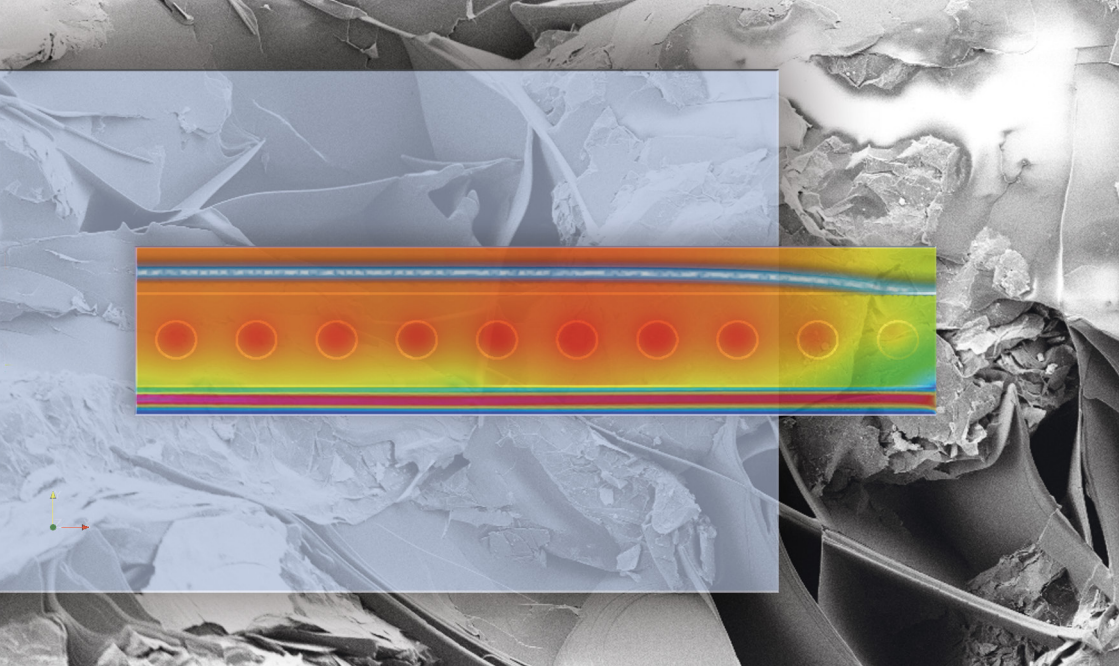




Tobias Kötter

Hochleistungsdichte Phasenwechsel-Komposit-Materialien für das thermische Management elektrotechnischer Systeme

Tobias Kötter

Hochleistungsdichte Phasenwechsel-Komposit-Materialien
für das thermische Management elektrotechnischer Systeme

FAU Studien

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik

Band 16

Herausgeber der Reihe:

Prof. Dr. Mathias Göken

Tobias Kötter

Hochleistungsdichte
Phasenwechsel-Komposit-Materialien
für das thermische Management
elektrotechnischer Systeme

Erlangen
FAU University Press
2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in
der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Das Werk, einschließlich seiner Teile, ist urheberrechtlich
geschützt.

Die Rechte an allen Inhalten liegen bei ihren jeweiligen Autoren.
Sie sind nutzbar unter der Creative Commons Lizenz BY-NC-ND.

Der vollständige Inhalt des Buchs ist als PDF über den OPUS Server
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg abrufbar:
<https://opus4.kobv.de/opus4-fau/home>

Verlag und Auslieferung:
FAU University Press, Universitätsstraße 4, 91054 Erlangen

Druck: Digital Print Group, Nürnberg

ISBN: 978-3-96147-052-5 (Druckausgabe)
eISBN: 978-3-96147-053-2 (Online-Ausgabe)
ISSN: 2197-2575

Hochleistungsdichte Phasenwechsel-Komposit-Materialien für das thermische Management elektrotechnischer Systeme

Der technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

DR.-ING.

von

Tobias Kötter

aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	24.5.2017
Vorsitzender des Promotionsorgans:	Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch
Gutachter:	Prof. Dr. Christoph J. Brabec Prof. Dr. Marcus Halik

„Frühere Generationen waren absolut überzeugt, daß ihre wissenschaftlichen Theorien so gut wie perfekt seien, nur damit sich herausstellte, dass sie den Kern der Sache völlig verfehlt hatten.“
- Terry Pratchett

Für meine Familie

Danksagung

An dieser Stelle will ich allen danken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst Prof. Dr. Christoph J. Brabec für die Betreuung der Arbeit, die hilfreichen Anmerkungen und die konstruktive Kritik, die halfen diese Arbeit zu schreiben.

Meinen Betreuern bei CT RTC MAT POL-DE der Siemens AG, Erlangen, Dr. Christian Seidel und Dr. Christian Triebel für die fachliche, sowie praktische Anleitung und Unterstützung. Weiterhin auch für die logistische Organisation und ein stets offenes Ohr bei allen Anliegen.

Dr. Heinrich Kapitza und Gerhard Piecha, Erich Bauernschmidt und Manfred Ochsenkühn für die logistische Unterstützung, Hilfe beim Aufbau von Apparaturen und das offene Ohr bei allen Problemen und Fragen im Labor und außerhalb.

Dr. Dieter Heinel für die Möglichkeit, in den Entwicklungslabors zu arbeiten und die finanzielle Unterstützung seitens der Siemens AG. Für die stets gute Atmosphäre bei der Arbeit.

Den Doktoranden-Kollegen Annika, Sven, Philipp und Felix die immer für ein Gespräch da waren und neue Ideen angeregt haben. Nicht zuletzt für die Motivation durch kleinere Kaffeepausen und dem Spaß bei der Arbeit.

Den Sitznachbarn und Kollegen Mirjam, Benedikt, Luisa, Jana, Regina, Michael, Lukas, Susanne und Julia für die Zusammenarbeit und die positive Ablenkung.

Dr. Jochen Schäfer von CT RTC PET ECS-DE für die fachlichen Anregungen, sowie dem Aufbau der Versuchsstände in den Räumlichkeiten.

Stephan Ippisch für die Durchführung und Besprechung von Versuchen und der großen Unterstützung beim Aufbau der Versuchsstände. Auch für die durchgehende Begleitung bei den Arbeiten an den Versuchsständen und seine kontinuierliche Verbesserung in den Abläufen der Messungen.

Den Projektpartnern, Michael Brütting und Harald Mehling vom ZAE Würzburg, Thomas Köck und Werner Langer von SGL Carbon, Meitingen, Götz Lindenberg und Esther Kieseritzky von Rubitherm, Berlin und Dirk Büttner der OMPG, Rudolstadt, für die durchgehende Unterstützung im Projekt und die Bereitstellung von Materialien und Messungen.

Ein besonderer Dank gilt auch Nina, meiner Mutter Karin und meiner Schwester Karoline für das unermüdliche Korrekturlesen der Arbeit und den Hinweisen und Anmerkungen in allen sprachlichen Belangen.

Weiterhin allen hier nicht Erwähnten, die mich unterstützt und gefördert haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund und Motivation	1
1.1	Kühlsysteme	1
1.2	Elektronische Bauteile	4
1.3	Phasenwechsel und Kühlung	5
2	Stand der Technik	9
2.1	Kommerzielle Phasenwechselmaterialien und Produkte .	9
2.2	Materialien und Anwendungen	10
2.3	Technologien zur Anpassung der Leistungsfähigkeit der Phasenwechselmaterialien	13
3	Theoretische Grundlagen	19
3.1	Thermische Energiespeicherung und -übertragung	19
3.2	Thermodynamik und Phasenwechsel	23
3.2.1	Grundbeziehungen aus der Thermodynamik . . .	23
3.2.2	Zustandsänderungen	24
3.2.3	Phasenwechsel-Klassifikation nach Ehrenfest . . .	27
3.3	Analytik des Phasenwechsels	28
3.3.1	Stefan-Problem	29
3.3.2	Neumann-Problem	31
3.3.3	Weitere Lösungsmethoden	34
3.3.4	Zusammenfassung	37
3.4	Wärmeübertragung	37
3.4.1	Phononentheorie	37
3.4.2	Kennzahlen von Wärmetransportvorgängen . . .	39
3.4.3	Lumped System Analysis	41

3.5	Modelle für die Wärmeleitfähigkeit von Komposit-Materialien	43
3.5.1	Arten von Komposit-Materialien	44
3.5.2	Modelle zur Eigenschaftsbestimmung von Kompositen	46
3.5.3	Poröse Festkörper	49
4	Analytische Methoden	53
4.1	Differentielle Wärmekalorimetrie	53
4.2	Laser-Flash Messungen	58
5	Materialien und Prozesse	61
5.1	Phasenwechselmaterialien	61
5.1.1	Paraffine	63
5.1.2	Alkansäuren	64
5.1.3	Zuckeralkohole	65
5.1.4	Salze	65
5.1.5	Salzhhydrate	66
5.1.6	Metalle	66
5.1.7	Zusammenfassung	66
5.2	Additive	68
5.2.1	Aluminium	68
5.2.2	Graphite	69
5.2.3	Bornitrid	69
5.3	Wärmeleitstrukturen	70
5.4	Prozesse zur Herstellung von wärmeleitfähigen PCM-Kompositen	74
5.4.1	Partikuläre Additive	75
5.4.2	Infiltration poröser Strukturen	75
5.4.3	Makroverkapselung von PCM-Kompositen	77
5.5	Messstände zur Bestimmung der Kühlleistung der Komposite	81
5.5.1	Setup 1: Rückkühlung durch natürliche Konvektion	82
5.5.2	Setup 2: Luftstromrückkühlung	83
5.5.3	Setup 3: Wasserrückkühlung	85

6	Dynamische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien	87
6.1	Organische Phasenwechselmaterialien	87
6.2	Salze und Salzhydrate	91
6.3	Metallische Phasenwechselmaterialien	92
6.4	Mischungen verschiedener Phasenwechselmaterialien . .	94
6.5	Einfluss von Heiz- und Kühlraten auf den Schmelz- und Erstarrungsvorgang	97
6.6	Zusammenfassung	98
7	Steigerung der thermischen Leistungsfähigkeit von Phasenwechselmaterialien	99
7.1	Partikuläre Additive	99
7.1.1	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeiten . . .	101
7.1.2	Schmelz- und Erstarrungsverhalten	107
7.2	Wärmeleitfähige Matrices	115
7.2.1	Kompaktierung	118
7.2.2	Infiltration	122
7.2.3	Schmelz- und Erstarrungsverhalten von Kompositen	134
7.3	Vergleich mit Modellen	136
7.4	Zusammenfassung	141
8	Makroverkapselung	145
9	Bestimmung der Kühlleistung der Komposite	153
9.1	Natürlich-konvektive Rückkühlung (Setup 1)	160
9.2	Luftstrom-Rückkühlung (Setup 2)	168
9.3	Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)	175
9.4	Zusammenfassung	183
10	Analytische Betrachtung und Simulation	187
10.1	Lumped System Analysis	187
10.2	Simulation	193
10.2.1	Variation des Wärmeübergangskoeffizienten . . .	195
10.2.2	Variation der Wärmeleitfähigkeit	199
10.2.3	Variation der Enthalpie	201
10.2.4	Zusammenfassung	202

Inhaltsverzeichnis

11	Fazit	205
A	Quellcode für Elmer FEM	211
	Abbildungsverzeichnis	219
	Literatur	229

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
A	Fläche	m^2
Bi	Biot-Zahl	
b	Breite	m
c	Wärmekapazität	J/K
c_p, C_p	spezifische Wärmekapazität	J/gK
d	Dicke	m
E	Energie	J
Fo	Fourier-Zahl	
f	Frequenz	$1/s$
F	Wärmequelle in Wärmeleitungsgleichung	
g	Gravitationskonstante	$9,81 m/s^2$
h	Planck-Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34} Js$
$\hbar$	Planck-Konstante / (2π)	$6,626 \cdot 10^{-34} / (2\pi) Js$
h_*	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
$\Delta H, \Delta h$	Enthalpieänderung	J/g
$\dot{I}$	Aufnahmerate	cm^2/s
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,3807 \cdot 10^{-23} J/K$
k_F	Federkonstante	kg/s^2
k	Wellenzahl	m^{-1}
l	Länge	m
m	Masse	kg
N	Teilchenzahl	
p/P_*	Druck	bar
P	Leistung	W
p_*	Impuls	kgm/s

Symbolverzeichnis

$\dot{q}$	Wärmestrom	W
Q	Energie	J
r	Radius	m
R	Widerstand	Ω
s	Länge, Abstand	m
S	Entropie	J/K
St	Stefan-Zahl	
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}C$
U	innere Energie	J
U_*	Spannung	V
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
W	Arbeit	J
x, X	Position	m
Z	Parameter für Wärmeleitfähigkeitsmodell	

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
β	Heizrate	K/min
Δ	Dehnungstensor	
ϵ	Dehnung	
η	Viskosität	$Pa \cdot s$
γ	Oberflächenspannung	N/m
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
μ	chemisches Potential	J/mol
Φ	Phasenanteil, Porosität	
ρ	Dichte	kg/m^3
σ_K	Klebe- / Schälfestigkeit	N/cm
τ	Spannungstensor	MPa
θ	Temperatur	K
Θ_K	Kontaktwinkel	$^{\circ}$
Θ	dimensionslose Temperatur	
ω	Kreisfrequenz	$1/s$

Indizes

avg	Mittelwert
-------	------------

<i>D</i>	Durchschlag
<i>eff</i>	effektiv
<i>Exp</i>	Expansions-
<i>gesamt</i>	Gesamt-
<i>Graphit</i>	Graphit-
<i>G</i>	Gruppen-
<i>Inf</i>	Infiltrations-
<i>K</i>	Klebe-
<i>l</i>	Flüssigkeit, liquid
<i>max</i>	maximale
<i>m</i>	Schmelzen, melting
<i>PCM</i>	PCM-
<i>Phonon</i>	Phononen-
<i>Poren</i>	Poren-
<i>Rel</i>	Relaxations-
<i>s</i>	Festkörper, solid
<i>sl</i>	solid nach liquid
<i>surface</i>	Oberflächen-
<i>th</i>	thermisch
<i>trans</i>	Umwandlung, Phasenwechsel
<i>Vol</i>	Volumen

Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit moderner elektronischer Geräte steigt zunehmend an, womit aber auch die Leistungsaufnahme und der Verbrauch ansteigen. Durch die steigenden Leistungen in den Geräten kommen aber auch Verluste zustande, welche das Gerät schädigen können. Um dies zu verhindern müssen geeignete Aufbauten und Kühlkonzepte erarbeitet werden. Hierbei können Kühlkörper und strömende Kühlfluide eingesetzt werden. Die Variation der Geometrie oder eines Volumenstromes kann hier die Leistungsfähigkeit der Kühlung deutlich verbessern. In manchen Szenarien ist die Zeit eine zusätzliche Einschränkung. Ein Kühlmittel muss in kurzer Zeit auf große Temperaturschwankungen reagieren können und diese Abfangen. Hier müssen bestimmte Aspekte bei der Auslegung berücksichtigt werden. In dieser Arbeit werden Materialien für das thermische Management von Elektronik mit kurz-zyklischer thermischer Beanspruchung untersucht.

Weitverbreitete konventionelle Materialien für Kühlkörper sind Aluminium und Kupfer. Diese sind kostengünstig, zeigen eine hohe thermische Leitfähigkeit und sind gut verfügbar. Durch steigende Leistungsaufnahme werden die Anforderungen an das Kühlmittel erhöht und konventionelle Materialien stoßen an ihre Einsatzgrenzen. Es müssen Alternativen für das thermische Management gefunden werden, welche bessere thermische Eigenschaften und Kapazitäten für das thermische besitzen.

Ein interessantes Konzept für alternative Materialien sind Phasenwechselmaterialien (PCMs). Im Gegensatz zu konventionellen Materialien zeigen PCMs latente Wärmespeicherung, was bedeutet, dass sie thermische Energie aufnehmen, ohne die Temperatur zu erhöhen. In den zuvor genannten Anwendungen kann dies von Vorteil sein. Ein kur-

zer Temperatur-Impuls durch Verlustleistung eines elektrischen Gerätes kann im PCM ohne Temperaturerhöhung gespeichert werden. Bei Abkühlen des Gerätes wird die zuvor gespeicherte Energie wieder frei. Dieser Effekt kann, obwohl er die Temperatur wieder erhöht, genutzt werden um eine geringere Temperaturspreitung im Gerät zu erzeugen und helfen, Schaden zu verhindern. Während die latente Energiespeicherung ein großer Vorteil von PCMs gegenüber anderen Materialien ist, haben PCMs auch Nachteile. Die meisten untersuchten PCMs besitzen eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Um das gesamte Volumen eines PCMs nutzen zu können, muss die Wärmeleitfähigkeit groß genug sein, um die Wärme schnell genug durch das Material zu transportieren. Deshalb muss die Wärmeleitfähigkeit erhöht werden. Andernfalls könnte der Betrag der speicherbaren Energie reduziert sein. Weiter handelt es sich bei PCMs mit hoher latenter Wärme, das ist der Anteil an Energie der während des Phasenwechsels gespeichert wird, meist um fest-flüssig PCMs. Es müssen Maßnahmen ergriffen werden um ein Auslaufen des PCMs zu verhindern und die Elektronik vor Schädigung durch die Flüssigkeit zu bewahren.

Verschiedene Wege sind möglich um die Wärmeleitfähigkeit zu erhöhen. Zwei grundsätzliche Routen werden in dieser Arbeit präsentiert: Der Einsatz thermisch leitfähiger Füllstoffe und die Infiltration von porösen Strukturen mit hoher thermischer Leitfähigkeit. Die erste Methode wird oft in der Polymer Verarbeitung und anderen Gebieten verwendet, wobei die erreichte Erhöhung klein oder unzureichend im Hinblick auf die verwendete Menge an Füllstoff ist. Die zweite Methode kann Vorteile bringen, da hier bereits ein verknüpftes Netzwerk vorhanden ist, welches bereits eine hohe thermische Leitfähigkeit besitzt. Nachteilig ist, dass das PCM eine geringe Viskosität besitzen muss, wenn es in die Struktur infiltriert wird. Für die poröse Matrix müssen weiterhin auch geeignete Materialien gefunden werden.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden verschiedene PCMs im Bezug auf ihre thermisch-dynamischen Eigenschaften untersucht. Eine Alkansäure, RT80HC, wurde als Hauptmaterial für die Untersuchungen ausgewählt. Das Material wurde mit verschiedenen hoch-wärmeleitfähigen Füllstoffen beladen und wurde für die Infiltration in expandierten Graphit (EG) benutzt. Die gefundenen Werte wurden mit Modellen aus der Literatur verglichen. EG-Matrices wurden hergestellt, um

verschiedene Dichten und thermische Leitfähigkeiten zu untersuchen. Die Infiltration des EG wurde analysiert um den Einfluss von Porenstruktur und -größe, welche durch die verschiedenen Kompaktierungsdichten zustande kommen, zu zeigen. Aus diesen Untersuchungen wurden zwei Materialien, EG500+RT80HC und EG+RT80HC, für weitere Experimente ausgewählt. Die hergestellten Materialien wurden hinsichtlich der thermischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazitäten und des Schmelzverhaltens untersucht.

Platten aus den EG-PCM Kompositen wurden mit polymeren Folien verkapselt. Thermische Zyklentests wurden durchgeführt, um die Langzeitstabilität der Materialien zu bewerten.

Aus den ausgewählten Materialien wurden Platten gefertigt und in verschiedenen Aufbauten thermischen Zyklen unterworfen. Neben den EG-Materialien und einer Aluminium Referenz wurden drei organisch gekapselte PCM-Komposite als Vergleichsmaterial untersucht. Die Aufbauten bilden elektronische Geräte aus Industrie und Haushalt ab. Die Zeit-Temperatur Verläufe wurden untersucht und verglichen.

FEM-Simulationen wurden durchgeführt, um die Ergebnisse zu bestätigen und eine bessere Modifizierbarkeit zu haben. Analytische Beschreibungen wurden zum besseren Verständnis durchgeführt und brachten einen guten Ansatz zur Auswahl und der Auslegung von PCMs für spezielle Anwendungen.

Abstract

Modern electronic devices show an increase in capacity, resulting in higher power input and consumption levels. With the higher power levels of the devices, higher loss levels come about, which can damage the device. To prevent this, suitable cooling concepts and measures have to be taken and worked out. Heat spreaders and cooling fluids can be used. Variation of geometry or volume flow of a cooling fluid can strongly increase the capacities of the cooling equipment. In some scenarios, time becomes a further restriction. A cooling medium must be able to react to short-termed temperature fluctuations and compensate them. In this work, materials for the thermal management of electronics under short-termed thermal loads are investigated.

As conventional materials for heat sinks, aluminium and copper are widely spread. These materials are low-cost, show a high thermal conductivity and have a good availability. As power consumption increases, the need for proper cooling is raised and conventional materials reach their limits of usability. The use of active cooling in combination with a conventional heat sink is widely spread, but still limits are given. Therefore, alternatives have to be found that offer better thermal properties and thermal management capacities.

An interesting concept for alternative materials are phase-change materials (PCMs). In contrast to conventional materials, PCMs show a latent storage of heat, which means, they can store thermal energy, without raising its temperature. This effect can be of interest in the afore mentioned cases. A short pulse of temperature due to power loss of an electric device can be stored in the PCM without increasing its temperature. On cooling of the device, the afore stored energy is released again. This effect can, while increasing the temperature, still help to

maintain a smaller spread in temperatures of the devices and therefore help to prevent damage. While latent energy storage is a major advantage of PCMs, compared to other materials, PCMs have its drawbacks. Most of the PCMs investigated show a very low thermal conductivity. In order to use the full volume of PCM, thermal conductivity has to be high enough to transfer heat fast enough throughout the material. Therefore the thermal conductivity has to be increased. Otherwise, the total amount of stored energy could be reduced. Further, PCMs with high latent heats, that is the amount of energy that can be stored at the phase change, are solid-liquid PCMs. Measures have to be taken to prevent leakage or damage to electronics due to liquids.

Several routes are available to increase thermal conductivity. Two main routes are presented in this work: the use of thermally conductive filler materials and the infiltration of thermally conductive porous materials. While the first is an approach often found in polymer processing and other fields, the level of increase can be low or unsatisfying due to high amounts of fillers needed to achieve it. The latter procedure can be of advantage, because of the existence of connected networks, that already show high thermal conductivities. Further, the leakage could be prevented by capillary forces. Drawbacks are, that the PCM has to be of low viscosity if infiltrated in the porous material. For the porous matrix, suitable materials have to be found.

In the experimental part of this work, several PCMs were characterized with respect to their thermodynamic properties. An alkanolic acid RT8oHC, was selected as the main material for this study. The material was filled with different highly conductive particles and was used for infiltration into expanded graphite (EG) matrices. The found properties were compared with models from literature. EG Matrices were processed to give different densities and thermal conductivities. The infiltration of EG was analysed to show the influence of pore structures and sizes, created by different compaction densities. From these investigations, two materials, EG500+RT8oHC and EG1000+RT8oHC, were selected for further tests. The manufactured composites were characterized by means of thermal conductivity, specific heat and melting properties. The results showed major differences in melting behaviour and material parameters.

Plate-like composites of PCM and EG were encapsulated using polymeric sheets. Thermal cycling tests were conducted to evaluate long-term stability of the materials.

From the selected materials, plate-like specimen were manufactured and given into setups for thermal cycling. Beside the EG-materials with high thermal conductivity and an aluminium reference material, three organic capsuled PCM composites were used for comparison. The setups represented electronic systems and cooling equipment used in industry and household. The time-temperature profiles were analysed and compared.

FEM-simulations were carried out to confirm and further modify the found results. Analytical considerations were conducted to better understand the behaviour of materials and to have a good approach on selecting and designing PCMs needed in special applications.

1 Hintergrund und Motivation

Aufgrund steigender Leistungsfähigkeit, Miniaturisierung und Erhöhung der Effektivität von elektrischen Bauteilen ist es unumgänglich neue System- und Materialkonzepte für das thermische Management bzw. das effektive Kühlen dieser Bauteile zu betrachten und zu bewerten. Während des Betriebs eines solchen Bauteils entstehen Verlustleistungen, welche teils sehr hohe Wärmeströme in die Kühlkörper erzeugen [1, 2]. Die hierdurch entstehende thermische Energie im Kühlkörper muss daraufhin abgeführt werden, um die Temperaturen gering zu halten.

Neben der Anforderung steigende Leistungen aufzunehmen und zu transportieren, ist auch die Dynamik des Prozesses bedeutsam. Zwischen einzelnen Lastzyklen liegen teilweise nur wenige Sekunden, in welchen die thermische Energie abtransportiert werden muss, um eine Schädigung oder einen Ausfall des Bauteils zu verhindern.

1.1 Kühlsysteme

Kommerziell verfügbar und in verschiedenen Variationen auftretend sind Konzepte der aktiven und passiven Kühlung. Erstgenannte sind dabei Verfahren mit einer Pumpe oder einem Ventilator, mit welchem ein Kühlmedium (bspw. Luft oder Wasser) transportiert wird und dabei die entstehende thermische Energie aktiv vom Bauteil abgeführt wird. Der hohe Wärmeübergang zum strömenden Kühlfluid ist hier von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit des Kühlsystems. Eine aktive Kühlung besitzt eine sehr hohe Leistungsfähigkeit, benötigt aber zusätzliche Energie für den Betrieb der einzelnen Komponenten. Die Leistung des gesamten Systems muss auf das jeweilige Einsatzsze-

nario abgestimmt werden. Aufgrund der hohen Dynamik solcher Systeme ist eine große Temperaturschwankung möglich, welche sich negativ auf die Langzeitbeständigkeit der Bauteile auswirken kann. Diese Schwankung kann jedoch durch geeignete Einstellung der einzelnen Parameter, wie beispielsweise die Fluidtemperatur und der Volumenstrom, reduziert werden.

Passive Systeme funktionieren auf dem Prinzip des schnellen Abtransports der thermischen Energie mittels Wärmeleitung durch den Kühlkörper. Meist ist hier eine Erhöhung der Oberfläche durch Rippen oder Finnen geeignet um die Wärmemengen an die Umgebung abzuführen. Hier sind Wärmeleitung, der Kontaktwiderstand zwischen Bauteil und Kühlkörper und die freie Oberfläche des Kühlkörpers von zentraler Bedeutung. Konventionelle passive Kühlkonzepte erfordern im Leichtbau eine geringe Dichte der Materialien, sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit und erzielen aufgrund sensibler und schnell abgeführter Wärme vom Bauteil ihre Kühlleistung. Vorteile sind hier die einfachen Herstellungsprozesse, das geringe Gewicht und der Preis. Die verschiedenen Verfahren haben gemeinsam, dass thermische Energie im Kühlkörper bzw. -medium für eine begrenzte Zeit gespeichert und danach an die Umgebung bzw. ein weiteres Medium übergeben wird. Die Geschwindigkeit mit welcher diese Übertragung stattfindet ist der Kernpunkt der Dynamik. Bestimmt wird die Geschwindigkeit einerseits durch die Wärmeleitfähigkeit aller beteiligten Materialien, andererseits durch den Wärmeübergang zwischen den Medien, welcher wiederum von der Wärmeleitfähigkeit, dem thermischen Kontaktwiderstand, der Kontaktfläche, der Temperaturdifferenz, sowie der Geschwindigkeit des Fluids (falls vorhanden) abhängt.

Es wird zwischen verschiedenen Möglichkeiten der Energiespeicherung unterschieden, welche in Abbildung 1.1 dargestellt sind.

In Industrie und privaten Haushalten ist die sensible Speicherung und der Transport von Wärme am weitesten verbreitet. Das zu kühlende Bauteil führt die entstehende thermische Energie an die Khlkomponente ab. Diese nimmt die thermische Energie auf und leitet sie an die Umgebung oder ein weiteres Medium weiter. Dabei bestimmen thermische Leitfähigkeit und die Oberfläche des Kühlkörpers maßgeblich die Kühlleistung.

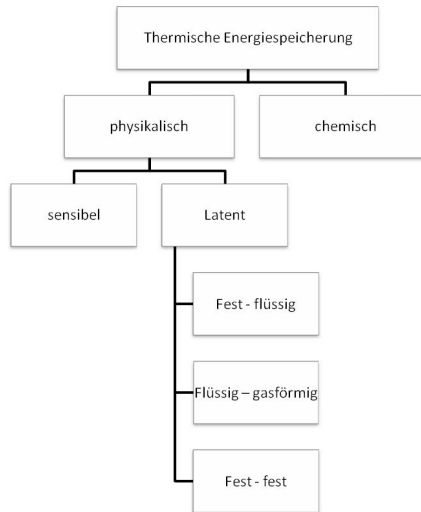


Abbildung 1.1: Arten der thermischen Energiespeicherung, nach [3]

Aktive und passive Komponenten sind durchaus in der Lage auch in kurzen Zykluszeiten eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten. Dabei wird ein hoher Wärmeübergang oder eine schnelle Wärmeabfuhr benötigt. Ein Zyklus stellt dabei die Abfolge von Speichern und Abgeben der thermischen Energie dar. Latente Einspeicherung mit Phasenwechselmaterialien (PCM) birgt den Vorteil der Aufnahme großer Energiemengen in einem begrenzten Temperaturintervall. Bei Verwendung großer Volumina muss der Transport der thermischen Energie jedoch rasch genug erfolgen, um das gesamte Volumen nutzbar zu machen. Viele PCMs besitzen jedoch oftmals eine schlechte Wärmeleitfähigkeit. Diese beschränkt den Einsatz großer Volumina von PCM auf Prozesse mit langen Be- und Entladezyklen. Der Einsatz für kurzzyklische Anwendungen, wie bspw. Kühlung von elektrischen Schaltungen und Bauteilen, ist bisher nicht kommerziell verfügbar und umgesetzt.

1.2 Elektronische Bauteile

Im alltäglichen Leben sowie im Arbeitsumfeld sind elektronische Bauteile nicht mehr weg zu denken. Der Einsatz reicht dabei von einfachen Aufgaben wie dem Ein- und Ausschalten eines Funktionsteiles bis hin zu komplexen Steuerungs- und Regelungsvorgängen in Computern und Industrieanlagen. Elektronische Bauteile benötigen dabei verschiedene Mengen an elektrischer Energie, um die ihnen zugedachte Aufgabe zu erfüllen. Diese führt durch Verlustleistung aufgrund von Schalt- und Leitungsverlusten zu einer Temperaturerhöhung im Bauteil. Bei geringen (Verlust-) Leistungen ist eine Kühlung des Bauteiles nicht erforderlich, da eine genügend schnelle Abgabe der Wärmeenergie an die Umgebung stattfinden kann. Bei steigenden Leistungen ist eine Kühlung jedoch unumgänglich, um die Temperatur im Bauteil so gering wie möglich zu halten. Dabei ist nicht nur die Höhe der aufgenommenen Energie entscheidend, sondern auch die Zeit in der diese aufgenommen und abtransportiert werden kann [4].

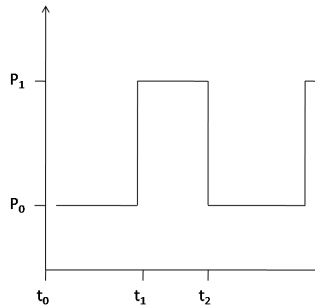


Abbildung 1.2: Schematische Phasen eines Zyklus eines elektronischen Bauteils

Ein Zyklus eines elektronischen Bauteils kann dabei aus einer Hoch- und einer Niederlastphase bestehen (Abbildung 1.2). Dabei stellt P_0 die Verlustleistung während der Niederlastphase dar, P_1 den Verlust während der Hochlastphase. Vom Zeitpunkt t_0 bis t_1 wird nur wenig Verlustleistung erzeugt. In dieser Phase kann sich das Bauteil abkühlen bzw. regenerieren. In der Phase t_1 bis t_2 wird der Hauptteil der Verlust-

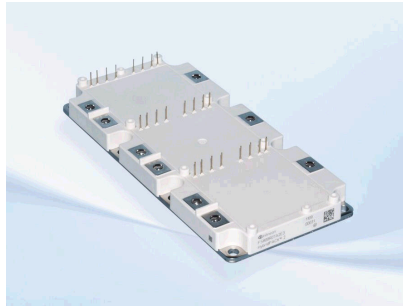


Abbildung 1.3: IGBT-Modul der Fa. Infineon Technologies AG [7]

leistung erzeugt. Dieser Anteil erzeugt den größten Temperaturanstieg und muss durch entsprechende Maßnahmen kontrolliert werden.

Sind die Zeiten klein (im Bereich weniger Minuten oder Sekunden) muss der Kühlkörper die erzeugte Energie rasch aufnehmen und abführen. Dies kann durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit oder einen hohen Wärmeübergangskoeffizienten zum Kühlmedium erreicht werden.

Beispiele für kurze Zykluszeiten und teils sehr hohe Verlustleistungen finden sich in der Leistungselektronik [5], beispielsweise bei IGBTs (Insulated Gate Bipolar Transistor)(s. Abbildung 1.3). Diese Halbleiter-Bauelemente eignen sich für Schaltvorgänge bei hohen Strömen oder Spannungen und werden u.a. eingesetzt zur unterbrechungsfreien Stromversorgung, als Schweißstromquelle und als Umrichter in Antriebssystemen [6].

1.3 Phasenwechsel und Kühlung

Phasenwechselmaterialien stellen eine interessante Materialklasse für die Energiespeicherung dar. Ein herkömmlicher Kühlkörper, bspw. aus Aluminium, nimmt die zugeführte Wärmeenergie, entstanden durch Verlustleistung und Ohm'schen Widerstand eines elektrischen Bauteils auf und leitet diese an die Umgebung oder an ein Kühlmedium ab. Dabei wird die Temperatur des Kühlkörpers selbst proportional zur aufgenommenen Energie erhöht. Dies wird als sensible Energiespeicherung bezeichnet. Ein Phasenwechselmaterial nimmt während des

1.3 Phasenwechsel und Kühlung

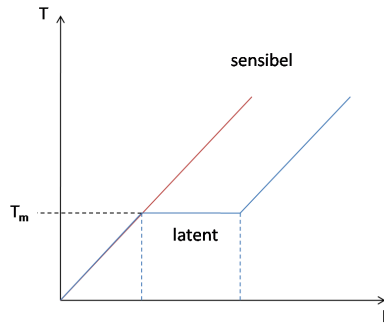


Abbildung 1.4: Sensible und latente Energieaufnahme

Phasenwechsels ebenfalls Energie auf, jedoch erhöht sich die Temperatur des Materials nicht [3]. Dies wird als latente Wärmespeicherung bezeichnet, die aufgenommene Energie ist *versteckt* (lat.: latere = verborgen sein). Die aufgenommene Energie wird dafür verwendet, den Ordnungszustand im Inneren des Materials zu ändern. Dies ist mit einer Volumenänderung verbunden [8]. Abbildung 1.4 zeigt die Temperaturänderung mit der aufgenommenen Energie eines latent und eines sensibel speichernden Materials. Die Temperatur T_m stellt hier die Phasenwechsel-Temperatur dar.

