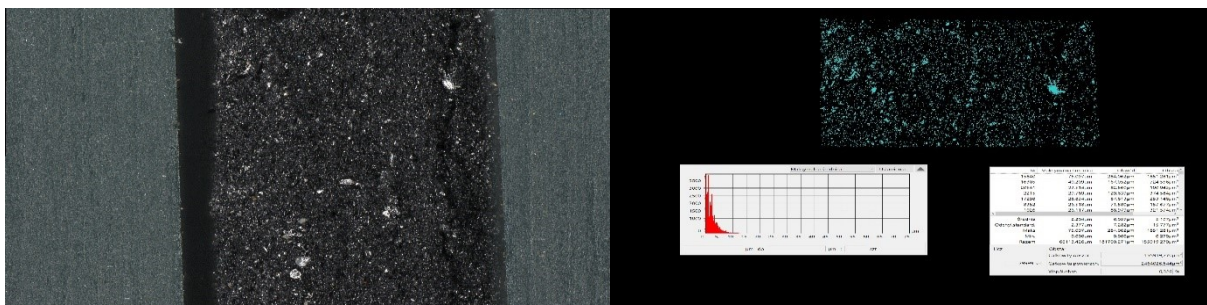
Rysunek 101 Próbka usieciowana SF 50%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



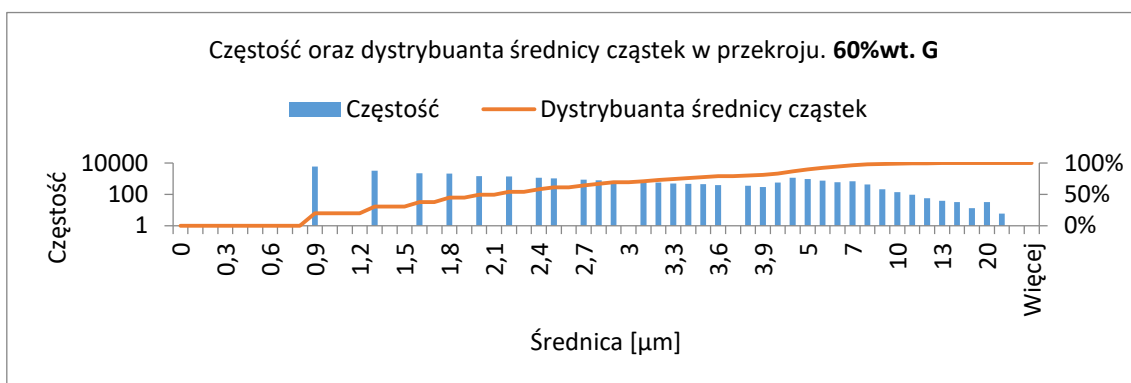
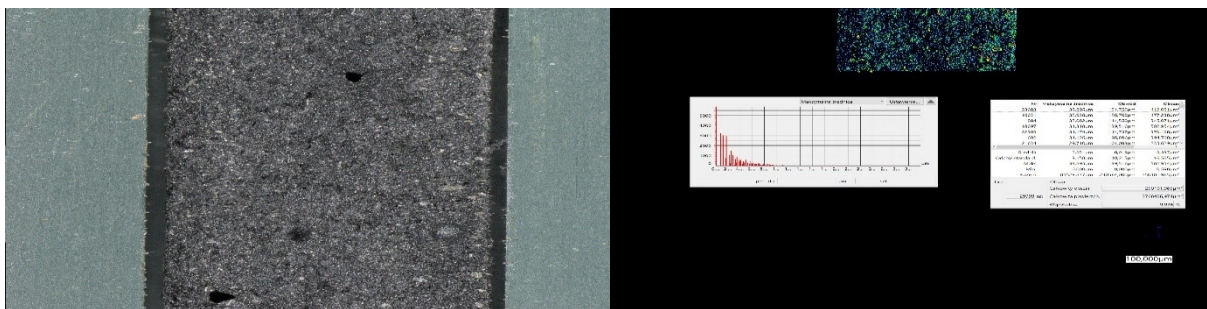
Rysunek 102 Próbka usieciowana SF 60%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



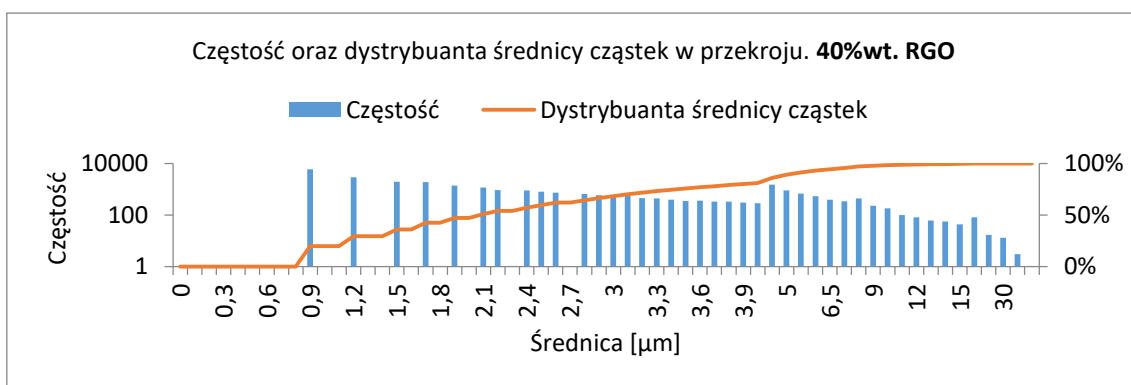
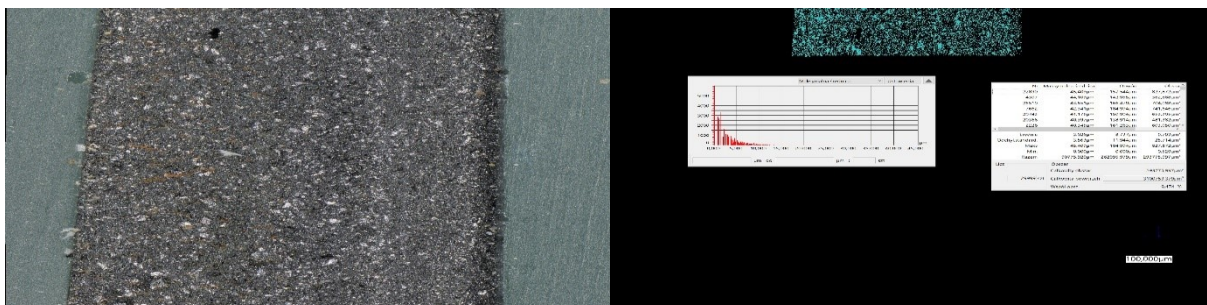
Rysunek 103 Próbka usieciowana G 40%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



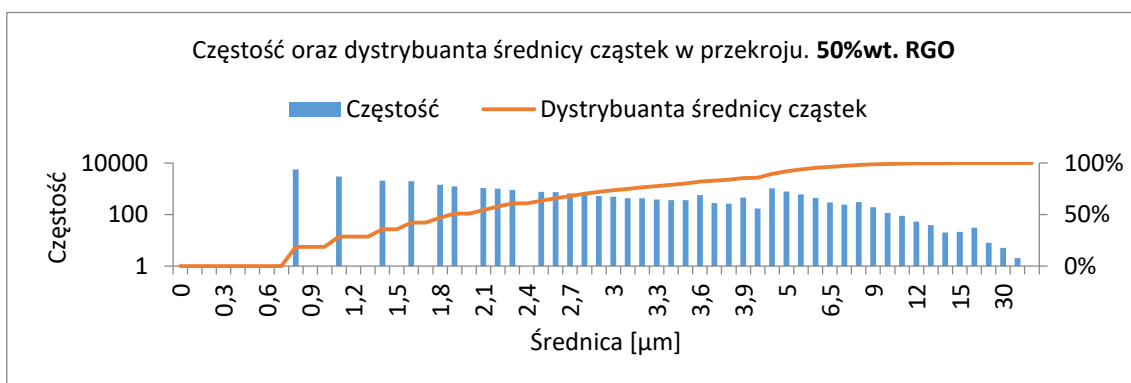
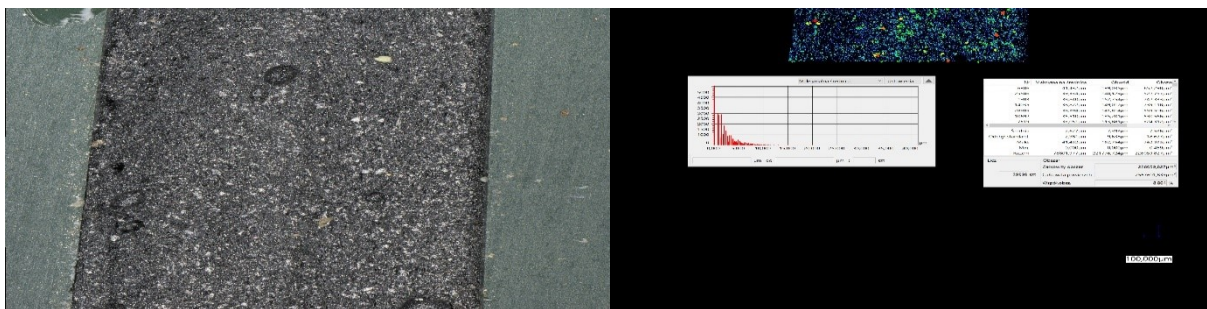
Rysunek 104 Próbka usieciowana G 50%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



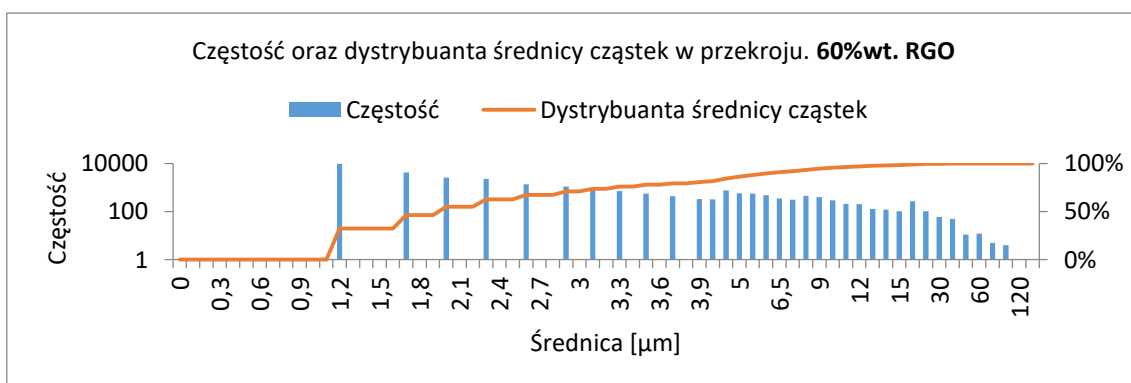
Rysunek 105 Próbka usieciowana **G** 60%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



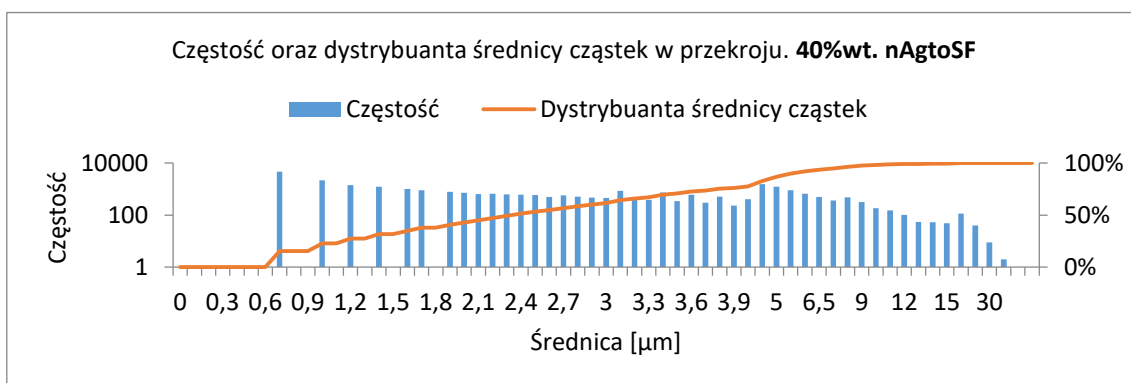
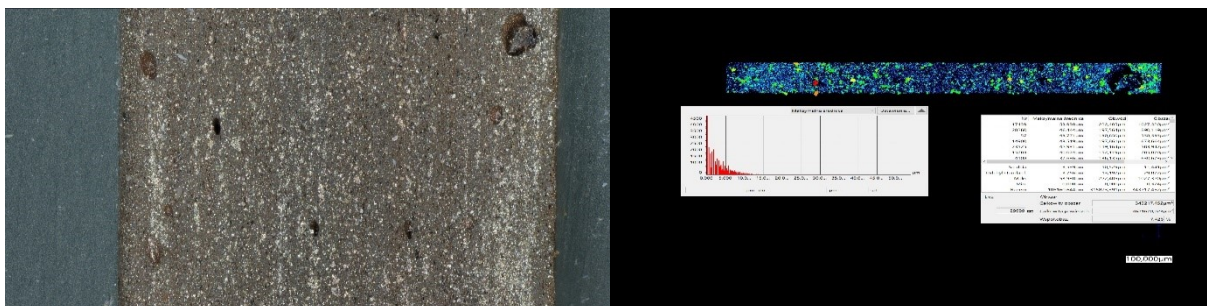
Rysunek 106 Próbka usieciowana **RGO** 40%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



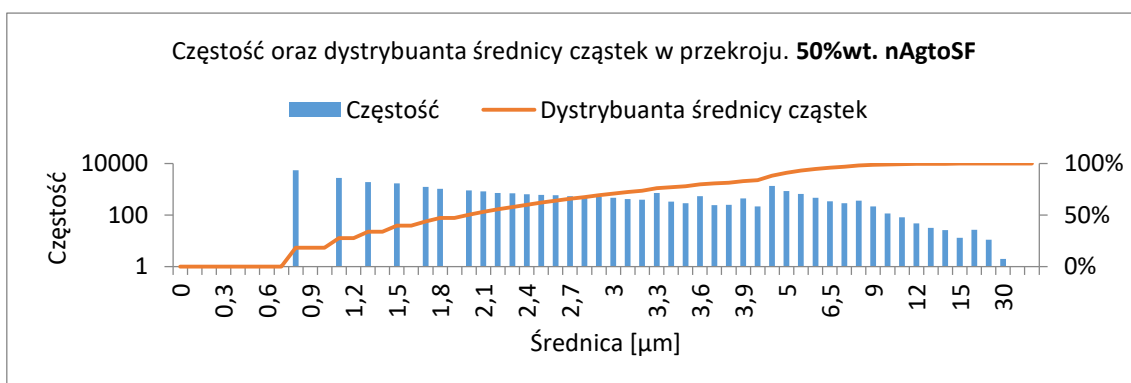
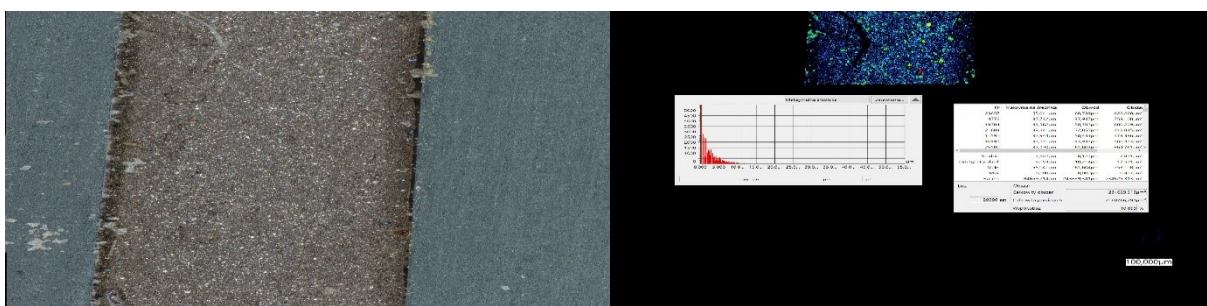
Rysunek 107 Próbka usieciowana **RGO** 50%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