Die konstante Temperatur während des Phasenwechsels ist der Ausgangspunkt diese Materialklasse für das thermische Management zu verwenden. Wichtig hierbei ist, dass beide Prozesse reversibel sind. Für den Fall der latenten Energiespeicherung bedeutet das, dass bei Abkühlen des Materials die zuvor gespeicherte Energie wieder frei wird.

Abhängig vom Material kann die latent aufgenommene Energiemenge groß im Vergleich zur sensibel gespeicherten Energie sein. Durch geeignete Auslegung des Materials kann so eine deutlich gesteigerte Kühlung des elektronischen Bauteils gewährleistet werden. Die Folge ist eine Absenkung der auftretenden maximalen Temperatur T_{max} am Bauteil um ΔT . Das durch ein PCM gekühlte System zeigt nach dem Leistungspeak und dem damit einhergehenden Temperaturanstieg eine geringere Endtemperatur T_{PCM} (Abbildung 1.5).

Kleine Zykluszeiten stellen eine besondere Herausforderung für den Einsatz von Phasenwechselmaterialien dar. Hier muss die Energie in

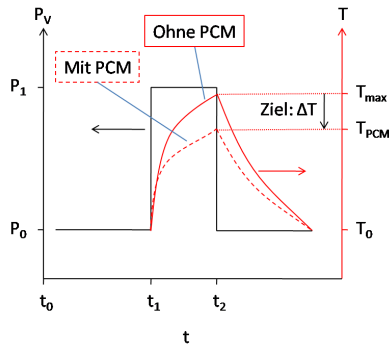


Abbildung 1.5: Schematisches Leistungsprofil eines elektronischen Bauteils und Temperaturprofil

kurzer Zeit aufgenommen werden. Im Idealfall muss in dieser Zeit auch das gesamte vorhandene Material den Phasenwechsel durchlaufen, um die größtmögliche Energieeinspeicherung zu gewährleisten. Dies kann nur durch eine entsprechend hohe Wärmeleitfähigkeit (bei großen Volumina) und einem hohen Wärmeübergang zum Phasenwechselmaterial gelingen. Weiterhin muss die Niederlastphase lang genug sein, damit sich das PCM regenerieren kann und bei einem erneuten Zyklus wieder das gesamte Material den Phasenwechsel durchlaufen kann.

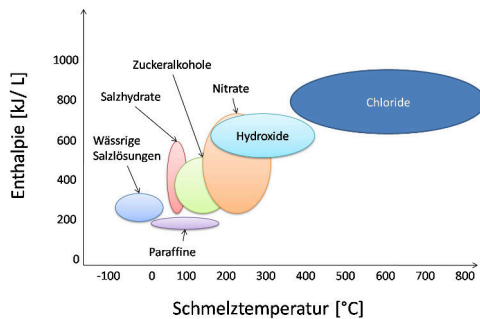


Abbildung 1.6: Klassen von Phasenwechselmaterialien mit Enthalpie- und Temperaturbereichen, nach [9]

1.3 Phasenwechsel und Kühlung

Für die jeweilige Anwendung muss ein Phasenwechselmaterial einerseits eine geeignete Phasenwechseltemperatur aufweisen, andererseits ausreichend Energie aufnehmen können. Eine Art des Phasenwechsels ist der fest-flüssig Übergang, das Schmelzen. In Abbildung 1.6 sind Schmelzenthalpien und -temperaturen verschiedener Materialklassen dargestellt. Die Schmelzenergie oder -enthalpie ist die beim Schmelzen des PCMs aufgenommene Energie. Außerdem ist eine volumenbezogene Energieaufnahmefähigkeit skizziert. Für einen weiten Temperaturbereich sind Phasenwechselmaterialien bekannt und untersucht. Die angegebenen Werte und zugehörigen Klassen geben jedoch nur einen sehr groben Überblick. Für ein spezifisches Anwendungsszenario sind weitaus mehr Informationen notwendig. Dies sind beispielsweise die Unterkühlung, die Wärmeleitfähigkeit oder die Breite des Schmelzpeaks.

2 Stand der Technik

Die erste Untersuchung und Beschreibung des Phänomens der latenten Energiespeicherung geht auf den Chemiker und Mediziner Joseph Black im Jahr 1762 zurück. Vor der Beschreibung durch Black gingen die Wissenschaften davon aus, dass Eis, wenn man es bis zum Schmelzpunkt erwärmt, vollständig schmilzt wenn am Schmelzpunkt noch eine weitere winzige Menge Energie zugegeben wird. In seinen Vorlesungen stellte Black fest, es würde furchtbare Konsequenzen haben, wenn Eis und Schnee wirklich vollständig in Sekunden oder Minuten nur durch Zufuhr geringer Energiemengen schmelzen würde [10]. Black prägte in seinen Vorlesungen den Begriff „latent“ [11, S. 193] und beschreibt die Energie als vom Thermometer nicht messbar. Beschrieben wird hier, dass bei der Verflüssigung von Eis oder dem Verdampfen von Wasser eine große Menge an Energie aufgenommen wird, die bei entsprechender Rückumwandlung wieder frei wird.

2.1 Kommerzielle Phasenwechselmaterialien und Produkte

Zur Anwendung kommen Phasenwechselmaterialien bereits in verschiedenen Produkten und Anwendungsgebieten. Dazu gehören die Anwendung in der Gebäudeklimatisierung [12] und verschiedene Anwendungen im Bereich Medizin, Transport, Industrie, Bekleidungstechnik und in der Lebensmitteltechnologie [13, 14]. Hersteller verschiedener Materialien sind unter anderem: BASF, Croda, EMCO, Phase Change Material Products Limited und Rubitherm. Rubitherm [15] produziert vor allem organische PCMs und anorganische Systeme (Salze / Salzhydrate) die als makroverkapselte (z. B. durch Aluminiumblech

2.2 Materialien und Anwendungen

umhüllt), gebundene (bspw. sorptiv gebunden) und als mikroverkapselte (z. B. PCM mit Polymerhülle) Halbzeuge und Produkte zum Einsatz kommen. BASF produziert mit Micronal ein Wachs, das durch einen Polymer ummantelt wird und als Schüttgut in verschiedene Behälter gefüllt werden kann. Phase Change Material Products Ltd. vertreibt hauptsächlich Salze und Salzhydrate als PCMs [16] für unterschiedliche Temperaturbereiche und Anwendungen.

Besonders im Bereich der Gebäudeklimatisierung finden viele Produkte Anwendung. Grundlage sind dabei häufig Paraffine mit einem Schmelzpunkt im Bereich 20 - 40°C, welche mikroverkapselt in eine Gips oder Tonplatte eingebracht sind. Beispielhaft sei hier das Micronal der Firma BASF genannt, ein kugelförmiges Pulver, bestehend aus einem Wachs in einer Polymerhülle [17].

Die Firma Consolar benutzt für eine Wärmepumpe Wasser / Eis als PCM zur Energiespeicherung [18]. Dabei wird über Solarkollektoren Energie gesammelt und an das Wasser bzw. Eis weitergegeben um die Energie zu speichern. Über Wärmetauscher wird dann nachts Wasser für die Heizung oder für sanitäre Anwendung erwärmt.

Die Firma Honeywell stellt aus PCMs Thermal Interface Materials (TIM) her. Diese haben einerseits die Aufgabe, Unebenheiten auf der Oberfläche der elektronischen Bauteile und des Kühlkörpers oder Gehäuses auszugleichen, um einen besseren thermischen Kontakt herzustellen und sind andererseits geeignet, Temperaturspitzen abzufangen und die Bauteiltemperatur geringer zu halten [19].

Neben der industriellen Fertigung von Bauteilen und PCMs haben sich in Deutschland mehrere Firmen und Institute zusammengeschlossen, um Qualitätsstandards zu etablieren, welche eine dauerhafte und sichere Benutzung der Materialien und Produkte gewährleisten sollen [20].

2.2 Materialien und Anwendungen

Verschiedene Publikationen geben einen Überblick über Materialien und Anwendungen von PCMs [21–23]. Liu et al. [24] und Cárdenas und León [25] gehen dabei gezielt auf Materialien und Technologien für PCMs im Temperaturbereich über 300°C für die Verwendung in solarthermischen Kraftwerken ein. Hier finden sich vor allem metallische

Legierungen und Salze bzw. eutektische Salzgemische. Durch das Speichern der thermischen Energie im PCM kann eine gleichmäßige Temperatur im Heat Transfer Fluid (HTF) erreicht werden und das Kraftwerk konstant arbeiten. Durch die Größe der thermischen Speichertanks kann eine gleichbleibende Wärmeübertragung nur bei entsprechend großem Wärmeübergang stattfinden, die Wärmeleitfähigkeit ist hier der Haupteinflussfaktor.

Andere Veröffentlichungen gehen gezielt auf den Bereich der Gebäude- und Klimatechnik ein [26–29]. Dabei werden Materialien und Lösungen untersucht, die das Raumklima verbessern, oder als thermischer Energiespeicher dienen, um bspw. das Wasser zu erwärmen.

Zhou et al. [30] haben eine Übersicht über PCMs und Technologien im Baubereich erarbeitet. Hier kommen vor allem organischen Materialien, wie Paraffine und Alkansäuren, und Salzhydrate zum Einsatz. Der Temperaturbereich ist hier bei ca. 20°C bis 30°C. Die PCMs befinden sich oft in Behältern aus Metall (Platten) oder werden mit Gips oder Polymeren zu formstabilen Materialien verarbeitet.

Kenisarin und Kenisarine stellen eine Übersicht über Möglichkeiten und Verfahren zusammen, welche sich mit dem Thema der Formstabilität der PCMs befasst [22]. Bei Verwendung von formstabilen PCMs ist eine Kapselung nicht mehr nötig, das Material kann direkt verarbeitet und appliziert werden.

Mondal [31] gibt einen Überblick über PCMs und deren Anwendung im Bekleidungsbereich. Dabei werden verschiedene organische und anorganische Materialien verwendet um die Temperatur in einem Bekleidungsstück für den Träger auf einem optimalen Niveau zu halten. Technologisch werden die PCMs meist als mikroverkapselte Materialien in den Stoff eingearbeitet oder das PCM wird in Form von Fasern verarbeitet und kann so in den Stoff eingearbeitet werden.

Tan und Tso untersuchen die Anwendbarkeit von Eicosan ($C_{20}H_{42}$) als PCM zur Kühlung von mobilen elektronischen Geräten [32]. Das verwendete PCM wird dabei in einen Hohlraum in einem Aluminiumgehäuse gefüllt und wird durch einen Heizer erwärmt. Hier wurde nur die Zeit bis zum vollständigen Schmelzen des PCMs betrachtet, welche im Bereich von einer Stunde lag. Eine Kühlung und damit Erstarrung des Materials wurde nicht weiter untersucht. Das PCM konnte hier deutlich zur Verbesserung der thermischen Stabilisierung des Systems

beitragen, eine zyklische oder dynamische Anwendung wurde nicht angesprochen. Hohe Leistungszugaben zum PCM ließen die Temperatur über einen kritischen Punkt ansteigen. In diesem Fall ist das PCM in dieser Form nicht verwendbar.

In [33] sind verschiedene Konfiguration von PCM und anderen Kühl-Strukturen zur Kühlung von Elektronik untersucht worden. Über die Zeit bis zum Erreichen einer kritischen Temperatur wurde die thermische Effizienz der verschiedenen Konzepte verglichen. Betrachtet wurde die Verwendung eines Paraffins als PCM welches einseitig beheizt wurde. Als Konfigurationen kamen zum Einsatz: das reine Paraffin in einer Kavität, das Paraffin in einer Silikon- und in einer Graphitmatrix und das Paraffin gefüllt in Finnen-Kühlkörper mit verschiedenen geometrischen Parametern. Als besonders effektiv zeigten sich bestimmte Konfigurationen von Finnen-Kühlkörpern und dem PCM und die Verwendung von Komposit-Materialien von Graphit und PCM.

Mills et al. [34] untersuchen die Anwendbarkeit von hochwärmeleitfähigen Kompositen zur Kühlung von Batterien. Hier werden wie bei Py et al. [35] Komposite aus kompaktiertem expandiertem Graphit verschiedener Dichten und einem PCM hergestellt. Durch Infiltration wird das flüssige PCM (Paraffin) in die Matrix gebracht. Durch die kapillaren Kräfte bleibt das PCM auch beim wiederholten Schmelzen im Verbund. Die Wärmeleitfähigkeit ist stark anisotrop, kann aber durch geometrische Anpassung und geeignete Auslegung des PCM-Kühlkörpers genutzt werden.

In weiteren Quellen ist die Untersuchung von PCMs zur transienten Kühlung von Elektronik zu finden. Häufig wird dabei ein Hohlraum eines Finnen-Kühlkörpers mit einem PCM gefüllt und die Geometrie des Kühlkörpers variiert [36]. Eine weitere Methode ist die Ummantelung einer Heatpipe - eine durch ein Fluid durchströmte Röhre / Struktur zum Wärmetransport - durch ein PCM [37]. In diesem Aufbau wird die thermische Energie in der Heatpipe über ein Fluid transportiert. Durch Abgabe der Energie an das ummantelnde PCM wird das Fluid gekühlt und kann im Kreislauf wieder zum Ort der Wärmeentstehung geleitet werden, um erneut Energie aufzunehmen.

Neben der theoretischen Untersuchung von PCMs für verschiedene Anwendungen finden auch Feldtests zur Effizienz und Langlebigkeit der Materialien statt. In Würzburg wurde ein Gebäude mit verschiede-

densten Technologien zur Energieeffizienz und zur Einsparung von Energie gebaut. Hier werden PCMs zur Erhöhung der thermischen Aufnahmefähigkeit verwendet. Das gesamte Gebäude ist mit sehr geringer Masse und Wanddicke gebaut, was die thermische Speicherfähigkeit absenkt. Temperaturwechsel sind im Raumklima deshalb sehr schnell bemerkbar und würden deshalb einen erhöhten Energiebedarf zur Klimatisierung benötigen. Mit Verwendung von PCMs sind Speicher vorhanden, die die Raumtemperaturschwankungen und damit den Energiebedarf senken [38].

Eine weitere Anwendung von Phasenwechselmaterialien ist in der Thermophotovoltaik zu finden. Das Projekt DISTOR ist ein noch in der Entwicklung und Langzeituntersuchung befindliches System, welches die Energie von Solarkollektoren auf ein Fluid mit PCM-Anteil überträgt [39].

2.3 Technologien zur Anpassung der Leistungsfähigkeit der Phasenwechselmaterialien

Den bisher dargestellten Arbeiten ist gemein, dass stets die geringe thermische Leitfähigkeit des PCMs der größte Nachteil für eine dynamische Anwendung ist. Durch die Verbindung des PCMs mit Füllmaterialien, Partikeln, Fasern oder Strukturen höherer Wärmeleitfähigkeit werden Komposite erzeugt, deren thermische Leistungsfähigkeit die des reinen PCMs übertreffen soll. In [40] ist ein Literaturüberblick über verschiedene Methoden und Arbeiten gegeben.

Aydin und Aydin [41] und Aydin und Okutan [42] synthetisierten verschiedene Alkansäuren und untersuchten diese auf Schmelztemperaturen und -enthalpien. Sie fanden dabei mehrere Materialien für einen Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C mit Schmelzenthalpien von bis zu 220 J/g. Längere Kettenlängen zeigten dabei höhere Schmelzpunkte.

Dhaidan et al. [43] verwenden CuO-Nanopartikel in n-Octadecan zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und der damit einhergehenden Verbesserung des Wärmetransfers. Das Nano-PCM-Gemisch ist dabei in einen rechteckigen Container gefüllt und die Bewegung der Schmelzfront und der auftretenden Temperaturen wird untersucht. Gezeigt

wird, dass neben der Verbesserung des Wärmetransfers, das Schmelzen des Materials zu Beginn durch reine thermische Leitung dominiert wird, dies aber im weiteren Verlauf von der natürlichen Konvektion überlagert wird.

Py et al. [35] untersuchten die Schmelz- und Erstarrungszeiten von Paraffin in einer porösen Graphitmatrix abhängig von deren Dichte. Mit steigender Dichte der Graphitmatrix stieg die Wärmeleitfähigkeit womit die Erstarrungszeit reduziert wurde. Weiterhin wurden die Infiltrationszeiten der Matrices untersucht und die mittleren Porendurchmesser über die Lucas-Washburn-Gleichung bestimmt und mit gemessenen Werten verglichen. Aufgrund der angestellten Untersuchungen wird hier von der Möglichkeit gesprochen, kompaktierten expandierten Graphit und PCMs als Kühlkörper für verschiedene Anwendungen zu nutzen.

Die Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von PCMs, insbesondere Paraffin, wurden auch von Xiao et al. untersucht [44]. Hier werden als thermisch hochwärmeleitfähige Matrix allerdings Metallschäume unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Porosität verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit der Composite reicht dabei bis ca. 5,5 W/mK. Die Schmelztemperaturen werden durch die metallischen Schäume angehoben, während die Erstarrungstemperaturen abgesenkt werden. Für die erzeugten Composite ist somit mit einem breiteren Schmelzbereich zu rechnen.

Während die bisher dargestellten Arbeiten meist von organischen PCMs ausgehen, untersuchten Zhou und Zhao [45] die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit eines Paraffins (RT₂₇ der Fa. Rubitherm) durch expandierten Graphit und eines Salzhydrats ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in einem Kupferschaum. Zur Herstellung des Komposites aus expandiertem Graphit und dem Paraffin wurden die Graphitpartikel in das flüssige PCM gerührt. Durch die (nicht angegebene) Steigerung der Wärmeleitfähigkeit konnten in den durchgeführten Versuchen eine Reduzierung der Schmelzzeiten auf $1/4$ für das Paraffin und $1/3$ für das Salzhydrat beobachtet werden. Für das Salzhydrat wurde zudem eine Reduzierung der Unterkühlung beobachtet.

Die thermische Langzeitstabilität der Materialien ist für eine zyklische Anwendung besonders wichtig. In [46] ist eine Übersicht über Untersuchungen und Ergebnisse für eine Vielzahl an Materialien ange-

geben. Berichtet wird, dass der Großteil der in der Literatur untersuchten Materialien im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 130 °C liegt. Bei den organischen Materialien handelt es sich vorwiegend um Alkansäuren und Paraffine.

In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Publikationen und deren untersuchte Material- und Prozessparameter dargestellt. Als Materialien wurden größtenteils Paraffine und Alkansäuren mit Schmelztemperaturen von ca. 36°C - 62°C und Salze mit einer Schmelztemperatur von 165°C verwendet. Folgende grundlegende Konzepte kamen zum Einsatz:

- reines PCM: Das PCM wurde in den Hohlraum eines größeren Körpers (meist Aluminium) gefüllt
- PCM in Aluminiumkühlkörper: Ein Kühlkörper aus Basisplatte und aufragenden hohlen Röhren, welche mit dem PCM gefüllt sind
- PCM und Carbon-Nano-Fasern: verschieden lange Carbon-Nano-Fasern wurden im PCM dispergiert und runde Formkörper erzeugt
- PCM/EG-Komposite: Formkörper (teils rund) die entweder von einer Seite beheizt werden oder durch die ein Rohr mit Wärmetransferfluid läuft (z.B. [47])

Tabelle 2.1: Ausgewählte Publikationen auf dem Gebiet der transienten Kühlung mit PCM

Autor	Konzept	$\lambda_{PCM/Komposit}$ [W/mK]	$T_{m,PCM}$ [°C]	Zykluszeit	Abmessungen PCM-Speicher [mm]
Kandasamy [48]	reines PCM	0,21	46 - 48	5min bis >6000s *	128 x 76 x 10
Tan [32]	reines PCM	-	36 und 44	2h	-
Jaworski [49]	PCM in Aluminium- umkühl- körper	0,2 (PCM)	41,5	300s *	bis 80 Röhren á (1,3 ² x π x 50)
Tian [50]	PCM und metallische Schäume	0,2 (PCM)	48 - 62	> 5000s *	200 x 120 x 25 (Metallschaum)
Fukai [51]	PCM und Carbon- Nano- Fasern	bis 1,8	41 - 43	250min	120 x 25 ² x π
Sari [52]	PCM und EG-Partikel	0,22 - 0,8	42 - 44	120min *	32 x 105 x 22
Xia [47]	PCM/EG- Komposite	bis 4	55,8	> 30.000s und > 70.000s	60 ² x 492 - (9 ² x π x 492)
Mills [34]	PCM/EG- Komposite	bis 30	42	2h	137 x 50 x 65
Huang [53]	PCM/EG- Komposite	bis 15	ca. 165,5	3500s *	25 ² x π x 80

*: Zeiten gelten für die erste Phase eines Zyklus, Energieaufnahme

Die in den hier dargestellten Arbeiten verwendeten Materialien und Konzepte sind für die grundlegenden Annahmen und Parameter dieser Arbeit nur teilweise verwendbar. Zwar werden in den Publikationen PCM-Komposite verwendet, welche eine hohe Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem reinen PCM besitzen, es sind jedoch teils deutlich längere Zykluszeiten ausgewertet worden. Weiterhin sind die Temperaturen der verwendeten PCMs zu den hier verwendeten Materialien unterschiedlich. Die geometrischen Abmessungen liegen aber im Bereich der auch hier verwendeten Geometrien (ca. 160 x 120 x 10 mm). Die Materialmodifikation durch Infiltration in poröse Graphitstrukturen wurde auch hier angewandt, die erreichten und untersuchten Wärmeleitfähigkeiten sind in dieser Arbeit jedoch deutlich höher. Weiterhin sind verschiedene Methoden der Kapselung untersucht worden.

Zur Verwendung von Kapselungsmaterialien in schnellen Aufheiz- und Abkühlprozessen sind in dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt worden. In den angegebenen Quellen wurde zu diesen Punkten keine Darstellung gefunden. Bei Verwendung einer Kapselung ist von einer Veränderung des thermischen Verhaltens der Materialien auszugehen, weshalb in dieser Arbeit auch dieser Punkt untersucht wurde.

Zu Anderen hergestellten PCMs und PCM-Kompositen finden sich Quellen in der Literatur, wie die erwähnten Übersichten, jedoch werden die Eigenschaften und Leistungsfähigkeiten der Materialien nicht in Versuchsständen dargestellt. Es wird eine grundlegenden Beschreibung der physikalischen oder chemischen Prozesse vorgenommen, oder die Materialien werden dazu verwendet, bestimmte Vorgänge analytisch zu beschreiben oder mit numerischen Methoden zu vergleichen. In den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit sind Quellen dieser Art aufgeführt und werden hier zur detaillierteren Beschreibung der Hintergründe verwendet.

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit dargestellt. Dabei sind die Grundlagen der Wärmeleitung und -übertragung, grundlegende thermodynamische Beziehungen und mathematische Beschreibungen von Phasenwechseln aufgezeigt. Die angegebenen Gleichungen sind den jeweiligen Quellen entnommen, wobei aus Gründen der Verständlichkeit und Transparenz die verwendeten Symbole teilweise abgeändert wurden und durch einheitliche Symbole ersetzt wurden. Die physikalische Bedeutung bleibt erhalten.

3.1 Thermische Energiespeicherung und -übertragung

Zur Untersuchung und Bestimmung der Leistungsfähigkeit der PCM-Komposite sind theoretische Überlegungen notwendig, welche sich mit der Wärmeübertragung, dem Wärmedurchgang und dem thermodynamischen Verhalten der Materialien beschäftigen. Die Kenntnis des Temperaturfeldes in einem Material ist unumgänglich für die Bestimmung von thermischen Transport- und Speichervorgängen. Die räumliche und zeitliche Änderung der Temperatur T wird über die instationäre Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Die eindimensionale Form lautet [54]:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = a \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \quad (3.1)$$

wobei a , die Temperaturleitfähigkeit des Materials, definiert ist zu

3.1 Thermische Energiespeicherung und -übertragung

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (3.2)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p . Die Temperaturleitfähigkeit fasst dabei die Materialparameter zusammen und stellt den Faktor der räumlichen und zeitlichen Ausbreitung eines Temperaturunterschiedes dar. Metalle und Gase besitzen die größten Temperaturleitfähigkeiten, womit ein Temperatúrausgleich schnell erfolgen kann. Aluminium besitzt mit $98,8 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ eine sehr große Temperaturleitfähigkeit, während PVC mit $0,11 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ eine sehr geringe Temperaturleitfähigkeit besitzt.

Die thermische Belastung von Bauteilen und Komponenten im Bereich der Elektronik kann durch die (kurzzeitige) Speicherung der thermischen Energie in Kühlkörpern oder -medien gesenkt werden. Ein auftretender Wärmepuls, ausgelöst durch bspw. Verlustleistung eines elektronischen Bauteils, wird an den Kühlkörper bzw. -medium transferiert. Durch die Temperaturleitfähigkeit wird der so entstandene Temperaturunterschied im Material weiter transportiert und meist an die Umgebung abgegeben. Im Material wird dabei die thermische Energie kurzzeitig gespeichert. Dies kann sensibel oder latent erfolgen. Dabei ist die sensible Speicherung die verbreitetste Art der Energieaufnahme. Die Aufnahme der thermischen Energie Q bewirkt dabei einen Anstieg der Temperatur dT im Material und ist mit der spezifischen Wärmekapazität des Materials verknüpft [23]:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT \quad (3.3)$$

Neben der sensiblen Speicherung gibt es noch die Möglichkeiten der thermo-chemischen und der latenten Energiespeicherung. Thermo-chemische Speicherung erfolgt bei reversiblen chemischen Reaktionen, wie z. B. Oxidation und Reduktion von Metalloxiden. Tritt bei Aufnahme von Wärmeenergie ein Temperaturanstieg auf, so spricht man von sensibler Wärme, während eine gleichbleibende Temperatur bei Aufnahme von Wärmeenergie latente Wärme genannt wird [55].

Ein Maß für die Speicherfähigkeit latent speichernder Materialien ist die Enthalpie. Diese ist die gesamte aufgenommene Wärmeenergie (bei konstantem Druck und pro Masseneinheit) in einem Temperaturintervall dT und wird als Enthalpie dH bezeichnet [55]:

$$dH = cdT \quad (3.4)$$

Die gesamte gespeicherte Energie im Temperaturbereich von T_1 bis T_2 , wobei $T_1 < T_m < T_2$, lässt sich für Phasenwechselmaterialien mit Gleichung 3.5 berechnen:

$$Q = \int_{T_1}^{T_m} mc_p dT + m\Delta H + \int_{T_m}^{T_2} mc_p dT \quad (3.5)$$

Hier ist ΔH die Enthalpieänderung während des Phasenwechsels. Bei fest-flüssig Phasenwechseln wird diese als Schmelzenthalpie, im Folgenden vereinfacht als Enthalpie, bezeichnet. Die gesamte aufgenommene Energie ist dabei zusammengesetzt aus der sensiblen Energie (erster und dritter Summand), sowie dem latenten Anteil (mittlerer Summand). Die angegebene Gleichung ist dabei nur für einen vollständigen Phasenwechsel gültig. Bei teilweiser Umwandlung ist ein Faktor für den prozentualen Anteil des Phasenwechsels beim mittleren Summanden einzuführen und die Grenzen der Integrale entsprechend anzupassen. Die Bereiche vor (T_1 bis T_m) und nach dem Phasenwechsel (T_m bis T_2) sind getrennt voneinander zu berechnen, da hier ein anderer Verlauf der spezifischen Wärmekapazität c_p auftritt. Q ist die Gesamtenergie, während e die Gesamtenergie pro Masseneinheit darstellt. Aufgrund des Phasenwechsels ist eine Änderung der Wärmekapazität beobachtbar (Abbildung 3.1).

Die Steigung des Graphen vor und nach dem Phasenwechsel ist unterschiedlich, die spezifische Wärmekapazität und deren Temperaturabhängigkeit ändert sich also mit der Phase des Materials. Somit sind die Speicherungsprozesse des Materials abhängig von Temperatur und der vorliegenden Phase.

In technischen Prozessen muss die Speicherung der Energie im Material in relativ kurzen Zeiten erfolgen. Dazu muss ein entsprechend schneller Energietransport möglich sein. Dies wird durch die Wärme-

3.1 Thermische Energiespeicherung und -übertragung

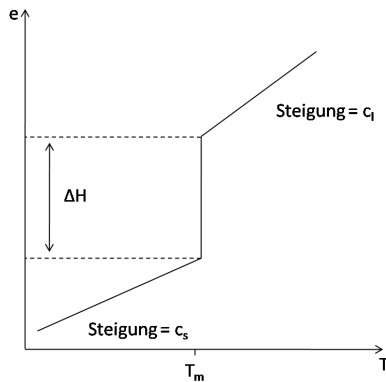


Abbildung 3.1: schematischer Verlauf der Enthalpie über die Temperatur, nach [55]

leitfähigkeit beschrieben. Wärmeleitung im Material wird durch das Fourier'sche Gesetz über den Wärmestrom $\vec{q}$ beschrieben:

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T \quad (3.6)$$

wobei nach dem ersten Satz der Thermodynamik die Energieerhaltung gegeben sein muss:

$$(H\rho)_t + \text{div} \vec{q} = F \quad (3.7)$$

F ist hierbei eine volumetrische Wärmequelle (>0) oder -senke (<0), der Index t steht hier für die partielle Ableitung nach t . Das Einsetzen von H und $\vec{q}$ mit Gleichung 3.6 und Gleichung 3.4 in Gleichung 3.7 ergibt die instationäre Wärmeleitungsgleichung:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \text{div}(\lambda \nabla T) + F \quad (3.8)$$

Diese beschreibt das zeitliche und örtliche Verhalten der Temperatur in einem Körper. Als Stoffeigenschaften sind hier die Dichte ρ , die spezifische Wärmekapazität c und die Wärmeleitfähigkeit λ des Materials gegeben. Als Wärmequelle bzw. -senke F kann hier die Erstarrungs-

bzw. Schmelzenthalpie verwendet werden [55]. Gleichung 3.8 stellt also eine Erweiterung von Gleichung 3.1 durch die Wärmequelle bzw. -senke dar.

3.2 Thermodynamik und Phasenwechsel

Dynamische Prozesse von Phasenwechseln können mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben werden. Die Grundbeziehungen sind im Folgenden dargestellt.

3.2.1 Grundbeziehungen aus der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (3.9)$$

beschreibt die Änderung der inneren Energie eines Systems ΔU als Änderung von Wärme ΔQ und Arbeit ΔW [56]. Die aufgenommene Energie in Form von Wärme erhöht einerseits die Energie im System und ist notwendig, um eine Arbeit $P_0 \int dV$ zu verrichten [57]:

$$(\Delta Q)_{P=P_0} = \Delta U + P_0 \int dV \quad (3.10)$$

Mit der Definition der Enthalpie zu [56]:

$$H = U + pV \quad (3.11)$$

kann man mit dem ersten Hauptsatz (Gleichung 3.9) folgern, dass $dQ = dH$ ist [57]. Damit ist nicht nur eine phänomenologische Beschreibung der Enthalpie, wie in Gleichung 3.4, gegeben, sondern auch die thermodynamische Herkunft beschrieben. Auf die innere Energie und deren Beschreibung wird in Unterabschnitt 3.4.1 näher eingegangen. Bei isobaren Prozessen ist die Änderung der Enthalpie dH gleichzusetzen mit der Änderung der inneren Energie abzüglich der Volumenänderungsarbeit W :

$$dH = dU - \delta W \quad (3.12)$$

3.2 Thermodynamik und Phasenwechsel

Die kalorischen Zustandsgleichungen für die Enthalpie gelten analog zu denen der inneren Energie, womit sich die Enthalpie als eindeutige Funktion zweier thermischer Zustandsvariablen darstellen lässt:

$$H = H(p, T)$$

$$H = H(p, V)$$

und

$$H = H(V, T)$$

Aus dem totalen Differential der Enthalpie

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta p} \right) dp + \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right) dT \quad (3.13)$$

lässt sich mit dem zweiten Differentialquotienten der Gleichung die isobare Wärmekapazität definieren zu [58]

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad (3.14)$$

Eine Temperaturänderung (bei konstantem Druck) resultiert somit in einer Änderung der Enthalpie. Die ausgetauschte Wärme dQ_p ändert unter isobaren Bedingungen die Enthalpie H bzw. die innere Energie und ist damit eine Zustandsgröße.

3.2.2 Zustandsänderungen

Phasenwechselmaterialien finden seit Jahrzehnten Anwendung in Industrie und im privaten Gebrauch. Dabei erstreckt sich der Einsatz auf Gebiete wie bspw. Klimatisierung von Gebäuden, Datenspeicher, Warm- und Kaltkissen und Energiespeicherung [59]. Klassifiziert werden PCMs nach der Art des Phasenwechsels [60]:

- Fest - fest
- Fest - flüssig
- Flüssig - gasförmig
- Fest - gasförmig

Die Auswahl eines PCM's basiert auf verschiedenen Eigenschaften der Materialien, welche für den jeweiligen Anwendungsfall betrachtet werden müssen. Im Falle von fest-flüssig PCM's sind dies (nach [59]):

- Thermo-physikalische Eigenschaften
 1. Schmelztemperatur
 2. Enthalpie
 3. Spezifische Wärmekapazität
 4. Volumenänderung und Dampfdruck
 5. Kongruentes Aufschmelzen
- Kinetische Eigenschaften
 1. Nukleationsrate
 2. Kristallwachstumsgeschwindigkeit
- Chemische Eigenschaften
 1. Chemische Stabilität
 2. Reversibilität von Schmelz- und Erstarrungszyklen
 3. Kein Abbau nach hoher Anzahl an Zyklen
 4. Korrosivität gegenüber den eingesetzten Materialien
 5. Ungiftig, nicht entflammbar und nicht explosiv

Für die geeignete Auswahl eines PCM's für eine Anwendung müssen einige oder alle der gezeigten Aspekte berücksichtigt werden. Dabei sind Schmelztemperatur und Unterkühlung entscheidend für die angestrebten Einsatztemperaturen, Nukleationsrate und Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmen die Dynamik des Systems. Eine hohe Enthalpie ist unumgänglich für eine effiziente Kühlleistung des PCM's am Bauteil, stark endotherme Umwandlungen bewirken eine hohe Energieaufnahme und damit eine Senkung der auftretenden Temperaturen (sofern diese im Schmelzbereich des PCM liegt). Weiterhin sind für eine industrielle Umsetzung Verfügbarkeit und Preis, sowie im Leichtbau die Dichte der Materialien entscheidend.

3.2 Thermodynamik und Phasenwechsel

Für die Untersuchung dynamischer Vorgänge in Phasenwechselmaterialien und Kompositen daraus, ist es notwendig die allgemein ablaufenden Prozesse zu veranschaulichen. Vorwiegend sind dies die Prozesse des Phasenwechsels selbst, welcher der hemmende Faktor für den dynamischen Einsatz vieler PCMs ist. Der Phasenwechsel findet bei fest-flüssig PCMs am Schmelzpunkt bzw. genauer im Schmelzbereich statt, wobei die Enthalpie ΔH die zum Aufschmelzen des PCMs benötigte Energiemenge pro Gramm darstellt [3]:

$$\Delta Q = \Delta H = m\Delta h \quad (3.15)$$

Der Schmelzbereich ist durch die Grenztemperaturen Onset- und End-Temperatur begrenzt. Diese stellen den Beginn und den Abschluss des Phasenwechselvorgangs dar. Die Bestimmung der Temperaturen, sowie der Enthalpie erfolgt durch thermo-physikalische Messmethoden, welche in Abschnitt 4, S. 53, erläutert werden.