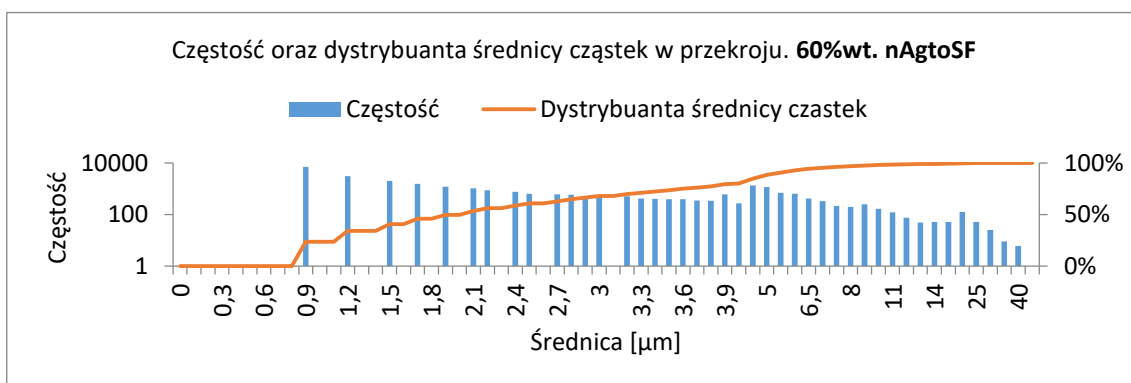
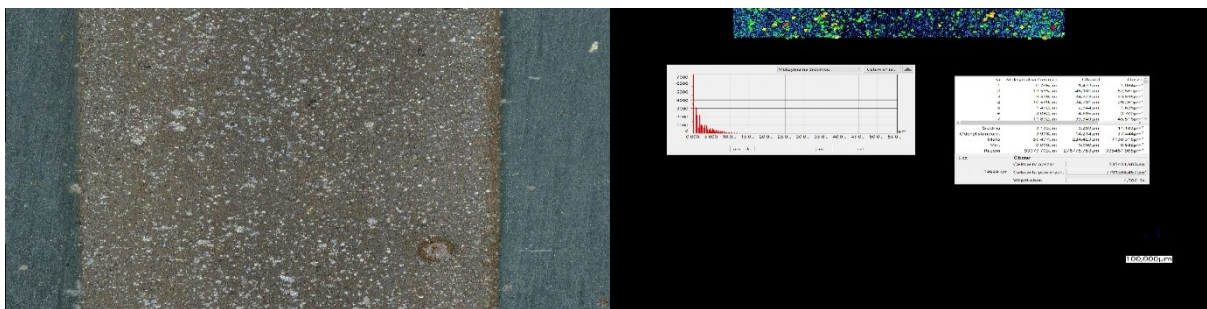
Rysunek 108 Próbka usieciowana **RGO** 60%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



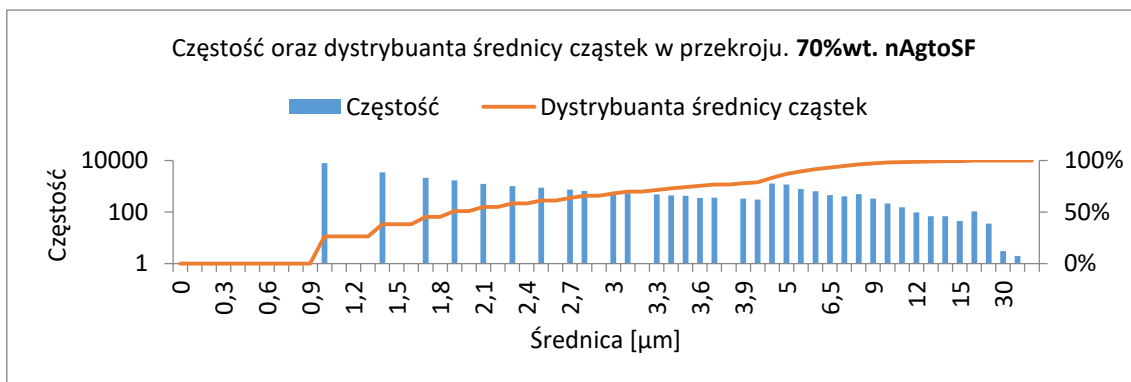
Rysunek 109 Próbka usieciowana nAgtoSF 40%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.



Rysunek 110 Próbka usieciowana nAgtoSF 50%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

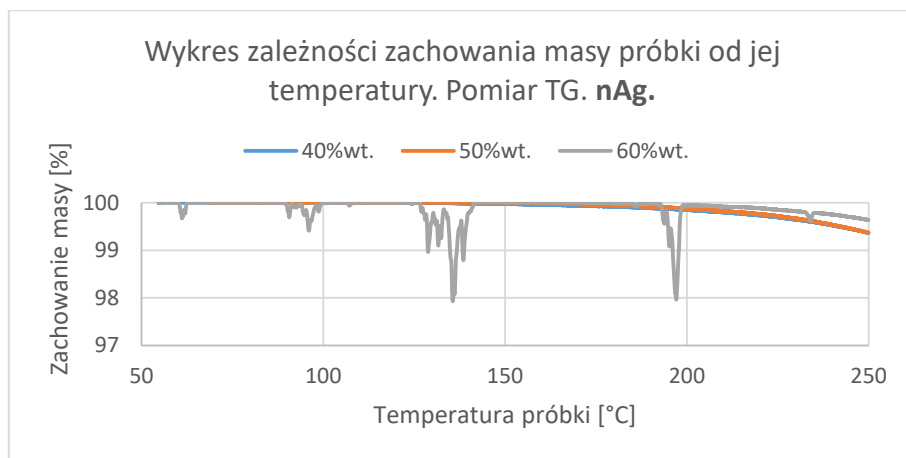


Rysunek 111 Próbka usieciowana **nAgtoSF** 60%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

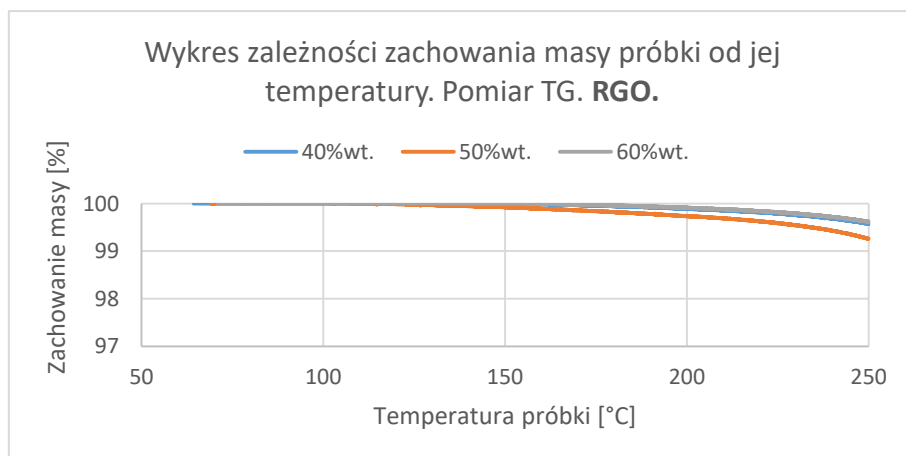


Rysunek 112 Próbka usieciowana **nAgtoSF** 70%wt.. Po lewej – preparowana (przecięta) próbka, widok mikroskopowy (200X), po prawej analiza ilościowa oraz jakościowa, na dole częstość oraz dystrybuanta średnicy cząstek o danym rozmiarze.

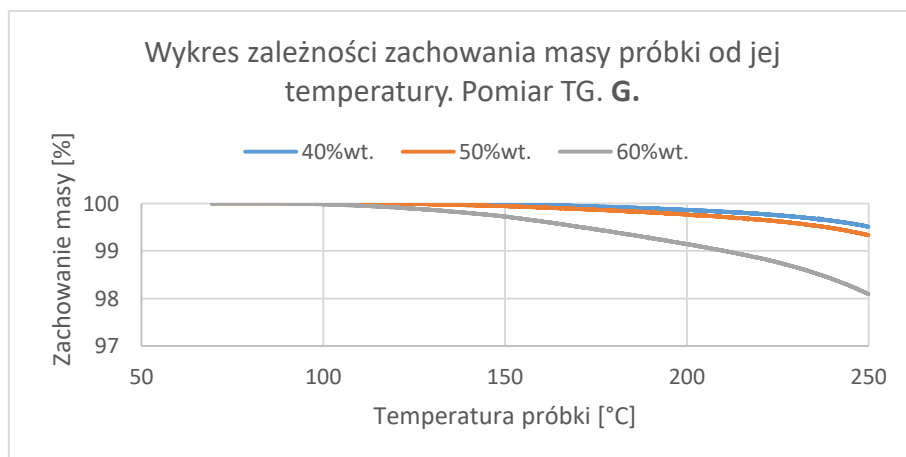
C. Odporność na działanie zewnętrznych czynników chemicznych i cieplnych, TGA.



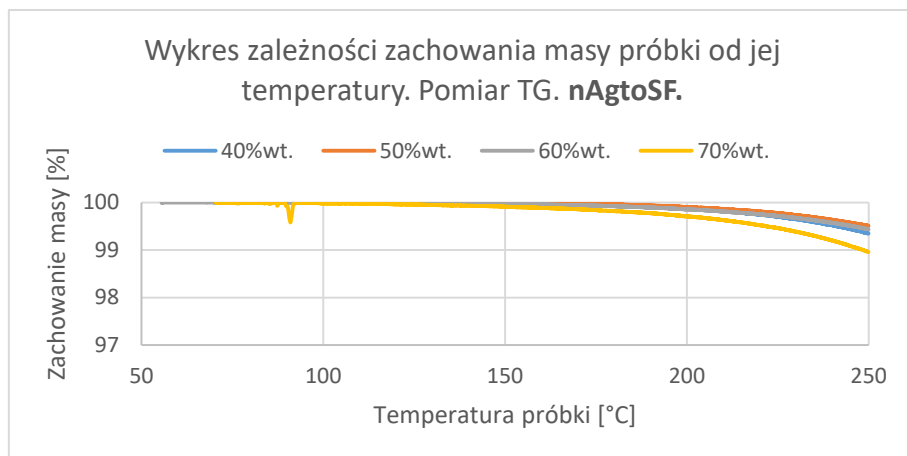
Rysunek 113 Wykres zależności masy próbki od jej temperatury. Pomiar TGA. Dopant **nAg**.



Rysunek 114 Wykres zależności masy próbki od jej temperatury. Pomiar TGA. Dopant **RGO**.

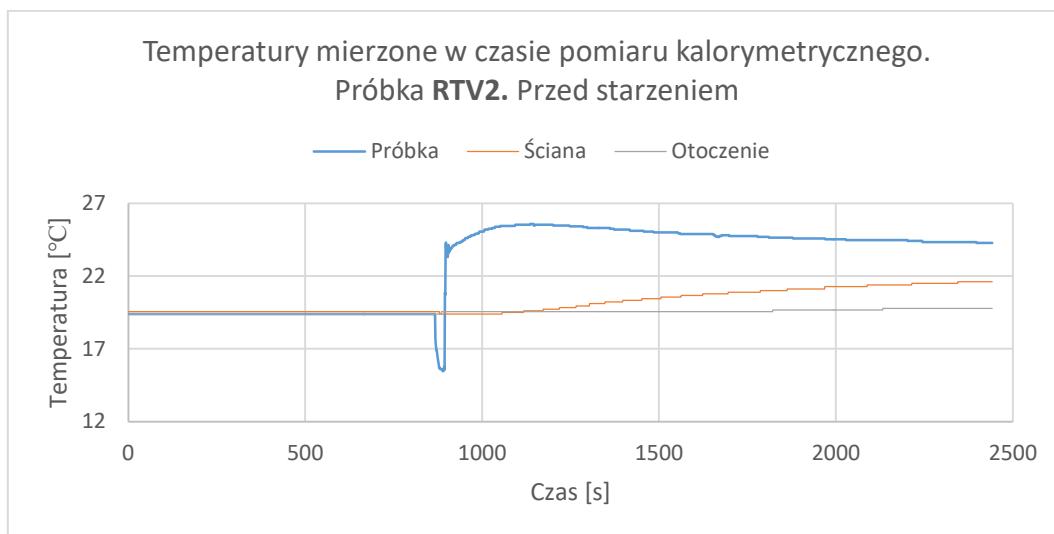


Rysunek 115 Wykres zależności masy próbki od jej temperatury. Pomiar TGA. Dopant **G**.

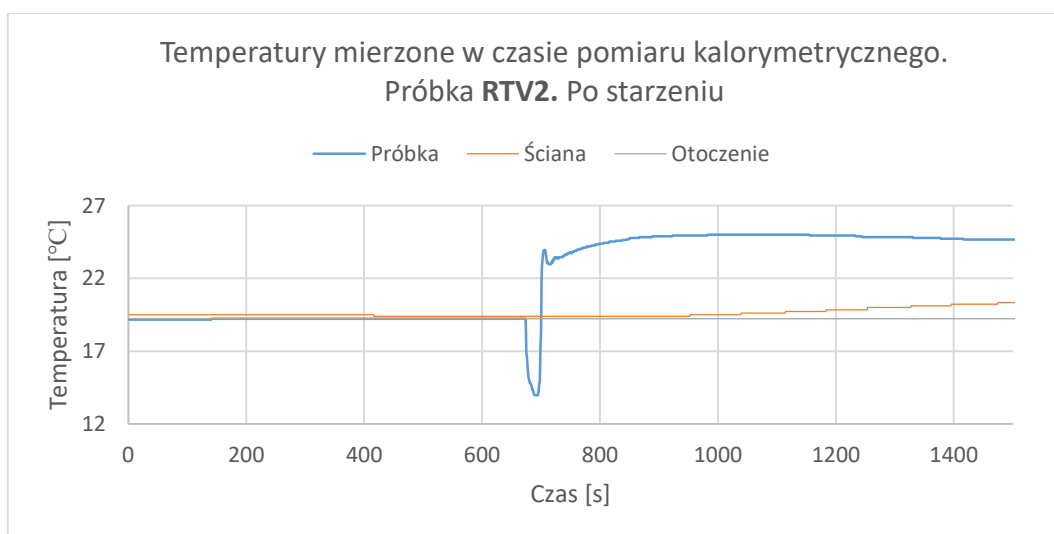


Rysunek 116 Wykres zależności masy próbki od jej temperatury. Pomiar TGA. Dopant **nAgtoSF**.

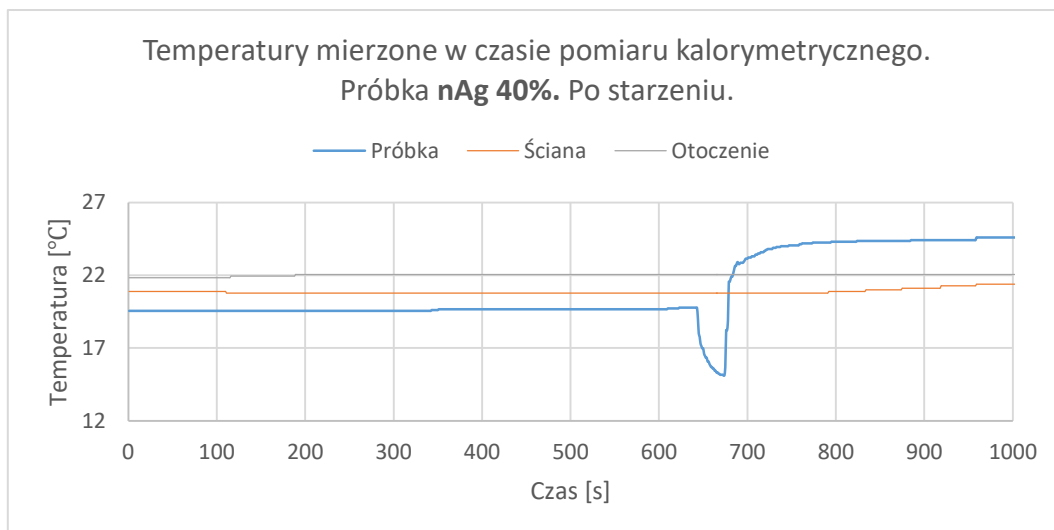
D. Załączniki dotyczące działu 9 – Ciepło właściwe kompozycji.