Bei Änderung von intensiven Systemgrößen wie bspw. Temperatur und Druck können Materialien verschiedene Phasengebiete durchlaufen. Bei Abhängigkeit der Prozesse von Temperatur und Druck, findet sich die stabile Phase im Phasendiagramm wieder (Abbildung 3.2):

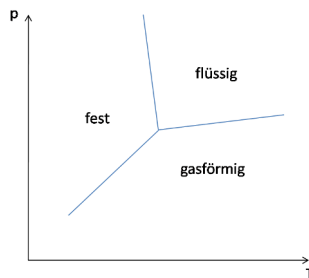


Abbildung 3.2: schematisches Phasendiagramm für ein Einkomponenten-System

Die Gebiete der festen, flüssigen und gasförmigen Phasen sind jeweils durch Linien voneinander getrennt, was bestimmten Temperaturen und Drücken entspricht. Der Schnittpunkt der Linien ist der Tripelpunkt, ein Punkt, an welchem alle drei Phasen im Gleichgewicht ste-

hen und parallel existieren. Beim p-T-Diagramm (Abbildung 3.2) werden die einzelnen Phasenfelder so angeordnet, dass bei Erhöhung des Drucks das Volumen sinkt, und mit Erhöhung der Temperatur die Entropie steigt [57].

Die aufgenommenen Wärmeenergie bei einer Zustandsänderung von Zustand 1 bei T_1 zu Zustand 2 bei T_2 bei isobaren Bedingungen ist vollständig durch die Enthalpie-Änderung beschrieben. Beschreiben lässt sich dies mit der spezifischen Wärmekapazität [58]:

$$Q_{12} = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (3.16)$$

3.2.3 Phasenwechsel-Klassifikation nach Ehrenfest

Phasenwechsel können nach der Ehrenfest-Klassifikation in verschiedene Arten eingeteilt werden [61]. Die Klassifizierung bezieht sich dabei auf die Zustandsvariablen aus der Thermodynamik V , p und T . Bei einer Phasenumwandlung erster Ordnung ist die freie Energie G als Funktion einer Zustandsvariablen kontinuierlich, die erste Ableitung jedoch diskontinuierlich. Dies sind beispielsweise Schmelz- und Kondensationsvorgänge. Eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung ist eine Umwandlung bei welcher die Gibbs- Funktion und deren erste Ableitung kontinuierlich, und die zweite Ableitung diskontinuierlich sind. Dies ist beispielsweise eine diskontinuierliche Änderung von c_p und tritt bei einer Umwandlung in den supraleitenden Zustand auf. Die Umwandlung der dritten Art ist laut Ehrenfest durch eine Diskontinuität in $\left(\frac{\delta c_p}{\delta T}\right)_p$ erkennbar. Eine solche Umwandlung ist jedoch nicht bekannt. Technisch relevant sind nur Umwandlungen erster und zweiter Ordnung. In modernen Klassifizierungen wird nur noch zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Übergängen unterschieden [62]. Kontinuierliche Übergänge sind dabei nach Ehrenfest Übergänge erster Art und diskontinuierliche Übergänge sind Übergänge höherer Ordnung.

Abbildung 3.3 stellt die Übergänge erster und zweiter Ordnung und deren Auswirkung auf die thermodynamischen Eigenschaften dar. Charakteristische Parameter sind das Volumen V , die Enthalpie H , das

3.3 Analytik des Phasenwechsels

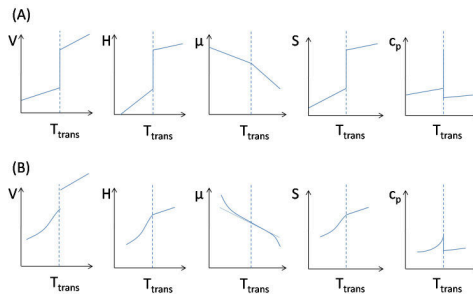


Abbildung 3.3: Veränderung verschiedener thermodynamischer Parameter bei Phasenübergängen erster Ordnung (A) und zweiter Ordnung (B), nach [63]

chemische Potential μ , die Entropie S und die spezifische Wärmekapazität c_p .

Eine Umwandlung erster Art, wie das Schmelzen, verändert demnach das Volumen sprunghaft. Nach der Umwandlung (bei steigender Temperatur) vergrößert sich das Volumen des Materials, ebenso wie die Enthalpie H und die Entropie S . Im Graphen für die spezifische Wärmekapazität c_p ist nach der Umwandlung eine Absenkung beobachtbar. Weitere Energiezufuhr in Form von Wärme führt hier zu einer schnelleren Erhöhung der Temperatur. Allgemein erfordert ein Phasenübergang erster Ordnung eine Umwandlungswärme, also eine Enthalpie [62]. Demnach sind alle Phasenübergänge von Phasenwechselmaterialien Übergänge erster Art.

3.3 Analytik des Phasenwechsels

Für die Auslegung eines Phasenwechselmaterials für ein Anwendungsszenario ist es wichtig, die Temperaturverteilung zum Zeitpunkt t im PCM zu kennen. Allgemein ist diese durch verschiedene Faktoren bestimmt, bspw. die Temperaturverteilung bzw. -leitung im Festkörper und der flüssigen Phase. Weiterhin tritt noch die Schwierigkeit auf, dass bei einem Phasenwechsel zwei Phasen parallel vorliegen, und diese von einer Grenzschicht getrennt sind. Diese Grenzschicht muss sich aber bei transienten Vorgängen bewegen. Vorgänge dieser Art werden im allgemeinen als Stefan-Problem (nach J. Stefan [64]) bezeichnet.

net. Neben Stefan hat auch Neumann das Voranschreiten einer Grenzschicht beschrieben. Die ursprünglichen Modelle und Lösungen von Stefan und Neumann werden im Folgenden vorgestellt [65].

3.3.1 Stefan-Problem

Phasenwechselprobleme haben gemeinsam, dass sowohl das interne Temperaturfeld, als auch die Lage der Grenzschicht zwischen den Phasen unbekannt ist. Diese Art mathematisch-physikalische Probleme werden deshalb auch als *moving boundary problems* bezeichnet. Zur Lösung müssen verschiedene Bedingungen und Annahmen vorausgesetzt werden. Für den einfachsten Fall sind diese wie folgt [55]:

- Isotroper Wärmetransfer, reine Leitung
- Latente Wärme konstant, aufgenommen oder abgegeben bei der Phasenwechseltemperatur
- Phasenwechseltemperatur ist konstant, keine Unterkühlungs- oder Keimbildungseffekte
- Planare und scharfe Grenzfläche
- Oberflächenspannung und Krümmung der Oberfläche unbedeutend
- Materialeigenschaften konstant ($\rho_l, \rho_s, c_l, c_s, \lambda_s, \lambda_l$)
- Kein Dichteunterschied ($\rho_l = \rho_s$)

Im Falle von Stefan, der sich mit dem Erstarren von Eis befasste, sind verschiedene Annahmen getroffen worden, die das System weiter eingrenzen:

- Kein Temperaturgradient in der flüssigen Phase
- Vernachlässigbare Wärmekapazität in der festen Phase, damit: stationäre Wärmeleitung
- Wärmefluss ist eindimensional

3.3 Analytik des Phasenwechsels

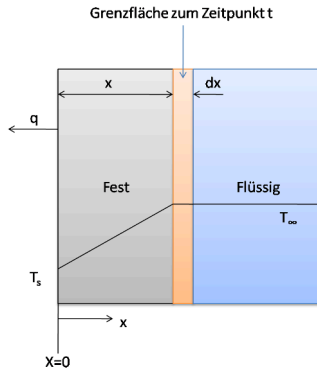


Abbildung 3.4: grafische Darstellung des Stefan-Problems

Abbildung 3.4 zeigt die grafische Beschreibung des Modells nach Stefan. Die Temperatur T_S an der Oberfläche ist geringer als die Erstarrungs- oder Solidus-Temperatur T_∞ . Während des Phasenwechsels tritt latente Wärme ΔH in der Grenzfläche auf, welche aufgrund der konstanten Temperatur in der Flüssigkeit durch den Festkörper abtransportiert werden muss. Der Transport ist somit durch die Eigenschaften des Festkörpers bestimmt.

Die Energieerhaltungsgleichung an der Grenzfläche lautet demnach:

$$\rho_l \Delta H_{sl} \frac{dx}{dt} = \frac{\lambda_s (T_\infty - T_S)}{x} \quad (3.17)$$

Mit den Anfangsbedingungen $x(t=0) = 0$ und Integration von Gleichung 3.17 erhält man:

$$x = \sqrt{\frac{2\lambda_s (T_\infty - T_S)t}{\rho_l \Delta H_{sf}}} \quad (3.18)$$

Das Wachstum der festen Schicht ist durch eine $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit bestimmt. Dies gilt für eine konstante Temperaturdifferenz $(T_\infty - T_S)$, sowie für stationären Wärmefluss und Vernachlässigung von Wärmeleitung in der flüssigen Phase.

3.3.2 Neumann-Problem

Die Herangehensweise von Neumann ist allgemeiner [55]. Unterschiede zur Methode von Stefan sind:

- Die Wärmekapazität des Festkörpers wird nicht vernachlässigt, es handelt sich somit um instationäre Wärmeleitung
- Für die Energieerhaltungsgleichung der Grenzfläche wird auch Wärmeleitung in der flüssigen Phase betrachtet
- Die Volumenänderung wird ebenfalls betrachtet

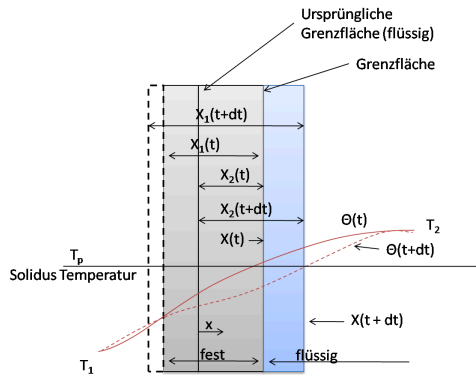


Abbildung 3.5: grafische Darstellung des Neumann-Problems

Bei dieser Betrachtung besitzt die Fläche bei $x = 0$ (äußere Fläche) eine konstante Temperatur T_1 . Die flüssige Phase erstarrt durch Wärmeeintrag über die Außenfläche. Somit wird Wärme durch die Flüssigkeit über die Grenzfläche und die feste Phase nach außen transportiert (Abbildung 3.5). An der Grenzfläche tritt latente Wärme durch die Erstarrung auf. Der Ort der Grenzfläche ist als $X(t)$ zu jeder Zeit bekannt.

Mit den Randbedingungen $\Theta(x = 0) = T_s$ und den Eigenschaften des Festkörpers (Index s), ist die eindimensionale transiente Wärmeleitungsgleichung gültig:

3.3 Analytik des Phasenwechsels

$$\frac{\delta^2 \Theta_s}{\delta x_1^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\delta \Theta_s}{\delta t} \quad (3.19)$$

Für die Randbedingung $\Theta_l(x_2 \rightarrow \infty) = T_l$ ist obige Gleichung gültig mit den Eigenschaften der flüssigen Phase (Index l).

$$\frac{\delta^2 \Theta_l}{\delta x_2^2} = \frac{1}{a_l} \frac{\delta \Theta_l}{\delta t} \quad (3.20)$$

Der Volumensprung zwischen der flüssigen und festen Phase wird über den Dichteunterschied berechnet:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\rho_s}{\rho_l} = \beta \quad (3.21)$$

In der Grenzfläche müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: Bei $x_1 = X_1(t)$ oder $x_2 = X_2(t)$, $\Theta_s = \Theta_l = T_p$.

$$\begin{aligned} \lambda_s \left(\frac{\delta \Theta_s}{\delta x_1} \right)_{x_1=X_1} - \lambda_l \left(\frac{\delta \Theta_l}{\delta x_2} \right)_{x_2=X_2} &= \Delta H_{sl} \rho_s \frac{dX_1}{dt} \\ &= \Delta H_{sl} \rho_l \frac{dX_2}{dt} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Der rechte Teil der Gleichung stellt dabei die frei werdende Erstarrungswärme dar, die durch die feste Phase abtransportiert werden muss. Gleichung 3.22 wird dabei als Stefan-Bedingung bezeichnet [66]. Abbildung 3.6 stellt die Bewegung der Grenzfläche grafisch dar.

Da das Problem im eindimensionalen transienten Fall modelliert ist, kann eine Fehlerfunktion bzw. komplementäre Fehlerfunktion als Lösung angenommen werden:

$$\theta_s = \Theta_s - T_p = (T_s - T_p) + A \left(\operatorname{erf} \frac{x_1}{2\sqrt{a_s t}} \right) \quad (3.23)$$

$$\theta_l = \Theta_l - T_p = (T_l - T_p) + B \left(\operatorname{erfc} \frac{x_2}{2\sqrt{a_l t}} \right) \quad (3.24)$$

Durch Einsetzen der Bedingungen $x_1 = X_1(t)$ oder $x_2 = X_2(t)$, $\Theta_s = \Theta_l = T_p$ in obige Gleichungen erhält man:

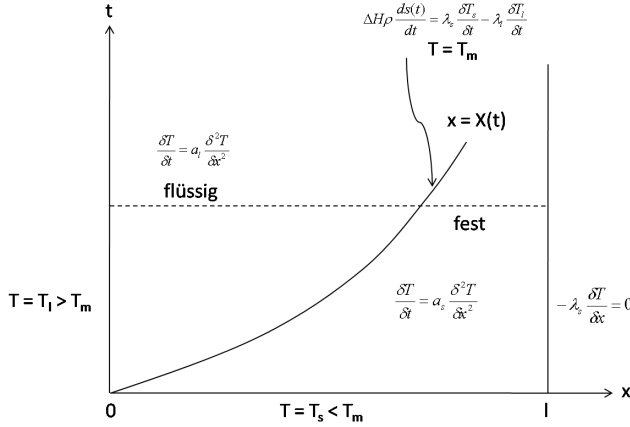


Abbildung 3.6: Raum-Zeit Diagramm für die Bewegung der Grenzfläche, nach [55]

$$0 = (T_s - T_p) + A \left(\operatorname{erf} \frac{X_1}{2a_s t} \right) \quad (3.25)$$

$$0 = (T_l - T_p) + B \left(\operatorname{erfc} \frac{X_2}{2a_l t} \right) \quad (3.26)$$

Mit Gleichung 3.21 lassen sich X_1 und X_2 als abhängig von $\sqrt{t}$ beschreiben:

$$X_1 = K\beta\sqrt{t} \quad (3.27)$$

$$X_2 = K\sqrt{t} \quad (3.28)$$

K ist eine Konstante die durch weiteres Umformen bestimmt werden muss. Nach einigen Berechnungen (nachzulesen in [65]) ergibt sich K , A und B und das Temperaturfeld im Festkörper sowie in der flüssigen Phase kann bestimmt werden:

$$\frac{\Theta_s - T_p}{T_s - T_P} = 1 - \frac{\operatorname{erf} \frac{x_1}{2\sqrt{a_s t}}}{\operatorname{erf} \frac{K\beta}{2\sqrt{a_s}}} \quad (3.29)$$

$$\frac{\Theta_l - T_p}{T_l - T_P} = 1 - \frac{\operatorname{erfc} \frac{x_2}{2\sqrt{a_l t}}}{\operatorname{erfc} \frac{K}{2\sqrt{a_l}}} \quad (3.30)$$

3.3.3 Weitere Lösungsmethoden

Bei oben angesprochenen Problemen interessiert nicht nur der Ort der Grenzfläche sondern im gleichen Maße auch das Temperaturprofil im Körper. Eine analytische Beschreibung und Lösung eines solchen Problems ist nur mit Annahmen und hohem Aufwand verbunden [67, 68]. Nach Lu [69] können unter bestimmten Annahmen die dynamischen Eigenschaften und Eignung von Materialien berechnet werden. Das Modell geht von einem einseitig beheiztem PCM-Körper aus, dessen Dicke d im Vergleich zur Breite gering ist. Somit kann der Wärmeverlust am Rand vernachlässigt werden. Im Bereich der festen und der flüssigen Phase müssen somit die Wärmeleitungsgleichungen erfüllt sein (Gleichung 3.19 und Gleichung 3.20), wobei für den Ort $X(t)$ der Grenzfläche $0 \leq x \leq X(t)$ in Gleichung 3.19 und $X(t) \leq x \leq H$ in Gleichung 3.20 gilt. Die Randbedingungen für das Modell sind in Abbildung 3.7 gezeigt. Für die Grenzfläche gilt außerdem die Stefan-Bedingung (Gleichung 3.22). Die Materialparameter a , c und λ sind für sowohl feste als auch flüssige Phase gleich.

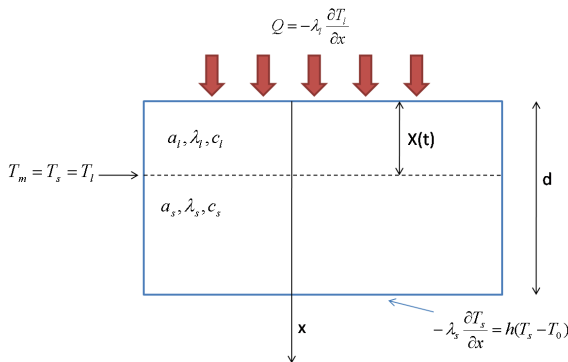


Abbildung 3.7: Darstellung und Randbedingungen des Modells nach Lu

Der Wärmeübergangskoeffizient α wird im Modell zu $5 \text{ W/m}^2\text{K}$ angenommen und stellt den Wärmeübergang zur umgebenden Luft dar. Lu leitet zwei Temperatur-Regime für diese Annahmen ab: Regime 1 für $t < t_0$ und Regime 2 bei $t > t_0$, wobei t_0 die Zeit darstellt, welche der Wärmefluss benötigt um in die erste Schicht des Materials einzudringen (Gleichung 3.31).

$$t_0 = \frac{d}{5\lambda_s} \quad (3.31)$$

Für $t < t_0$ lässt sich mit

$$\frac{T_s(x, t) - T_0}{Q} = \frac{\sqrt{5a_s t}}{\lambda_s} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{5a_s t}}\right)^2 \quad (3.32)$$

und für $t > t_0$ mit

$$\begin{aligned} \frac{T_s(x, t) - T_0}{Q} = & \frac{(d-x)^2}{2\lambda_s d} + \frac{d}{\lambda_s} \left(\frac{1}{Bi} + \frac{d^2 - x^2}{2d^2} \right) \cdot \\ & \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{a_s(t-t_0)(1+Bi/3)}{d^2(2/3 + 2Bi/15 + 1/Bi)}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.33)$$

die Temperatur der oberen Fläche

$$\frac{T_{surface}(t_0)}{T_m} = \frac{T_0}{T_m} + \frac{Qd}{\lambda_s T_m} \quad (3.34)$$

und die Zeit bis zum Schmelzen der Fläche

$$\frac{t_m}{t_0} = \begin{cases} \left(\frac{2\lambda_s \Delta T}{Qd}\right)^2 & \text{für } t_m \leq t_0 \\ 1 - \frac{2}{m} \ln \left[1 - \left(\frac{2\lambda_s \Delta T}{Qd} - 1\right) \frac{Bi}{2+Bi} \right] & \text{für } t_m \geq t_0 \end{cases} \quad (3.35)$$

berechnen.

Dabei sind $\Delta T = T_m - T_0$ und

$$m = \frac{2a_s t_0 (1 + Bi/3)}{d^2 (2/3 + 2Bi/15 + 1/Bi)}. \quad (3.36)$$

3.3 Analytik des Phasenwechsels

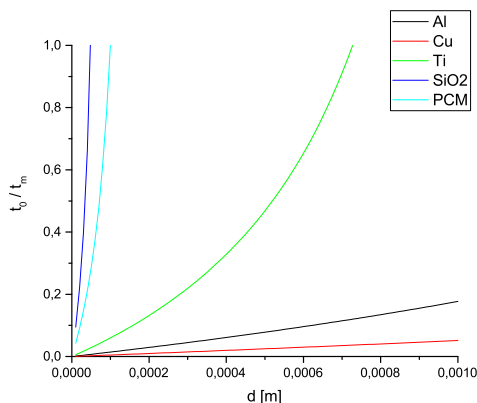


Abbildung 3.8: t_0/t_m in Abhängigkeit der Dicke d für unterschiedliche Materialien

Mit Gleichung 3.35 lässt sich ermitteln ob ein Material zum Zeitpunkt t_0 bereits geschmolzen ist. Für einen Wärmefluss von $Q = 10^8 \text{ W/m}^2$, eine Biot-Zahl von 10^{-5} , einer Umgebungstemperatur von 300 K und den Materialparametern aus Tabelle 3.1 lässt sich dies grafisch darstellen (Abbildung 3.8).

Tabelle 3.1: Materialparameter für die Berechnung von t_0/t_m nach Lu

Material	$\lambda \text{ [W/mK]}$	$a \text{ [} 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s]}$	$T_m \text{ [K]}$
Aluminium (Al)	226	96,8	933
Kupfer (Cu)	397	115	1358
Titan (Ti)	22	9,6	1953
Quarz (SiO ₂)	1,67	0,73	1743
PCM	100	60	350

Für einen Wärmestrom von 10^8 W/m^2 , eine Biot-Zahl von 10^{-5} einer Umgebungstemperatur von 300 K schmilzt bei einer Dicke von 2 mm sowohl Quarz als auch das PCM bereits bei t_0 .

3.3.4 Zusammenfassung

Allen vorgestellten Modellen ist gemein, dass die Schmelztemperatur T_m des Phasenwechselmaterials als konstant und scharf angenommen wird. Das heißt in der Modellbetrachtung wird die in der Praxis auftretende Unterkühlung des Materials nicht mit berücksichtigt, der Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang des Materials ist scharf abgegrenzt bei einer Temperatur. Dies ist für eine grundsätzliche Überlegung durchaus praktikabel, wird bei den meisten Phasenwechselmaterialien die Realität aber nicht vollständig abbilden können. Anhand der Geschwindigkeit der Grenzfläche lässt sich in allen Modellen die Dynamik des Phasenwechselvorgangs beschreiben. Ist die Geschwindigkeit hoch, kann das Material schnell Energie aufnehmen und den Phasenwechsel vollziehen. Die Erstarrung des Materials läuft aufgrund der Gleichheit der Eigenschaften (λ , ρ , c_p) im festen und flüssigen Zustand ebenso rasch ab, womit die Rückerstarrung nach Aufschmelzen mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft und das Material erneut zum Aufschmelzen und der damit verbundenen hohen Energieaufnahme zur Verfügung steht.

3.4 Wärmeübertragung

Neben der Speicherung und dem Transport von Wärmeenergie stellt die Wärmeübertragung einen weiteren wichtigen Aspekt der dynamischen Kühlung dar. Vor dem Transport der Energie muss diese von der Quelle zum transportierendem Medium übertragen werden.

3.4.1 Phononentheorie

Der Wärmetransport als Energietransport kann auf drei verschiedene Arten erfolgen, wobei jeweils andere physikalische Mechanismen für den Transport verantwortlich sind. Dies sind [70]:

- Leitung: Transport durch gekoppelte Gitterschwingungen oder freie Elektronen
- Konvektion: Massentransport, frei oder erzwungen
- Strahlung: Transport durch Photonen

3.4 Wärmeübertragung

In dieser Arbeit ist die Wärmeleitung der Hauptmechanismus der Wärmeübertragung in den entwickelten Materialien und soll hier beschrieben werden. Konvektion und Strahlung spielen bei der Beschreibung der Versuchsaufbauten und der Ermittlung der Messwerte eine Rolle, auf diese Arten der Übertragung soll jedoch nicht näher eingegangen werden.

Während bei Metallen der Hauptmechanismus des Energietransportes über freie Elektronen erfolgt, so dominiert bei anderen Materialien die Übertragung durch Gitterschwingungen. Dabei kann man sich die Bestandteile des Gitters, Atome oder Moleküle, als über Federn verbundenen Massenpunkte vorstellen. Thermische Energie und Temperatur stellen eine Anregung dar, welche zu gekoppelten Schwingung dieser Punkte führt. Die Energie eines solchen Oszillators ist [70]:

$$E_{\text{Phonon}} = hf = \hbar\omega \quad (3.37)$$

Für die drei Raumrichtungen und eine Anzahl N von Atomen ergibt sich somit eine Gesamtenergie von $E = 3Nhf$, wobei die Schwingungen den Gesetzen der Quantenmechanik folgen und damit nur diskrete Energieniveaus $n + 1/2$ einnehmen können [8]. Ob ein Energieniveau besetzt ist richtet sich nach der Temperatur und wird durch die Bose-Einstein-Verteilung beschrieben:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{hf}{k_B T}} - 1} \quad (3.38)$$

Die gesamte Energie U eines Körpers wird damit:

$$U = 3N(\langle n \rangle + \frac{1}{2})hf = 3Nhf \left(\frac{1}{e^{\frac{hf}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.39)$$

Die spezifische Wärmekapazität ist die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur [8]:

$$c_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B \left(\frac{hf}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{hf}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{hf}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (3.40)$$

Gleichung 3.40 ist dabei die spezifische Wärmekapazität nach Einstein. In diesem Modell wird angenommen, dass alle Phononen

eine Frequenz besitzen und voneinander unabhängig schwingen. Ein genaueres Modell geht auf Debye zurück, in welchem auch eine Kopplung der einzelnen Oszillatoren und verschiedene Frequenzen eingenommen werden können [71]:

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.41)$$

Hier ist T_D die Debye-Temperatur, definiert zu: $T_D = \frac{\hbar f}{k_B}$ und $x = \frac{\hbar f}{k_B T}$. Für $T \gg T_D$ nähert sich die Gleichung an den Wert $3Nk_B$ an, für $T \ll T_D$ wird Gleichung 3.41:

$$c_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (3.42)$$

Tabelle 3.2 stellt ein paar ausgewählte Debye-Temperaturen für verschiedene Materialien dar. Die Debye-Temperatur steigt dabei mit der Härte des Materials.

Tabelle 3.2: Debye-Temperaturen verschiedener Stoffe, nach [70]

Material	T_D [K]
Pb	88
Na	172
Ag	226
NaCl	281
Cu	345
Mg	405
Al	428
Diamant	1860

3.4.2 Kennzahlen von Wärmetransportvorgängen

Mehrere dimensionslose Kennzahlen dienen zur Beschreibung des Abkühlens oder Aufheizens eines Objektes [54, 72].

3.4 Wärmeübertragung

Die Fourier-Zahl:

$$Fo = a \frac{t}{s^2} \quad (3.43)$$

oder dimensionslose Zeit, mit der charakteristischen Länge s (für eine halb-unendliche Platte ist $s = d/2$). Die Biot-Zahl:

$$Bi = \alpha \frac{s}{\lambda} \quad (3.44)$$

mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α und der Wärmeleitfähigkeit λ . Diese stellt ein Verhältnis des Wärmeübergang außen am Körper zum Wärmetransport im Körper dar. Hohe Biot-Zahlen stellen einen guten Wärmetransport im Körper, im Vergleich zum Wärmeübergang außen, dar [54]. Und die dimensionslose Temperatur:

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_\infty}{\theta_A - \theta_\infty} \quad (3.45)$$

Der Widerstand eines Materials gegen das Ausbreiten eines Temperaturunterschiedes ist der Wärmeleitwiderstand [73]. Er ist definiert zu:

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}_v} \quad (3.46)$$

Aufgrund der Analogie zum ohmschen Widerstand $R = U/I$ wird in der Elektrotechnik häufig ein Ersatzschaltbild für den thermischen Durchgang erstellt. Dieses besteht aus einer Parallelschaltung von Kapazität und Widerstand. Der Wärmeleitwiderstand innerhalb eines homogenen Körpers lässt sich wie folgt berechnen [74]:

$$R_{th} = \frac{\Delta x}{\lambda A} \quad (3.47)$$

Durch einen geringen Widerstand können große Leistungen abgeführt werden. Der durch eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten auftretende Wärmestrom ist somit die entscheidende Größe des Wärmetransportes.

3.4.3 Lumped System Analysis

Das Aufheizen oder Abkühlen eines Körpers ist von mehreren Faktoren abhängig. Ein Körper der Temperatur T_1 gibt an seine Umgebung eine bestimmte Wärmeleistung $\dot{Q}$ ab [74]:

$$\dot{Q} = hA(T_1 - T_2) \quad (3.48)$$

h entspricht dabei dem lokalen Wärmeübergangskoeffizienten. Wird keine thermische Energie in den Körper gebracht und ist die Umgebungstemperatur T_2 konstant, kühlt der Körper mit einem Wärmestrom von

$$\dot{Q} = cm\dot{T}_1 \quad (3.49)$$

ab. Daraus folgt das Newton'sche Abkühlungsgesetz [75, 76]:

$$T_1(t) - T_2 = (T_1(0) - T_2)e^{-\frac{A\lambda}{cm}s t} \quad (3.50)$$

Analog lässt sich für das Aufheizen eines Körpers folgende Gleichung aufstellen:

$$T_2(t) - T_2(0) = (T_1 - T_2(0)) \left(1 - e^{-\frac{A\lambda}{cm}s t}\right) \quad (3.51)$$

Mit der „lumped system analysis“ kann das System vereinfacht werden. In Abbildung 3.9 ist dies veranschaulicht [65]. Dabei wird von einem Körper ausgegangen, der in eine Flüssigkeit konstanter Temperatur T_∞ geworfen wird.

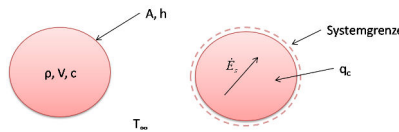


Abbildung 3.9: Vergleich von realem (links) und dem „lumped“ System (rechts)

Aus Abbildung 3.9 ist ersichtlich, dass der Wärmestrom in das System q_c gleich der Energieänderung im System $\dot{E}_s$ sein muss. Damit ist

3.4 Wärmeübertragung

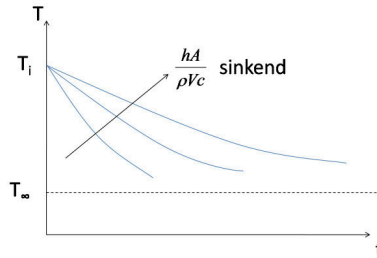


Abbildung 3.10: Temperaturantwort des „lumped systems“ bei unterschiedlichen Materialparametern, nach [65]

der Wärmestrom q_c , wobei h der Wärmeübergangskoeffizient an der Systemgrenze ist:

$$q_c = hA(T_\infty - T) = \rho V c \frac{dT}{dt} = \dot{E}_c \quad (3.52)$$

Die Lösung der Gleichung 3.52 mit den Anfangsbedingungen $t = 0$ und $T = T_i$ ergibt:

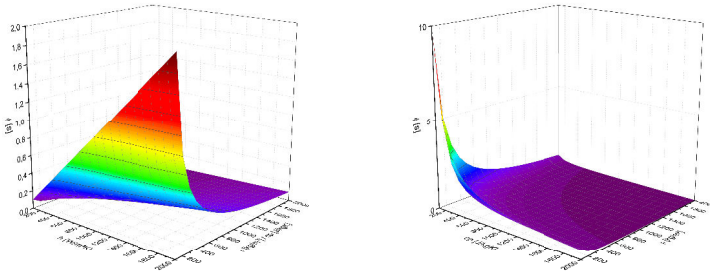
$$\frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \exp\left(-\frac{hA}{\rho V c} t\right) \quad (3.53)$$

Für diese Gleichung, gültig bei Biotzahlen $Bi < 0,1$, lassen sich Temperatur-Zeit-Graphen erstellen (Abbildung 3.10).

Der Kehrwert des Terms $\frac{hA}{\rho V c}$ wird auch Zeitkonstante Φ genannt. Bei Gleichsetzen von Φ und t ergibt sich mit Gleichung 3.54:

$$\frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} = e^{-1} = 0,368 \quad (3.54)$$

Bei Variation von Materialparametern, bspw. dem Wärmeübergangskoeffizient h oder der Dichte ρ bzw. der spezifischen Wärmekapazität c_p , ändert sich die Zeitkonstante ϕ und damit die Geschwindigkeit, mit welcher das System auf eine Temperaturänderung reagiert.



(a) $c_p = 1000 \text{ J/kgK}$ bzw. $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ (b) $h = 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$

Abbildung 3.11: Veränderung der Zeitkonstante ϕ mit unterschiedlichen Materialparametern

Abbildung 3.11 zeigt die Änderung der Zeitkonstante ϕ bei verschiedenen Werten von h und ρ bzw. c_p . Die Werte sind in Bereichen von 100 - 2000 variiert worden. Für die y-Achse von Abbildung 3.11a kann sowohl die Dichte des Materials (in kg/m^3) als auch die spezifische Wärmekapazität (in J/kgK) genommen werden, da beide in einem ähnlichen Wertebereich liegen können. Dabei ist der jeweils andere Parameter als konstanter Wert mit 1000 einbezogen worden. Die Werte der Kontaktfläche A und dem Volumen V sind jeweils konstant gehalten ($0,0192 \text{ m}^2$ und $1,92 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$).

3.5 Modelle für die Wärmeleitfähigkeit von Komposit-Materialien

Reine Materialien besitzen eine Wärmeleitfähigkeit, deren Wert auf die molekulare Struktur und den Bindungszustand zurückzuführen ist. Bei der Verbindung von mehreren reinen oder homogenen Materialien ergeben sich neben diesen auch andere Zusammenhänge, die maßgeblich die effektive Wärmeleitfähigkeit, das heißt die makroskopisch messbare Wärmeleitfähigkeit, des Komposites beeinflussen. Im folgenden Abschnitt werden einige ausgewählte Modell dargestellt, welche die Wärmeleitfähigkeit solcher Materialien beschreiben sollen.

3.5.1 Arten von Komposit-Materialien

Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in Polymeren kommen oftmals partikuläre Additive zum Einsatz, deren inhärente Wärmeleitfähigkeit deutlich größer ist als die des Polymers. Die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit ist dabei sowohl von Partikelgeometrie, -anbindung, -verteilung, als auch dem Füllgrad abhängig. Eine deutliche Steigerung der Eigenschaften, wie der Leitfähigkeit, wird beim Überschreiten der Perkolationschwelle sichtbar. Oberhalb dieser bilden die Partikel ein untereinander kontaktiertes Netzwerk aus und tragen so zu einer deutlichen Erhöhung des jeweiligen Materialparameters bei [77]. Nachteilig ist hierbei, dass teilweise sehr hohe Füllgrade realisiert werden müssen um bestimmte Eigenschaften erreichen zu können. Dies erhöht sowohl Kosten als auch den Verarbeitungsaufwand (Verschleiß an Maschinen, hoher Druck beim Spritzguss, geeignete Förderung und Verarbeitung). Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung einer festen Matrix, welche eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, und mit einem Medium infiltriert bzw. kombiniert werden kann.

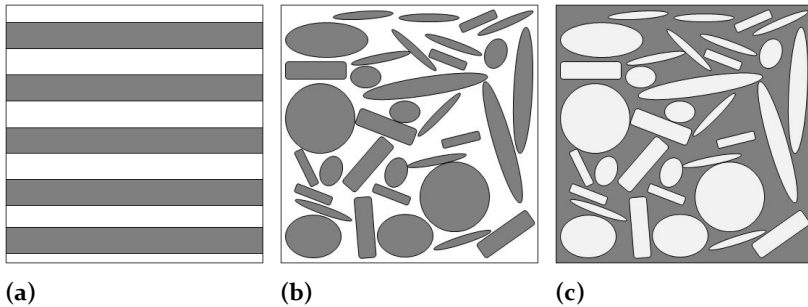


Abbildung 3.12: Unterschiedliche Konformationen von Kompositen mit 50 Vol.-% hochwärmeleitfähiger Phase (grau), a) Laminat, b) partikuläre Füllung, c) Matrix mit eingeschlossenem Material/Poren

Abbildung 3.12 zeigt einen Vergleich von drei verschiedenen Systemen. Hier ist die hoch-wärmeleitfähige Phase in grau dargestellt. Bei einem Füllgrad von 50 Vol.-% sind verschiedene Variationen möglich: Das Einbringen von Partikeln mit hoher Wärmeleitfähigkeit, das Infiltrieren einer porösen Struktur und der Aufbau als Laminat. Makrosko-

pisch sind dies heterogene Komposite. Es ist schnell ersichtlich, dass bei Transportphänomenen, wie elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, eine durchgehend kontaktierte Matrix und der Laminataufbau von Vorteil sind. Weiter hat der Laminataufbau stark anisotrope Eigenschaften, während dies bei einer infiltrierten Matrix, je nach Struktur, weniger stark ausgeprägt ist. Ferner hat eine poröse Struktur den Vorteil, dass das Schmelzverhalten eines fest-flüssig PCMs verändert wird. Aufgrund der Poren sowie der Wärmeleitfähigkeit der Matrix kommt es zu einem beschleunigtem Aufschmelzen des PCM und einem größeren nutzbaren Volumen des PCM-Speichers bei einseitiger Wärmequelle [78].

Ein schnelles Be- und Entladen von Kühlkörpern und Kühlaggregaten ist unter anderem durch die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Diese stellt die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Temperaturfeldes im Material dar und ist maßgeblich für den Wärmetransport.

Für die Anwendung eines Materials als Kühlkörper muss somit eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit vorhanden sein. Eine Vielzahl an Werkstoffen besitzen jedoch nur eine geringe intrinsische Wärmeleitfähigkeit und sind somit für bestimmte Einsatzgebiete ungeeignet. Oftmals sind jedoch andere Eigenschaften vorteilhaft, weshalb eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien einen substantiellen Mehrwert bringt. Dabei ist die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf verschiedene Arten möglich:

- Einbringen von Partikeln
- Einarbeiten in Matrices
- Schichtaufbauten
- Chemische/physikalische Modifikation

Die meist untersuchte und verwendete Methode ist hier das Einbringen von hochwärmeleitfähigen Partikel in das Ausgangsmaterial. Über den Volumenanteil lässt sich hier die effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials erhöhen. Die Zugabe der partikulären Additive ist dabei mit einer Änderung verschiedener anderer, teils verarbeitungsrelevanter, Parameter, wie bspw. der Viskosität verbunden.

Wärmeleitfähige Strukturen wie bspw. Metallschäume können ebenfalls für die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit verwendet werden. Ein

poröser Aufbau der wärmeleitenden Struktur hat dabei den Vorteil eines durchgängig kontaktierten Netzwerks, was bei gleichen Volumenanteilen zu einer vergleichsweise höheren thermischen Leitfähigkeit des Komposites führen kann. Die poröse Struktur ist jedoch nur über die flüssige Phase des Ausgangsmaterials erreichbar. Durch die formstabile Matrix ist jedoch eine Form des späteren Bauteils vorgegeben bzw. muss durch andere Maßnahmen erzeugt werden.

In Schichtaufbauten ist, wie auch in porösen Matrices, das wärmeleitfähige Medium durchgängig kontaktiert. Der Aufbau bedingt jedoch eine große Anisotropie in den Eigenschaften.

3.5.2 Modelle zur Eigenschaftsbestimmung von Kompositen

Zur Modellierung und Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Zweiphasen-Systemen existieren verschiedene Modelle, von denen ausgewählte Modelle dargestellt werden [79, 80].

Poröse Körper, wie bspw. Schäume, sind mikroskopisch gesehen aus zwei Phasen aufgebaut: der festen Phase, welche das Netzwerk oder die tragende Struktur darstellt, und der fluiden Phase, im Falle von Schäumen meist Luft. Die makroskopischen Eigenschaften des Körpers sind somit von den Eigenschaften dieser beiden Phasen bestimmt.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} des gesamten Körpers ist abhängig von der Porosität ϕ , sowie den Wärmeleitfähigkeiten der kontinuierlichen Phase λ_1 und der dispersen Phase λ_2 . Bei Annahme von paralleler Wärmeleitung durch beide Phasen, d.h. der Wärmetransport erfolgt gleichzeitig in allen Phasen, ergibt sich:

$$\lambda_{eff} = \lambda_A = (1 - \phi)\lambda_1 + \phi\lambda_2 \quad (3.55)$$

Bei Annahme von serieller Wärmeleitung, also der nacheinander stattfinden Wärmeleitung durch die einzelnen Phasen, ist die effektive Wärmeleitfähigkeit das gewichtete harmonische Mittel:

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \lambda_H = \frac{1 - \phi}{\lambda_1} + \frac{\phi}{\lambda_2} \quad (3.56)$$

Ein Vergleich der beiden Annahmen zeigt, dass die serielle Wärmeleitfähigkeit λ_H stets kleiner der parallelen Wärmeleitfähigkeit λ_A ist,

mit Ausnahme von $\lambda_1 = \lambda_2$ hier sind die Wärmeleitfähigkeiten stets gleich [81]. Die obigen Berechnungen stellen somit Ober- und Untergrenzen für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit dar. Eine Annäherung an den realen Wert stellt dann das geometrische Mittel dar:

$$\lambda_{eff} = \lambda_1^{1-\phi} \lambda_2^\phi \quad (3.57)$$

Abbildung 3.13 zeigt die grafische Auswertung für die Werte $\lambda_1 = 10$ und $\lambda_2 = 5$ (Abbildung 3.13a) bzw. $\lambda_1 = 100$ und $\lambda_2 = 10$ (Abbildung 3.13b).

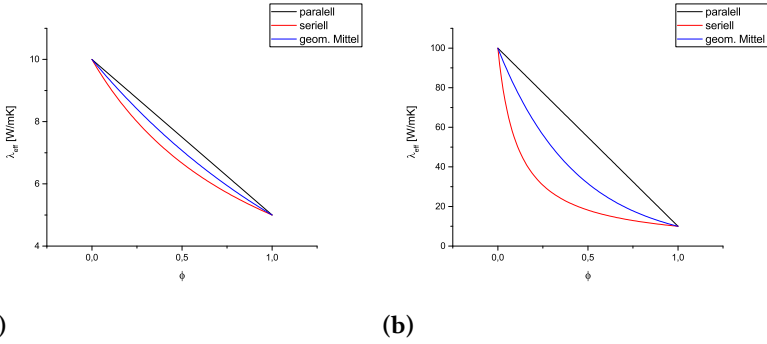


Abbildung 3.13: Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit eines porösen Körpers mit den Modellen von paralleler, serieller Wärmeleitfähigkeit und dem geom. Mittel beider mit a) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 2$ und b) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 10$

Deutlich zu erkennen ist dabei, dass für $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \gg 1$ die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit nur noch in einem sehr großen Intervall geschehen kann, und somit für eine Modellierung des Materialparameters unbrauchbar ist. Eine bessere Bestimmung einer effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Porosität und Wärmeleitfähigkeiten der beiden Phasen wurde von vielen Wissenschaftlern untersucht.

Ein frühes Modell geht auf Maxwell zurück und ist das meist benutzte Modell [79, 82, 83]:

$$\lambda_{eff} = \lambda_2 \frac{2\phi\lambda_2 + (3 - 2\phi)\lambda_1}{(3 - \phi)\lambda_2 + \phi\lambda_1} \quad (3.58)$$

3.5 Modelle für die Wärmeleitfähigkeit von Komposit-Materialien

Dabei geht Maxwell davon aus, das kleine Partikel in einer kontinuierlichen Matrix eingeschlossen sind. Aufgrund des großen Abstandes der Partikel zueinander ist eine Beeinflussung der Transporteigenschaften um die Partikel nicht gegeben [79].

Ein weiteres Modell ist das Reziprozitäts-Modell [84]:

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 \frac{1 + \phi \left(\sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} - 1 \right)}{1 + \phi \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} - 1 \right)} \quad (3.59)$$

Deutlich zu sehen ist die große Bandbreite der Ergebnisse. Das *serielle* Modell, das *Reziprozitätsmodell* und das Modell nach *Maxwell* zeigen eine Art Sprungfunktion und ähneln einer Perkolationsgrenze. Des Weiteren ist der große Abstand der unterschiedlichen Modelle im Graphen sichtbar. Dies ist einerseits auf die verwendeten Wärmeleitfähigkeiten zur Berechnung zurückzuführen, da diese weit auseinander liegen, andererseits ist in den Modellen kein weiterer Parameter als die Wärmeleitfähigkeiten und der Anteil der Phasen mit einbezogen.

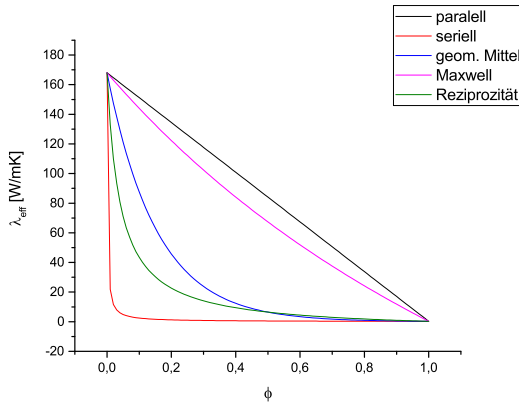


Abbildung 3.14: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität eines Komposites nach den verschiedenen Modellen mit $\lambda_s = 168 \text{ W/mK}$ und $\lambda_f = 0,25 \text{ W/mK}$

Abbildung 3.14 stellt die verschiedenen Modelle für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Kompositen dar. Es existieren weitere Modelle, die einen oder mehrere Parameter zur Optimierung beinhalten [79, 80, 82]. Hier sind zunächst Modelle dargestellt, die als Berechnungsparameter nur die Wärmeleitfähigkeit der beiden Phasen, λ_1 und λ_2 , sowie die Porosität ϕ enthalten. Bei gleich gewählten Parametern ergibt sich eine große Bandbreite für die effektive Wärmeleitfähigkeit.

3.5.3 Poröse Festkörper

Da ein poröser Körper mikroskopisch aus zwei unterschiedlichen Phasen, der Fluidphase (Index f) und der festen Phase (index s), aufgebaut ist, muss die Wärmeleitung in beiden Phasen zunächst getrennt voneinander betrachtet werden, um später die makroskopische Wärmeleitung innerhalb des Körpers beschreiben zu können. Der Wärmetransfer in einem Körper ist abhängig von Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität. Bei porösen oder anderen mehrphasigen Körpern ist zudem noch die Porosität von Bedeutung. Für ein Volumenelement der festen Phase lautet die Energiebilanzgleichung [81]:

$$(1 - \phi)(\rho c)_s \frac{\delta T_s}{\delta t} = (1 - \phi) \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + (1 - \phi) q_s''' + h(T_f - T_s) \quad (3.60)$$

und für die Fluid-Phase:

$$\phi(\rho c_p)_f \frac{\delta T_f}{\delta t} + (\rho c_p)_f v \cdot \nabla T_f = \phi \nabla \cdot (\lambda_f \nabla T_f) + \phi q_f''' + h(T_s - T_f) \quad (3.61)$$

Dabei stellt $\nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s)$ den Netto-Wärmestrom in den Festkörper dar. In Gleichung 3.60 tritt dieser Term, ebenso wie die anderen Terme, mit dem Faktor $(1 - \phi)$ auf. Dies stellt den Anteil des Festkörpers am Gesamtvolumen der hier angenommenen Elementarzelle dar. Der Summand $h(T_f - T_s)$ bzw. $h(T_s - T_f)$ stellt in den Gleichungen den Wärmeübertrag zwischen den beiden Phasen dar. In Gleichung 3.61 tritt außerdem noch ein konvektiver Term, $(\rho c_p)_f v \cdot \nabla T_f$, auf. Dies ist die Wärmeenergieänderungsrate im Fluid aufgrund von Konvektion. Die

3.5 Modelle für die Wärmeleitfähigkeit von Komposit-Materialien

Faktoren q_f''' bzw. q_s''' stellen die Wärmeproduktion pro Volumen im Körper, also eine interne Wärmequelle, dar.

Bei Addition von Gleichung 3.60 und Gleichung 3.61 und $T_s = T_f = T$ ergibt sich:

$$(\rho c)_{eff} \frac{\delta T}{\delta t} + (\rho c)_f v \nabla T = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + q_{eff}''' \quad (3.62)$$

Die effektiven Größen (Index eff) sind mit Gleichung 3.55 berechenbar, also dem gewichten Anteil des jeweiligen Materialwertes.

Ein Modell für metallische Schäume stellen Bhattacharya et al. in [85] dar. Die empirische Gleichung für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit lautet:

$$\lambda_{eff} = Z(\Phi \lambda_l + (1 - \Phi) \lambda_s) + \frac{1 - Z}{\frac{\Phi}{\lambda_l} + \frac{1 - \Phi}{\lambda_s}} \quad (3.63)$$

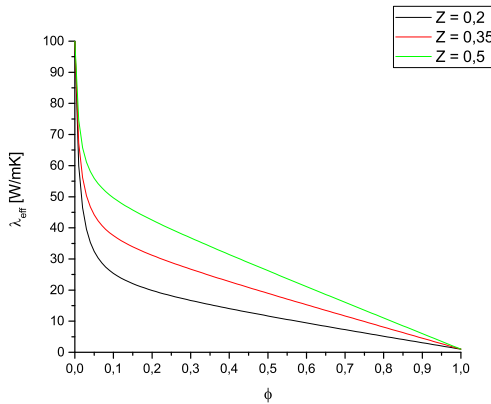


Abbildung 3.15: Wärmeleitfähigkeit von metallischen Schäumen mit variierender Porosität

Z ist hierbei ein experimentell ermittelter Parameter, der mit einem Wert von $A = 0,35$ die beste Entsprechung mit den in [85] gefundenen experimentellen Daten hat. Dabei ist der erste Term eine Gewichtung

von Gleichung 3.55 und der zweite Term eine Abwandlung von Gleichung 3.56. Abbildung 3.15 zeigt beispielhaft die berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten mit $\lambda_s = 100W/mK$ und $\lambda_f = 1W/mK$ mit variierendem Parameter Z und Porosität. Φ ist hier die Porosität mit den Grenzwerten $\Phi = 0$ entspricht einem Festkörper der Wärmeleitfähigkeit λ_s und $\Phi = 1$ dem Fluid der Wärmeleitfähigkeit λ_f .

4 Analytische Methoden

Eine detaillierte Betrachtung des Materialverhaltens kann durch Anwendung diverser analytischer Messverfahren erfolgen. Im Folgenden sind die verwendeten Verfahren mit Aufbau und Durchführung dargestellt.

4.1 Differentielle Wärmekalorimetrie

Zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften der Phasenwechselmaterialien und Composite kam eine DSC Q 100 der Firma TA-Instruments zum Einsatz. Es handelt sich um ein relatives Messverfahren, bei welchem die Temperatur des Probenmaterials mit der Temperatur einer Referenz verglichen wird (Abbildung 4.1). DSC Messungen werden vor Allem im Bereich polymerer Werkstoffe zur Untersuchung von grundlegenden Materialeigenschaften wie Schmelzpunkt, Glasübergangspunkt und Reaktionsenthalpien benutzt. Des Weiteren können spezifische Wärmekapazitäten von Feststoffen und Flüssigkeiten gemessen werden.

Die zugeführte Wärmemenge dQ_P entspricht dabei der Änderung der Enthalpie dH . Eine direkte Messung von Q in Joule ist nur schwer möglich, weshalb eine Messung der elektrischen Leistung in Watt vorgenommen wird. Diese ist proportional zum Wärmestrom $\dot{Q}$ [86]. Der Wärmestrom in die Probe ist proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Die Temperaturen der Probe T_P und der Referenz T_R werden getrennt voneinander gemessen und verglichen [87]. Die gemessene Temperaturdifferenz wird zur Berechnung des Wärmestroms verwendet und wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Anhand der Messkurven sind Aussagen über das thermische Verhalten

4.1 Differentielle Wärmekalorimetrie

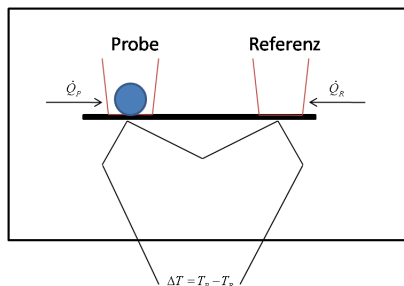


Abbildung 4.1: schematischer Aufbau des Ofenraumes einer DSC, nach [86]

des Materials möglich. Zur Auswertung und dem Vergleich mit anderen Materialien sind Kennwerte notwendig, die den Kurven entnommen werden. Diese sind dabei von der verwendeten Heizrate abhängig, weshalb diese immer mit angegeben werden muss. Für den Schmelzvorgang sind die Temperaturen Onset, Peak und End charakteristisch (Abbildung 4.2). Dabei sind die Temperaturen Onset und End jeweils der Schnittpunkt der verlängerten Basislinie vor bzw. nach dem Peak mit der Tangente an der Peakflanke. Die Schmelzenthalpie ergibt sich als Fläche unter dem Peak bis zu den verlängerten Basislinien.

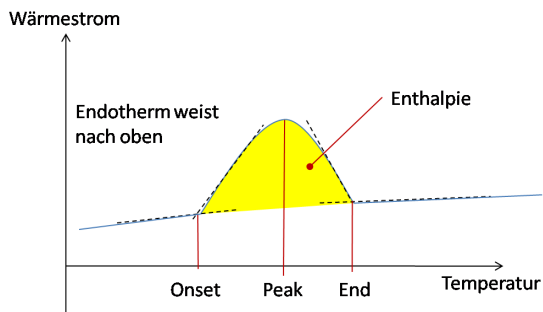


Abbildung 4.2: Beispiel eines Schmelzpeaks und ausgewertete Temperaturen aus einer DSC Messung

Je nach Material können verschiedene Prozesse bei einer Messung beobachtet werden. Die Vorgänge können dabei endotherm (Erhöhung der Enthalpie) oder exotherm (Verringerung der Enthalpie) sein und sind vom Material, aber auch der Probenvorbereitung abhängig. Für polymere Materialien wird die Auswertung der Ergebnisse erst nach vorherigem Aufheizen und Abkühlen der Probe unter Testbedingungen vorgenommen, um die Ergebnisse vergleichbar zu machen und den Einfluss der Verarbeitung zu minimieren.

Tabelle 4.1: Mögliche Umwandlungen im Material während einer DSC-Messung, nach [88]

Umwandlung	endotherm	exotherm
Schmelzen	x	-
Verdampfen	x	-
Sublimation	x	-
Absorption	x	-
Desorption	x	-
Magnetische Umwandlung (Curie Punkt)	x	-
Flüssig-Kristall-Übergang	x	-
Desolvation	x	-
Dehydration	x	-
Thermische Zersetzung	x	-
Kristallisieren	-	x
Adsorption	-	x
Chemisorption	-	x
Oxidative Zersetzung	-	x
Verbrennung	-	x
Polymerisation	-	x
Härtung, Vernetzung	-	x
Katalytische Reaktion	-	x
Redox-Reaktion	x	x
Festphasen-Reaktion	x	x
Glasübergang	kein Peak, Stufe in endotherme Richtung	

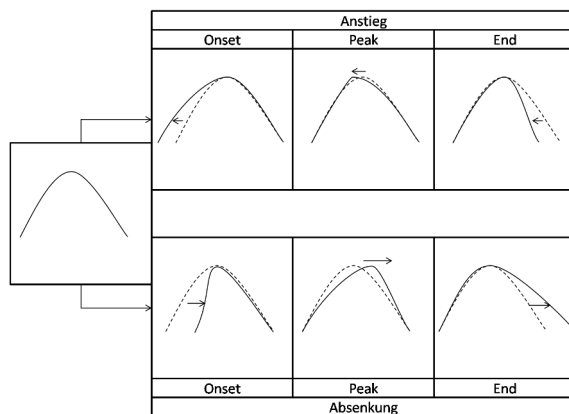


Abbildung 4.3: Auswirkung einer Veränderung der charakteristischen Temperaturen auf Form und Gestalt des DSC-Peaks

Tabelle 4.1 fasst die möglichen Umwandlungen zusammen, und wie diese in den Messkurven unterscheidbar sind. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich das Schmelzen und Kristallisieren beobachtet. Diese äußern sich durch große Peaks in endothermer bzw. exothermer Richtung. Bei Salzhydraten ist die Dehydratation beobachtbar, welche dem Schmelzen ähnlich sieht, sich aber durch scharfe Peakflanken bemerkbar macht. Verbrennung und oxidative Zersetzung können bei den verwendeten Materialien auch auftreten, wurden in der DSC aber nicht beobachtet. Um diese gezielt sichtbar zu machen wird meist eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt.

Bei der Zugabe von Füllstoffen oder Additiven zu einem PCM kann es zu einer chemischen oder physikalischen Veränderung des Materials kommen. Mit einer DSC-Messung kann dies auch sichtbar gemacht werden. Je nach Veränderung des Materials kann es zu einer Änderung einzelner Materialparameter, z. B. der gemessenen Onset-Temperatur, kommen. Zur Verdeutlichung stellt Abbildung 4.3 die Veränderung eines Peaks bei Anstieg oder Absenkung einer der gemessenen Temperaturen dar.

Grundsätzlich ist bei einer Verschiebung des Peaks zu niedrigeren Temperaturen von einer schnelleren Reaktion des Materials auf die

Temperaturunterschiede in der Umgebung auszugehen. Eine Veränderung einer einzelnen Temperatur, wie dargestellt, würde bedeuten, dass sich auch die Fläche unter dem Peak und damit die Enthalpie ändert. Bei der Zugabe von Additiven zu einem PCM ist dies der Fall, da der Füllstoff ein gewisses Volumen einnimmt. Die Peakfläche muss mit steigendem Additivanteil aber stets kleiner werden. Eine Vergrößerung der Peakfläche wäre ein Hinweis auf eine chemische Reaktion oder Umsetzung. Dies kann bei der chemischen Modifikation auftreten.

Neben den Temperaturen der Schmelz- und Kristallisationsvorgänge ist die spezifische Wärmekapazität der Materialien von Interesse. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p erfolgt mit Gleichung 4.1.

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\dot{Q}_p}{\dot{T}} \quad (4.1)$$

Zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität c_p werden drei verschiedenen Messungen durchgeführt:

1. Messung eines Leertiegels
2. Messung eines Referenzmaterials (Saphir) R
3. Messung der Probe P

Aus den Kurven dieser drei Messungen wird mit

$$c_{p,P} = \frac{H}{h} \frac{m_r}{m_s} c_{p,R} \quad (4.2)$$

die spezifische Wärmekapazität der Probe ermittelt [89]. H ist dabei der Unterschied im Wärmestrom von Probe und Leertiegel und h die Wärmestrom-Differenz von Referenz und Leertiegel. Die Messungen werden dabei alle mit dem gleichen Programm (Heizrate, Anfangs- und Endtemperatur, Gasstrom) durchgeführt. Um die Abweichung gering zu halten müssen ausreichend große Probe- und Referenzmengen verwendet werden. Üblicherweise liegen diese im Bereich von 10 - 30 mg. Neben der Probemenge ist bei der Probenentnahme auch darauf zu achten, dass die Proben nicht vom Rand entnommen werden, um repräsentativ für das gesamte Material zu sein. Bei Schichtstrukturen

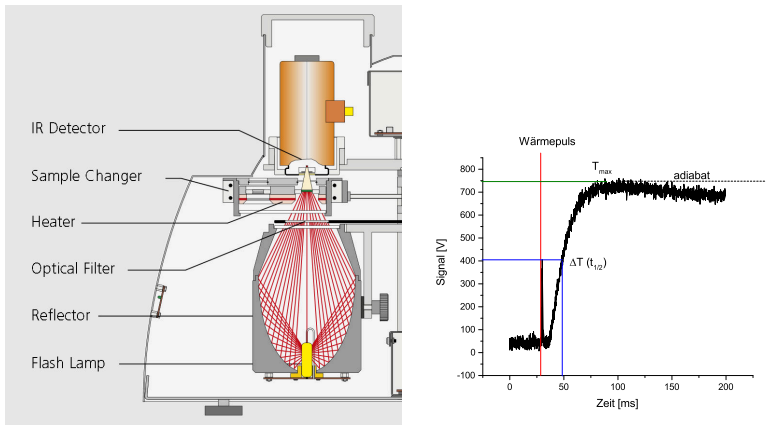
und heterogenen Materialien muss zudem auf die individuelle Struktur geachtet werden. Das entnommene Stück muss die Verhältnisse der unterschiedlichen Phasen richtig abbilden und gleich orientiert sein. Andernfalls ergeben sich Messabweichungen, die zu falschen Aussagen über das Materialverhalten führen können.

Die Unterkühlung gibt den Unterschied der Onsettemperaturen beim Schmelzen und bei der Erstarrung an. Die gemessenen Temperaturen, insbesondere die Peaktemperatur des Schmelzens bzw. Erstarrens, sind dabei aufgrund der thermischen Trägheit des Probenmaterials abhängig von der Heizrate. Vergleichbare Messungen müssen mit dem gleichen Messprogramm durchgeführt werden, um Aussagen über das Materialverhalten machen zu können. Allgemein ist dabei eine Heizrate von 10 K/min für Schmelz- und Kristallisationsvorgänge von polymeren Materialien üblich. Hier sind Um- und Nachkristallisationseffekte weitestgehend unterdrückt und eine Trennung von eventuell nah beieinander liegenden Peaks noch möglich [86].

4.2 Laser-Flash Messungen

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten der Materialien erfolgte mit der Laser Flash Methode an einer LFA 447 der Fa. Netzsch (Selb). Bei diesem Verfahren bringt ein Licht-Impuls die Energie in das Material ein und das Erwärmungs- und Abkühlverhalten wird mittels IR-Detektor untersucht [90]. Zur Messung werden Proben mit kleinen Abmessungen (10 x 10 x max. 3,5 mm) benötigt, deren Ober- und Unterseite geschliffen und mit Graphit beschichtet werden müssen. Durch Beschichtung der Probe werden leichte Unebenheiten ausgeglichen, die eine Streuung des Lichtimpulses und damit eine Messabweichung bewirken. Durch die Verwendung von Graphitspray wird die Reflexion des Lichtes an der Oberfläche der Probe minimiert. Die Seitenflächen der Proben werden adiabatisch gehalten.

Abbildung 4.4a zeigt den Aufbau der verwendeten LFA 447 der Fa. Netzsch. Als Flash-Lampe kommt eine Xenon Lampe zum Einsatz. Je nach thermischer Leitfähigkeit des Materials ist eine Einstellung der Länge des Licht-Pulses, der Probendicke und der Messzeit notwendig. Kurze Lichtpulse, sowie kurze Messzeiten und Probendicken im Bereich



(a) Schematischer Aufbau der Messzelle einer LFA [91] (b) Messkurve einer LFA-Messung mit den zur Auswertung benötigten Punkten, nach [90]

Abbildung 4.4: Aufbau (links) und Messkurve (rechts) einer LFA

2 - 3,5 mm sind für hochwärmeleitfähige Materialien möglich. Abbildung 4.4b zeigt eine schematische Messkurve einer LFA-Messung.

Der erste Impuls der sichtbar wird, ist aufgrund des Wärmepulses von der Flash-Lampe generiert. Mittels des IR-Detektors wird auf der unbestrahlten Rückseite der Probe die Temperatur gemessen. Ein Kurvenfit dient der Auswertung. Dabei können verschiedene Modelle (Cape & Lehmann, Cowan, Parker, siehe [92–94]) verwendet werden, um die Kurve zu beschreiben und den Wert für $t_{1/2}$ zu erhalten [90, 91]. Eine geringe Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit der Probe zeigt eine lang anhaltende adiabate Strecke nach der Messung, weshalb eine Pause zwischen den Messungen notwendig ist.

Die Temperaturleitfähigkeit der Materialien wird nach der Halbzeit-Methode bestimmt:

$$a = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (4.3)$$

Mit der Dicke der Probe d . Nach Gleichung 3.2 lässt sich mit Eingabe der spezifischen Wärmekapazität (aus DSC-Messungen) und der Dichte die Wärmeleitfähigkeit berechnen.

Die Heizung (Heater) der Proben ermöglicht eine Auswertung in weiten Temperaturbereichen. Dies ist vor Allem dann interessant, wenn das Material unter verschiedenen thermischen Bedingungen eingesetzt wird. Bei großen Temperaturunterschieden zwischen den Messungen sollte die thermisch Ausdehnung Δl berücksichtigt werden. Diese muss separat im Dilatometer bestimmt werden und wird als Materialdaten in der LFA-Messung in Tabellenform mit eingegeben.

Wie auch bei der Messung in der DSC ist aufgrund der relativ geringen Abmessungen der Proben darauf zu achten, die Probe an einer geeigneten Stelle zu entnehmen und die Orientierung und den Aufbau beizubehalten.

5 Materialien und Prozesse

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien, die Prozesse zur Herstellung der Proben und die Versuchsstände und Verfahren zur Bestimmung der Anwendungseigenschaften dargestellt. Neben der Beschreibung der Materialien in Hinblick auf Struktur und Chemie werden Anmerkungen zur Anwendung und Verwendbarkeit gemacht.

5.1 Phasenwechselmaterialien

Die Dynamik von Phasenwechselmaterialien (PCM) ist durch eine Vielzahl an Parametern bestimmbar. Eine Auswahl geeigneter Materialien ist notwendig, um bei einer definierten Anwendung die geforderte Leistung zu erhalten. Die Verwendung von PCM für das thermische Management sind zunächst drei Materialparameter von entscheidender Bedeutung zur maximalen Reduzierung der auftretenden Temperaturen am Bauteil. Dies sind:

- Enthalpie
- Phasenwechseltemperatur
- Unterkühlung

Dabei ist die Enthalpie die Menge an Energie, die ohne Temperaturerhöhung aufgenommen werden kann, die Phasenwechseltemperatur und die Unterkühlung geben die Einsatzbereiche der Materialien wieder.

Phasenwechselmaterialien werden bereits seit Jahrzehnten für die thermische Energiespeicherung verwendet [3]. Es existieren zahlreiche

Untersuchungen bezüglich des Einsatzes von PCMs und Mischungen dieser (s. bspw. Kapitel 2 und Abschnitt 6.4). Im Fokus der Charakterisierungen stehen dabei die für die jeweilige Applikation geforderten Anwendungseigenschaften und Parameter. Dies sind v. a. die Enthalpie, die Langzeit-Stabilität, Wärmeleitfähigkeit bei Kompositmaterialien, die Korrosivität und die Toxizität. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Materialien hinsichtlich Ihrer Werkstoffkennwerte, vor Allem der Einsatztemperaturen, bedingt die Selektion geeigneter Materialien eine umfassende und gezielte Analyse der verschiedenen Systeme. Aufgrund hoher Enthalpien, geringer Unterkühlung und geeigneter Umwandlungsbereiche haben sich Paraffine und Polywachse für die hier angestrebte Anwendung als geeignet herausgestellt. Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit der vorgestellten Materialien sind weitere Anpassungen nötig. Diese Arbeit beschäftigt sich mit hochdynamischen Materialien, welche eine schnelle Aufnahme der thermischen Energie und eine ebenso schnelle Regeneration, im Falle eines festflüssig PCMs die Rekristallisation, ermöglichen. Dafür ist nicht nur die Wärmekapazität und die latente Wärme während eines Phasenüberganges, sondern ebenso die Wärmeleitfähigkeit und die Unterkühlung der verwendeten Materialien entscheidend.

Aufgrund der kurzzyklischen Be- und Entladung der Phasenwechselmaterialien in elektronischen Systemen ist die Unterkühlung bei hohen Heizraten ein kritischer Faktor. Die Rekristallisation eines PCMs mit großer Unterkühlung ist hinderlich für den Einsatz in dynamischen Systemen, in welchen schnelle Temperaturwechsel und geringe Temperaturunterschiede auftreten. Das Material kann den Phasenwechsel nicht vollständig durchlaufen, es steht nur ein Teil oder keine Enthalpie zur Verfügung.

Die unterschiedlichen Materialien und Materialklassen der PCMs besitzen auch verschiedene Eigenschaften. In [23, 59, 60, 95] sind Übersichten über die verschiedenen PCMs und Klassen, sowie einige Vor- und Nachteile der Materialien aufgelistet. Abbildung 5.1 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Materialklassen.

Im Folgenden werden die Materialklassen detaillierter betrachtet. Dabei wird auf die chemisch Struktur und die grundlegenden Eigenschaften der Materialien näher eingegangen.

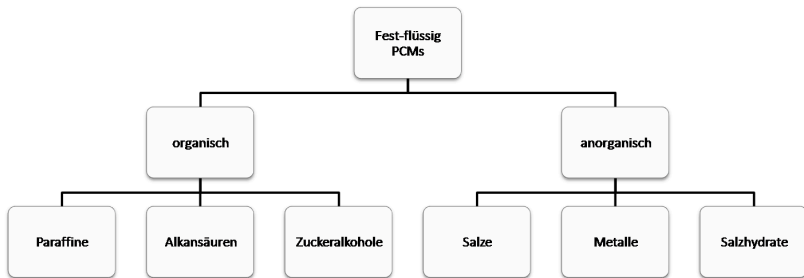


Abbildung 5.1: Materialklassen von fest-flüssig PCMs

Verwendet wurden in dieser Arbeit nur fest-flüssig PCMs, die Eigenschaften anderer Umwandlungsarten, wie bspw. die fest-fest Umwandlung bei Metallen, wird hier nicht näher betrachtet.