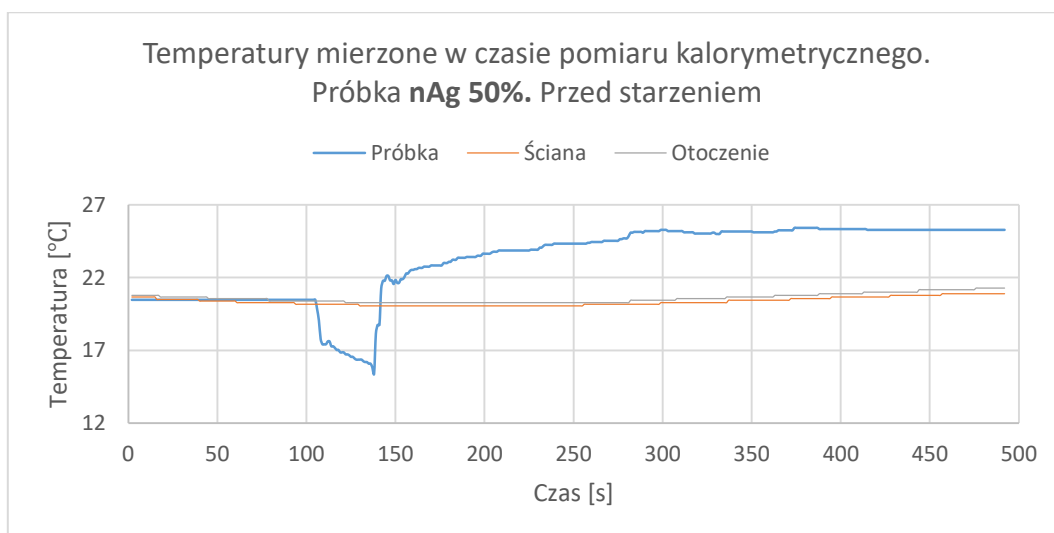
Rysunek 117 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbką RTV2. przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



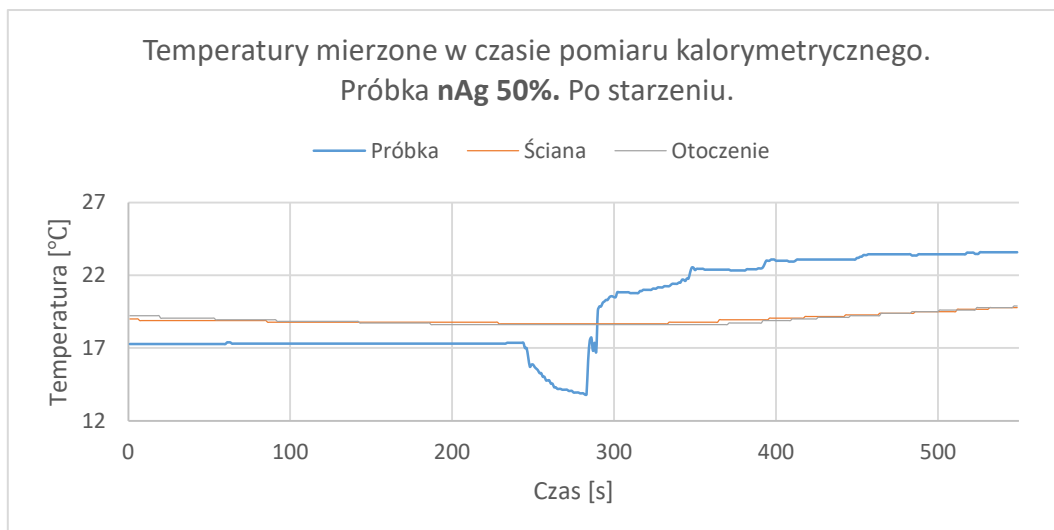
Rysunek 118 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbką RTV2. Po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



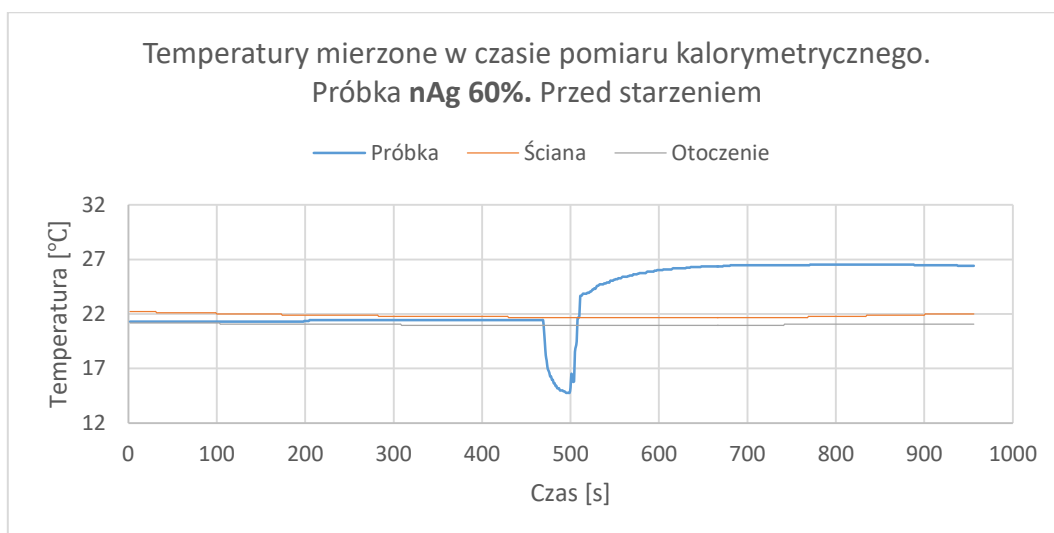
Rysunek 119 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAg 40%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



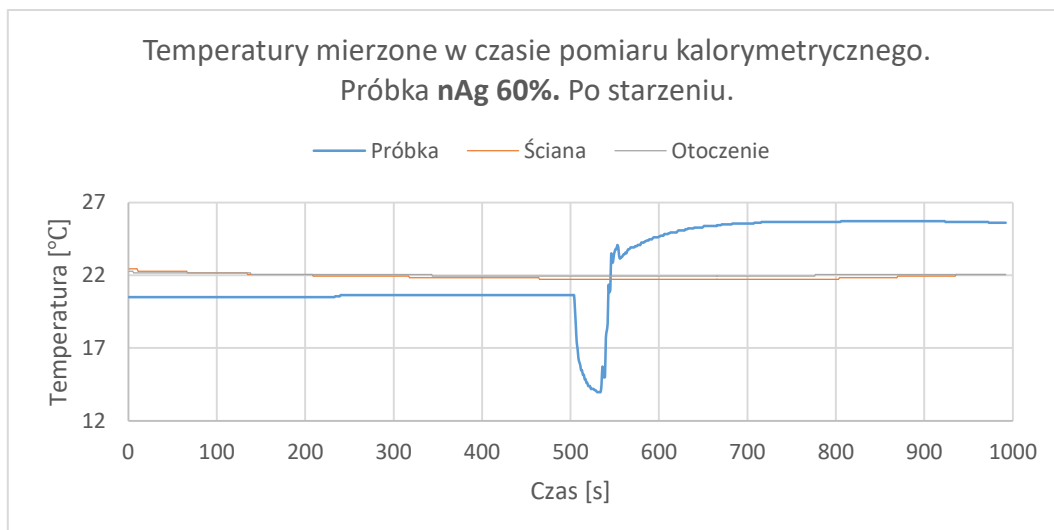
Rysunek 120 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAg 50%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



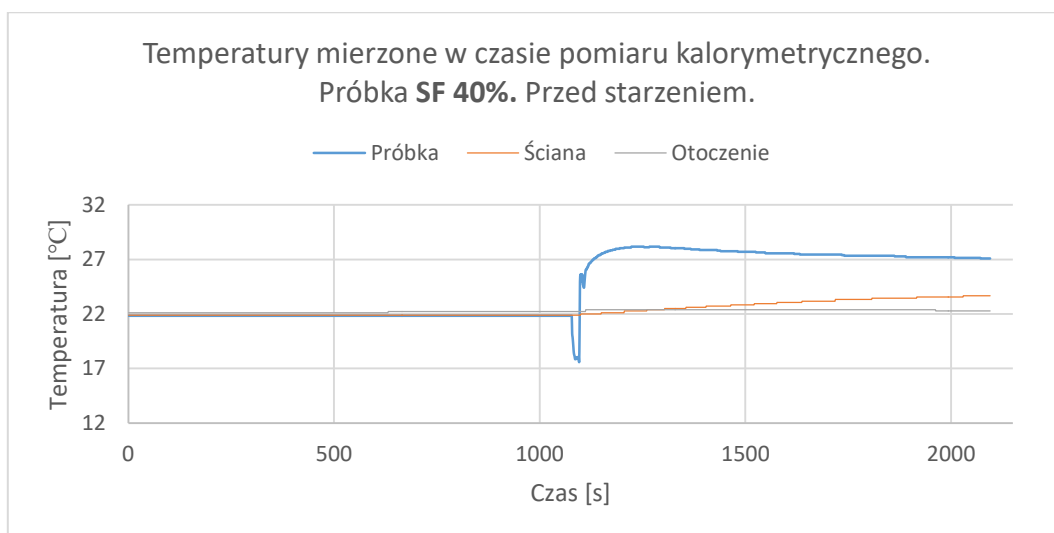
Rysunek 121 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAg 50%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



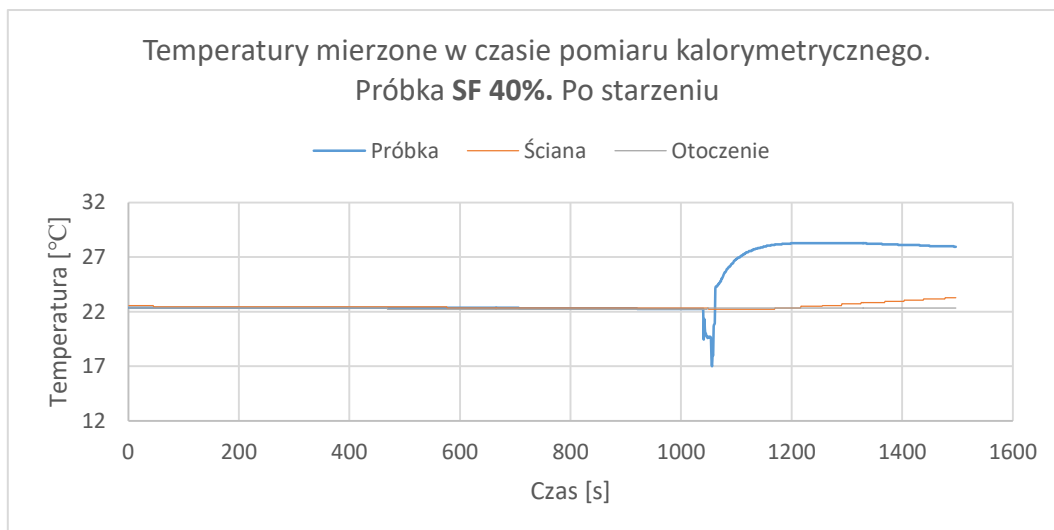
Rysunek 122 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAg 60%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



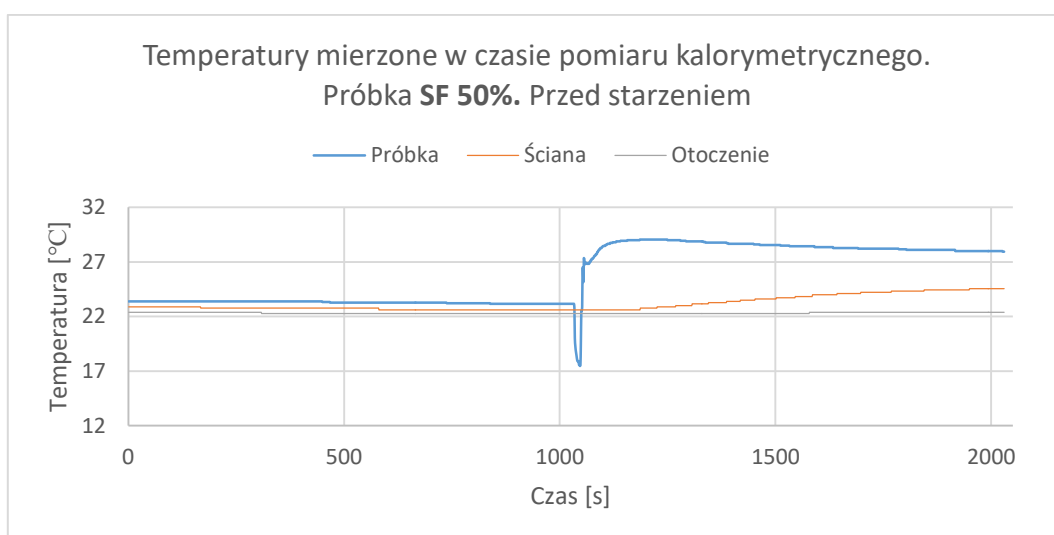
Rysunek 123 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAg 60%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



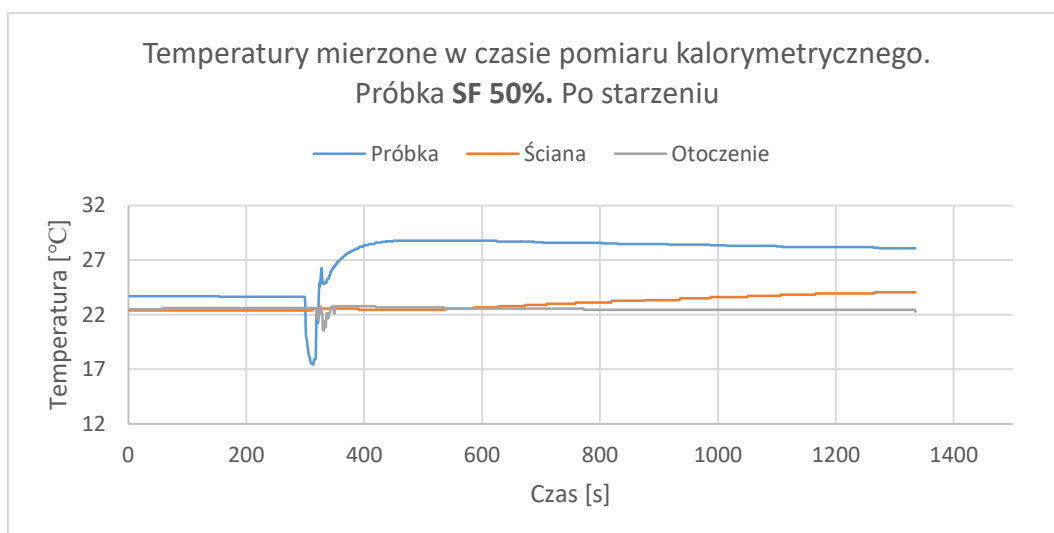
Rysunek 124 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **SF 40%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



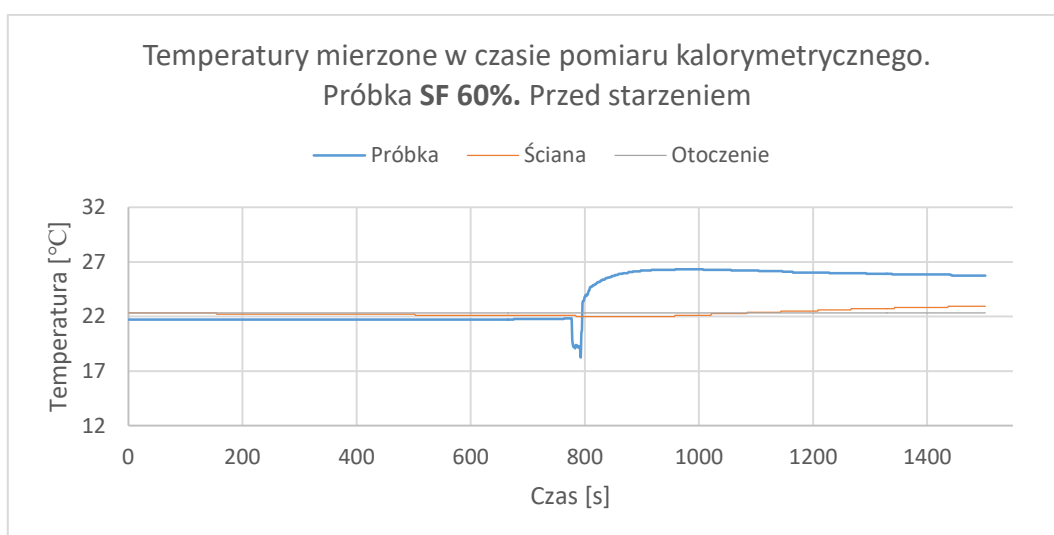
Rysunek 125 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **SF 40%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



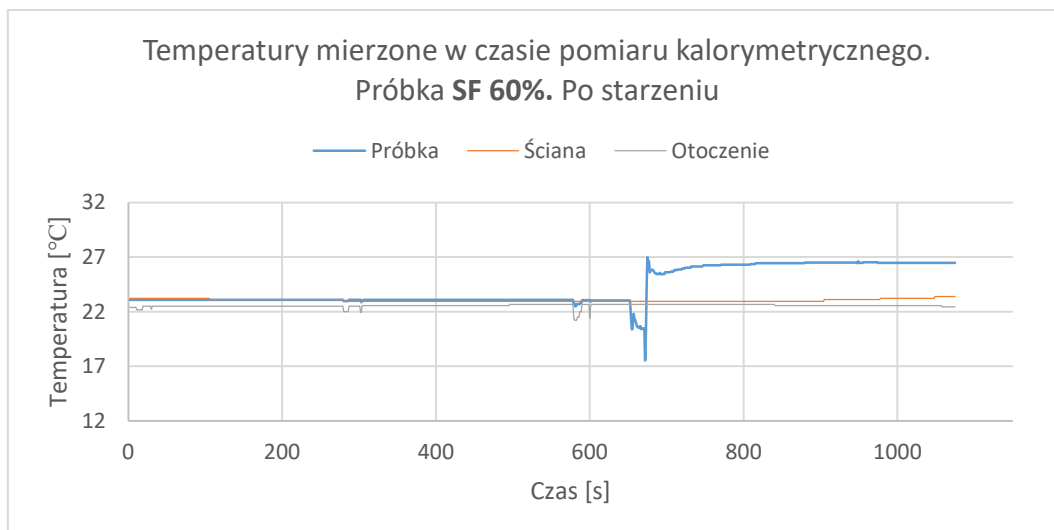
Rysunek 126 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **SF 50%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



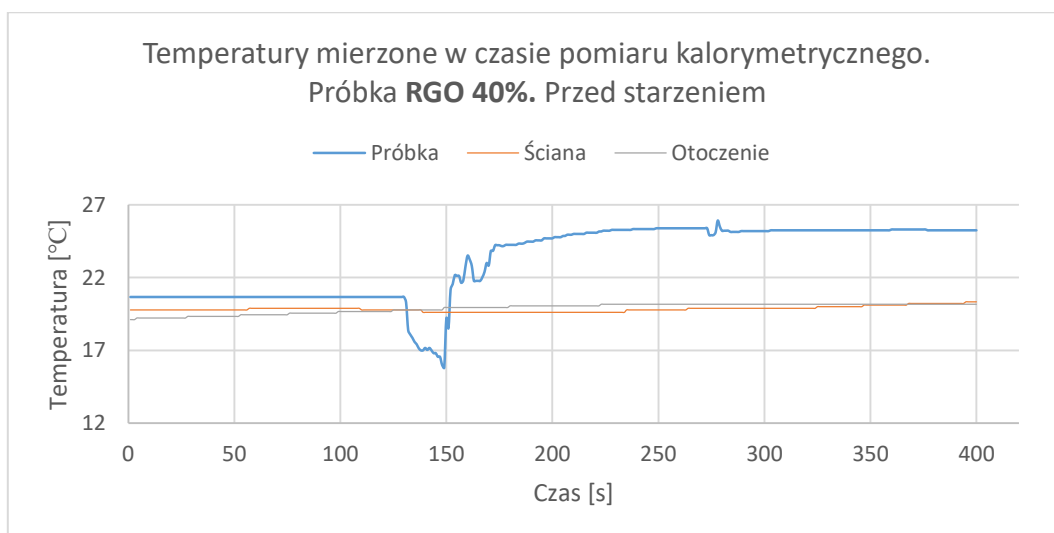
Rysunek 127 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **SF 50%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



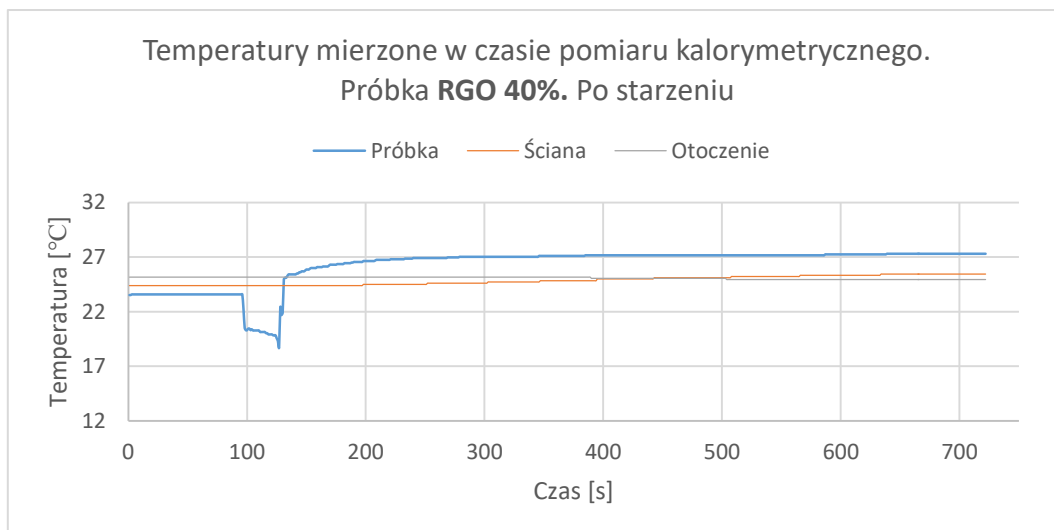
Rysunek 128 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **SF 60%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



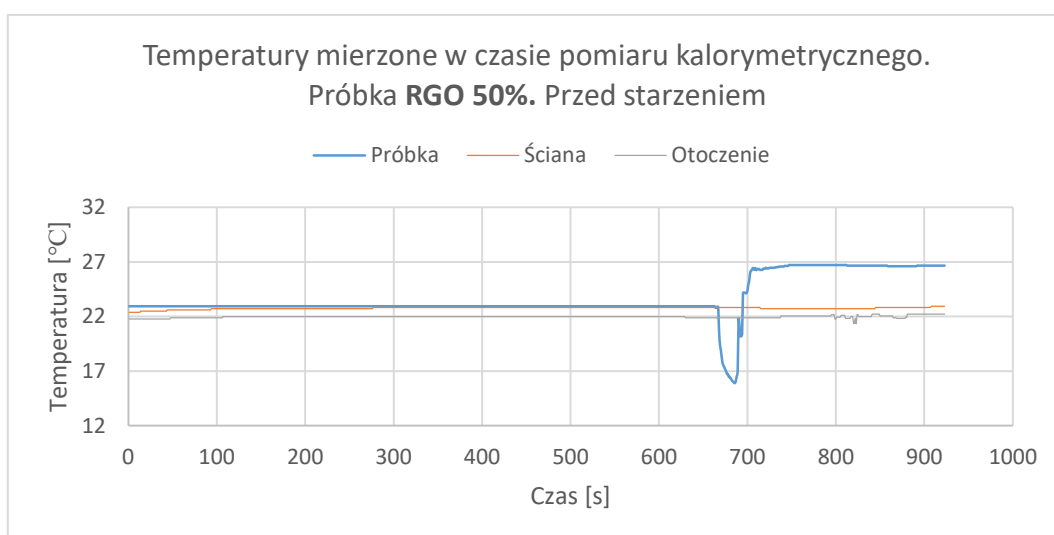
Rysunek 129 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur: Próbka **SF 60%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



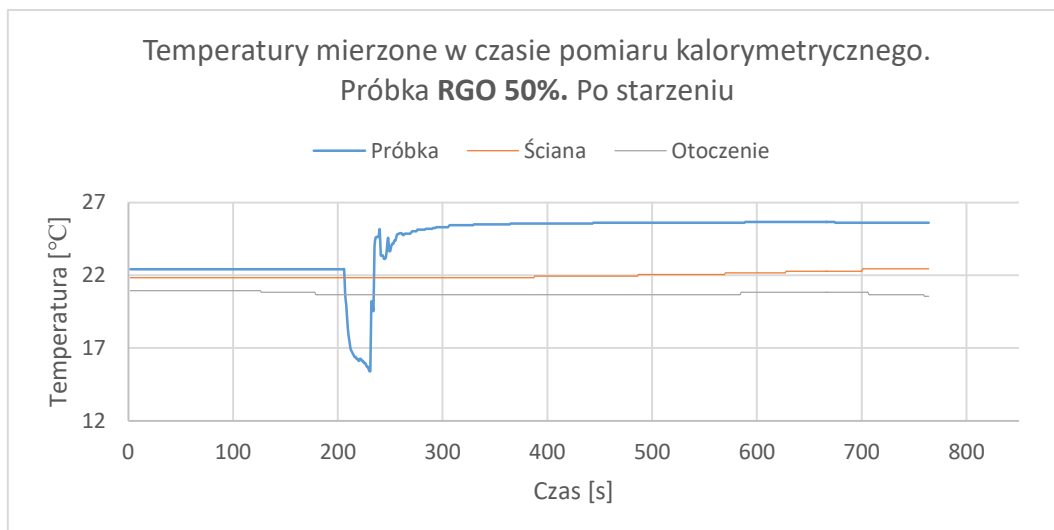
Rysunek 130 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur: Próbka **RGO 40%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



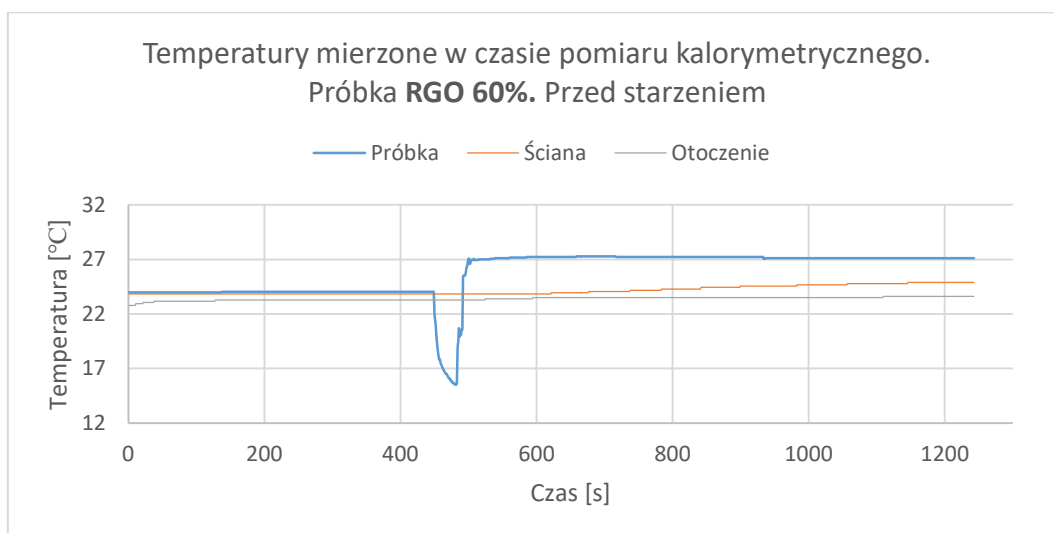
Rysunek 131 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **RGO 40%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



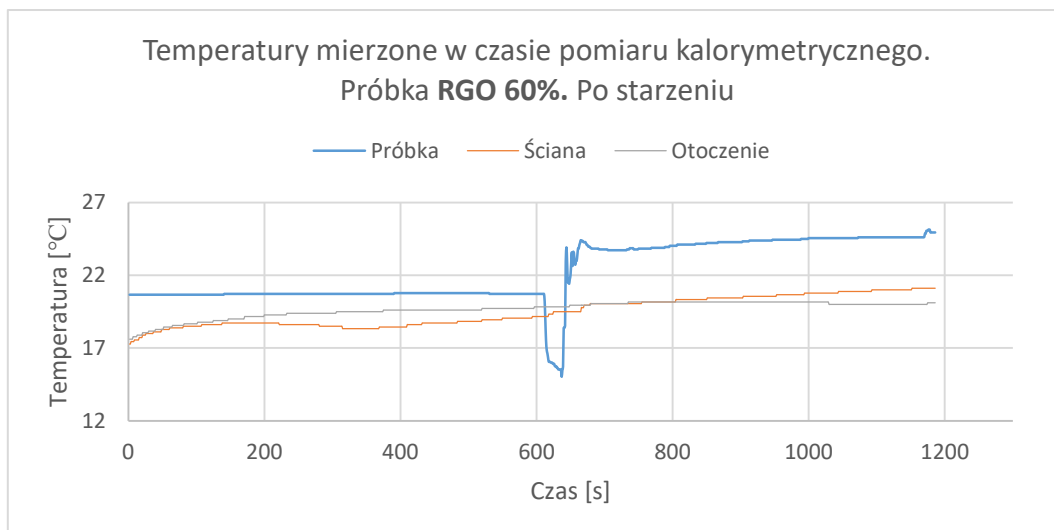
Rysunek 132 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **RGO 50%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



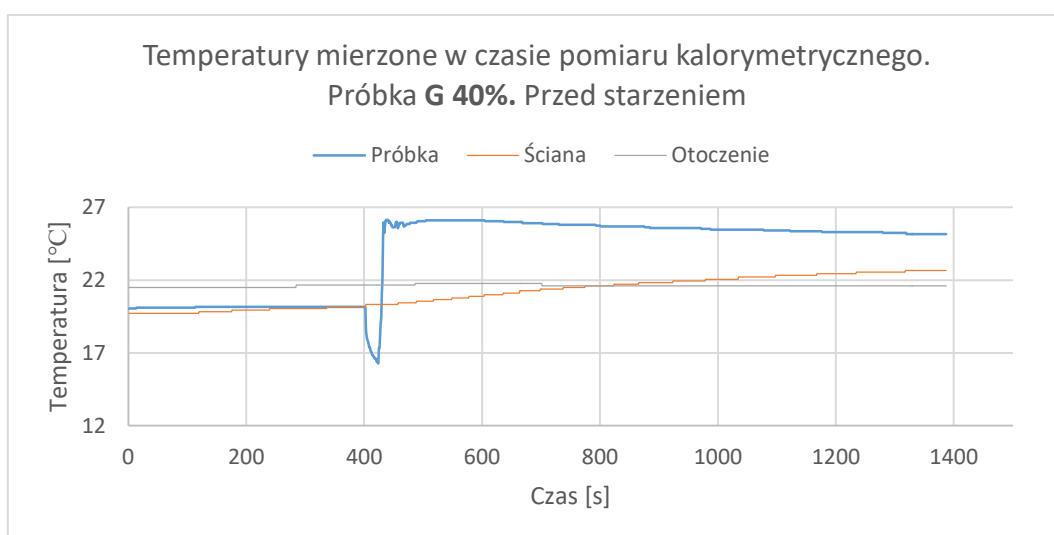
Rysunek 133 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **RGO 50%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