5.1.1 Paraffine

Paraffinische Materialien bestehen aus n-Alkanen der Struktur C_nH_{2n+2} (Abbildung 5.2). Dabei nehmen Enthalpie und Schmelztemperatur mit steigender Kettenlänge zu. Für reine n-Alkane mit einer C-Anzahl von C_1 bis C_{100} liegen die Schmelztemperaturen im Bereich von $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Üblicherweise liegen die Schmelzenthalpien im Bereich von 200 kJ/kg bis 285 kJ/kg . Ein Paraffin-Wachs besteht aus einer Mischung von n-Alkanen und anderen Hydrocarbon-Molekülen [95]. Durch die Mischung verschieden langer Moleküle ist eine Anpassung von Schmelztemperatur und Enthalpie möglich. Dadurch sind Paraffine für eine Vielzahl an Anwendungen und verschiedene Temperaturbereiche verfügbar. Paraffine und Wachse sind gut verfügbar, günstig und zeigen eine geringe Unterkühlung. Bei Kontakt mit Sauerstoff zeigen sie eine langsame oxidative Zersetzung, bemerkbar durch eine Abnahme der Schmelzenthalpie und des Schmelzpunktes [59]. Die dadurch meist notwendige Kapselung muss demnach sowohl diffusionsdicht gegenüber Luftsauerstoff sein, als auch die Volumenänderung beim Schmelzen von ca. 10 - 15 % abfangen [95]. Durch die geringe Dichte der Materialien (etwa $0,8 - 0,9\text{ g/cm}^3$) sind meist große Volumina des Materials

5.1 Phasenwechselmaterialien

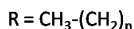
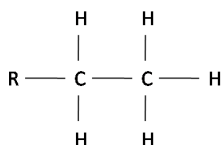


Abbildung 5.2: Struktur von Paraffinen

notwendig, um eine geeignete Leistung zu erzielen. Bei Verwendung großer Volumina zeigt sich ein gravierender Nachteil dieser Materialien, deren geringe Wärmeleitfähigkeit. Diese liegt etwa bei 0,25 W/mK, womit ein thermischer Energietransport im Material deutlich erschwert wird [95].

Nach der Phononentheorie ist die Ausbreitung von Phononen in der Kette schnell, da hier nur Kohlenstoffatome vorliegen. Abhängig von der Kettenlänge muss die Wärmeleitfähigkeit mit der Anzahl an C-Atomen abnehmen, da die Übertragung von Schwingungen zwischen den einzelnen Ketten sehr schlecht ist.

5.1.2 Alkansäuren

Die allgemeine Struktur der Alkan- oder Fettsäuren lautet $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (Abbildung 5.3). Diese besitzen den Paraffinen ähnliche Eigenschaften, zeigen aber einen schärferen Umwandlungsbereich. Sie sind außerdem teurer als Paraffine und können korrosiv in Kontakt mit Metallen wirken [59]. Die geschützte Carboxylgruppe macht die Alkansäuren chemisch und thermisch beständig.

Aufgrund der geringen Oberflächenspannung im Bereich von $2 - 3 \cdot 10^{-4} \text{ N/cm}$ verbleiben Alkansäuren im flüssigen Aggregatzustand in porösen Strukturen [96]. Alkansäuren können, ähnlich wie Paraffine, in einem weiten Temperaturbereich verwendet werden. Eine Mischung verschiedener Säuren kann die Eignung der Materialien erweitern [97, 98].

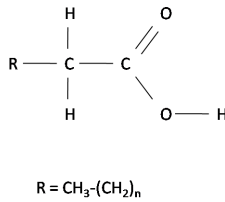


Abbildung 5.3: Struktur von Alkansäuren

5.1.3 Zuckeralkohole

Schmelztemperaturen von Zuckeralkoholen (Abbildung 5.4), auch als Polyalkohole oder Polyole bezeichnet, liegen im Bereich von 90 - 200 °C. Die volumetrischen Enthalpien dieser Materialklasse sind relativ hoch und liegen in ähnlichen Bereichen wie die der Paraffine.

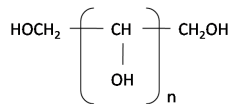


Abbildung 5.4: Struktur von Zuckeralkoholen

Nachteilig ist die oft große Unterkühlung der Materialien, sowie die Zersetzung bei hohen Temperaturen. Zuckeralkohole zeigen, wie auch andere organische Materialien beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand eine Volumenänderung von 10 - 15 % [95], was bei der Konstruktion berücksichtigt werden muss.

5.1.4 Salze

Als PCM finden auch niedrigschmelzende Salze und Mischungen aus verschiedenen Salzen, meist eutektische Zusammensetzungen, Einsatz. Beispielhaft sei hier das System KNO_3 - LiNO_3 genannt, welches eine gute Mischbarkeit und Variation des Schmelzpunktes zeigt. Nitrat-Salze besitzen die niedrigsten Schmelztemperaturen der Salzmischungen und relativ hohe Enthalpien [99, 100]. Salze und Mischungen daraus besitzen eine relativ gute Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu orga-

nischen Materialien und eine hohe Dichte. Die Schmelztemperaturen sind meist deutlich höher. Nachteilig sind die korrosive Natur der Materialien gegenüber Metallen, sowie eine stark variierende Volumenänderung von 1 - 30 % [95].

5.1.5 Salzhydrate

Salzhydrate sind Salze mit eingelagertem Wasser der chemischen Form $AB \cdot nH_2O$. Beim Phasenwechsel geben diese entweder einen Teil des Wassers ab oder gehen in die Anhydrat-Form über. Dabei ist das Schmelzen eigentlich ein Übergang vom Hydrat in ein Zweistoffsystem aus Wasser und Salz bzw. ein niedrigeres Salzhydrat. Das Wasser reicht nicht immer aus, um den gesamten Feststoff zu lösen, womit keine reine Flüssigkeit entsteht und es zu Absetzung des Salzes(-hydrates) kommen kann. Neben diesem Problem sind die Unterkühlungen bei Salzhydraten oft sehr hoch, was eine zyklische Anwendung erschwert [23]. Die Dichten der Salzhydrate, ebenso wie die Wärmeleitfähigkeiten, sind höher als die der organischen Materialien und aufgrund des Ausbildens anderer Hydrate und dem Absetzen dieser ist die Zyklenbeständigkeit nicht sonderlich hoch [59].

5.1.6 Metalle

Die bei weitem höchsten Dichten der PCMs finden sich bei den Metallen, weshalb ihr Einsatz in Anwendungen des Leichtbaus wenig untersucht ist. Die Enthalpie der Metalle (bezogen auf das Gewicht) ist oftmals gering, dafür besitzen Metalle im Vergleich mit den anderen Klassen eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit [23].

5.1.7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit verwendeten Phasenwechselmaterialien sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Daten sind den jeweiligen Datenblättern entnommen und können bei den Herstellern eingesehen werden. Für die Materialien MCP 80, 96 und 110 sind die Daten aus [101] entnommen, da die Produkte heute unter anderem Namen vertrieben werden.

Tabelle 5.1: Verwendete Phasenwechselmaterialien und zugehörige Daten

Bezeichnung	Hersteller	Materialklasse	T_m [°C]
RT70HC	Rubitherm	Paraffin	70
PK70HC	Rubitherm	Paraffin-Polymermatrix	70
RT80HC	Rubitherm	Carbonsäure	80
Polywax 400	Baker-Hughes	Paraffin	81
Polywax 655	Baker-Hughes	Paraffin	99
Polywax 1000	Baker-Hughes	Paraffin	113
Polywax 3000	Baker-Hughes	Paraffin	129
Lupolen 4621	Lyondell-Basell	Polyethylen	125
Glutarsäure	Sigma-Aldrich	Carbonsäure	95
Benzamid	Sigma-Aldrich	Carbonsäureamid	124
Bernsteinsäure-Anhydrid	Sigma-Aldrich	Carbonsäureanhydrid	120
trans-Stilben	Sigma-Aldrich	ungesättigter Kohlenwasserstoff	125
Aluminum-Kaliumsulfat Dodecahydrat	Sigma-Aldrich	Salzhydrat	92
Magnesium-chlorid-Hexahydrat	Sigma-Aldrich	Salzhydrat	117*
MCP 80	Mining & Chemical Products Ltd.	metallisches Lot	72 - 98
MCP 96	Mining & Chemical Products Ltd.	metallisches Lot	96
MCP 110	Mining & Chemical Products Ltd.	metallisches Lot	97 - 123

*: nicht im Datenblatt angegeben, Wert aus [23]

5.2 Additive

Zur Veränderung der thermischen Eigenschaften der PCMs sind verschiedene partikuläre Additive verwendet worden. Als Additive wurden Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit ausgesucht und in das flüssige PCM gerührt. Ziel war es die effektive Wärmeleitfähigkeit des PCMs durch diese Partikelfüllung zu erhöhen. Der Einfluss der Additive auf die thermische Trägheit der Materialien wurde in DSC-Messungen untersucht. Dabei wurde die Heizrate variiert und mit entsprechenden Messungen an einem ungefülltem PCM verglichen.

Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit wurde mittels LFA untersucht. In Abhängigkeit von der Partikelkonzentration wurden die Wärmeleitfähigkeiten der Materialien gemessen. Anschließend erfolgte ein Vergleich der Messungen mit analytischen Modellen aus der Literatur.

DSC-Messungen erfolgten an den hergestellten Materialien um einen Einfluss von Partikeln und Partikelgröße bzw. -struktur auf das Schmelz- und Erstarrungsverhalten sichtbar zu machen.

5.2.1 Aluminium

Neben seiner hohen Wärmeleitfähigkeit von ca. 235 W/m K besitzt Aluminium noch eine geringe Dichte von 2.700 kg/m^3 und eignet sich hervorragend für den Leichtbau, seine Struktur ist kubisch flächenzentriert [102]. Als Additiv ist Aluminium geeignet für verschiedene Anwendungen. Aufgrund seines metallischen Charakters und der damit verbundenen elektrischen Leitfähigkeit schließen sich manche Anwendungsszenarien jedoch aus. Das hier verwendete Additiv ist ein reines Aluminiumpulver Al 99,7 mit einer Korngröße von ca. $90 \mu\text{m}$. Bei der Verarbeitung von Metallen in Kontakt mit Säuren, bspw. Alkansäuren als PCM, können hier chemische Reaktionen stattfinden und den Einsatz des Additivs erschweren oder gar ausschließen. Des Weiteren ist die Verarbeitung von reinem Aluminium kritisch, da bei Kontakt mit Wasser und auch bereits Luftfeuchtigkeit entzündliche Gase entstehen.

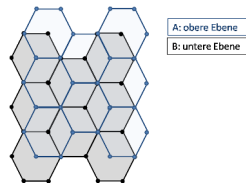


Abbildung 5.5: Struktur von Graphiten

5.2.2 Graphite

Graphit besitzt eine noch geringere Dichte als Aluminium von ca. 2.250 kg/m^3 . Ein Graphit-Einkristall besitzt ein hexagonales Kristallsystem und die theoretische Wärmeleitfähigkeit beträgt 2.000 W/mK [103]. Die einzelnen Graphenschichten, woraus die hohen elektrischen sowie thermischen Leitfähigkeiten resultieren sind in A-B Konfiguration angeordnet. Pro Sechsering haben je drei Atome einen Nachbarn in der nächsten Ebene, während drei weitere keinen besitzen. Abbildung 5.5 zeigt schematisch zwei Graphenebenen in Graphit in A-B-Anordnung.

Es existieren eine Vielzahl von Konformationen von Graphit, sowie viele unterschiedliche kommerziell erhältliche Produkte. Eine Unterscheidung ist über Korngrößen, Reinheit als auch Ausgangsmaterial möglich.

5.2.3 Bornitrid

Bornitrid besitzt unter Normalbedingungen eine stabile Konformation, kommt natürlich aber in einer metastabilen Form vor. Stabil ist die β -Form, das kubische Bornitrid. Dieses findet vor allem Anwendung als Schneid- und Zerspanungswerkstoff, da es eine außerordentlich hohe Härte aufweist. Für den thermischen Bereich ist die metastabile α -Konformation die wichtigere. Diese wird auch als weißer Graphit bezeichnet und besitzt gegenüber Graphit eine ähnliche Dichte von 2.250 g/cm^3 und eine hohe thermische Leitfähigkeit von über 200 W/mK [104]. Zudem ist das hexagonale Bornitrid elektrisch isolierend, was es für die Anwendung im Elektronikbereich auszeichnet. Abbildung 5.6 zeigt die Struktur von hexagonalem Bornitrid. Dabei ist,

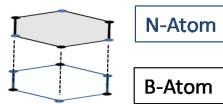


Abbildung 5.6: Struktur von hexagonalem Bornitrid

anders als bei Graphit, die Anordnung der Sechseringe nicht alternierend. Jedes Atom besitzt in der folgenden Ebene einen Nachbarn. Die Anordnung der B und N-Atome alterniert jedoch, sodass jedes B-Atom von 2 N-Atomen in den Nachbarebenen und 3 N-Atomen in den Ringen umgeben ist.

5.3 Wärmeleitstrukturen

Poröse Strukturen stellen eine weitere Möglichkeit dar, die Wärmeleitfähigkeit von PCMs mit fest-flüssig Umwandlung zu erhöhen. Vorteilhaft ist, dass das PCM in die offenen Poren eines Schaumes oder porösen Werkstoffes eindringen kann und somit keine feste Geometrie hergestellt werden muss. Des Weiteren bieten poröse Materialien den Vorteil einer mikroskopisch durchgängigen Struktur. Damit ist es möglich die Eigenschaften der Matrix mit denen des Infusionsmediums zu kombinieren, bzw. die Eigenschaften der Matrix um die des Infusionsmediums zu ergänzen. In dieser Arbeit wird eine Matrix aus kompaktiertem expandiertem Graphit (kEG) verwendet, welche eine hohe Wärmeleitfähigkeit zur Verfügung stellt und mit dem PCM infiltriert wird. Hieraus resultieren hochwärmeleitfähige PCM-Komposite, die auch eine gewisse Formstabilität gewährleisten.

Aufgrund der Möglichkeit, hochporöse Materialien herzustellen, werden Carbon-Materialien häufig als Wärmeleitstrukturen eingesetzt. Vorteile sind dabei die einstellbare Porosität und Wärmeleitfähigkeit [105, 106], als auch die Möglichkeit, Flüssigkeiten in das Material zu infiltrieren oder durch dieses zu leiten [107–109]. Als Ausgangsmaterial der Herstellung der Matrix dient dabei expandierbarer Graphit, der durch eine thermische Behandlung zum expandiertem Graphit wird. Expandierter Graphit (EG) ist ein Derivat natürlichen Graphits und wird über eine Interkalationsverbindung hergestellt. Durch Kompaktierung des EG ist eine Einstellung der thermischen Eigenschaften, insbeson-

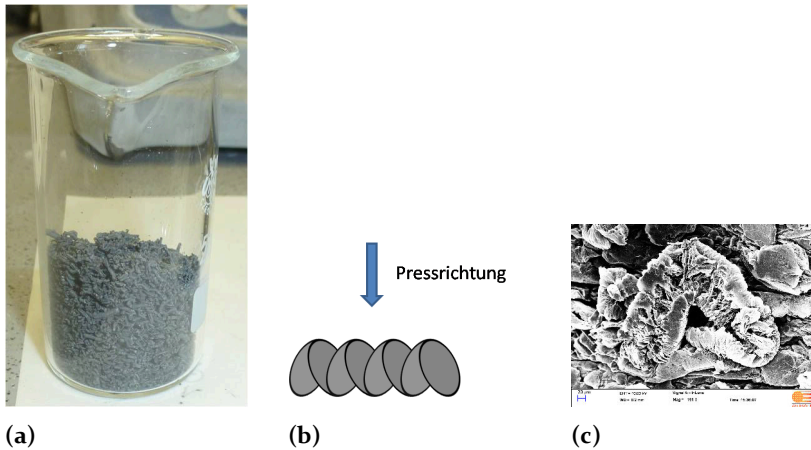


Abbildung 5.7: Partikel des expandierten Graphits (a) etwa 0,1 g Partikel (25 ml) (b) Skizze eines Partikels (c) EG-Partikel in einer kompaktierten EG-Matrix

dere der Wärmeleitfähigkeit, sowie eine Einstellung der Porosität der Graphitmatrix möglich.

Die Herstellung des expandierbaren Graphits erfolgt aus natürlichem Graphit unter Einwirkung starker Oxidationsmittel, wie bspw. KMnO_4 , in einer sauren Umgebung. Als Ausgangsmaterial für die Matrix zur Aufnahme des PCMs und als Wärmeleitfähigkeitsmatrix wird in dieser Arbeit ein Graphit des Typs ES 350 F5 der Fa. GK Kropfmühl verwendet. Dabei handelt es sich um einen Naturgraphit, zwischen dessen Schichten Schwefelsäure interkaliert wird. Bei einem Temperaturschock verdampfen die interkalierten SO_4 -Moleküle und exfolieren den Graphit teilweise. Es entstehen wurmförmige Graphitstrukturen deren Volumen das des Graphits um ein Vielfaches übersteigen [110]. Abbildung 5.7 zeigt die hergestellten Partikel und eine prinzipielle Skizze des Aufbaus eines Partikels. Die einzelnen „Scheiben“ des Partikels stellen dabei mehrere Graphenebenen dar.

Die Expansion der einzelnen Graphitpartikel erfolgt über eine Thermoschock Behandlung des interkalierten (expandierbaren) Graphites. Dabei hat die Ausgangsgröße der Graphitpartikel, die Interkalationsdauer, sowie die Temperatur während des Schocks einen entscheidenden

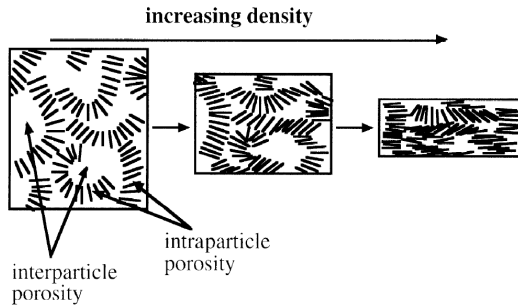


Abbildung 5.8: Kompaktierung von Partikeln aus expandiertem Graphit [106]

den Einfluss auf die Größe der entstehenden Partikel. Diese sind wenige Millimeter lange, würmchenförmige Partikel, aufgebaut aus akkordenförmig angeordneten „Graphit-Scheiben“. Eine anschließende Kompaktierung dieser Partikel führt zu hochporösen Strukturen geringer Dichte.

Die Dichte der EG-Matrix ist abhängig vom Pressdruck. Mit steigendem Druck, bei gleichbleibender Befüllung der Form, wird eine dichtere Matrix erzeugt. Die höhere Dichte kommt durch eine veränderte Porosität zustande (Abbildung 5.8). Es sind dabei zwei Porositäten zu unterscheiden: die interpartikuläre Porosität und die intrapartikuläre Porosität. Erstere ist dabei die Porosität die zwischen zwei individuellen Partikeln, während die intrapartikuläre Porosität den Raum zwischen den Graphit-Scheiben beschreibt.

Nach [106] sind verschiedene Mechanismen für die Kompaktierung und Eigenschaftsänderung verantwortlich (Abbildung 5.9). Im schwach kompaktierten Bereich ist das System noch unverbunden. Es liegt eine Partikelschüttung vor, deren interpartikuläre Porosität groß ist. Bei steigender Dichte bzw. Kompaktierung werden die einzelnen Partikel näher zusammengebracht, die interpartikuläre Porosität sinkt, und es entsteht ein schwach verbundenes weiches System. Danach folgt die mechanische Verzahnung der Partikel mit einhergehender Reduzierung der intrapartikulären Porosität und es entsteht eine starre Matrix.

Mit steigender Kompaktierung geht auch eine starke Änderung von Materialparametern einher. Aufgrund der Annäherung und Ver-

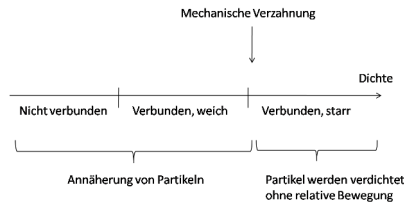


Abbildung 5.9: Kompaktierungsdichte und zugehörige Mechanismen der Eigenschafts- und Dichteänderungen, nach [106]

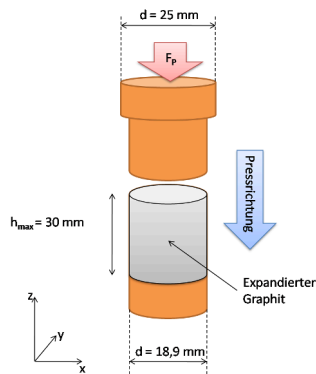


Abbildung 5.10: Uniaxiale Kompaktierung des expandierten Graphits

formung von Partikeln muss die Gesamtporosität, die Summe aus inter- und intrapartikulärer Porosität, der Matrix mit steigender Dichte abnehmen. Dies erhöht andererseits aber auch die mechanischen Eigenschaften und die thermische und elektrische Leitfähigkeit.

Vergleichend wurden in dieser Arbeit bereits kompaktierte Materialien von SGL, als auch eigens gepresste Matrices erzeugt. Alle Proben aus expandiertem Graphit wurden unidirektional kompaktiert. Für die Herstellung der eigenen Proben wurde eine Stahlform verwendet. Abbildung 5.10 zeigt schematisch die Kompaktierung der Proben und die Bezeichnungen der Richtungsachsen. Die Pressform hatte eine runde Grundfläche mit einem Durchmesser von ca. 18,9 mm. Durch einen Stempel wurden die Proben auch hier unidirektional kompakt-

Tabelle 5.2: Verwendete Matrices für die verschiedenen Versuche

Bezeichnung	Hersteller	Material	Versuch
EG214	-Labor/selbst-	expandierter Graphit	Infiltration
EG356	-Labor/selbst-	expandierter Graphit	Infiltration
EG499	-Labor/selbst-	expandierter Graphit	Infiltration
EG500	SGL	expandierter Graphit	Infiltration / Prüfstände
EG100	SGL	expandierter Graphit	Infiltration / Prüfstände
OC8o	TiTK	RT8oHC und PA-Matrix	Prüfstände
OC8o 20	TiTK	RT8oHC und PA-Matrix mit Graphit	Prüfstände
OC8o 30	TiTK	RT8oHC und PA-Matrix mit Graphit	Prüfstände

tiert. Es wurden Zylinder mit einer Höhe von ein bis zwei Zentimetern Höhe gefertigt und in den jeweiligen Versuchen verwendet. In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Materialien aufgelistet.

5.4 Prozesse zur Herstellung von wärmeleitfähigen PCM-Kompositen

Effiziente Kühlung und dynamische Anwendung von PCM erfordert eine hohe thermische Leitfähigkeit der Materialien. Einerseits muss die entstehende thermische Energie ausreichend schnell abtransportiert werden. Des Weiteren muss das gesamte zur Verfügung stehende Volumen des PCs erreichbar sein, um die größtmögliche Wirkung zu erhalten. Aufgrund der niedrigen inhärenten Wärmeleitfähigkeit von organischen PCM ist eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit über verschiedene Prozessrouten durchgeführt worden. Dabei ist die Abhängigkeit von Wärmeleitfähigkeit und Enthalpie betrachtet worden. Dieser

Zusammenhang ist ebenso wichtig wie die Möglichkeit der weitergehenden Verarbeitung des Materials. Die hier untersuchten Prozesse zur Herstellung eines thermisch leitfähigen PCM-Komposites sind die Einarbeitung von partikulären Additiven und die Infiltration von thermische leitfähigen Matrices mit dem PCM.

5.4.1 Partikuläre Additive

Metallische und keramische Partikel eignen sich für die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Materialien und werden vor allem im Bereich der Polymere eingesetzt. Das Einbringen der Additive kann bei festflüssig PCMs ebenso wie bei Polymeren in der Schmelzphase erfolgen. Aufgrund der Dichteunterschiede von PCM und Füllstoff muss die Erstarrung der Proben schnell und im Idealfall unter Rühren/Vibration erfolgen um ein Absetzen der Füllstoffe zu vermeiden.

Hergestellt wurden verschiedene Komposite mit unterschiedlichem Mischungsverhältnissen. Als Partikelkonzentrationen wurden 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-% gewählt. Nach der Zugabe der Partikel zum schmelzflüssigen PCM wurden die Proben unter Rühren mit einem Glasstab in eine Teflon-Form gegossen. Die Proben wurden an Luft abgekühlt und erstarrten in der Form. Daraus resultierende Proben wurden mittels DSC und LFA untersucht. Wie bereits angemerkt ist ein kritischer Punkt der Dichteunterschied von PCM und Additiv. Bei einem hohen Dichteunterschied von PCM und Partikel kann es während der Erstarrung zum Absetzen der Partikel kommen. Auch bei Proben mit geringer Höhe führt dies zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Füllstoffes und damit zu anisotropen Eigenschaften des Komposites. Zur Vermeidung solcher Effekte können weitere Zuschlagsstoffe, wie bspw. Dispergieradditive, verwendet werden. Diese müssen an das System angepasst sein, um eine positive Wirkung zu erzeugen.

5.4.2 Infiltration poröser Strukturen

Die Inkorporation von PCM in eine poröse Matrix erfolgt durch Infusion des flüssigen PCM in die Struktur. Dabei sind die Kapillarkräfte entscheidend für die Aufnahme des PCM in die Matrix. Die Kraft für die Anstiegshöhe s der Flüssigkeit in einer Kapillare ist:

5.4 Prozesse zur Herstellung von wärmeleitfähigen PCM-Kompositen

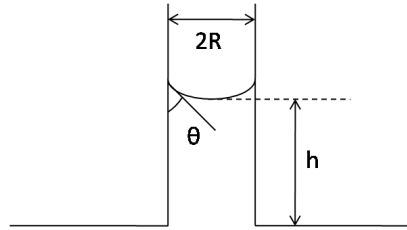


Abbildung 5.11: Schematische Flüssigkeits-Infiltration einer Kapillare aufgrund der Kapillarkraft

$$\Delta P = P - \rho g s \quad (5.1)$$

Der Anstieg erfolgt gegen das Gewicht der Flüssigkeit durch den Kapillardruck P . Der Kapillardruck P wird über die Benetzung und die Fläche der Kapillare bestimmt:

$$P = \frac{2\gamma \cos \Theta_K}{r} \quad (5.2)$$

Dabei steigt die Flüssigkeit in der Kapillare bis zur Gleichgewichtshöhe h an (Abbildung 5.11). Dort ist der Druck $P = 0$. Zur Sättigung poröser Strukturen ist eine vollständige Füllung der Poren und Kapillaren mit der Flüssigkeit notwendig [111].

Der Benetzungswinkel Θ_K der Flüssigkeit ist für den Fluss des Materials in der Kapillare für den weiteren Anstieg wichtig. Ein geringer Winkel stellt eine gute Benetzung und damit einen großen Flüssigkeitsanstieg dar. Zur Veränderung der Benetzung können Oberflächenbeschichtungen sowie Additive zur Verbesserung der Benetzung verwendet werden. Auch der Kapillarradius r ist entscheidend für den Anstieg. Ein kleiner Radius erzeugt einen höheren Kapillardruck und damit eine größere Steighöhe h der Flüssigkeit [112].

In [113] leiten Hamraoui und Nylander einen analytischen Ansatz für die Beschreibung des Anstiegs einer Flüssigkeit in einer vertikalen Kapillare her. Sie gehen dabei von der Lucas-Washburn-Gleichung (nach Lucas [112] und Washburn [114]) aus (Gleichung 5.3). In der Gleichung sind verschiedenen Terme für die wirkenden Kräfte während des Anstiegs dargestellt. Von links nach rechts sind dies:

- Inertialterm
- Oberflächenspannungsterm
- Gravitationsterm
- Viskositätsterm

$$\rho\pi r^2 \frac{\delta}{\delta t} \left(h(t) \frac{\delta h(t)}{\delta t} \right) = 2\pi r \gamma \cos(\theta_K) - \pi r^2 \rho g h(t) - 8\pi \eta h(t) \frac{\delta h(t)}{\delta t} \quad (5.3)$$

Die Beträge der einzelnen Terme - die Kräfte - der Lucas-Washburn-Gleichung sind dabei unterschiedlich hoch und sind nur in einem bestimmten Zeitintervall bestimmend für den Verlauf der Anstiegskurven. Zu Beginn, also bei Eintreten der Flüssigkeit in die Kapillare, ist der Inertialterm bestimmend für den Anstieg und die Geschwindigkeit der Flüssigkeit. Bei längeren Zeiten, wie es auch hier der Fall ist, sind die Kräfte durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sowie die Schwerkraft bestimmend [113]. Bei den hier verwendeten Proben liegen die Kapillaren waagrecht, d.h. der Faktor g muss angepasst werden. Fries stellt den Bezug zum Neigungswinkel α der Kapillare gegenüber der Horizontalen her mit [115]:

$$g_{eff} = g \sin(\alpha) \quad (5.4)$$

Mit einem Winkel von 0° zur horizontalen muss g_{eff} somit Null werden, womit der gesamte gravitative Term in Gleichung 5.3 wegfällt. Die Eindringtiefe in eine horizontale Kapillare ist für größere Zeiten also nur vom Term für die Oberflächenspannung abhängig. Ichikawa und Satoda [116] untersuchten das Verhalten einer Flüssigkeit in einer Kapillare ohne den Einfluss der Gravitation und fanden, dass in diesem Fall der Kontaktwinkel eine wichtige Rolle bei der Eindringtiefe spielt.

5.4.3 Makroverkapselung von PCM-Kompositen

Durch den Einsatz von fest-flüssig Phasenwechselmaterialien ist eine Kapselung der Komposite notwendig, um ein Austreten des PCMs aus

konforme Kapselung	non-konforme Kapselung
• Tauchbeschichtung • Sol-Gel Schichten • Plasmabeschichtung • Sputter-Schichten • u.a.	• Beutel / Folien • Verschalung • u.a.

dem Komposit zu verhindern. Je nach Bauform ist weiterhin eine elektrische Isolationsschicht zwischen PCM-Komposit und dem elektrischen Bauteil bzw. der Wärmequelle notwendig. Unterschieden wird hier zwischen Mikro- und Makroverkapselung. Die Mikroverkapselung umhüllt kleine Partikel des PCM und erzeugt ein formstabiles Material, das bei Erwärmung oberhalb T_m nicht fließt. Die einzelnen Partikel besitzen einen Kern-Hülle-Aufbau, wobei der Kern das PCM darstellt und die Hülle meist ein Polymer ist. Diese Methode kommt beispielsweise zur Anwendung, wenn das PCM als Schüttgut verwendet wird. Je nach Anforderung kann das mikroverkapselte Material in Aluminiumschalen oder Beutel eingefüllt werden, um ein formstabiles, kompaktes Bauteil herzustellen. Im Gegensatz dazu ist die Makroverkapselung ein Verfahren, die das gesamte Bauteil, PCM oder Komposit, umschließen soll und die oben genannten Eigenschaften bringt. Die in dieser Arbeit verwendeten porösen Leitstrukturen machen eine Mikroverkapselung unbrauchbar, das Verfahren wird hier nicht weiter beschrieben. Bei Makroverkapselungen kann man weiter zwischen konformer und non-konformer Verkapselung unterscheiden. Während konforme Verkapselung eine stoffschlüssige Verbindung darstellt, sind bei non-konformer Anbindung Hohlräume zwischen Verkapselungsmaterial und Komposit möglich:

Aufgrund der guten Verfügbarkeit und der geringen Dicke bei hohen Durchschlagsfestigkeiten eignen sich Folien in besonderem Maße zur Kapselung. Neben einfachen Folien wurden auch Folien mit einer Klebeschicht verwendet. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Die einzelnen Werte sind den Datenblättern entnommen [117–121].

Die Folien wurden um die Komposite gelegt und seitlich mit dem Vakuumiergerät VA 300 der Fa. Lavatherm verschweißt. Dabei wurde auf die Dichtheit der Proben geachtet (Abbildung 5.12).

Tabelle 5.3: Verwendete Folienmaterialien zur Kapselung der Komposite

Bezeichnung	Material	d [μm]	U_D [kV]
Hostaphan RNK	PET (beidseitig beschichtet)	50	11
Hostaphan RN	PET (biaxial orientiert)	50	12
Hostaphan GN	PET (biaxial orientiert, einseitig beschichtet)	50	n.a.
Teonex Q51	PEN	16, 50	300 kV/mm (25 μm)
Mylar A	PET	19, 75	3, 10

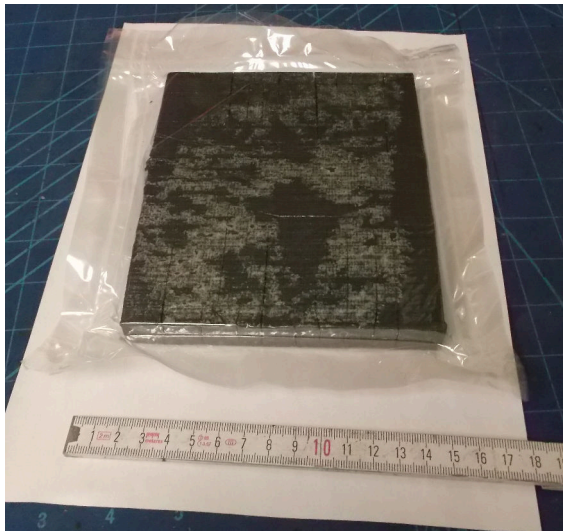


Abbildung 5.12: verschweißte Folie Mylar A 19 um eine Probe des EG 500 + RT 80 HC

5.4 Prozesse zur Herstellung von wärmeleitfähigen PCM-Kompositen

Ein weiterer Ansatz der guten Anbindung von Folien an die Komposite ist die Verwendung von Klebeschichten auf den Folien. Hierzu wurden eine Reihe von Materialien ausprobiert (Tabelle 5.4, [122–127]). Die Auswahl erfolgte aufgrund von maximaler Einsatztemperatur, elektrischer Durchschlagfestigkeit und möglichst geringer Dicke der Folien.

Tabelle 5.4: Verwendete Folienmaterialien mit Klebebeschichtung zur Kapselung der Komposite

Bezeichnung	Material	d(Folie + Kleber) [μm]	Klebstoff
PPI 65120	PA-Papier	50 + 40	Kunstharz
PPI 6910	PEN	50 + 25	Kunstharz
PPI 69110	PEN	25 + 30	Silikon
PPI 70100	PI	50 + 35	Kunstharz
PPI 70110	PI	25 + 25	Polysiloxan
PPI 1022	Polyester	25 + 35 / 50 + 35	Polysiloxan

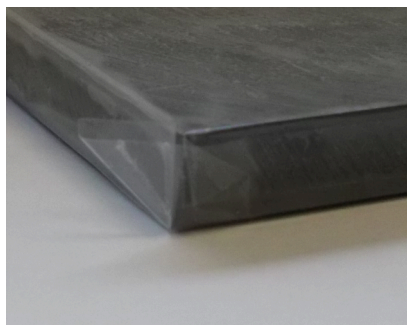


Abbildung 5.13: Kante einer mit Klebefolie (PPI 1022, 50 + 35 μm) verkapselten Probe des EG 500 + RT 80 HC

Die Folien wurden mit einem Cutter-Messer in Form geschnitten und die Komposite darin eingeschlagen. Wichtig war es, sich überlappende Ecken zu fertigen, um eine dichte Form um den Komposit zu erzeugen. Bei nicht überlappenden Stellen kann die Dichtheit der Kapselung

nicht gewährleistet werden. Die Überlappung wurde an den Seiten der Proben vorgenommen (Abbildung 5.13).