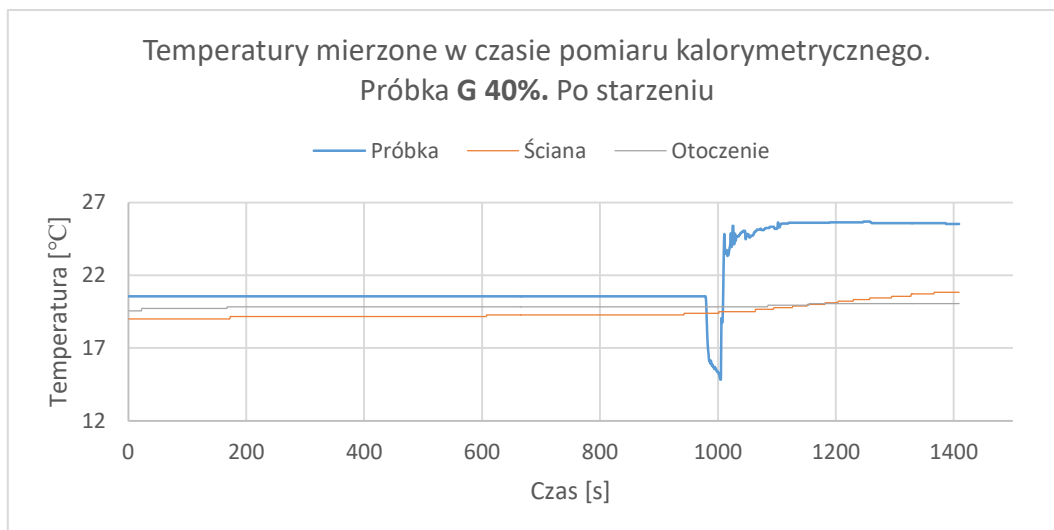
Rysunek 134 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **RGO 60%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



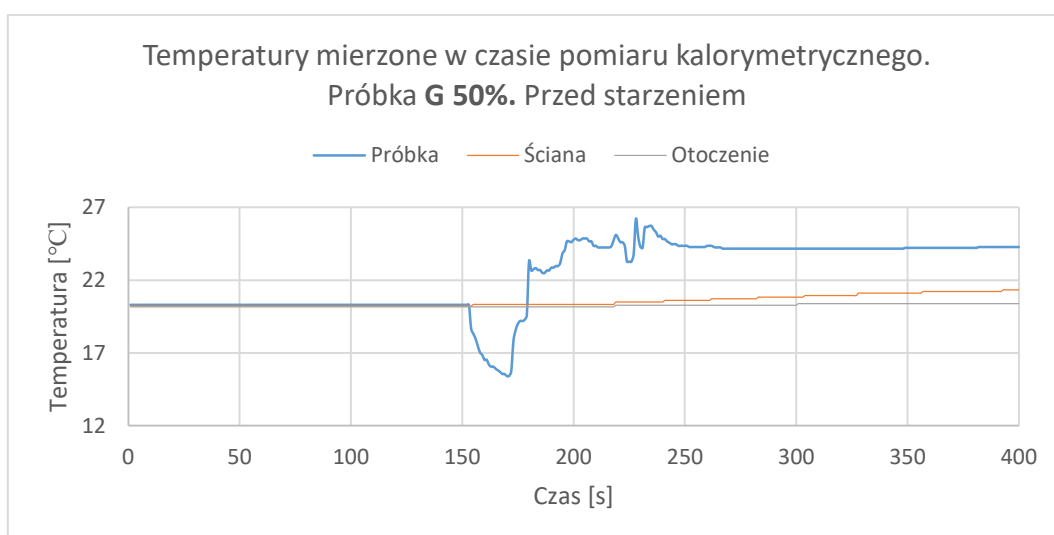
Rysunek 135 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **RGO 60%**, po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



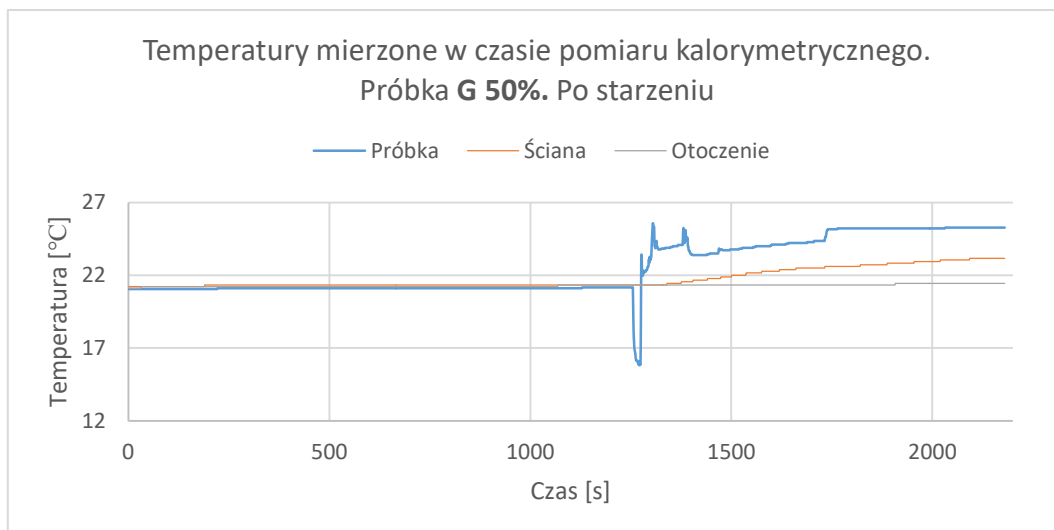
Rysunek 136 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 40%**, przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



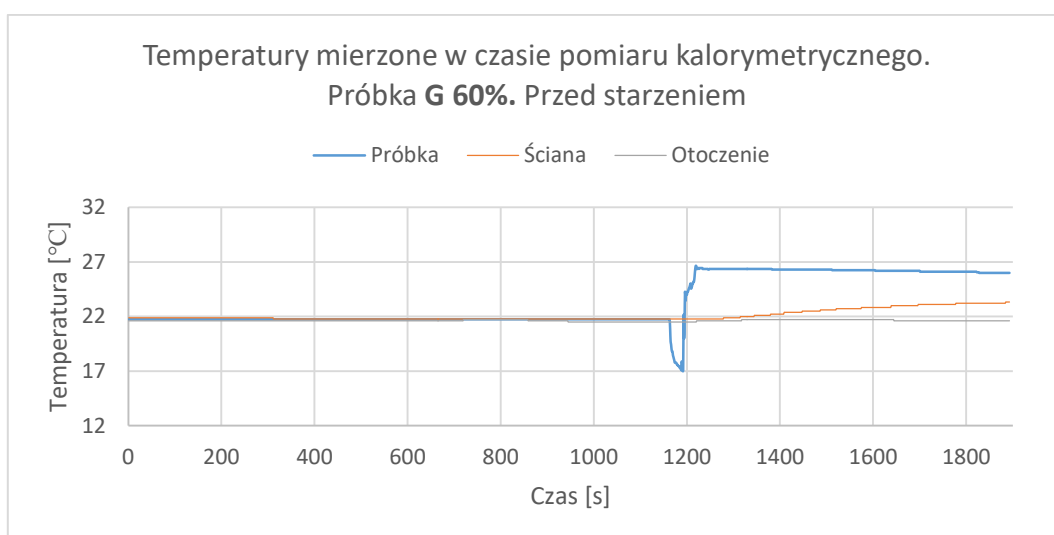
Rysunek 137 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 40%**.po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



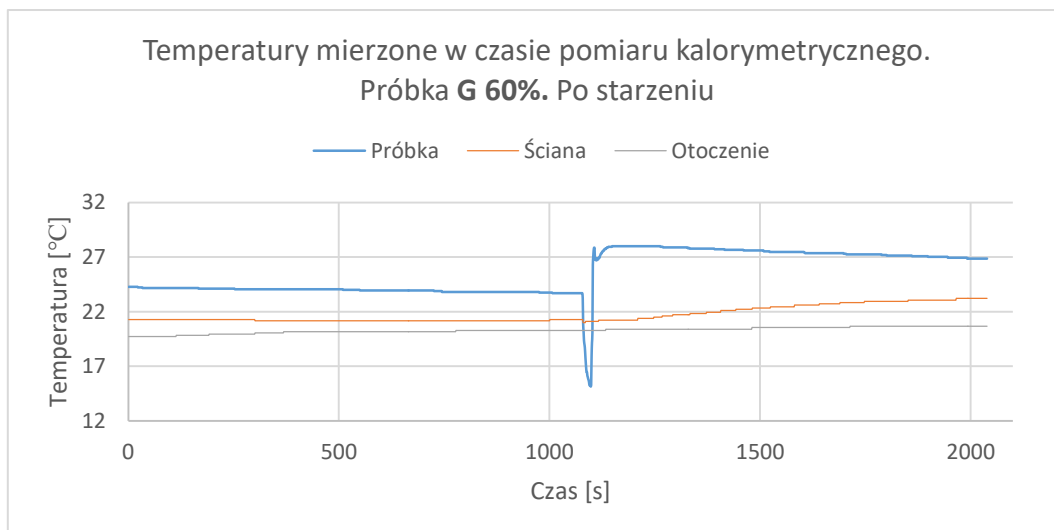
Rysunek 138 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 50%**. przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



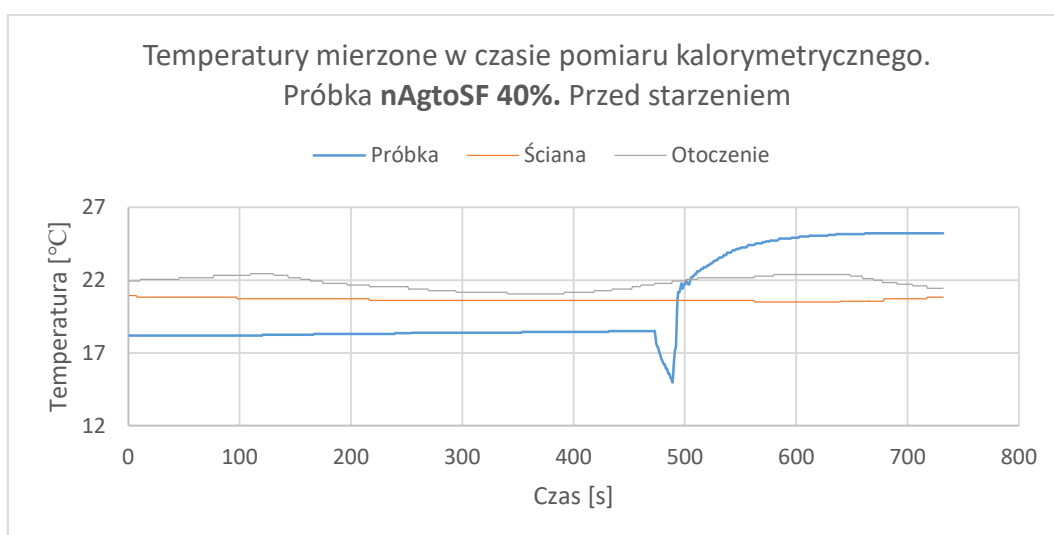
Rysunek 139 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 50%**.po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



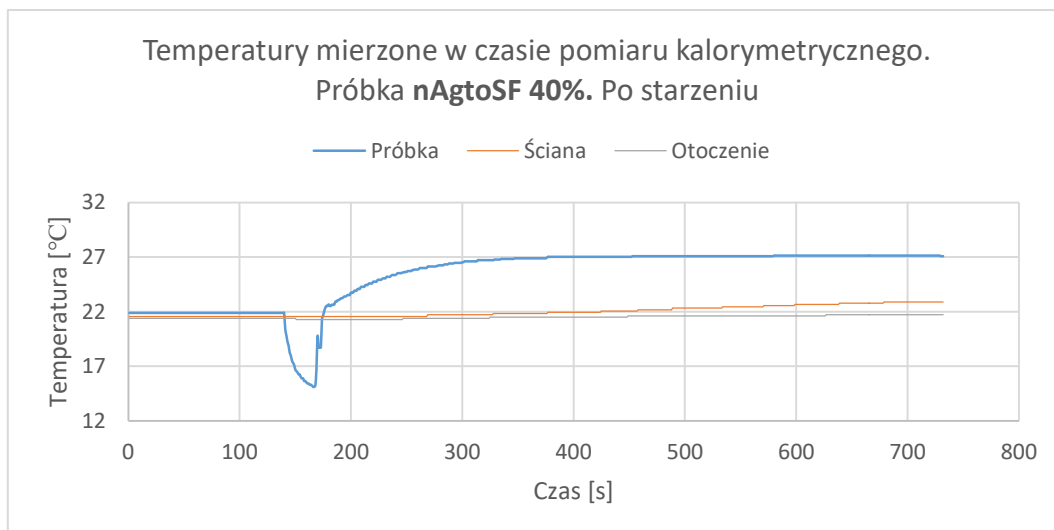
Rysunek 140 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 60%**. przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



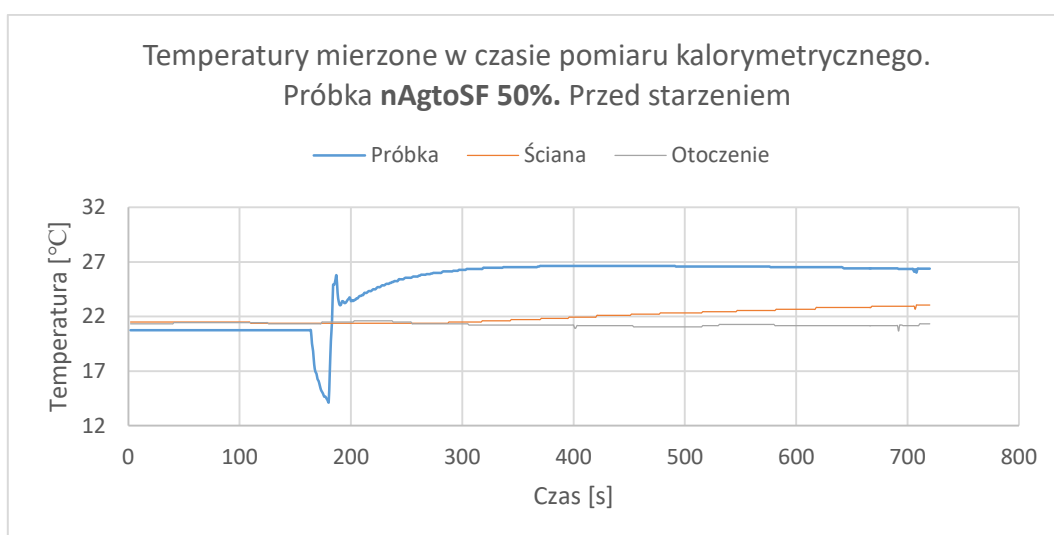
Rysunek 141 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **G 60%**.po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