Alle verwendeten Klebstoffe mussten warm ausgehärtet werden. Die Aushärtung musste bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des PCM erfolgen (bis 150 °C). Nach der Härtung wurden die Proben zunächst optisch auf Fehlstellen untersucht. Anschließend wurden die Proben der zyklisch-thermischen Belastung zugeführt.

5.5 Messstände zur Bestimmung der Kühlleistung der Komposite

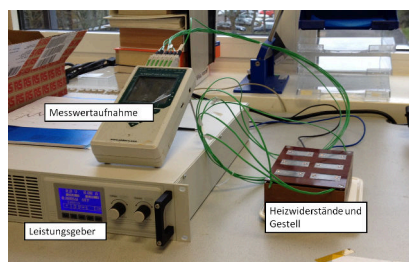
Eine experimentelle Untersuchung der Leistungsfähigkeit der PCM-Komposite wurde an verschiedenen Aufbauten durchgeführt. Die Leistungszufuhr erfolgte über Heizelemente, welche elektrisch angesprochen werden können. Dies sind Heizpatronen und Heizwiderstände, wobei letztgenannte auf einem Trägergestell befestigt waren, während die Heizpatrone in Bohrungen in einer Kupferwanne eingebracht waren. Die Unterscheidung der einzelnen Setups ist dabei in die Art der Rückkühlung der Aufbauten gegliedert worden:

- Natürliche Konvektion (Setup 1)
- Luftströmung (Setup 2)
- Wasserrückkühlung (Setup 3)

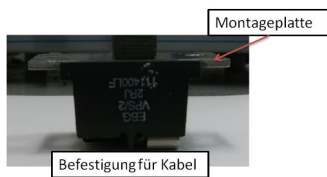
Ermittelt wurden die Temperaturen an der Kontaktstelle zwischen dem Aufbau und dem PCM-Komposit in Abhängigkeit von Volumenstrom (bei turbulenter Luftströmung und Flüssigkeitsrückkühlung, Setup 2 und 3) und der elektrischen Leistungszufuhr. Bei den umströmten Aufbauten (Setup 2 und 3) erfolgte die Rückkühlung an der Unterseite der Kupferwannen, an der Oberseite befindet sich die jeweilige Probe des PCM-Komposites oder des Referenzmaterials. Setup 1 wurde im Labor nur natürlich-konvektiv gekühlt und ist somit mit einer Herd- oder Laborheizplatte mit lokalisierten Heizelementen vergleichbar. Die Ansteuerung der Heizelemente erfolgte immer mit programmierbaren Labornetzteilen, welche teils manuell, teils mittels Software (Labview) angesteuert wurden.

5.5.1 Setup 1: Rückkühlung durch natürliche Konvektion

Werden die Komposite direkt auf das zu kühlende Bauteil aufgebracht, und erfolgt keine aktive Rückkühlung, so wird die gesamte anfallende thermische Leistung an das PCM abgegeben. Dies wurde durch den Aufbau des ersten Messstandes nachgestellt. Die Wärmequellen sind hier Heizwiderstände, montiert auf einer Form, welche mit einem programmierbaren Netzteil verbunden wurden. Abbildung 5.14 zeigt den gesamten Aufbau des Seutps und einen einzelnen der verwendeten Widerstände.



(a) Aufbau mit natürlicher Rückkühlung



(b) Aufbau eines einzelnen Heizwiderstandes

Abbildung 5.14: Versuchsstand mit natürlicher Rückkühlung

Es wurden sechs Heizwiderstände mit Widerständen von je $2\ \Omega$ in Reihe geschaltet, welche in symmetrischer Anordnung angebracht waren. Die Temperaturmessung erfolgte an den Montageplatten der Heizwiderstände (Dicke 2 mm, beschichtetes Kupfer). Die Messwertaufnahme erfolgte im Sekundentakt. Das Leistungsprofil des Leistungsgebers (programmierbares Netzteil PSI 8360-30 2U der Fa. Elektro-Automatik) bestand aus einer Hoch- und einer Niederlastphase mit den Leistungen P_1 und P_2 und den Zykluszeiten t_1 und t_2 .

Abbildung 5.15 zeigt den schematischen Aufbau des Setup 1. Die Leistungszugabe erfolgt von der Unterseite des PCM-Speichers. Die Hauptrichtung für den Wärmeabfuhr, gekennzeichnet durch die roten Pfeile, ist durch den PCM-Speicher an die Umgebung.

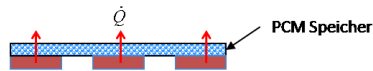


Abbildung 5.15: Skizze des Setup 1 mit den Heizelementen und Richtung der Hauptwärmeabfuhr

Zur Gewährleistung eines guten Kontaktes der Probe mit den Heizelementen wurde ein Kupferblock verwendet. Ein Silikonpad auf der Probe und eine Plexiglas-Platte trennten den Kupferblock thermisch von der Probe. Der Kupferblock wurde mit den Maßen 12 x 16 x 2 cm verwendet. Sein Gewicht (inkl. Silikonpad und Plexiglas-Platte) betrug ca. 3,5 kg. Dies entspricht einem Anpressdruck von etwa 1,8 kPa.

5.5.2 Setup 2: Luftstromrückkühlung

Eine Erhöhung der Leistungszufuhr zu den Heizwiderständen ohne Beschädigung dieser ist nur durch eine gesteigerte Kühlleistung möglich. Mit dem Kühlmedium Luft ist dies durch einen Luftstrom möglich. Dabei wird die Umgebungsluft aus dem klimatisierten Raum unter der Widerstands-Schaltung vorbei geschleust, wo die Kühlung stattfindet. Zur Bestimmung des Volumenstromes sind außerdem eine Messstrecke und ein Strömungsgleichrichter nötig (Abbildung 5.16).

Die Leistungszugabe erfolgt, wie in Setup 1, mit einem programmierbaren Netzteil (SGI 100-100 der Fa. Sorensen). Wie bei Setup 1 wurde hier ein Silikonpad, eine Plexiglas-Platte und anschließend ein Kupferblock zur besseren Kontaktierung der Proben verwendet.

In Abbildung 5.17 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Die Leistungszugabe erfolgt auch hier durch das Heizelement unterhalb des PCM-Speichers. Unter dem Heizelement fließt das Kühlfluid, Luft in Setup 2 und Wasser in Setup 3, mit geregelter Geschwindigkeit. Die Hauptwärmeabfuhr erfolgt aufgrund des hohen Wärmeübergangs in Richtung des strömenden Fluids. Die thermische Energie innerhalb des Fluids wird im Kühlkreislauf durch den Wärmetauscher entfernt. Das Fluid wird wieder auf konstante und eingestellte Temperatur gebracht und wieder durch den Kreislauf zum Aufbau geleitet.

5.5 Messstände zur Bestimmung der Kühlleistung der Composite

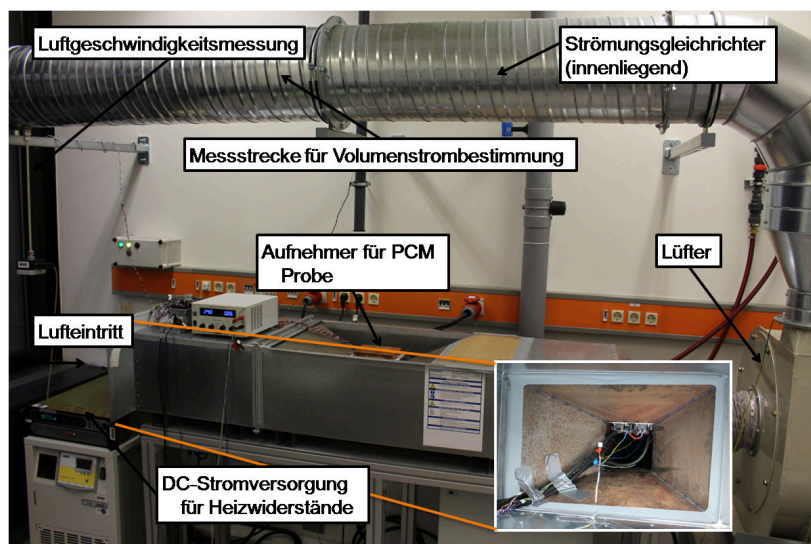


Abbildung 5.16: Versuchsstand mit Luftstrom-Rückkühlung

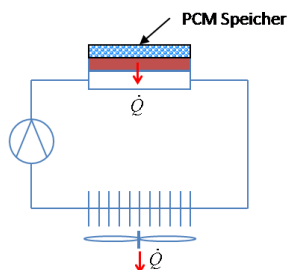


Abbildung 5.17: Skizze des Setup 2 und 3 mit dem Heizelement, dem Rückkühlungskreislauf und Richtung der Hauptwärmeabfuhr

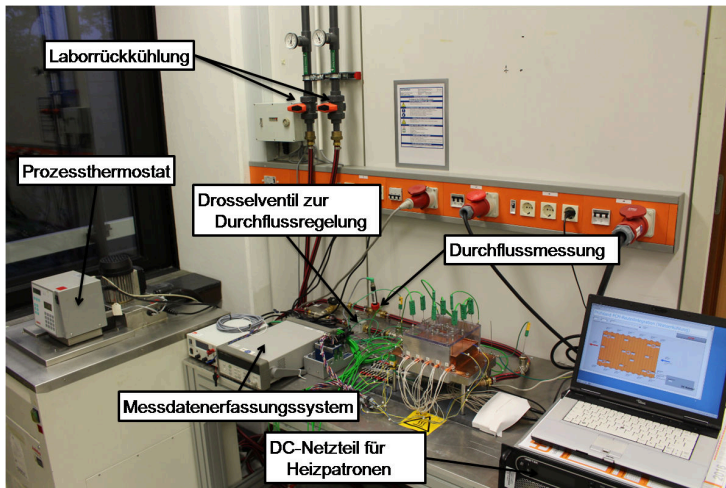


Abbildung 5.18: Versuchsstand mit Fluidrückkühlung

5.5.3 Setup 3: Wasserrückkühlung

Durch Verwendung von Wasser als Kühlfluid ist eine enorme Energiemenge im Fluid speicher- und transportierbar. Damit sind in Setup 3 die größten Verlustleistungen realisierbar.

Der größte Wärmeübergang tritt bei der Rückkühlung mit einem Fluid, hier Wasser, auf. In Setup 3 sind somit die höchsten Verlustleistungen anwendbar.

Setup 3 entspricht am ehesten den Aufbauten die auch bei Leistungselektronik zum Einsatz kommen. Abbildung 5.18 zeigt das im Labor aufgebaute System und die Datenerfassung durch die Software. Das elektrische Bauteil ist beidseitig gekühlt: Oberhalb wird durch einen Kühlkörper, meist Aluminium oder Kupfer mit lamellaren Strukturen, gekühlt, unterhalb mit einem strömenden Kühlfluid, in diesem Fall Wasser. Das Wasser wird durch den Kreislauf mit konstanter Geschwindigkeit (Volumenstrom) gepumpt und durchläuft dabei den Aufbau unterhalb der Wärmeerzeugung. Danach fließt das jetzt aufgeheizte Wasser in einen Thermostaten und wird auf die eingestellte Temperatur zurück gekühlt. Die Kontaktierung der Probe mit der Oberflä-

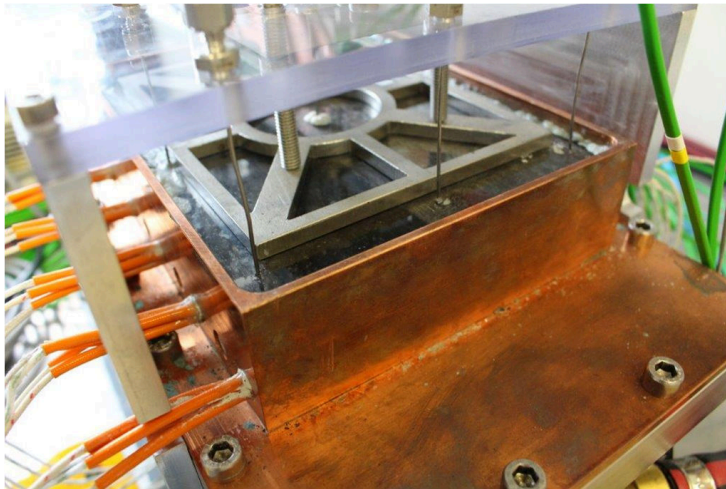


Abbildung 5.19: Rahmen zur Erhöhung des Anpressdrucks der Probe auf die Wärmequelle

che der Wanne bzw. Wärmequelle wurde durch einen Rahmen und eine Plexiglas-Scheibe verbessert. Der Anpressdruck konnte durch vier Schrauben erhöht oder verringert werden.

Abbildung 5.19 zeigt den Rahmen aus Aluminium, die darunter befindliche Plexiglasscheibe, welche auf der Probe aufliegt und Schrauben. Erste Messungen zeigten, dass der hier verwendete Aufbau mit dem verwendeten Kupfergewicht vergleichbar war. Die Messungen wurden jeweils mit Verschraubung und mit dem Kupfergewicht durchgeführt.

6 Dynamische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien

Zur Verwendung von PCMs in dynamischen Prozessen mit kurzen Zykluszeiten ist eine detaillierte Betrachtung der thermischen Eigenschaften der Materialien notwendig. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die gemessenen Onset-Werten wurden zur Überprüfung der Verwendbarkeit der Messungen mit den Schmelztemperaturen aus den Datenblättern verglichen.

Im Allgemeinen sind die Abweichungen von den Literaturdaten gering (unter 5 %). Lediglich Polywax 400, Polywax 655, $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$ und MCP 96 zeigen größere Abweichungen. Mit einer theoretischen Schmelztemperatur von 81 °C und einer Onset-Temperatur aus der DSC-Messung von 44 °C ist beim Polywax 400 eine Abweichung von -45,7 % gegenüber dem Wert aus dem Datenblatt gemessen worden [128]. Die DSC-Messkurve des Materials zeigte einen sehr breiten Peakverlauf, dessen Flanken nur schwer auswertbar sind, um die entsprechenden Onset- und Endtemperaturen zu erhalten.

Die Schmelztemperaturen der metallischen Lote der MCP-Reihe waren (mit Ausnahme des MCP 96) als Intervall angegeben, eine Abweichung wurde nicht berechnet. Alle metallischen Materialien zeigen jedoch einen Schmelzpunkt von ungefähr 100 °C und die geringsten Enthalpiewerte der untersuchten Materialien.

6.1 Organische Phasenwechselmaterialien

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der DSC-Messungen der organischen Materialien zusammengefasst. Dargestellt sind die Peaktemperaturen des Schmelzens (S) und Erstarrens (E) sowie die Enthalpie beim

Tabelle 6.1: Verwendete Phasenwechselmaterialien und zugehörige Messdaten

Material	$\rho_s(20^\circ\text{C})$ [g/cm ³]	T_m (Onset) [°C]	ΔH [J/g]
RT 7o HC	0,88	71,3 (+ 1,9 %)	230
PK 7o HC	–	68,0 (- 2,8 %)	171
RT 8o HC	0,9	78,7 (- 1,6 %)	230
Polywax 400	0,93	44,0 (- 45,7 %)	197
Polywax 655	0,94	91,2 (- 7,9 %)	217
Polywax 1000	0,96	109,7 (- 2,9 %)	218
Polywax 3000	0,98	128,8 (- 0,2 %)	242
Lupolen 4621	0,94	123,5 (- 1,2 %)	139
Glutarsäure	1,42	98,2 (+ 3,3 %)	164
Benzamid	1,34	127,7 (+ 3,0 %)	170
Bernsteinsäure- Anhydrid	1,23	119,3 (- 1,6 %)	162
trans-Stilben	0,97	123 (- 1,6 %)	151
Aluminum- Kaliumsulfat Dodecahydrat	1,75	92,1 (+ 0,1 %)	559
Magnesium- chlorid-Hexa- hydrat	1,57	117,9 (+ 0,8 %)	141,8
KNO ₃ + LiNO ₃	–	119,4 (-22,5 %)	83,0
MCP 8o	9,98	100,5	30
MCP 96	9,85	101,0 (+ 5,2%)	22
MCP 110	9,45	97,4	24

Schmelzen aus den DSC-Messungen bei 10 K/min. Die Schmelzenthalpien der Materialien liegen im Bereich von 120 - 250 J/g. Reine Paraffine und Alkansäuren zeigen die höchsten Enthalpiewerte und ebenso die geringsten Unterkühlungen (hier: die Differenz der Peaktemperaturen).

Für die Polywax-Reihe zeigen sich steigende Schmelzpunkte bei annähernd gleichbleibender Unterkühlung von ca. 20 K. Die Materialien RT7oHC, PK7oHC und RT8oHC zeigen Unterkühlungen von nur 10 K. Die Monocarbonsäure RT8oHC (Behensäure) zeigt im Vergleich zur Glutarsäure eine deutlich geringere Unterkühlung. Dies ist auf die Carbonsäuregruppen zurückzuführen. Aufgrund der Carboxy-Gruppe bilden Carbonsäuren Dimere aus, deren Schmelz- bzw. Siedepunkte

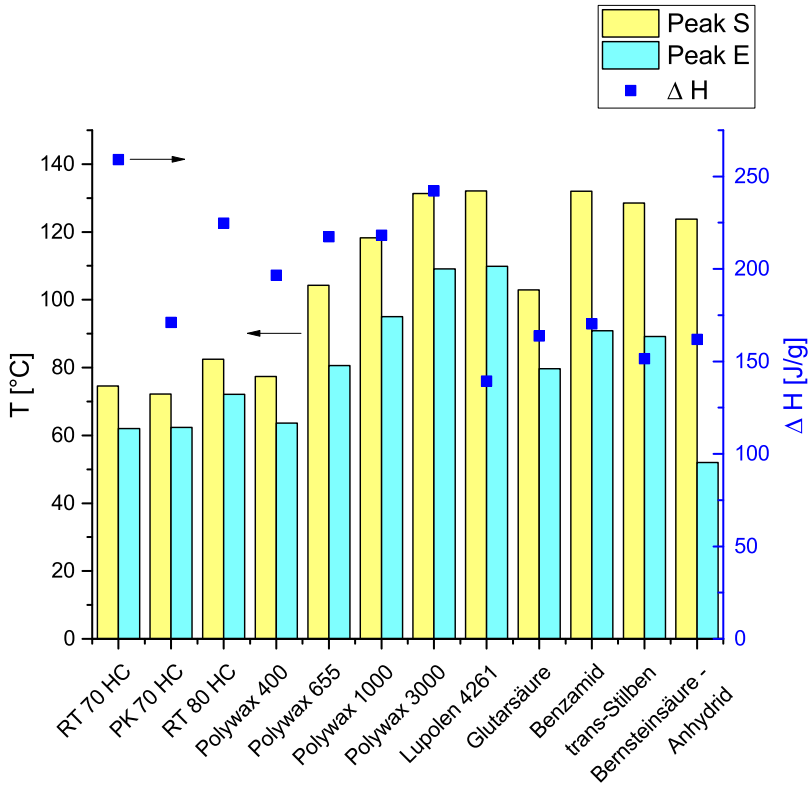


Abbildung 6.1: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten organischen PCMs bei 10 K/min

die von Alkoholen mit gleicher C-Atom Anzahl übersteigen [129]. Glutarsäure besitzt als Dicarbonsäure einen leicht höheren Schmelzpunkt als RT80HC, bei deutlich geringerem Molekulargewicht ($M_{Behensure} = 340,58 \text{ g/mol}$ und $M_{Glutarsure} = 132,12 \text{ g/mol}$). Die Anzahl an Wasserstoffbrücken in der Glutarsäure ist deutlich größer. Als reines Polyethylen zeigt Lupolen 4261 eine geringere Enthalpie als die Alkansäuren, bei einer Unterkühlung von ca. 20 K. Gegenüber den anderen organischen Materialien zeigt sich hier die geringste Schmelzenthalpie mit einem

relativ hohen Schmelzpunkt von ca. 125 °C. RT80HC ist für die Anwendung im Bereich der Elektronik-Kühlung gut geeignet. Es besitzt eine geringe Unterkühlung, eine hohe Enthalpie und einen Schmelzpunkt von 80 °C. Für höhere Temperaturen sind die Polywaxe besser geeignet, welche zwar hohe Enthalpien und variable Schmelzpunkte zeigen, aber eine höhere Unterkühlung besitzen. Diese kann in kurzzyklischen Anwendungen ein Ausschlusskriterium sein.

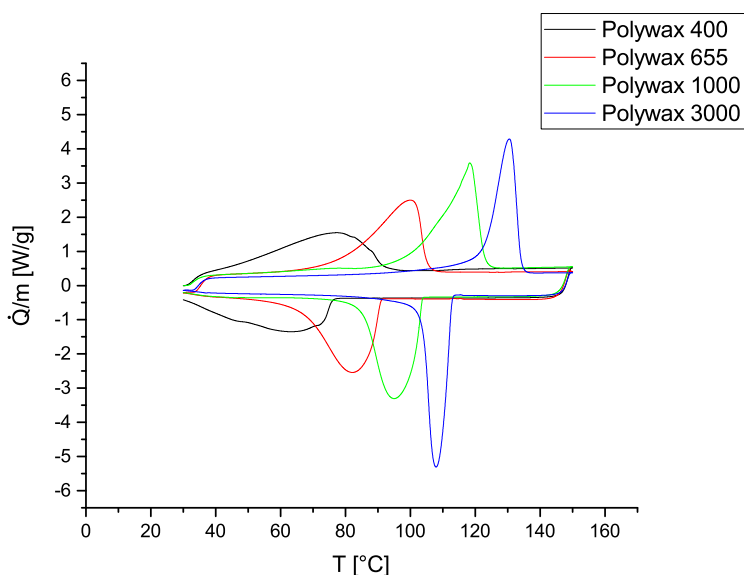


Abbildung 6.2: DSC-Messkurven der Reihe der Polywax-Materialien bei 10 K/min (endotherme Peaks weisen nach oben)

Die Reihe der Polywax Materialien zeigt ein charakteristisches Verhalten der Wachse. Mit steigendem Molekulargewicht (angegeben durch die Zahl im Namen) ist eine Verschiebung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen feststellbar. In Abbildung 6.2 sind die einzelnen Messkurven zusammengestellt. Deutlich erkennbar ist die Verschiebung von Schmelz- und Erstarrungstemperaturen. Alle Polywax-

Materialien zeigen eine ähnliche Unterkühlung. Bei genügend großem Temperaturunterschied in einem Zyklus ist die Verwendung von Polywax-Materialien in einem großen variablen Temperaturbereich möglich.

Aufgrund des sehr hohen Unterschieds in den Peaktemperaturen für das Schmelzen und Erstarren von Glutarsäure, Benzamid, trans-Stilben und Bernsteinsäure-Anhydrid sind diese Materialien für die hier angestrebten Anwendungen ungeeignet, die anderen Materialien zeigen bessere Eigenschaften. Weiterhin sind auch die Enthalpien unter denen der anderen untersuchten Materialien.

6.2 Salze und Salzhydrate

In Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse für die Salze und Salzhydrate zusammengefasst. Die Schmelzbereiche lagen etwa bei 120 °C. Bei den untersuchten Salzhydraten bzw. Salzen zeigte sich die Mischung von KNO_3 und $LiNO_3$ im Verhältnis 1:1 als am besten geeignet für eine zyklische Anwendung. Mit einer Unterkühlung von ca. 24 K und einem Enthalpieniveau von ca. 80 J/g ist das Material den anderen überlegen. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zeigt zwar eine höhere Enthalpie von 140 J/g, allerdings ist die Unterkühlung von 45 K sehr groß. Andere Materialien zeigen deutlich bessere Eigenschaften.

Beim Aluminium-Kaliumsulfat Dodecahydrat (Kalialaun) zeigt sich eine Zersetzung der Hydrate bei hohen Temperaturen. Obwohl auch das Magnesiumchlorid-Hexahydrat bis 150 °C geheizt wurde, zeigte sich die Zersetzung nur beim Kalialaun, weshalb hier keine Temperatur für die Erstarrung angegeben ist. Es konnte nur der Peak beim Aufschmelzen beobachtet werden. Die DSC-Kurve zeigt dies deutlich (Abbildung 6.4). Der Peak unterhalb 100 °C spricht für das Verdampfen des Wassers und den Übergang in eine niedrigere Hydratstufe [130]. Bei ca. 115 °C tritt das restliche Wasser aus dem Kristall aus und es bleibt das reine $KAl(SO_4)_2$ zurück. Die steilen Peakflanken zeigen die hohe Enthalpie des Verdampfens. Da die verwendeten Tiegel der DSC nicht hermetisch verschlossen sind, kann das Wasser entweichen, eine Wiederaufnahme kann nicht stattfinden. Eine Verwendung des Kalialaun ist somit nur durch vollständig diffusionsdichte Kapselung möglich.

6.3 Metallische Phasenwechselmaterialien

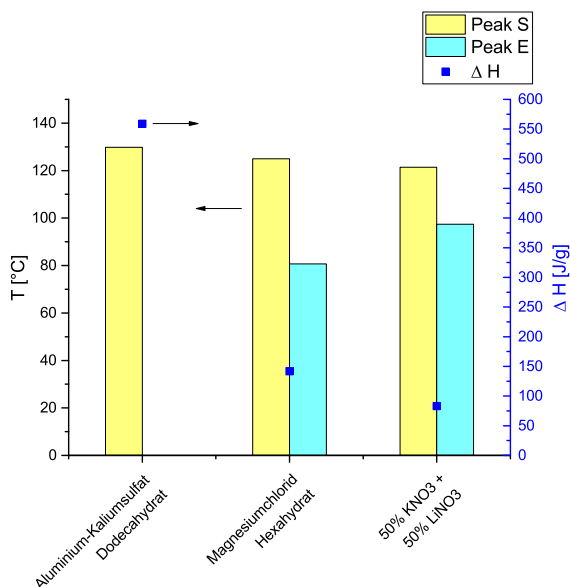


Abbildung 6.3: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Salz-PCMs bei 10 K/min

Aufgrund der sehr hohen Volumenexpansion des austretenden Wasserdampfes sind damit kompakte Strukturen kaum möglich.

6.3 Metallische Phasenwechselmaterialien

Im Vergleich zu den anderen Klassen besitzen metallische PCMs zwar eine hohe Wärmeleitfähigkeit, allerdings ist die Enthalpie bei den untersuchten Materialien deutlich geringer. Die Unterkühlungswerte liegen zwischen 15 und 25 K für die untersuchten Lote. Weiterhin ist die Anwendung der metallischen Lote schwierig, da diese nicht-metallische Oberflächen nur schwer benetzen. Eine Infiltration nicht-metallischer Matrices, wie expandiertem Graphit, ist mit diesen Materialien nicht möglich gewesen. Die schmelzflüssigen Lote drangen nicht in die Poren der Matrix ein.

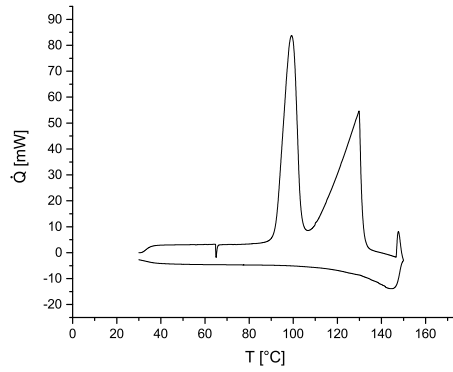


Abbildung 6.4: DSC-Messkurve des Kalialaun bei 10 K/min

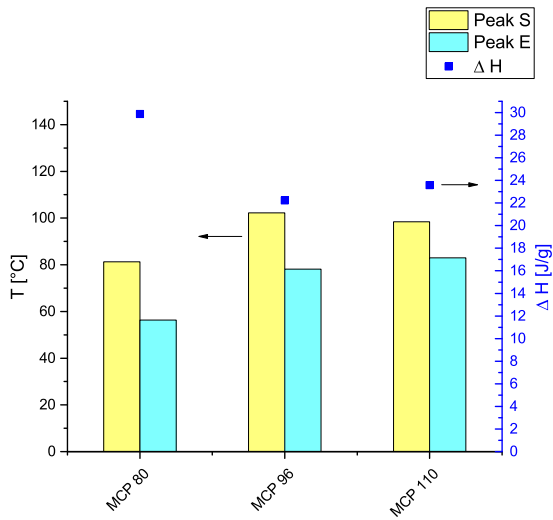


Abbildung 6.5: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Metall-PCMs bei 10 K/min

Die Messungen in Abbildung 6.5 zeigen das Schmelzverhalten der drei untersuchten Lote. Die Enthalpien im Bereich von 20 - 30 J/g sind die geringsten gemessenen Werte. Mit einer Dichte von ca. 10 g/cm³ würden die auf das Volumen bezogenen Enthalpien ($\Delta H_V = \rho \Delta H$) in ähnlichen Bereichen liegen wie die der organischen Materialien, allerdings ist die Unterkühlung bei den Loten höher. Mit den hier verwendeten Verfahren war zudem die Verarbeitung nicht möglich.

6.4 Mischungen verschiedener Phasenwechselmaterialien

Mischungen von verschiedenen PCMs können die Eigenschaften entscheidend beeinflussen [131, 132]. Zur Untersuchung der Eigenschaften wurden verschiedene Mischungen der organischen PCMs untersucht (Abbildung 6.6). Zur Mischung wurden beide Materialien bei einer Temperatur von mindestens 20 K über dem Schmelzpunkt geschmolzen und die flüssigen Materialien zusammen verrührt. Das Gemisch wurde fünf Minuten auf Temperatur gehalten, um evtl. auftretende chemische Reaktionen ablaufen zu lassen. Die verwendeten Mengen der Materialien waren für dies Versuchsreihe nur wenige Gramm. Die in Abbildung 6.6 verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: Verwendete Abkürzungen für Abbildung 6.6

Abkürzung	Material
BA	Benzamid
BS-A	Bernsteinsäure-Anhydrid
PEr	Pentaerythrit
Pw400	Polywax 400
Pw655	Polywax 655
Pw1000	Polywax 1000
Pw3000	Polywax 3000

Wenn nicht anders angegeben sind die Zusammensetzungen jeweils 50 Gew.-% zu 50 Gew.-%.

Bei der Zugabe von Bernsteinsäure-Anhydrid zu den Polywaxen zeigte sich eine Reduzierung der Unterkühlung, während die Enthal-

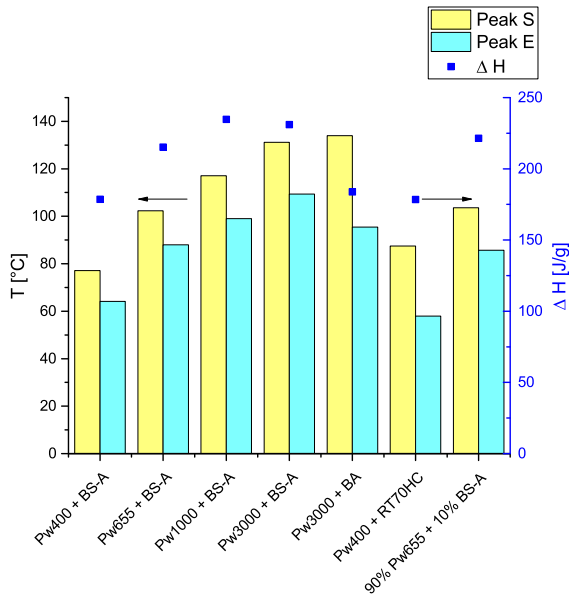


Abbildung 6.6: Übersicht über die Peaktemperaturen und Enthalpien von gemischten PCMs bei 10 K/min

pie gleich blieb. Zugaben von Benzamid oder RT70HC zu Polywax 3000 bzw. Polywax 400 zeigten nur eine Absenkung der Enthalpie. Die Form und Lage der Schmelz- und Erstarrungspeaks wurde bei diesen Materialien durch die Mischung verändert.

In Abbildung 6.7 ist eine deutliche Veränderung der Peaks zu beobachten. Die Mischung von Polywax 1000 und dem Bernsteinsäure-Anhydrid zeigt eine Überlagerung der Schmelzpeaks beider Materialien, wobei der Peak des Anhydrids zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist (von ca. 123°C nach 117°C). Der Erstarrungspeak zeigt eine höhere Dynamik, die Mischung erstarrt schneller als das reine Polywax 1000. Der Erstarrungspeak des Bernsteinsäure-Anhydrids ist zu etwa 50°C verschoben und kaum noch sichtbar. Das Verhalten konnte nicht vollständig erklärt werden. Möglich ist die Ausbildung von Wasserstoff-

6.4 Mischungen verschiedener Phasenwechselmaterialien

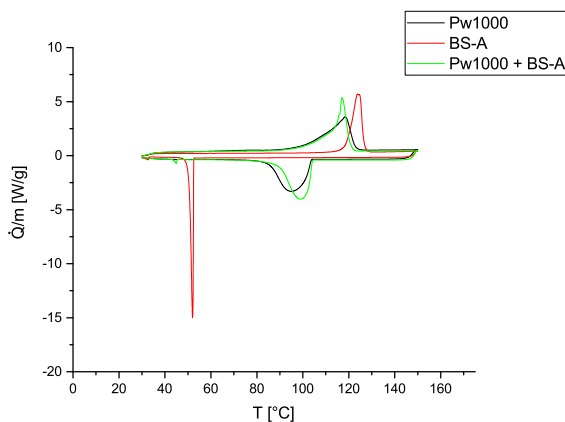


Abbildung 6.7: DSC-Kurven für die Mischung von Polywax 1000 und Bernsteinsäure-Anhydrid (50 : 50 Gew.-%) bei 10 K/min

brücken über das Anhydrid und die Ketten des Polywaxes, wodurch der Kristallisationspeak des Anhydrids verschwindet.