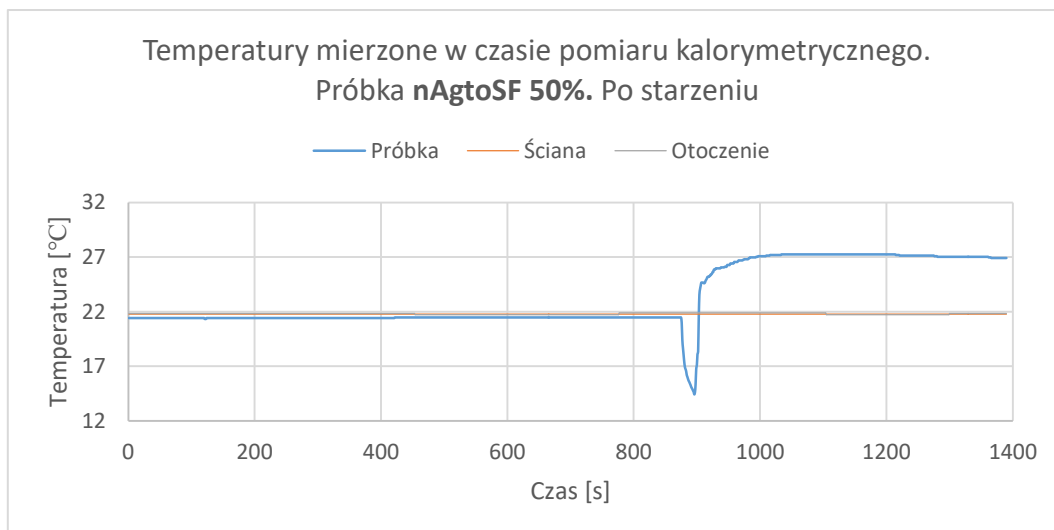
Rysunek 142 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 40%**. przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



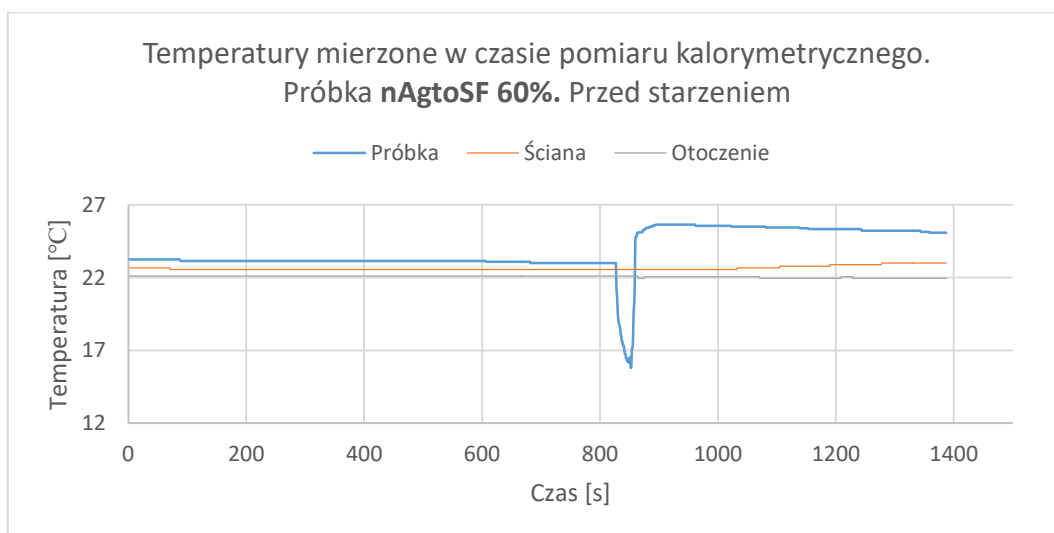
Rysunek 143 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 40%**. po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



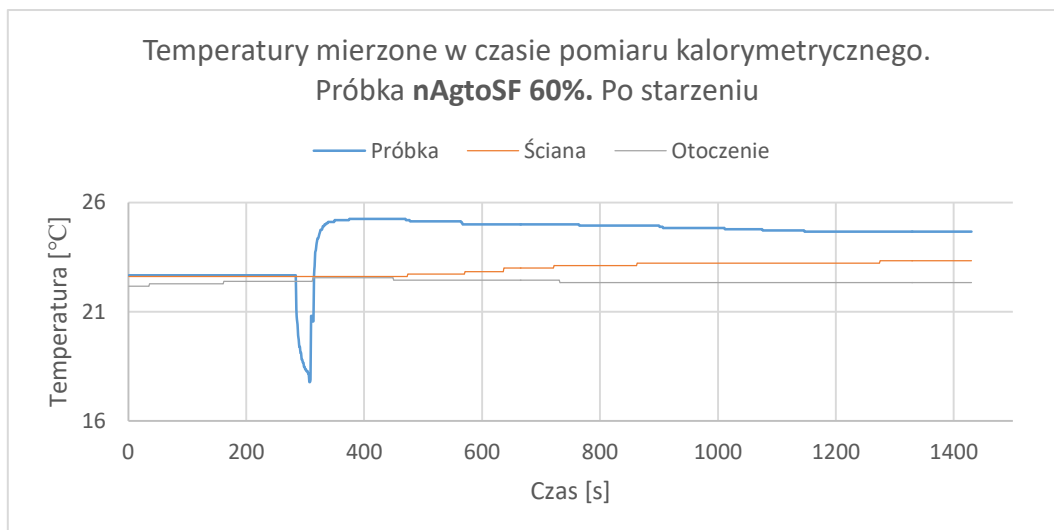
Rysunek 144 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 50%**. przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



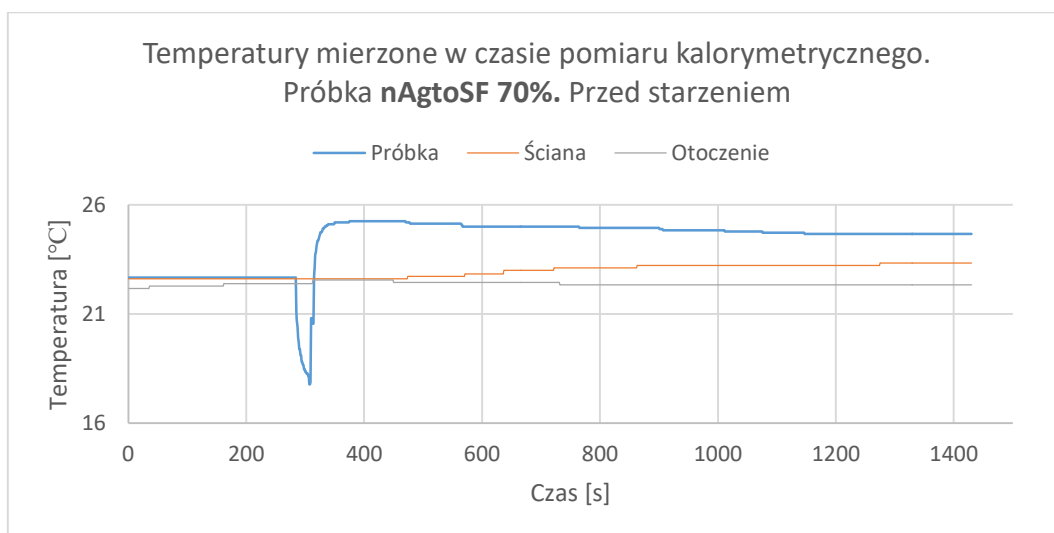
Rysunek 145 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 50%** po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.



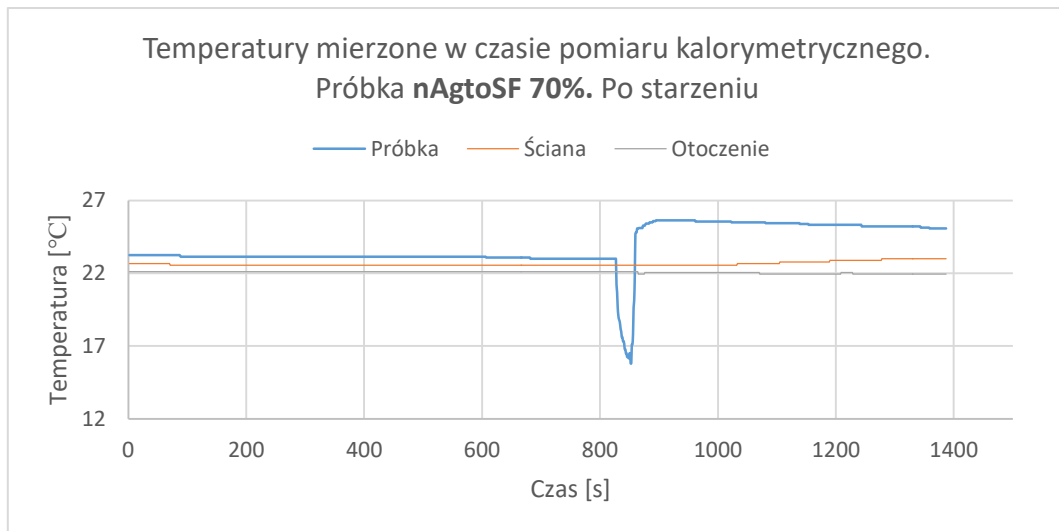
Rysunek 146 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 60%** przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.



Rysunek 147 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 60%** po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.

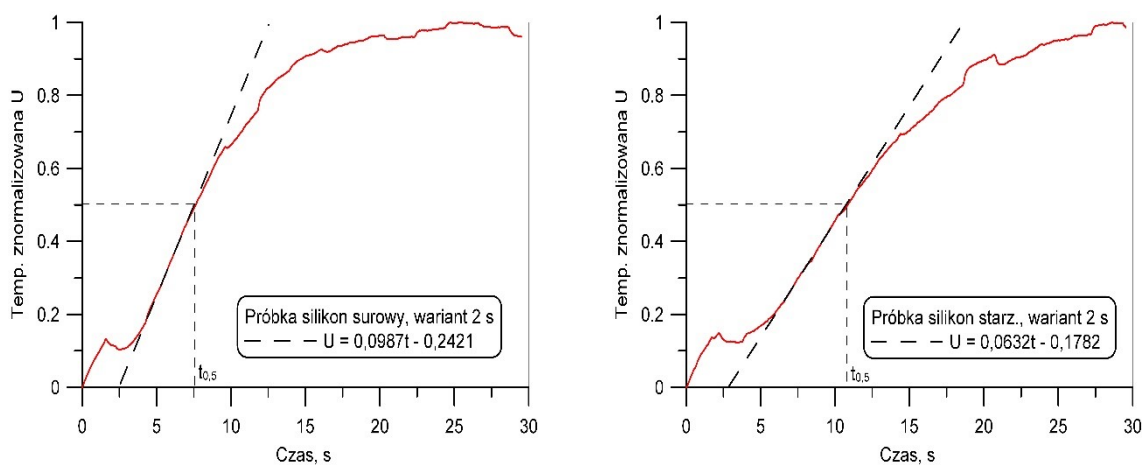


Rysunek 148 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 70%** przed starzeniem. Badanie kalorymetryczne.

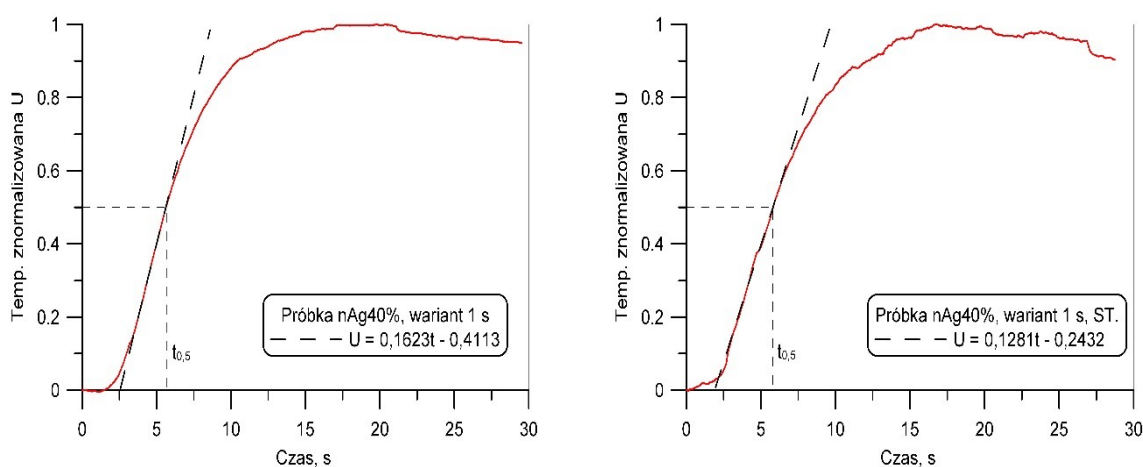


Rysunek 149 Wykres zależności mierzonych w czasie pomiaru wartości temperatur. Próbka **nAgtoSF 70%** po starzeniu. Badanie kalorymetryczne.

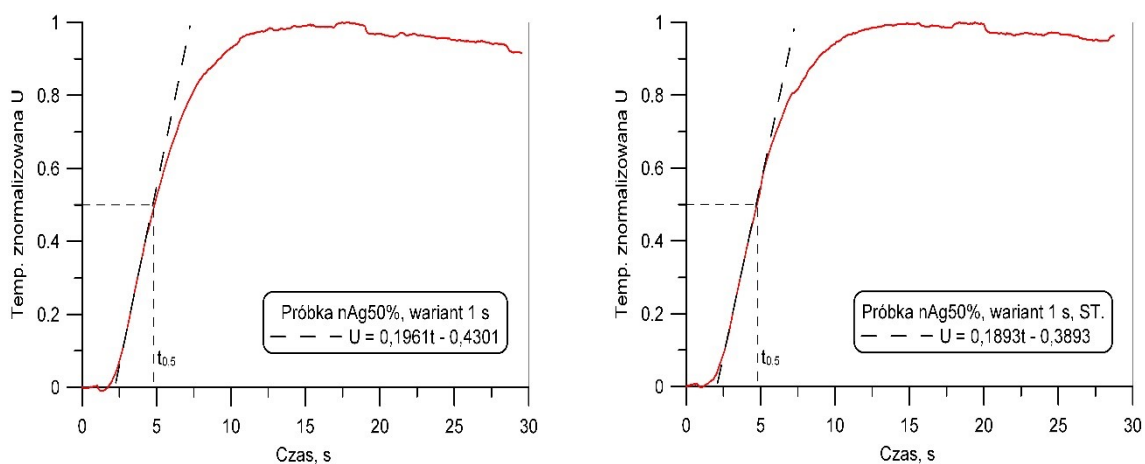
E. Załączniki dotyczące działu 10 – Dyfuzyjność termiczna kompozycji



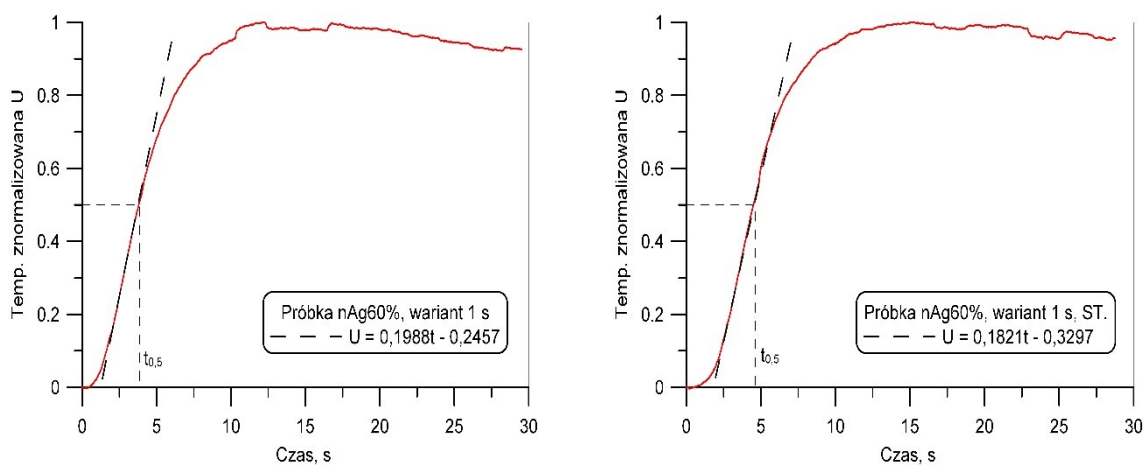
Rysunek 150 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **RAW**. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