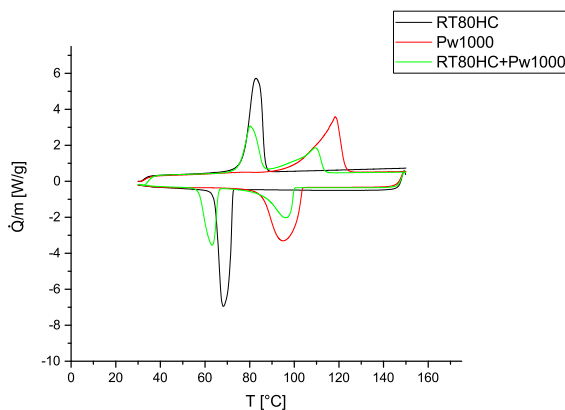
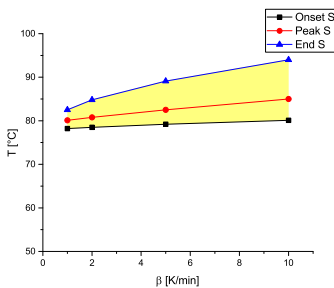


Abbildung 6.8: DSC-Kurven für die Mischung von Polywax 1000 und RT8oHC (50 : 50 Gew.-%) bei 10 K/min

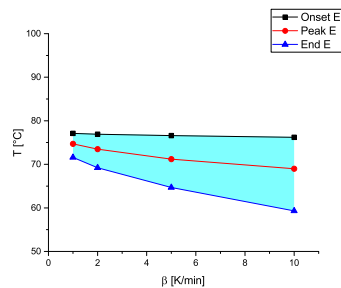
Abbildung 6.8 zeigt die Messkurven für Polywax 1000, RT8oHC und die Mischung beider. Durch Mischung von Polywax 1000 und RT8oHC werden die Peaks der beiden Substanzen überlagert. Einzig die Verschiebung des Erstarrungspeaks des Polywax 1000 zu niedrigeren Temperaturen deutet auf eine Veränderung der Mischung gegenüber den einzelnen Komponenten hin. Der hierfür verantwortlich Mechanismus ist die aufgrund unterschiedlicher Dichte auftretende Auftrennung der Phasen. Aus dieser resultiert eine erhöhte Trägheit des Systems und verschiebt so die Peaks zu anderen Temperaturen.

6.5 Einfluss von Heiz- und Kühlraten auf den Schmelz- und Erstarrungsvorgang

Die Auswirkung der Heizrate der DSC auf das Schmelz- bzw. Erstarrungsverhalten des RT8oHC zeigt Abbildung 6.9. Dabei sind die drei Parameter Onset, Peak und End Temperatur für das Schmelzen und das Erstarren aufgetragen. Die Peakbreite wurde als gefärbter Bereich im Diagramm dargestellt.



(a) Schmelzvorgang RT8oHC



(b) Erstarrungsvorgang RT8oHC

Abbildung 6.9: Veränderung der DSC-Kennwerte von RT8oHC mit der Heizrate

Die Onset-Temperaturen verschieben sich mit der Heizrate kaum. Die Peaktemperaturen steigen geringfügig mit der Heizrate an, scheinen jedoch in ein Plateau zu laufen. Am stärksten ist der Einfluss der

Heizrate bei den Endtemperaturen. Diese werden stark in Richtung hohe (für das Schmelzen) bzw. niedrige (für das Erstarren) Temperaturen verschoben. Für schnellere Heizraten ist beim RT8oHC mit einem breiteren Peak für das Schmelzen und Erstarren zu rechnen. Bei Einsatz des Materials mit hohen Heiz- und Abkühlraten ist das Temperaturfenster für ein komplettes Aufschmelzen und wieder Erstarren deutlich größer als bei niedrigen Raten. Die Enthalpien blieben bei allen Heizraten gleich. Bei sehr geringen Heizraten, also beinahe im thermischen Gleichgewicht, ist der Temperaturunterschied zwischen vollständigem Schmelzen und vollständigem Erstarren bei nur ca. 10 K. Dies stellt also die minimale Temperaturspreizung eines Zyklus dar, wobei das Volumen des PCM noch entscheidend ist.

6.6 Zusammenfassung

Organische Materialien zeigen die besten Eigenschaften der untersuchten Materialien. Sie besitzen eine geringe Dichte und gleichzeitig relativ hohe Enthalpien. Die bei 10 K/min auftretenden Unterkühlungen sind für die Materialien RT7oHC, RT8oHC, die Polywaxe und Lupolen 4621 am geringsten, womit diese Materialien die beste Eignung bezogen auf Dichte und Leistungsfähigkeit besitzen. Die Mischung verschiedener organischer PCMs konnte die Eignung der Materialien nicht verbessern. Als geeignetes Material wurde das RT8oHC ausgewählt und das Materialverhalten bei unterschiedlichen Heizraten in der DSC untersucht. Eine Aufweitung des Peaks bei steigenden Heizraten wurde beobachtet, die Onset-Temperaturen blieben aber nahezu konstant. In unterschiedlich schnellen Heiz- bzw. Kühlphasen eines Prozesses ist das RT8oHC also mit beinahe konstanter Schmelzstarttemperatur einsetzbar.

7 Steigerung der thermischen Leistungsfähigkeit von Phasenwechselmaterialien

In den beiden Prozessrouten zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des PCM, das Einbringen von partikulären Additiven und die Infiltration poröser Matrices, sind verschiedene Aspekte für die Fertigung von Bauteilen von Bedeutung. Das Einmischen von Partikeln in das flüssige PCM ist eine simple Methode zur Herstellung von Kompositen. Die Verarbeitung ist durch einfache Hilfsmittel, wie bspw. Rührwerkzeuge, möglich und kann somit schnell und in großer Bandbreite (Füllgrad, Mischung von Partikeln) erfolgen. Die Infiltration poröser Stoffe hingegen benötigt eine niedrige Viskosität der flüssigen Phase, um auch kleinere, offene Poren mit Durchmessern im Bereich weniger Mikrometer füllen zu können. Bei großen Volumina können die Prozesse der Infiltration sehr lange dauern und sind daher schwer ökonomisch sinnvoll umsetzbar.

7.1 Partikuläre Additive

Es wurden einheitlich 10, 20 und 30 Gew.-% Feststoffpartikel zum PCM hinzugegeben. Die Homogenisierung der Mischung erfolgte durch konstantes Rühren im Schmelzzustand des PCM. Das PCM wurde auf einer Laborheizplatte bei 120 °C geschmolzen und der Füllstoffanteil zugegeben. Die Menge des Füllstoffes wurde berechnet und mit einer Feinwaage auf 0,01 g Genauigkeit ab und eingewogen. Je 10 g des RT80HC wurden mit der entsprechenden Menge des Füllstoffes verrührt bis eine homogene Masse entstand. Anschließend wurden aus den Materialien

die unterschiedlichen Proben gefertigt bzw. entnommen. Die verwendeten Füllstoffe und deren Eigenschaften sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Verwendete Füllstoffe zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit

Bezeichnung	Hersteller	Material	ρ [kg/m^3]	d_{50} [μm]
GFG 5	SGL	gemahlener expandierter Graphit	2250	5
GFG 600	SGL	gemahlener expandierter Graphit	2250	600
ThermalGraph	Cytec	C-Faser, geschnitten	2150 - 2200	10
Hebofill 482	Henze BNP	h-BN	2250	40
BN-Ensinger	Ensinger	h-BN	2250	–
SC 20 0	Graphit Kropfmühl	gemahlener expandierter Graphit	2100	16 - 21
Al 99,7	—	Aluminium, 99,7%	2700	< 10

Zur Charakterisierung der Wärmeleitfähigkeiten wurden Probeplättchen mit Abmessungen von ca. 10 x 10 x 2 mm hergestellt und mittels LFA 447 die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Die Herstellung der Plättchen erfolgte durch Gießen des Materials in eine Teflonform, deren Kavität eine Abmessung von 11 x 11 x 3 mm besaß. Nach dem Erstarren des Materials wurde dies entnommen und mechanisch bearbeitet um in die Prüfkammer der LFA eingesetzt werden zu können. Eine glatte Oberfläche ist wichtig für die Messung, um ein Streuen des eingestrahnten Lichtpulses an Unebenheiten zu minimieren. Dazu wurden die Proben mit SiC-Schleifpapieren unterschiedlicher Körnung bearbeitet. Insgesamt kamen 5 Körnung zum Einsatz: 120, 240, 500, 1200 und 2400. Eine Körnung wurde jeweils verwendet bis sich ein einheitliches Oberflächenbild ergab. Danach wurde die Probe um 90° gegen die Rotationsrichtung gedreht und mit der nächst höheren Körnung weiter bearbeitet. Im Anschluss an diese mechanische Bearbeitung wurden die Proben mit Graphitspray (Kontakt Chemie GRAPHIT SPRAY

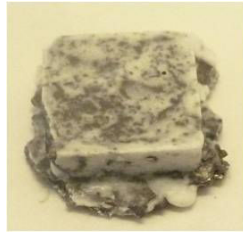


Abbildung 7.1: LFA-Probe mit diversen Lunkern und Inhomogenitäten

33) beschichtet. Dies diente der Minimierung der Reflexion des Lichtpulses.

Bei einigen Proben war das Gießen in die Form oder die mechanische Bearbeitung nicht möglich. Es bildeten sich große Lunker oder Blasen, welche bei der anschließenden Bearbeitung zum Bruch führten oder zu Proben mit Löchern und Luftporen, deren Eigenschaften nicht mit denen der anderen Proben vergleichbar waren. Bei sehr groben Partikeln, oder hohen Unterschieden in der Dichte von PCM und Füllstoff war die Herstellung von homogenen Körpern nicht möglich. Auch hier konnte keine Messung vorgenommen werden. Abbildung 7.1 zeigt eine solche Probe. Die Messungen wurden nicht mit aufgenommen.

Für die Bestimmung der Temperaturkennwerte der Materialien genügten kleine Probenmengen (10 - 20 mg) die in der DSC untersucht wurden. Die nötigen Proben wurden mittels Skalpell aus den Tiegeln entnommen und in die Messtiegel der DSC eingelegt.

7.1.1 Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeiten

Bei Zugabe der verschiedenen Materialien zum RT80HC ist nicht nur die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur interessant, vielmehr ist auch die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit wichtig für den Einsatz der Materialien. Eine starke Abweichung der Leitfähigkeit im Temperaturintervall kann die Composite unbrauchbar für das jeweilige Szenario machen.

Füllgrade von mehr als 30 Gew.-% konnten für keines der Materialien verarbeitet werden. Die Dispergierung der Partikel im Host-Material war im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht möglich, ebenso wie der

Verguss der Materialien zur Herstellung geeigneter Proben. Auf dem Gebiet der Partikelfüllung existieren jedoch bereits Untersuchungen, die detailliert auf die Herstellung und Verarbeitung von hochgefüllten Materialien eingehen. Ein großer Teil beschäftigt sich mit der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren durch die Zugabe von pulverförmigen Füllstoffen oder Mischungen von Pulvern [133–136]. In anderen Quellen werden Kohlenstofffasern mit unterschiedlichem Längen-Dicken-Verhältnis verwendet, um die Wärmeleitfähigkeit in Polymeren, aber auch PCM-Salzhydraten zu verbessern [137, 138]. Aufgrund der in der Literatur angegebenen Wärmeleitfähigkeiten sind bei den hier untersuchten Materialien Wärmeleitfähigkeiten im Bereich $< 10 \text{ W/mK}$ zu erwarten. Durch Erstellung von mehr-modalen Mischungen und die Verwendung von weiteren Additiven wie Dispergierhilfen und Vernetzungsadditive können höhere Werte erzielt werden, die jedoch für nur eine Kombination Füllstoff-Host-Material gelten.

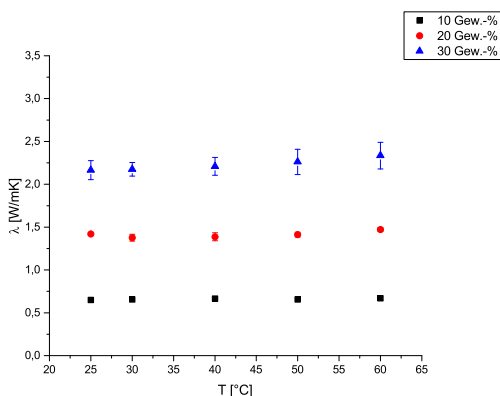


Abbildung 7.2: Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit Zugabe verschiedener Anteile an BN-Ensinger

Abbildung 7.2 zeigt die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur für RT80HC mit dem hexagonalen Bornitrid der Fa. Ensinger. Im Allgemeinen steigt die Wärmeleitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur. Der Anstieg ist für 10 Gew.-% Bornitrid im PCM sehr

gering, beinahe nicht vorhanden. Mit steigendem Füllstoffanteil vergrößert sich auch die Steigung der Graphen, aber auch die Messungenauigkeiten. Diese sind im Graphen nur für die 30 Gew.-% Komposite sichtbar. Die Balken der anderen Graphen sind zu gering und werden von den eigentlichen Punkten überdeckt.

Wie zu erwarten steigt die Wärmeleitfähigkeit mit dem Füllstoffanteil. Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit ca. 0,25 W/mK (bei Raumtemperatur) bereits bei 10 Gew.-% Füllstoffanteil mehr als verdoppelt. Weitere Steigerung des Füllgrades bringen beinahe eine Verzehnfachung der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum reinen PCM. Die Abstände zwischen den Messwerten im Graphen ist dabei sehr gleichmäßig. Im untersuchten Messbereich ist somit von einem linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit dem Füllstoffgehalt auszugehen. Lediglich beim Vergleich von reinem PCM und dem Komposit mit 10 Gew.-% ist der Abstand der Wärmeleitfähigkeiten geringer.

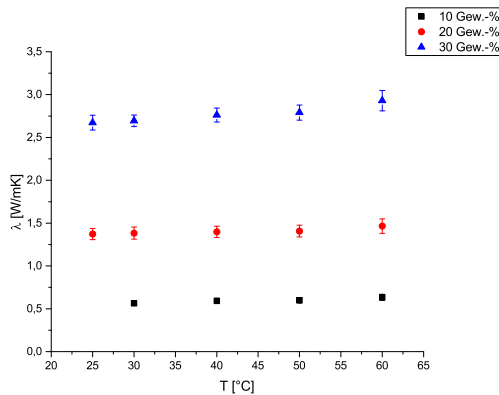


Abbildung 7.3: Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit Zugabe verschiedener Anteile an Hebofill 482

Für das chemisch gleiche Pulver Hebofill 482 ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten, deren Absolutwerte aber teils über den Wärmeleitfähigkeiten der Proben mit dem h-BN von Ensinger liegen (Abbildung 7.3).

Während die Füllgrade 10 Gew.-% und 20 Gew.-% ähnliche Wärmeleitfähigkeiten und Steigungen im gesamten Verlauf wie bei BN-Ensinger zeigen, ist der Graph für 30 Gew.-% Hebofill 482 um etwa 0,5 W/mK höher als der des BN-Ensinger. Zwischen 20 Gew.-% und 30 Gew.-% ist ein sprunghafter Anstieg der Wärmeleitfähigkeit sichtbar. Die unbekannte Korngröße des BN-Ensinger macht die Auswertung schwierig, es wird aber davon ausgegangen, dass das Hebofill 482 bereits bei 30 Gew.-% an der Grenze der Perkolationsschwelle liegt, sich somit ein kontaktiertes Netzwerk bildet und eine weitere Erhöhung des Füllgrades deutlich höhere Messwerte zeigen würde.

Durch Zugabe von jeweils 10 Gew.-% verschiedener Graphitpulver zum RT80HC konnte die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Korngröße und Pulver verbessert werden (Abbildung 7.4).

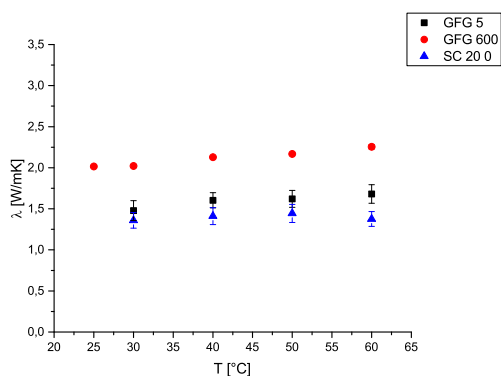


Abbildung 7.4: Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit Zugabe verschiedener Graphite mit Anteilen von jeweils 10 Gew.-%

Alle drei Pulver sind, laut Herstellerangabe, gemahlene expandierte Graphite. Hauptunterschied ist die Korngröße. Während GFG 5 einen mittleren Korndurchmesser von $d = 5 \mu\text{m}$ aufweist, zeigt SC 20 0 einen Durchmesser von $16 - 21 \mu\text{m}$. Mit $600 \mu\text{m}$ stellt GFG 600 das Pulver mit den weitaus größten Partikeln dar. Dies erklärt auch die im Vergleich zu den anderen Proben höhere Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der Größe der Partikel des GFG 600 ist die Ausrichtung dieser möglich. Bereits bei

geringen Anteilen im Komposit kann so eine Art weitmaschiges Netz gebildet werden, welches eine Interaktion der einzelnen Partikel untereinander zulässt. Die Partikel der feinen Pulver des GFG 5 und SC 20 o liegen größtenteils isoliert voneinander vor.

Den deutlich geringsten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hatte in dieser Versuchsreihe das Aluminiumpulver (Abbildung 7.5). Mit 20 Gew. - % Zugabe des Füllstoffes ergab sich hier nur eine durchschnittliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf 0,4 W/mK.

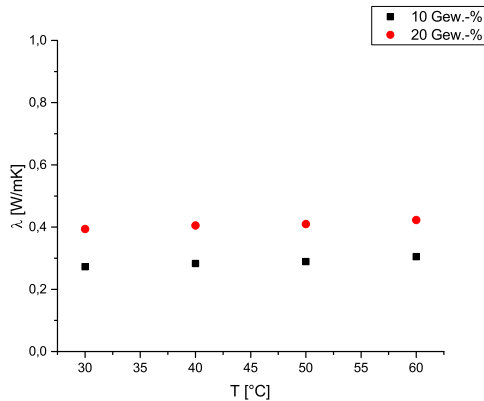


Abbildung 7.5: Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit Zugabe verschiedener Anteile an Aluminium (99,7%)

Ein Grund für die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit ist der metallische Charakter des Aluminiums. Eine Reaktion des Aluminiums mit der Alkansäure RT80HC ist nicht auszuschliessen. Dies würde zu einer Oxid-Schicht auf den Aluminiumpartikeln führen und die Wärmeleitfähigkeit deutlich herabsetzen. Weiterhin ist im Vergleich zu den anderen Pulvern die Anbindung an das RT80HC vermutlich geringer. Während Bornitride und Graphite ähnliche Strukturen aufweisen und über Wasserstoffbrücken an das RT80HC angebunden werden können, ist dies bei Aluminium nicht zu erwarten.

Abbildung 7.6 zeigt die Wärmeleitfähigkeiten aller Materialien bei 30 °C umgerechnet in Vol.-%. Die verwendeten Dichten sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

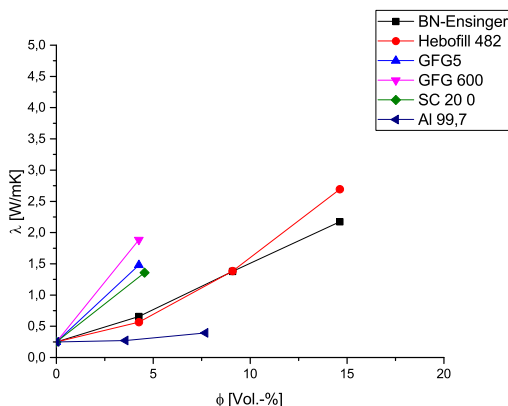


Abbildung 7.6: Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT80HC mit Zugabe verschiedener Additive bei 30 °C

Mit der Umrechnung von Gew.-% in Vol.-% sind die Auswirkungen des eingenommenen Volumens der Feststoffe sichtbar. Alle untersuchten Materialien zeigen hier einen linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, mit Ausnahme des Hebofill 482. Dieses zeigt einen gekrümmten Verlauf der auf einen Beginn der Perkolationsschwelle hindeutet. Da auch das BN-Ensinger ein h-BN-Pulver ist, hier aber kein gekrümmter Verlauf beobachtet wurde, muss der Korndurchmesser dieses Verhalten ergeben.

Einen großen Einfluss auf die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Volumenanteil an Füllstoff stellt der Partikeldurchmesser dar. In [139] berechnet Hall den Abstand zweier Partikel in einer Matrix in Abhängigkeit vom Korndurchmesser. Generell steigt hier mit steigendem Partikeldurchmesser auch der Abstand zwischen den Partikeln. Abbildung 7.7 zeigt die Auswirkung des Partikeldurchmessers auf den Abstand zwischen zwei Partikeln. Berechnet sind außerdem die

Abstandsänderungen in Systemen mit verschiedenen Volumenanteilen (5, 10 und 15 Vol.-%).

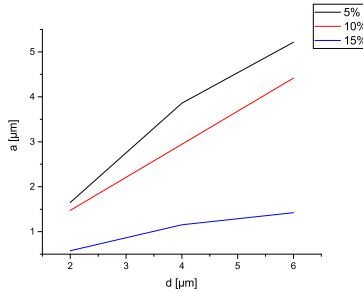


Abbildung 7.7: Abstand zweier Partikel in einem gefüllten System in Abhängigkeit von Volumenanteil und Partikeldurchmesser

Die hier gezeigten Untersuchungen sollen die grundsätzliche Möglichkeit der Partikelfüllung untersuchen. Dabei wurden Standardpulver verwendet, welche in Industrie und Technik zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren verwendet werden. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeiten von weniger als 10 W/mK und der instabilen Geometrie (Zerlaufen bei $T > T_m$) war die Einarbeitung von PCMs in wärmeleitfähige Matrices vielversprechender.

7.1.2 Schmelz- und Erstarrungsverhalten

Das thermische Verhalten der Proben mit unterschiedlichen Füllstoffen und -anteilen wurde mit der DSC untersucht. Abbildung 7.8 stellt die Onset-Temperaturen beim Schmelzen der Composite mit den verwendeten Füllstoffen dar. Die Onset-Temperatur, als Beginn des Schmelzvorgangs, wird durch die Beigabe der Additive deutlich sichtbar um etwa 2,5 K abgesenkt. Diese Absenkung wurde bei allen verwendeten Materialien beobachtet. Ein Einfluss des Füllstoffmaterials ist hier nicht gegeben. Auch die unterschiedlichen Partikelgrößen zeigten keinen erkennbaren Einfluss auf die Messungen. Die geringere Onset-Temperatur zeigt einen früheren Beginn des Schmelzvorgangs. Dies lässt auf eine geringere Trägheit der Materialien aufgrund der erhöhten

Wärmeleitfähigkeit schließen. Bei Prozessen mit schnellen Aufheizvorgängen findet die Energiespeicherung im PCM früher statt.

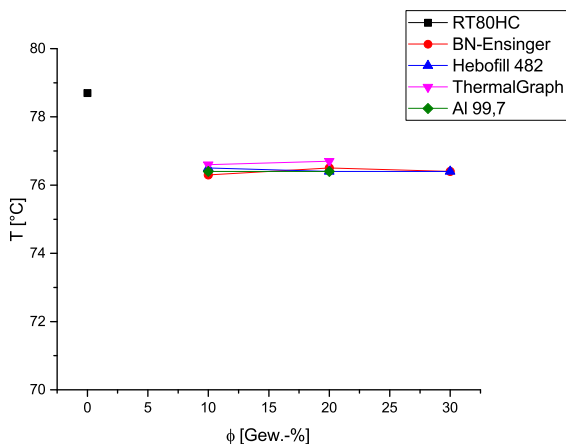


Abbildung 7.8: Veränderung der Onset-Temperaturen beim Schmelzen für RT80HC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

Auch für die Peaktemperaturen beim Schmelzen zeigt sich ein nahezu einheitliches Bild für alle Füllstoffe (Abbildung 7.9). Nach anfänglicher Absenkung der Peaktemperatur mit steigendem Füllstoffgehalt bis 20 Gew.-% steigt die Peaktemperatur bei 30 Gew.-% wieder leicht an und erreicht wieder ein ähnliches Niveau wie bei 10 Gew.-% Füllstoffanteil. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Peaktemperaturen von RT80HC und den gefüllten Systemen ist von einem geringen Einfluss des Füllstoffanteils auf die Peaktemperatur auszugehen. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit bringt hier keine Veränderung.

Die End-Temperaturen des Schmelzvorgangs zeigen wieder eine deutliche Tendenz zu niedrigeren Temperaturen mit steigendem Füllstoffanteil (Abbildung 7.10). Während das Aluminiumpulver Al 99,7 eine relativ geringe Temperaturabsenkung zeigt, ist diese für die Bornitridpulver Hebofill 482 und BN-Ensinger, sowie für die C-Fasern ThermalGraph, deutlicher ausgeprägt. Bis 20 Gew.-% ist die Absenkung von $T_{End} > 88\text{ °C}$ auf ca. 86 °C sichtbar. Eine Erhöhung des Füllstoffgehaltes auf 30 Gew.-% zeigt nur bei Hebofill 482 ein weiteres Absinken der Tem-

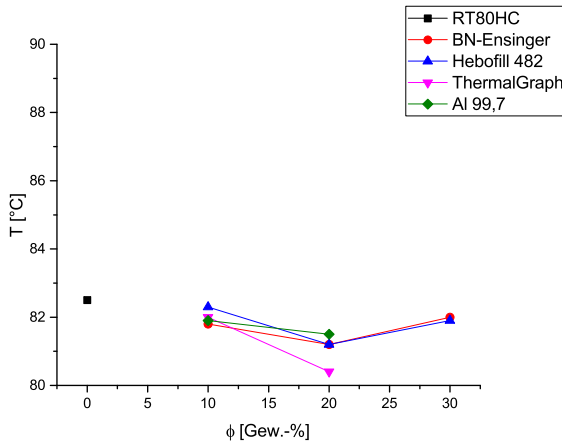


Abbildung 7.9: Veränderung der Peak-Temperaturen beim Schmelzen für RT80HC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

peratur. Mit Ausnahme des Aluminiums Al 99,7 ist für Füllstoffanteile ≥ 20 Gew.-% das Ende des Schmelzvorgangs bei niedrigeren Temperaturen ersichtlich.

Das durch die Füllstoffpartikel eingenommene Volumen vermindert die Enthalpie im Komposit. Durch diese Absenkung muss in der DSC-Kurve die Fläche unter dem Peak kleiner werden. Wie in Abbildung 4.3 bereits dargestellt, wirkt sich die Veränderung einer der ermittelten Temperaturen bereits deutlich auf die Form des Peaks aus. Dies geht auch mit einer Veränderung der Fläche, also der Enthalpie einher.

Die Zugabe von Additiven zum PCM stellt eine Peak-Veränderung dar. Bei Materialien, welche nur die Enthalpie verändern, also die Trägheit des Materials nicht beeinflussen, muss sich das in Abbildung 7.11 gezeigte Verhalten ergeben. Hier findet keine Änderung der Onset-Temperatur statt, da dies eine Veränderung des thermischen Verhaltens darstellen würde. Die Peak- und End-Temperaturen hingegen müssen sich ändern, damit die Peakform erhalten bleibt und die Enthalpie sinkt.

Füllstoffe die solche Effekte zeigen wären beispielsweise Materialien mit einer Wärmeleitfähigkeit, welche genauso hoch ist wie die des

7.1 Partikuläre Additive

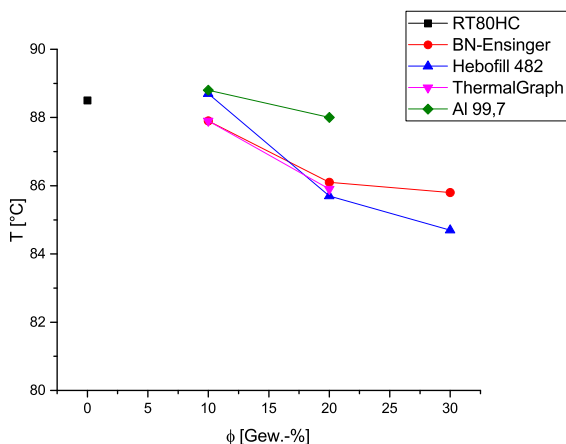


Abbildung 7.10: Veränderung der End-Temperaturen beim Schmelzen für RT80HC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

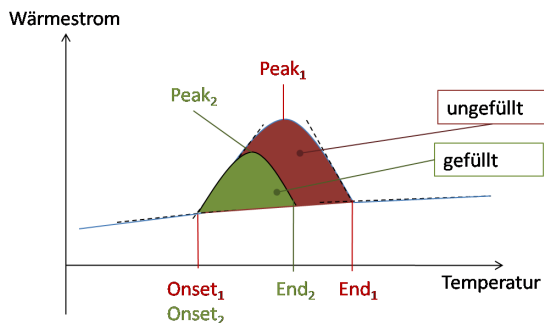


Abbildung 7.11: DSC-Peaks und Temperaturen eines ungefüllten und eines mit Partikeln gefüllten PCMs

PCMs. Außerdem darf die Oberfläche der Partikel das Schmelzen bzw. Erstarren nicht beeinflussen.

Welche Veränderung im realen System auftreten soll anhand eines Beispiels gezeigt werden. Exemplarisch wurde hier das System Hebofill 482 - RT80HC gewählt. Dies zeigt das generelle Aussehen und die

Veränderung der Peaks der Versuchsreihe und gilt für alle dargestellten Messungen. Abbildung 7.12 zeigt die Auswirkung der Füllstoffe auf die Peakbreiten beim Schmelzen. Durch eine Auftragung des gewichteten Wärmestroms $\dot{Q}/m$ ist eine Überlagerung der Kurven und eine Auswertung möglich. Der Pfeil gibt die Richtung der Peakverschiebung an.

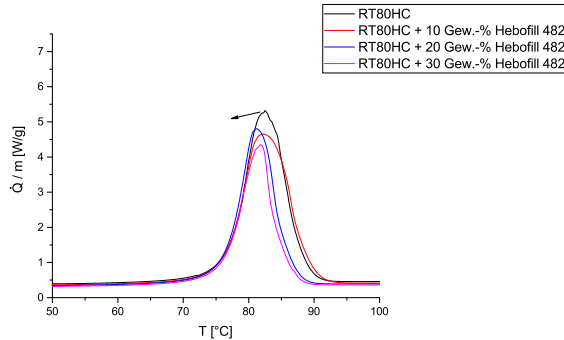


Abbildung 7.12: Schmelzpeak der DSC-Kurven des RT8oHC mit Zugabe von Hebofill 482

Mit steigendem Additivanteil im RT8oHC ist eine Abnahme der Peakbreite und -höhe sichtbar. Bei 10 Gew.-% ist eine Absenkung der Peakhöhe bei etwa gleichbleibender Peakbreite sichtbar. Ab 20 Gew.-% ist die Verschmälerung der Peaks deutlich. Die Reduzierung der Enthalpie entsteht durch das vom Füllstoff eingenommene Volumen. Durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit erfolgt demnach ein schnelleres Ansprechen des Materials auf eine Temperaturänderung, wobei die Enthalpie aufgrund des Additivs abnimmt.

Die Erstarrung der Materialien ist bei der Regeneration wichtig. Auch hier ist ein schmaler, hoher Peak optimal. Dies würde eine schnelle Erstarrung darstellen, d. h. das Material ist bereits nach wenigen Kelvin Temperaturunterschied wieder einsatzbereit. Der Erstarrungsvorgang sollte aber auch nur knapp unterhalb des Schmelzvorgangs stattfinden, damit das PCM in einem engen Temperaturbereich einsetzbar ist.

Abbildung 7.13 zeigt die Onset-Temperaturen bei der Erstarrung für die untersuchten Materialien. Im Gegensatz zum Schmelzvorgang sind

hier größere Unterschiede zwischen den Materialien erkennbar. Während die Bornitrid-Komposite BN-Ensinger und Hebofill 482 eine um ca. 1,5 K erhöhte Onset-Temperatur aufweisen, zeigen die Al_{99,7} Materialien eine Absenkung des Onsets beim Erstarren.

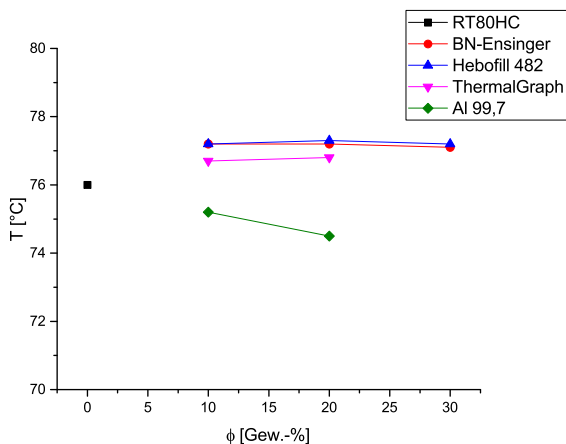


Abbildung 7.13: Veränderung der Onset-Temperaturen beim Erstarren für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

Die Trägheit der mit Aluminium befüllten Materialien scheint höher zu sein, als dies mit den Bornitriden der Fall ist. Auch die Materialien mit ThermalGraph zeigen einen leicht erhöhten Onset gegenüber dem RT8oHC und beginnen somit früher zu Erstarren. Auch hier ist die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen RT8oHC und den Bornitriden bzw. Graphiten vorteilhaft.

Die Peaktemperaturen beim Erstarren in Abbildung 7.14 zeigen bei 10 Gew.-% für alle Materialien ein ähnliches Temperaturniveau. Im weiteren Verlauf ist für die Hebofill 482 und ThermalGraph-Proben ein Anstieg der Temperatur erkennbar. Mit Betrachtung der Onset-Temperaturen findet hier ein Verkürzen des Erstarrungsvorgangs statt, wobei die End-Temperaturen noch betrachtet werden müssen.

Für die Erstarrung ist bei den End-Temperaturen eine Verschiebung zu höheren Werten erkennbar (Abbildung 7.15). Die Reduzierung der Temperaturen ist bei den Materialien der Al 99,7- und der BN-Ensinger-

7 Steigerung der thermischen Leistungsfähigkeit von PCM

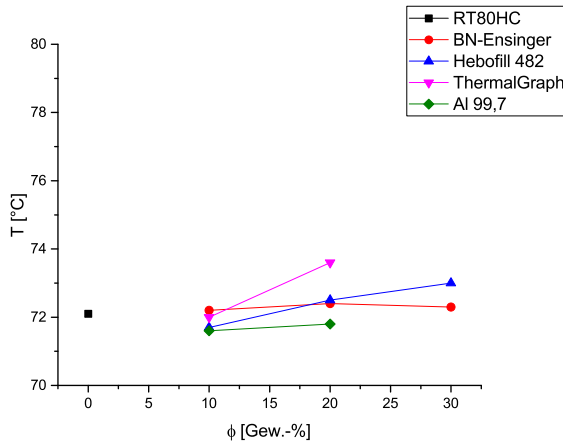


Abbildung 7.14: Veränderung der Peak-Temperaturen beim Erstarren für RT80HC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

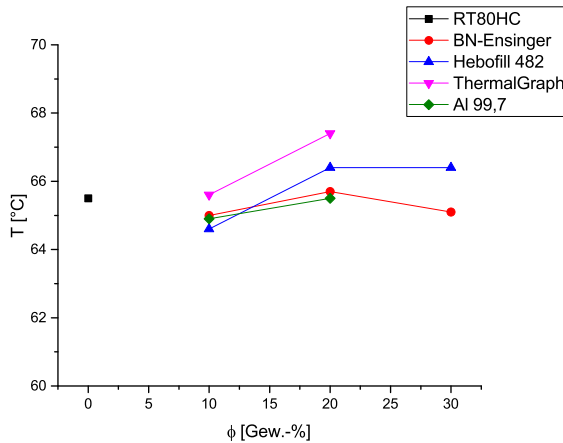


Abbildung 7.15: Veränderung der End-Temperaturen beim Erstarren für RT80HC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen

Reihe geringer ausgeprägt, als bei den anderen verwendeten Materialien. Für die Reihe der BN-Ensinger Komposite ist bei Erhöhung des

Anteils von 20 Gew.-% auf 30 Gew.-% sogar eine Absenkung sichtbar, diese fällt aber sehr gering aus. Bereits die Zugabe von 10 Gew.-% Füllstoff senken die End-Temperatur aller Materialien im Vergleich zum reinen RT8oHC. Die sehr geringe Abnahme der Temperatur ist durch die geänderte Enthalpie aber verständlich. Einzige Ausnahme bilden die ThermalGraph Komposite.