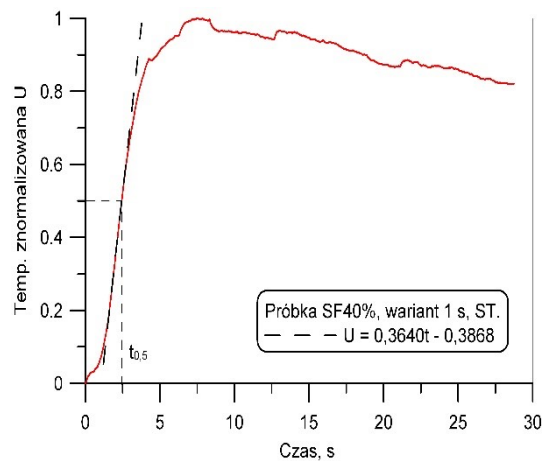
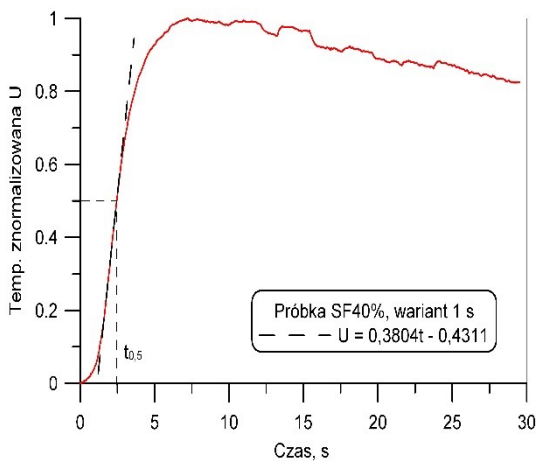
Rysunek 151 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAg 40%**. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



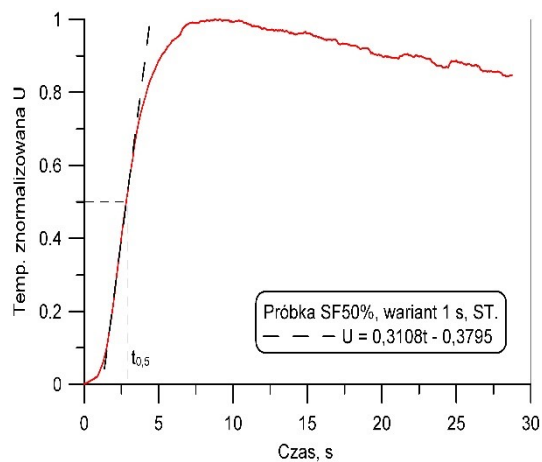
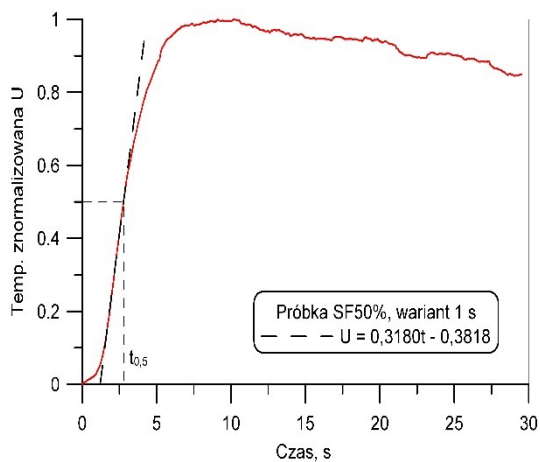
Rysunek 152 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAg** 50%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



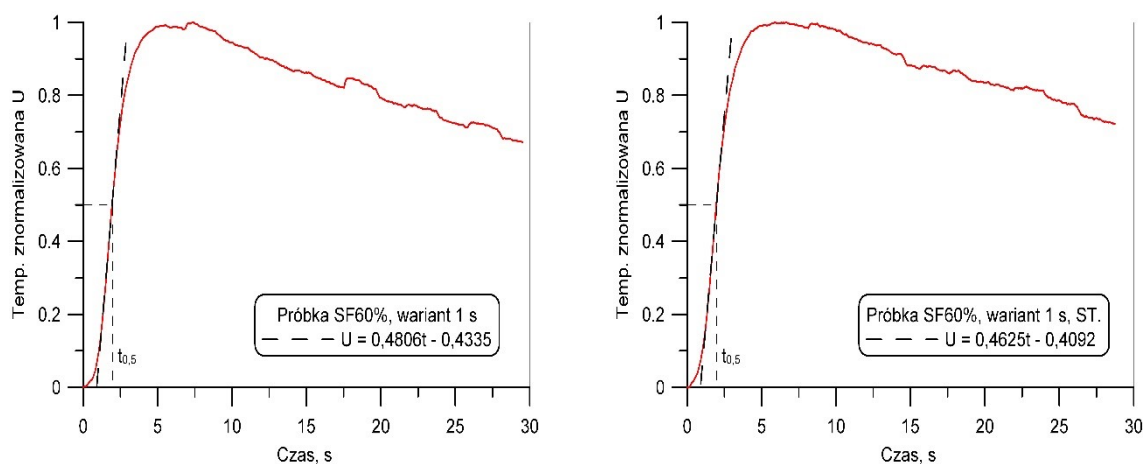
Rysunek 153 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAg** 60%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



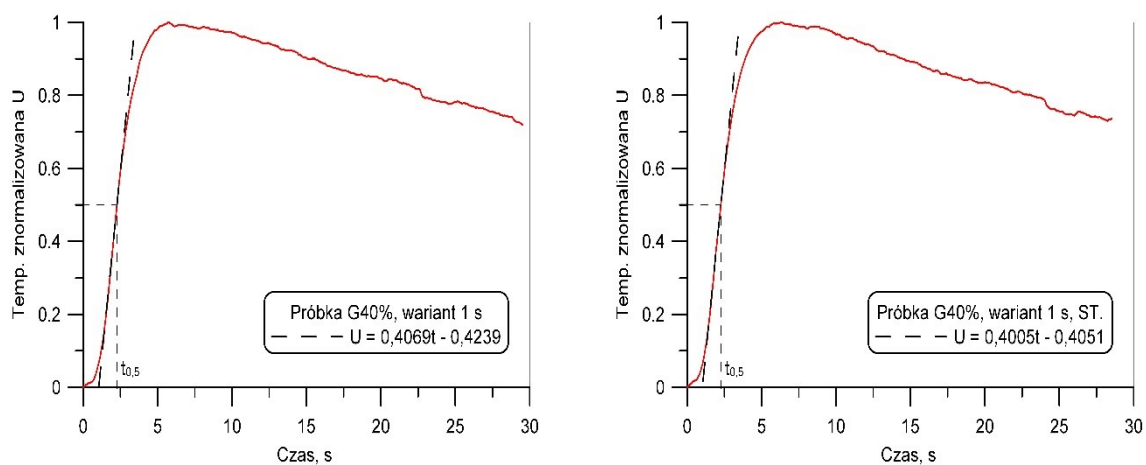
Rysunek 154 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **SF** 40%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



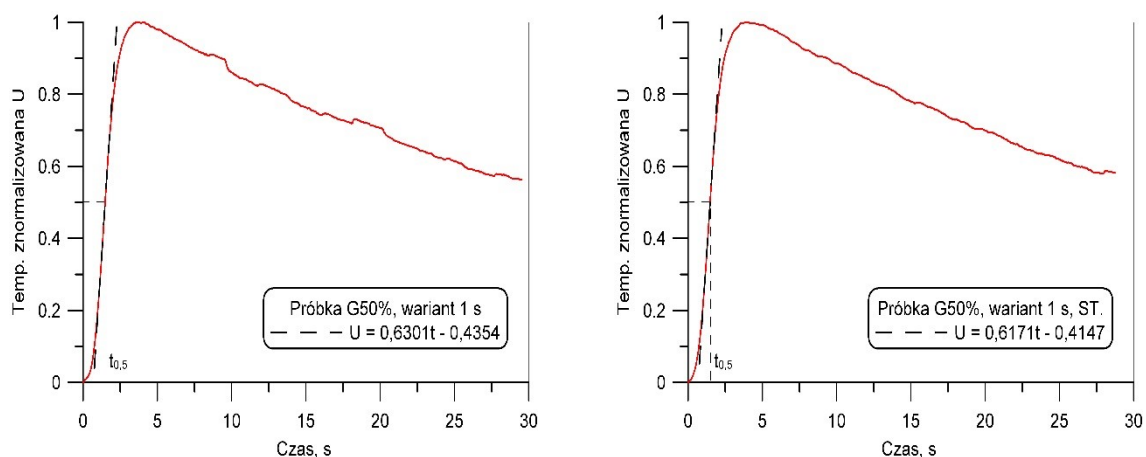
Rysunek 155 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **SF** 50%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



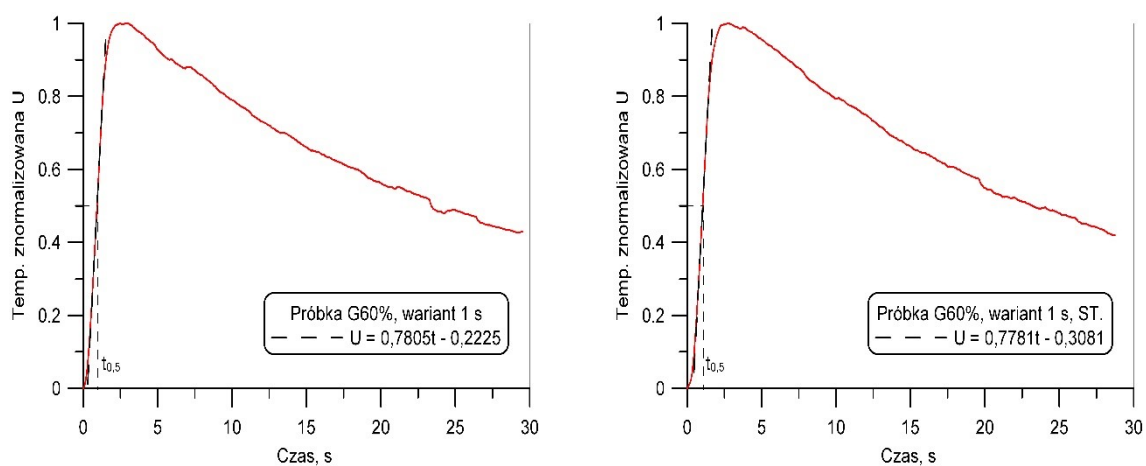
Rysunek 156 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka SF 60%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



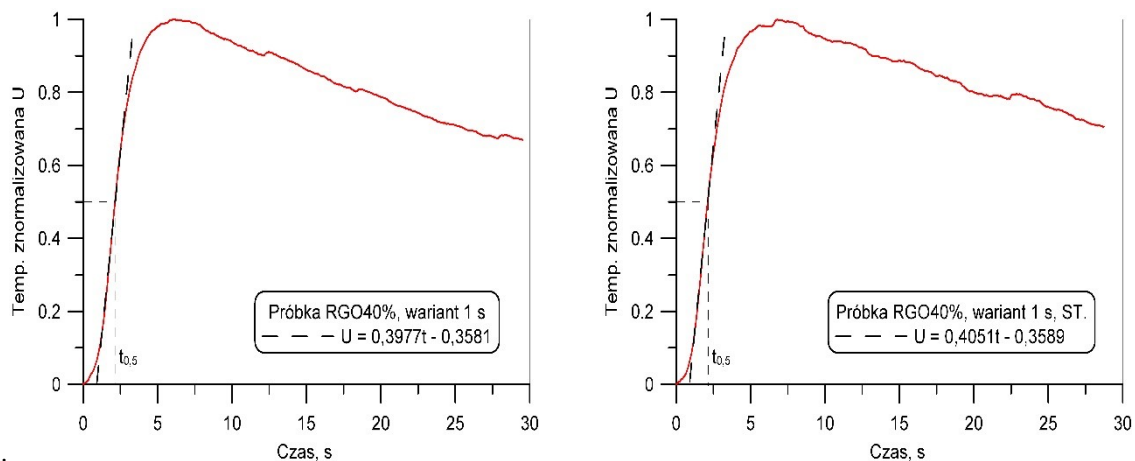
Rysunek 157 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka G 40%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



Rysunek 158 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka G 50%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.

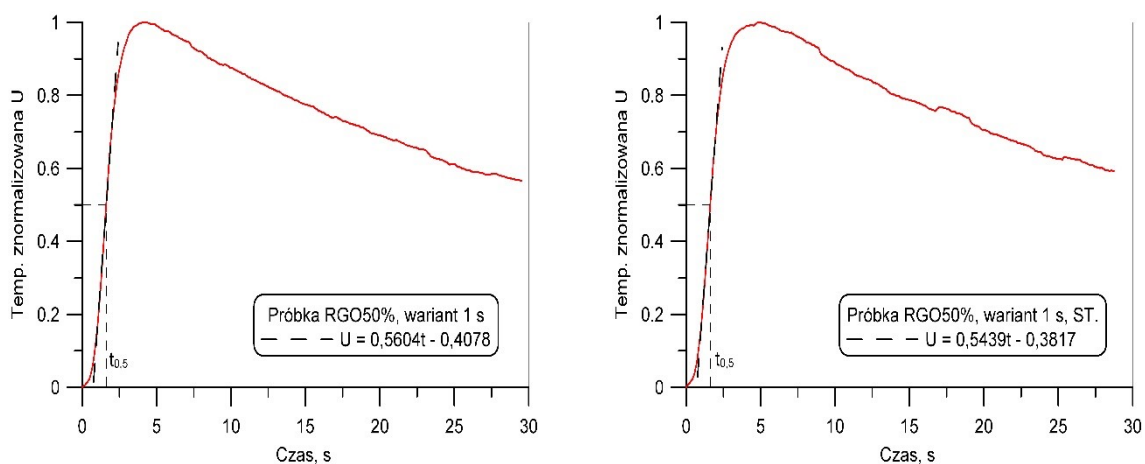


Rysunek 159 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka G 60%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.

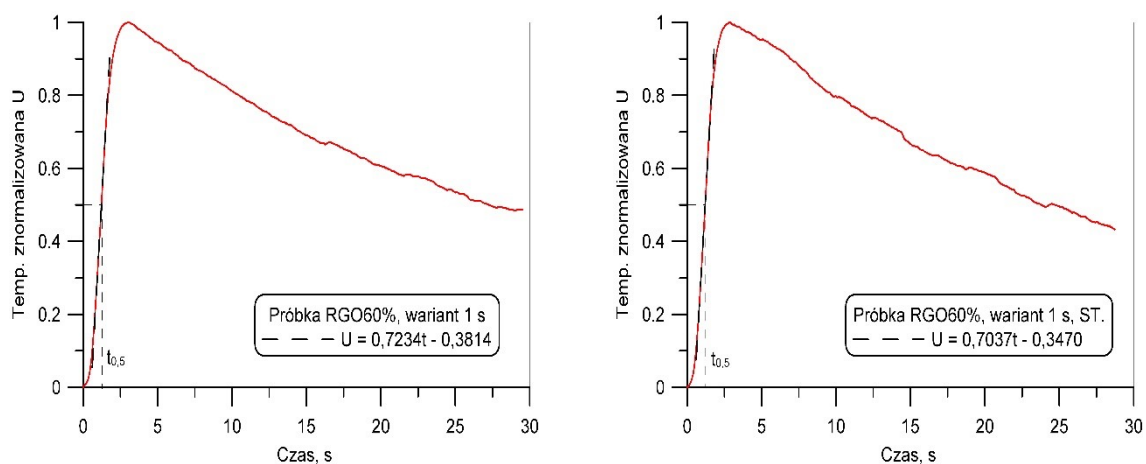


I.

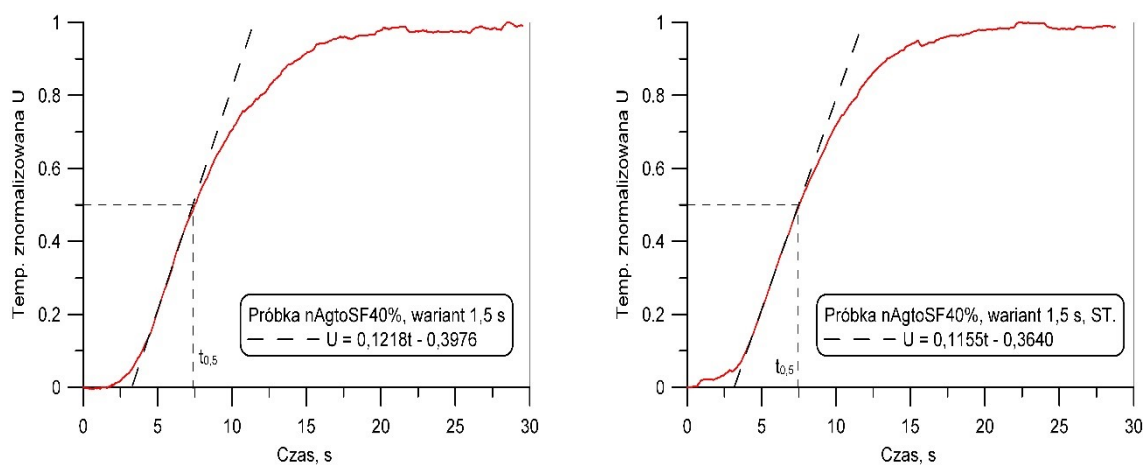
Rysunek 160 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **RGO** 40%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



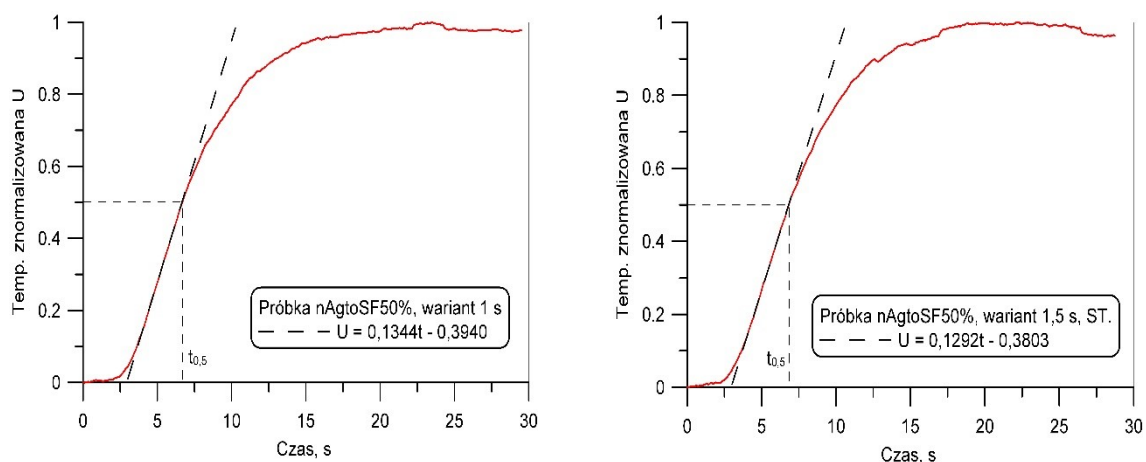
Rysunek 161 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **RGO** 50%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



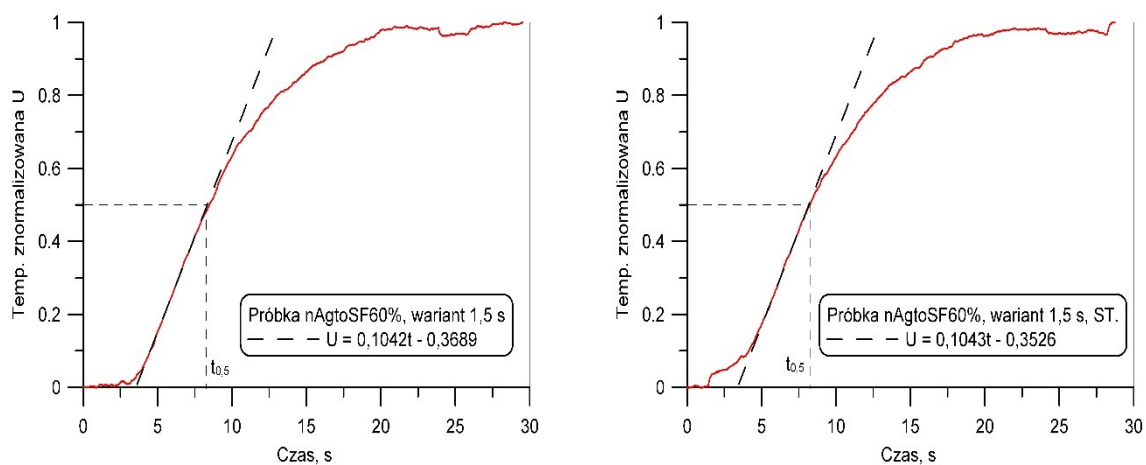
Rysunek 162 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **RGO** 60%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



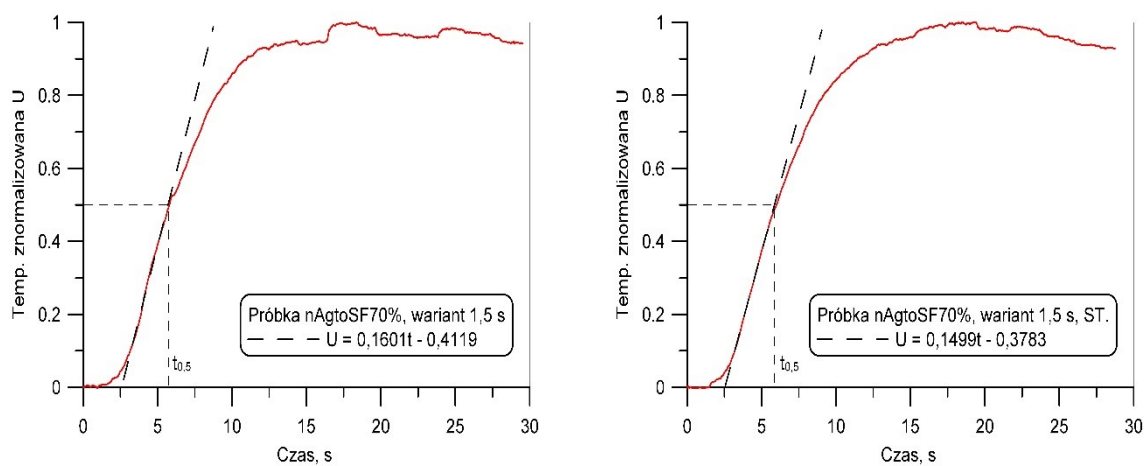
Rysunek 163 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAgtoSF** 40%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



Rysunek 164 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAgtoSF** 50%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



Rysunek 165 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAgtoSF** 60%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.



Rysunek 166 Wykres temperatury rejestrowanej na tylnej powierzchni próbki w czasie pomiaru w zależności od czasu. Wartość temperatury znormalizowana. Próbka **nAgtoSF** 70%. Po lewej – wariant niestarzony. Po prawej – wariant starzony.

F. Niepewności pomiarowe.

Wyznaczone w ramach niniejszej pracy wielkości obarczone są niepewnościami pomiarowymi. Dla poszczególnych wartości, niepewności zostały przedstawione w adekwatnych tabelach prezentowanych w ramach tej pracy. Sposób określenia tych niepewności dla poszczególnych rodzajów pomiarów został przedstawiony w pkt. F a) – h).

- a) Niepewność rozszerzoną wyznaczenia dynamicznego współczynnika lepkości rozważanych kompozycji wyznaczono jako wartość średniokwadratową niepewności typu A i B

$$\Delta\eta_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x)^2}{n}}{n(n-1)}} Pa \cdot s$$

$$\Delta\eta_2 = 1,086 Pa \cdot s$$

$$\Delta Lepkość = \sqrt{\Delta\eta_1^2 + \Delta\eta_2^2} Pa \cdot s$$

Gdzie $\Delta Lepkość$ – niepewność pomiaru dynamicznego współczynnika lepkości, $\Delta\eta_1$ – niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu statystycznego pomiaru, $\Delta\eta_2$ – niepewność typu B wynikająca z zakresu dokładności urządzenia, podana przez producenta.

- b) Niepewność wyznaczenia Modułu Younga rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość modułu Younga są niepewnościami typu B.

$$E = \frac{F * d}{a^2 * \Delta d} Pa$$

$$\Delta E = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} * \Delta x_i\right)^2} Pa$$

$$\frac{\partial E}{\partial F} = \frac{d}{a^2 * \Delta d} \quad \Delta F = 1 N$$

$$\frac{\partial E}{\partial a} = -2 * \frac{F * d}{a^3 * \Delta d} \quad \Delta a = 0,001 m$$

$$\frac{\partial E}{\partial d} = \frac{F}{a^2 * \Delta d} \quad \Delta d = 0,00001 m$$

$$\frac{\partial E}{\partial \Delta d} = -\frac{F * d}{a^2 * \Delta d^2} \quad \Delta \Delta d = 0,0000141 m$$

Gdzie ΔE – niepewność wyznaczenia Modułu Younga rozważanych kompozycji; Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania.

c) Niepewność wyznaczenia gęstości rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość gęstości są niepewnościami typu B.

$$\rho = \frac{m}{V} \frac{kg}{m^3}$$

$$\Delta \rho = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2} \frac{kg}{m^3}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial m} = \frac{1}{V} \quad \Delta m = 0,00001 kg$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial V} = -\frac{m}{V^2} \quad \Delta V = 0,00000141 m^3$$

Gdzie $\Delta \rho$ – niepewność wyznaczenia gęstości rozważanych kompozycji; Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania.

- d) Niepewność wyznaczenia ciepła właściwego rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość ciepła właściwego są niepewnościami typu B.

$$c_{pp} = \frac{c_{pw} * (T_{w2} - T_{w1}) * m_w}{(T_{p1} - T_{p2}) * m_p}$$

$$\Delta c_{pp} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial c_{pp}}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2} \frac{J}{kg * K}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial m_w} = \frac{c_{pw} * (T_{w2} - T_{w1})}{(T_{p1} - T_{p2}) * m_p} \quad \Delta m = 0,00001 \text{ kg}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial T_{w2}} = \frac{c_{pw} * m_w}{(T_{p1} - T_{p2}) * m_p} \quad \Delta T = 0,381 \text{ K}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial T_{w1}} = - \frac{c_{pw} * m_w}{(T_{p1} - T_{p2}) * m_p} \quad \Delta T = 0,381 \text{ K}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial m_p} = - \frac{c_{pw} * (T_{w2} - T_{w1}) * m_w}{(T_{p1} - T_{p2}) * m_p^2} \quad \Delta m = 0,00001 \text{ kg}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial T_{p1}} = - \frac{c_{pw} * (T_{w2} - T_{w1}) * m_w}{(T_{p2} - T_{p1})^2 * m_p} \quad \Delta T = 0,381 \text{ K}$$

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial T_{p2}} = \frac{c_{pw} * (T_{w2} - T_{w1}) * m_w}{(T_{p2} - T_{p1})^2 * m_p} \quad \Delta T = 0,381 \text{ K}$$

Gdzie Δc_{pp} – niepewność wyznaczenia pojemności cieplnych rozważanych kompozycji;
 Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania.

- e) Niepewność wyznaczenia dyfuzyjności termicznej rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość dyfuzyjności są niepewnościami odpowiednio typu A lub B.

$$\alpha = \frac{1,37 * L^2}{\pi^2 * \tau_{(0,5)}} \frac{m^2}{s}$$

$$\Delta \alpha = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2} \frac{m^2}{s}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial L} = \frac{1,37 * 2 * L}{\pi^2 * \tau_{(\frac{1}{2})}}$$

$$\Delta L = 0,00001 \text{ m} - \text{niepewność typu B}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau_{(0,5)}} = \frac{1,37 * L^2}{\pi^2 * \tau_{(0,5)}^2}$$

$\Delta \tau_{(0,5)}$ - niepewność typu A wyznaczona dla każdego oznaczenia indywidualnie na podstawie dopasowania krzywych temperatur znormalizowanych

Gdzie $\Delta \alpha$ - niepewność wyznaczenia dyfuzyjności termicznej rozważanych kompozycji;
 Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania.

f) Niepewność wyznaczenia współczynnika przewodzenia ciepła rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość współczynnika przewodzenia ciepła są niepewnościami złożonymi wyznaczonymi zgodnie z algorytmem podanym powyżej

$$\lambda = \rho * \alpha * c_p \frac{W}{m * K}$$

$$\Delta \lambda = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2} \frac{W}{m * K}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial c_p} = \rho * \alpha$$

gdzie Δc_p zostało wyznaczone indywidualnie dla każdej próbki (niepewność wyznaczenia pojemności cieplnej kompozycji).

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \rho} = c_p * \alpha$$

gdzie $\Delta \rho$ zostało wyznaczone indywidualnie dla każdej próbki (niepewność wyznaczenia gęstości kompozycji).

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} = \rho * c_p$$

gdzie $\Delta \alpha$ zostało wyznaczone indywidualnie dla każdej próbki

(niepewność wyznaczenia dyfuzyjności termicznej kompozycji).

$\Delta\lambda$ - niepewność wyznaczenia współczynnika przewodzenia ciepła rozważanych kompozycji; Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania na podstawie wyznaczonych niepewności składowych - F c), d), e).

g) Niepewność typu A wyznaczenia cieplnego oporu kontaktowego rozważanych kompozycji.

$$\Delta K_{\text{kontaktowy opór cieplny}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x)^2}{n}}{n(n-1)}} \frac{m * K}{W}$$

Gdzie $\Delta K_{\text{kontaktowy opór cieplny}}$ - niepewność wyznaczenia kontaktowego oporu cieplnego rozważanych kompozycji wyznaczona jako niepewność standardowa.

h) Niepewność wyznaczenia rezystywności rozważanych kompozycji została wyznaczona jako niepewność złożona, gdzie niepewności poszczególnych wielkości wpływających na wartość rezystywności są niepewnościami typu B.

$$\text{Rezystywność} = \frac{R * a^2}{d} \Omega * m$$

$$\Delta \text{Rezystywność} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial R_{ele}}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2} \Omega * m$$

$$\frac{\partial \text{Rezystywność}}{\partial R} = \frac{a^2}{d}$$

ΔR jest zależna od uzyskanego przedziału wyniku

$$\frac{\partial \text{Rezystywność}}{\partial a} = 2 * \frac{R * a}{d}$$

$$\Delta a = 0,001 \text{ m}$$

$$\frac{\partial \text{Rezystywność}}{\partial d} = -\frac{R * a^2}{d^2}$$

$$\Delta d = 0,000001 \text{ m}$$

Gdzie $\Delta \text{Rezystywność}$ – niepewność wyznaczenia rezystywności elektrycznych rozważanych kompozycji; Δx_i – niepewności wyznaczenia i-tego składnika równania.