Die Abkühlkurven der Hebofill 482 Materialien sind in Abbildung 7.16 zusammengefasst. Hier zeigt sich wie bereits beim Schmelzen eine Absenkung der Peakhöhen, sowie eine geringfügige Verschmälerung der Peaks. Aufgrund der größeren Steigung der rechten Flanke (Onset) des RT8oHC-Peaks, aus welcher auch der Onset des Erstarrens ermittelt wurde, zeigen die partikelgefüllten Systeme einen früheren Beginn des Erstarrungsvorgangs. Auch hier wurde das träge Verhalten des RT8oHC durch die Zugabe der Partikel im Allgemeinen verbessert. Auch hier sind die Enthalpien sichtbar geringer als bei reinem RT8oHC, der gesamte Peak aber in einem kleineren Temperaturintervall.

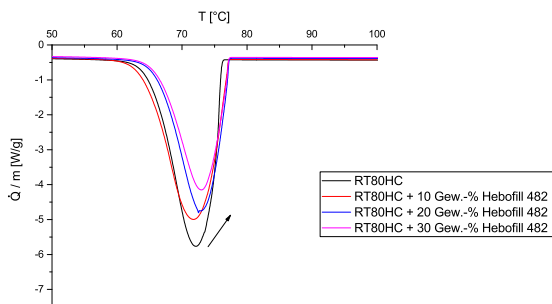


Abbildung 7.16: Erstarrungspeaks der DSC-Kurven des RT8oHC mit Zugabe von Hebofill 482

Neben der Veränderung der einzelnen Temperaturen wie Onset und Peaktemperaturen zeigen sich in den DSC-Kurven wichtige Änderungen. Die Verminderung der Peakflächen bei Erstarren und Schmelzen ist durch den steigenden Partikelanteil bedingt. Die einzelnen Temperaturen rücken näher aneinander und schmälern somit den notwendigen Temperaturbereich für das Durchlaufen eines kompletten Schmelz- und Erstarrungsvorgangs.

Da bereits bei Wärmeleitfähigkeiten $< 10 \text{ W/mK}$ eine Verbesserung des dynamischen Schmelzens und Erstarrens beobachtet wird, ist eine deutliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit eine interessante Maßnahme zur Verbesserung der Eigenschaften. Wärmeleitfähige Matrices dienen diesem Zweck und stellen zudem die Möglichkeit der Herstellung von formstabilen Körpern dar.

7.2 Wärmeleitfähige Matrices

Durch unidirektionale Kompaktierung werden die einzelnen EG-Partikel näher zusammengebracht und bei starker Kompaktierung deformiert. Dabei wird der Winkel zwischen den einzelnen Ebenen der bei der thermische Behandlung entstandenen würmchenförmigen Partikel vergrößert. Es entstehen flache Scheiben, welche mit denen anderer Partikel überlappen. Dadurch entstehen die in Abbildung 7.17 gezeigten Strukturen. Senkrecht zur Pressrichtung sind nur wenige Poren vorhanden, während in Pressrichtung Bereiche hoher Porosität entstehen.

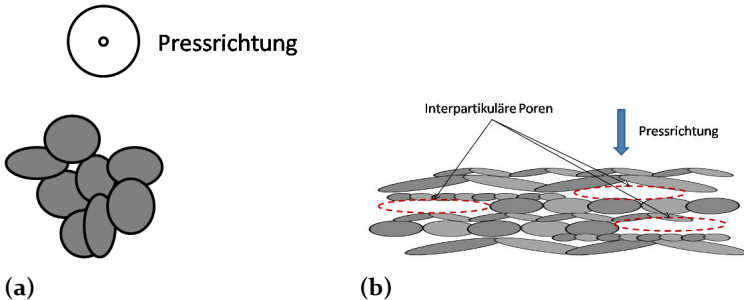


Abbildung 7.17: Aufbau und Struktur der Poren in kompaktiertem EG (a) Fläche senkrecht zur Pressrichtung (b) Fläche parallel zur Pressrichtung

Für die optische Untersuchung hochkompakterter Materialien im REM wurde eine Probe des EG500 von SGL ausgewählt. Die in Pressrichtung liegenden Ebenen sind die am stärksten kompaktierten Bereiche. Hier bilden sich durch die Presskräfte Scheiben aus den EG-Partikeln, welche überlappen und eine dichte, größtenteils porenfreie Schicht bil-

den [140]. Abbildung 7.18 zeigt eine solche Ebene mit den sich überlappenden Bereichen verschiedener EG-Partikel.

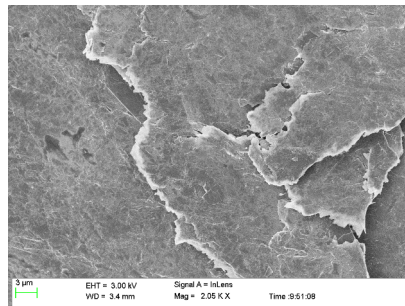


Abbildung 7.18: Überlappende EG-Scheiben in der x-y-Ebene von EG500

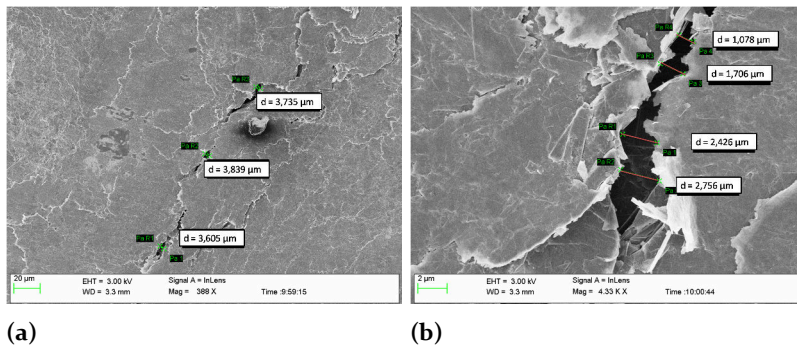
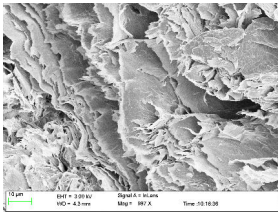


Abbildung 7.19: REM-Aufnahme von kompaktiertem EG, Fläche senkrecht zur Pressrichtung. Deutlich unterschiedliche Abstände zwischen nicht überlappenden EG-Scheiben auf großer Fläche (a) und im Detail (b)

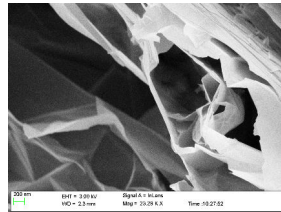
Abbildung 7.19 zeigt eine stark verdichtete und kompakte Fläche des EG500 von SGL. Es ist ein offener Porenbereich des Materials erkennbar, in welchem die Überlappung nicht vollständig ist. An solchen Stellen ist es für Flüssigkeiten möglich, in das Material einzudringen, allerdings sind nur wenige Poren auf der gesamten Fläche sichtbar.

Die Hauptrichtung für eine Infiltration ist parallel zu den Scheiben. Aufgrund der Herstellung liegen diese senkrecht zur Pressrichtung. In dieser Richtung ist das größte Porenvolumen zu erkennen und weiterhin liegt hier auch die Richtung der Hauptwärmeleitung.

Abbildung 7.20 zeigt einen Schnitt einer EG500 Probe mit Blick auf Schichten von kompaktierten EG-Partikeln. Deutlich zu sehen ist der freie Raum zwischen den Schichten. Die einzelnen Schichten bestehen dabei aus mehreren Graphen bzw. Graphenoxid-Ebenen, welche aufgrund der Interkalation und Expansion des Graphites entstehen [141]. Die Kompaktierung führt diese Ebenen näher zusammen und senkt damit die Gesamtporosität.



(a)



(b)

Abbildung 7.20: REM-Aufnahme von kompaktiertem EG, Fläche parallel zur Pressrichtung (y-z-Ebene) (a) 987-fache Vergrößerung (b) 23.280-fache Vergrößerung

Neben der Wärmeleitfähigkeit der kompaktierten Matrices ist auch das Porenvolumen entscheidend. Ein hohes freies Volumen bedingt eine geringere Wärmeleitfähigkeit. Das freie Volumen kann aber mit dem PCM gefüllt werden, womit die Enthalpie des gesamten Systems groß ist. Es muss also stets zwischen der Enthalpie und der Wärmeleitfähigkeit abgewogen werden. Für die Herstellung der Materialien sind aber noch die Eindringtiefen und vor Allem die Eindringraten entscheidend um eine ökonomisch sinnvolle Herstellung zu gewährleisten.

Nachfolgend wird die Kompaktierung des expandierten Graphites beschrieben und die sich ergebenden Eigenschaften der Materialien dargestellt. Im Anschluss daran wird der Einfluss der Verarbeitung auf das Infiltrationsverhalten untersucht.

7.2.1 Kompaktierung

Die uniaxiale Kompaktierung des expandierten Graphits stellt eine einfache und schnelle Methode dar, verschiedene Matrices zu erzeugen. Dabei sind Flächengewichte, also Beladung des Stempels mit Gewichten, oder Drücke verantwortlich für die spätere Struktur der Materialien. Abbildung 7.21 zeigt die Auswirkungen verschiedener Flächengewichte auf die Kompaktierung und das Aussehen des kompaktierten expandierten Graphits (KEG).



Abbildung 7.21: Kompaktierungsstufen EG

Durch Erhöhung des Kompaktierungsdrucks wird eine homogenere Struktur erzeugt, die Poreneingänge an den Außenflächen nehmen eine einheitlicheren Querschnitt an. Aufgrund der Verringerung des Abstandes zwischen den einzelnen Graphitpartikeln wird das freie Volumen mit steigender Kompaktierung reduziert. Dies muss auch eine allgemeine Verkleinerung der Poren mit sich bringen, womit das Eindringen einer Flüssigkeit erschwert wird. Im Inneren der Matrix kann die hohe Kompaktierung dazu führen, dass Poren voneinander getrennt werden und nun geschlossen sind. Damit ist das freie Volumen nicht mehr vollständig von einer Flüssigkeit erreichbar. Han et al. [142] zeigten, dass die offene Porosität der Graphitmatrices nicht nur von der Dichte abhängt, sondern auch von der verwendeten Expansionstemperatur. Eine höher Expansionstemperatur zeigt bei Kompaktierung eine vergleichsweise höhere offene Porosität als ein bei niedrigeren Temperaturen expandierbarer Graphit. In Experimenten zur Infiltration wurde dies genauer untersucht.

In Abbildung 7.22 ist der Pressdruck in bar und die resultierende Dichte in kg/m^3 dargestellt. Fünf expandierte Graphite mit unterschiedlicher Dichte wurden kompaktiert und der hierzu nötige Druck gemessen. Der Einfluss der Ausgangsdichte wird hier erst bei Drücken oberhalb ca. 5 bar sichtbar, im vorderen Bereich sind die Kurven beinahe deckungsgleich. Dies deutet auf eine gleichmäßige Ausrichtung der Partikel im unteren Druckbereich hin, während im Bereich oberhalb 5 bar eine Deformation der einzelnen Partikel bewirkt wird.

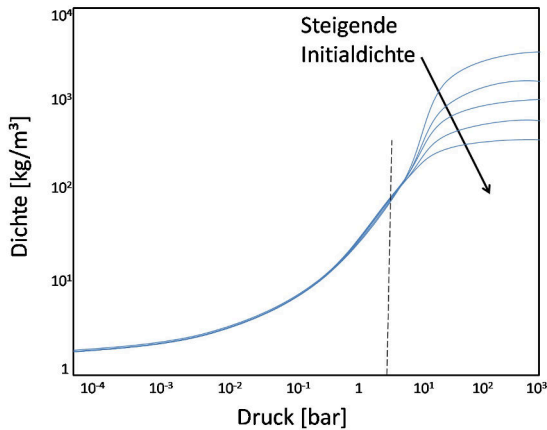


Abbildung 7.22: schematischer Verlauf der Dichte in Abhängigkeit des Kompaktierungsdrucks, nach [105]

Im Bereich niedriger Kompaktierungsdichten erfolgt zunächst eine Annäherung der einzelnen Partikel zueinander, eine Stauchung der einzelnen Partikel erfolgt nicht. Mit steigenden Drücken und damit Dichten der gesamten Matrix erfolgt eine Verdichtung der individuellen Partikel womit eine Ausrichtungsänderung einzelner Graphitscheiben einhergeht [106]. Dies bewirkt mit dem größeren Volumenanteil an Graphit pro Volumeneinheit die steigende Wärmeleitfähigkeit der Matrix mit der Dichte.

Tabelle 7.2 zeigt die mit zunehmender Dichte steigende Wärmeleitfähigkeit und sinkende Porosität. Anhand von Porosität, Dichte und

7.2 Wärmeleitfähige Matrices

Tabelle 7.2: Porosität ϕ und Wärmeleitfähigkeit λ von kompaktiertem expandiertem Graphit in Abhängigkeit von der Kompaktierungsdichte, nach [105]

ρ [kg/m^3]	Φ	λ (in Vorzugsrichtung) [W/mK]
200	0,91	25
400	0,82	60
800	0,64	170
1200	0,45	280
1400	0,36	340
1800	0,18	500*

*:aus Modell errechneter Wert

Enthalpie des PCMs kann die maximale Speicherfähigkeit des Komposites berechnet werden.

Die Eignung eines Komposites für die jeweilige Anwendung ist auch von der Enthalpie des Materials abhängig. Da mit steigender Wärmeleitfähigkeit die Porosität und damit das einsetzbare Volumen des PCM sinkt, muss die Wärmeleitfähigkeit gerade groß genug sein, um das gesamte Volumen des Materials in den durch den Zyklus vorgegebenen Zeiten zu erreichen.

Abbildung 7.23 zeigt das gegenläufige Verhalten von Enthalpie und Wärmeleitfähigkeit bei Kompaktierung des EG. Mit steigender Kompaktierung sinkt die Porosität und damit das freie, infiltrierbare Volumen und damit der Anteil des PCMs im Komposit. Berechnet wurde die Enthalpie des Komposits bei Infiltrieren des gesamten freien Volumens mit RT80HC.

Abbildung 7.24 stellt die gemessenen Werte denen aus Berechnung und [105] gegenüber. Die Enthalpie ΔH der Materialien liegt im gesamten Bereich unter der berechneten. Dies ist auf eine nicht vollständig erreichbare Porenstruktur zurückzuführen. Nicht alle der bei Kompaktierung entstehenden Poren sind für die Infiltration offen. Weiter sind manche Poren zu klein für das Eindringen des schmelzflüssigen PCMs.

Die Modellwerte für die Wärmeleitfähigkeit gelten hier für reinen kEG. Die Messungen wurden für die bereits mit RT80HC infiltrierten

7 Steigerung der thermischen Leistungsfähigkeit von PCM

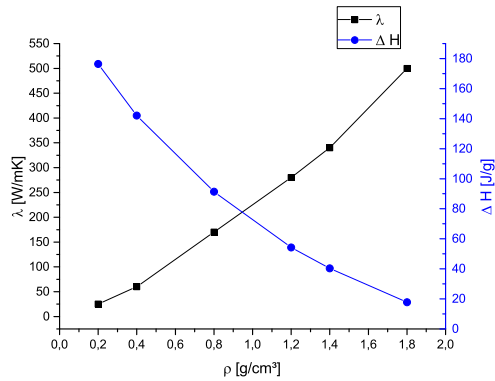


Abbildung 7.23: Aus [105] entnommene Wärmeleitfähigkeit in Richtung der Hauptwärmeabfuhr und berechnete Enthalpie in Abhängigkeit von der Dichte des EG

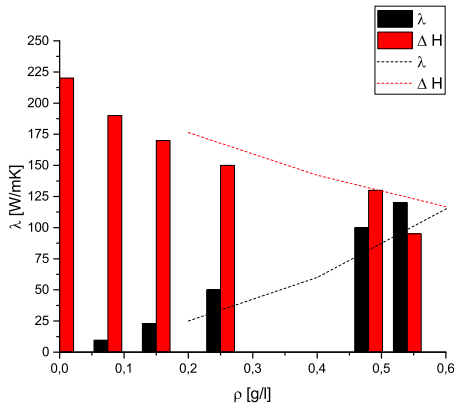


Abbildung 7.24: Gemessene Wärmeleitfähigkeit in Richtung der Hauptwärmeabfuhr und Enthalpie in Abhängigkeit von der Dichte des EG, Modell und Berechnung als gestrichelte Linie und Messungen als Säulen

Proben durchgeführt. Aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC im Vergleich zu Luft ist die Gesamtwärmeleitfähigkeit im

Komposit über der des reinen kEG. Mit steigendem Anteil an kEG im Komposit wird auch die Differenz zwischen Modell und Messung größer.

7.2.2 Infiltration

Die Infiltration der hergestellten porösen Strukturen erfolgt bei Temperaturen von 120 °C, deutlich oberhalb des Schmelzpunktes des PCM. Aufgrund der niedrigen Viskosität des PCM können auch kleine Poren gefüllt werden, womit ein großer Anteil der offenen Porosität der Matrix mit dem PCM befüllt werden kann.

Für die Infiltration mit dem RT80HC wurden verschiedene Graphitmatrices hergestellt und untersucht. Zur Bestimmung der im Komposit befindlichen Menge PCM wurden die Proben vor, während und nach der Infiltration gewogen. Die Wägung während der Infiltration erfolgte in festen Zeitschritten von 10s, 30s, 60s, 120s, 300s, 600s und 1800s. Nach je 10 Wägungen wurde das Zeitintervall erhöht.

Tabelle 7.3: Bezeichnungen der Graphitmatrices für die Infiltrationsversuche

Bezeichnung	Beschreibung	$\rho[g/l]$	$T_{Exp}[^{\circ}C]$
EG 214	expandierter Graphit, kompaktiert	214	500
EG 356	expandierter Graphit, kompaktiert	356	500
EG 499	expandierter Graphit, kompaktiert	499	500
EG500@600°C	expandierter Graphit, kompaktiert	500	600
EG500@700°C	expandierter Graphit, kompaktiert	500	700
EG500@800°C	expandierter Graphit, kompaktiert	500	800

Mit den in Tabelle 7.3 dargestellten Proben wurde einerseits der Einfluss der Kompaktierungsdichte der Graphitmatrix auf die Infiltrationsgeschwindigkeit, andererseits der Einfluss der Expansionstemperatur T_{Exp} des interkalierten Graphites untersucht. Zur Untersuchung des

Infiltrationsverhaltens des kompaktierten EG wurden die hergestellten Proben mit der kreisförmigen Grundfläche in das schmelzflüssige RT8oHC gestellt. Um den Auftrieb der Proben aufgrund des Dichteunterschieds zu verhindern wurde der Stempel des Presswerkzeugs auf die Probe gelegt. Das Eindringen des RT8oHC in die Probe erfolgte über die Mantelflächen der zylindrischen Körper.

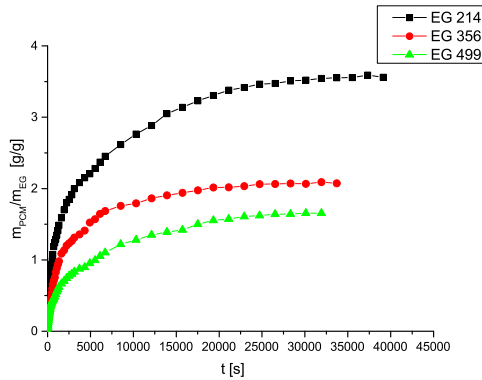


Abbildung 7.25: Unterschiedlich kompaktierte Graphitmatrices und aufgenommene PCM-Menge in Abhängigkeit von der Infiltrationszeit

Für die unterschiedlich kompaktierten Matrices sind die Ergebnisse in Abbildung 7.25 aufgetragen. Im Fall der Matrix EG₂₁₄ ist die Verzahnung der Partikel untereinander der Hauptgrund für das Vorliegen einer festen, formstabilen Matrix. Da hier die einzelnen Partikel nur wenig verformt werden, ist die Porosität hauptsächlich zwischen den einzelnen würmchenförmigen Partikeln vorhanden (interpartikular). Die Abstände zwischen Partikeln können im Bereich der Partikellänge liegen. Damit sind Porengrößen in der Größenordnung von Millimetern möglich und ein großes zur Verfügung stehendes freies Volumen vorhanden. Außerdem kann hier das gesamte freie Volumen infiltriert werden, wie eine Berechnung zeigte. Abbildung 7.26 zeigt beispielhaft einen Querschnitt von EG₂₀₀ infiltriert mit RT8oHC. Zur besseren Unterscheidung wurde das Licht polarisiert. Die weißen Bereiche

sind das PCM. Deutlich sichtbar ist die uneinheitliche Struktur der gefüllten Pore und die enorme Größe der Kavität.

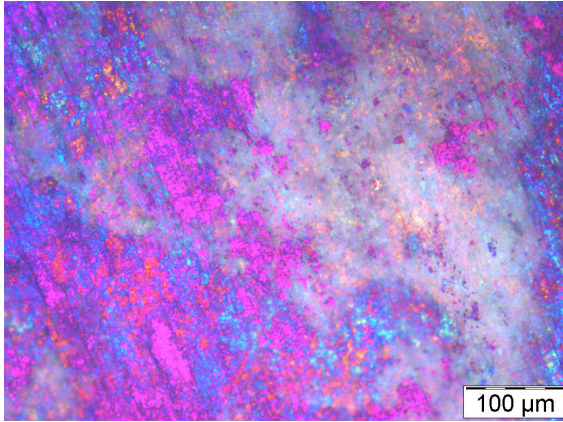


Abbildung 7.26: Mit Polarisationsfilter aufgenommene Fläche von EG200 infiltriert mit RT80HC

EG356 zeigt ein gegenüber EG214 nach unten verschobenes Infiltrationsprofil. Von Beginn der Infiltration an liegt der Graph unter dem des EG214. Die höhere Kompaktierung bewirkt hier schon eine Deformation der Partikel in damit eine Veränderung des freien Volumens und der Porenstruktur. Auch im EG499 findet sich dieses Verhalten wieder. Der gesamte Graph wird noch einmal zu niedrigeren Werten verschoben.

Über eine Näherung wurde die Eindringtiefe des PCMs berechnet. Hierzu wurde zunächst das Volumen des Graphits $V_{Graphit}$ berechnet. Subtrahiert man das Volumen des Graphites vom Gesamtvolumen der Probe V_{gesamt} , also des geometrischen Volumens der Probe, erhält man das freie Volumen oder auch Porenvolumen (Gleichung 7.1).

$$V_{Poren} = V_{gesamt} - V_{Graphit} = \pi r^2 h - \frac{m_{Probe}}{\rho_{Graphit}} \quad (7.1)$$

Mit dem Volumen des Graphits kann mit dem Gesamtvolumen ein Faktor ϕ_{Vol} berechnet werden. Dieser stellt eine gleichmäßige Vertei-

lung von Poren und Graphit auf der Fläche dar und ist damit ein Modellwert.

$$\phi_{Vol} = 1 - \frac{V_{Graphit}}{V_{gesamt}} \quad (7.2)$$

Das effektive Volumen des PCMs V_{PCM} im Komposit zur Zeit t kann über Gleichung 7.3 berechnet werden.

$$V_{PCM}(t) = \frac{(m_{gesamt}(t) - m_{Graphit})}{\rho_{PCM}} \quad (7.3)$$

Der Faktor aus Gleichung 7.2 wird benutzt um die Eindringtiefe zu berechnen und dabei die mittlere Porenfläche an der Mantelfläche der zylindrischen Proben zu berücksichtigen [115]. Er stellt die Porosität dar. Gleichung 7.4 zeigt die Berechnung der Eindringtiefe und ist auch als Darcy-Länge bekannt [143].

$$s_{Inf}(t) = \frac{V_{PCM}(t)}{(2r\pi h)\phi_{Vol}} \quad (7.4)$$

Die Näherung und Vereinfachung durch die angegebenen Gleichungen ergeben für die unterschiedlich stark kompaktierten Materialien EG214, EG356 und EG499 dann den Abbildung 7.27 in gezeigten Verlauf.

Es ergeben sich unterschiedliche Werte für die finale Eindringtiefe und die Steigung für alle Materialien. Beides ist auf die unterschiedliche Kompaktierung und die Vereinfachung des Systems durch die oben genannte Berechnung zurückzuführen. Während der EG214 das geringste Graphitvolumen besitzt, muss der Porenanteil, und damit die Aufnahmefähigkeit für das PCM, groß gegenüber den anderen Proben sein. Mit dem geringen Graphitanteil geht aber auch eine geringe Verdichtung einher. Die verwendeten akkordeonförmigen EG-Partikel werden kaum verformt, es findet hauptsächlich eine mechanische Verzahnung mit einer Reduzierung der interpartikulären Porosität statt. Die auftretenden Poren sind im Vergleich zu rein intrapartikulären Poren groß, wie in Abbildung 7.28 zu sehen (vgl. dazu auch die Mantelflächen aus Abbildung 7.21).

Da die Partikelschüttung und damit auch die kompaktierte Matrix kein geordnetes Netzwerk bildet, ist auch von unterschiedliche großen

7.2 Wärmeleitfähige Matrices

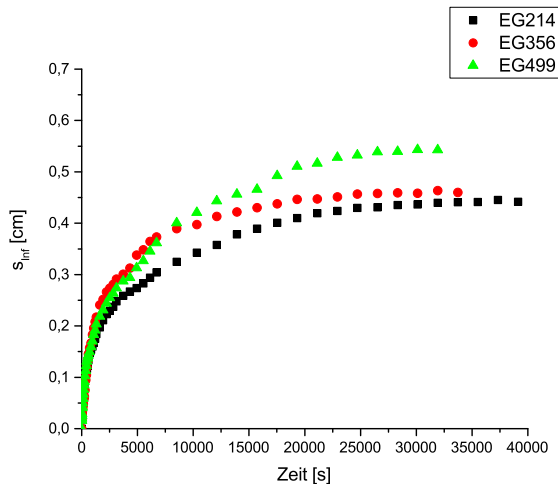


Abbildung 7.27: Eindringtiefen des RT80HC in unterschiedlich stark kompaktierte Graphitmatrices

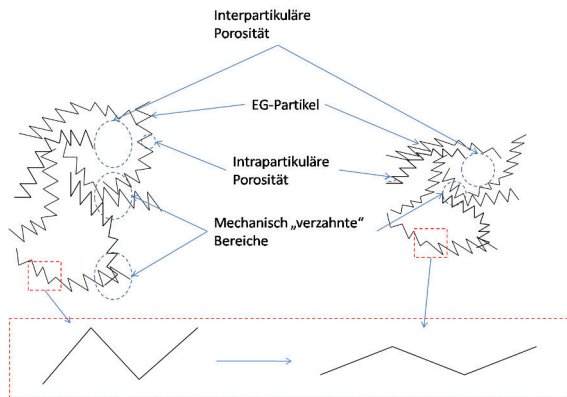


Abbildung 7.28: Schematische Verdichtung von EG-Partikeln zu kompaktierten Matrices, wenig kompaktiertes Material (links) ohne Verformung der einzelnen Partikel und stark kompaktiertes Material (rechts) mit Verformung der Partikel

Poren und Poreneingängen an der Mantelfläche auszugehen. Die mit der Berechnung getroffenen Vereinfachungen bilden das Materialverhalten somit nicht exakt ab, was in den gezeigten Graphen vor Allem an den unterschiedlichen Eindringtiefen sichtbar wird. Ein Zerschneiden der Proben nach der Infiltration für die weiteren Versuche zeigte, dass alle Proben vollständig, d.h. von Mantel- und Basisflächen bis zum Zentrum, mit PCM gefüllt waren. Dies entspräche einer Eindringtiefe von 0,945 cm und liegt damit deutlich über den berechneten Werten.

Da es sich bei den hergestellten Materialien um die gleichen Ausgangsmaterialien handelt (EG und RT80HC), die, im Falle des EG nur mechanisch weiter verarbeitet wurden, sind die Unterschiede in den Kurvenverläufen nur auf den Porenradius r zurückzuführen. Aufgrund der stärkeren Kompaktierung von EG214 über EG356 zu EG499 ist eigentlich zu erwarten, dass die Anstiegshöhe bei EG499 im gesamten Verlauf am schnellsten ansteigt, da hier die kleinsten Porengrößen und damit die größten Kapillarkräfte wirken sollten. Tatsächlich zeigt sich diese schnelle Aufnahme des RT80HC nur im vorderen Teil der Kurve. Schon bei ca. 500 s übersteigt die Aufnahmerate von EG356 die des EG499. Im hinteren Teil des Graphen ab ca. 10.000 s übersteigt die Aufnahmerate des EG499 wieder die der beiden anderen Materialien, bis alle in die Sättigung einlaufen (ca. 20.000s).

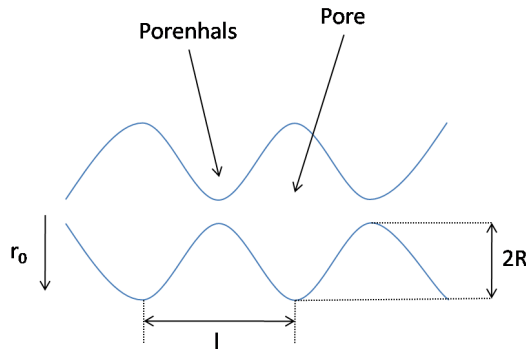


Abbildung 7.29: Sinusförmige Poren und geometrische Parameter, nach [144]

Patro et al. [144] zeigen das Infiltrationsverhalten einer Flüssigkeit in eine senkrechte non-uniforme Kapillare. Die Kapillare ist dabei beidseitig sinusförmig aufgebaut. Abbildung 7.29 zeigt den Aufbau einer liegenden Kapillare mit den zugehörigen Parametern zur geometrischen Beschreibung.

Mit der Beschreibung von Abbildung 7.29 lassen sich die Kurvenverläufe erklären. Die mit der Dichte der Matrix steigende Eindringtiefe ist auf eine Verringerung von R und einer Erhöhung von l zurückzuführen. Dadurch entstehen Poren, deren Form sich der eines Schlauches annähert. Im Vergleich zu den weniger stark kompaktierten Matrices werden die Reservoirs zwischen den Porenhälsen kleiner, womit die Infiltrationszeit für eine Strecke l geringer wird. Eine exakte Veränderung oder Gestalt der Poren konnte nicht hinreichend genau ermittelt werden. Die verwendeten Verfahren (BET, Hg-Infusion und mikro-CT) konnten zur Ermittlung nicht angewandt werden und sind aus diesem Grund nicht aufgeführt. Die Beschreibung der Porengestalt richtet sich nach Literatur und logischen Überlegungen, welche das Materialverhalten erklären. Optische Untersuchungen der infiltrierte Matrices lassen aber den Schluss zu, dass die getroffenen Annahmen auch dem tatsächlichen Bild entsprechen.

Bei Expansion des Graphites bei unterschiedlichen Temperaturen und der Herstellung von Matrices gleicher Kompaktierungsdichte ergibt sich ein ähnliches Verhalten (Abbildung 7.30).

Mit steigender Expansionstemperatur des Graphites steigt die bis zur Sättigung der Matrix aufgenommene Menge an PCM. Dies ist auf die Änderung der intrapartikulären Porosität zurück zu führen. Mit steigender Temperatur bei der Expansion wird das Volumen der einzelnen Graphitpartikel weiter vergrößert, das gesamte Porenvolumen im Partikel steigt an [145]. Werden die einzelnen Graphitpartikel stark kompaktiert, d.h. mit einhergehender Deformation der einzelnen Partikel, bilden sich große Poren aus. Mit steigender Kompaktierung werden diese dann verkleinert. Bei gleicher Kompaktierung aber unterschiedlicher Expansionstemperatur steigt das freie Volumen mit der Expansionstemperatur. Dadurch ist die Aufnahmefähigkeit der Matrix für das PCM größer und mehr PCM kann in der Matrix eingelagert werden.

7 Steigerung der thermischen Leistungsfähigkeit von PCM

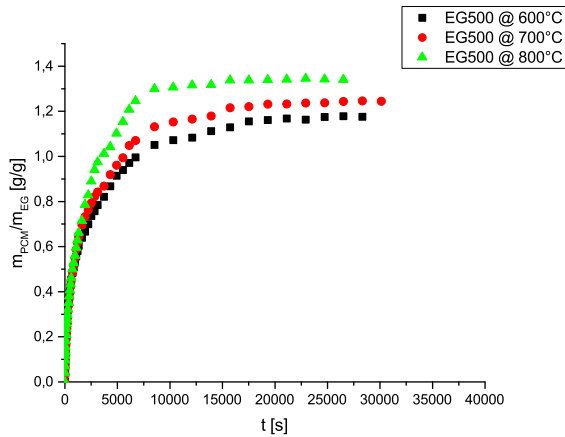


Abbildung 7.30: Matrixen mit bei verschiedenen Temperaturen expandiertem Graphit und aufgenommene PCM-Menge in Abhängigkeit von der Infiltrationszeit

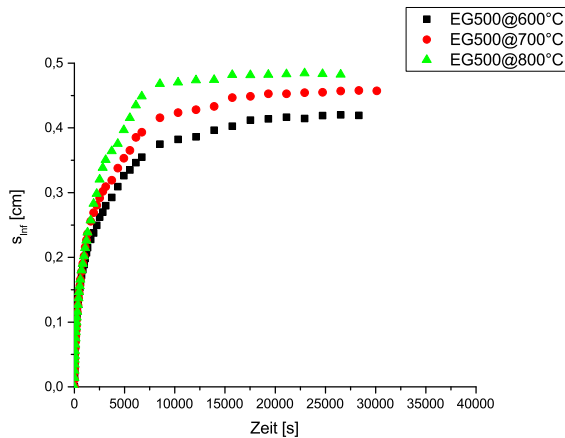


Abbildung 7.31: Eindringtiefen des RT80HC in EG-Matrixen mit einer Dichte von 500g/l, expandiert bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 7.31 zeigt die Auswirkung unterschiedlicher Expansionstemperaturen des EGs auf die Eindringtiefe des RT80HC. Der leichte Anstieg der finalen Eindringtiefen mit der Expansionstemperatur ist auf den Winkel zwischen den einzelnen Scheiben in den akkordeonförmigen Graphitpartikeln zurückzuführen. Vergrößert sich dieser Winkel, werden aus den wurmförmigen Partikeln eher glatte, linienartige Strukturen. Diese können mit anderen Partikeln eine Art Schichtaufbau bilden, mit ebenfalls EG-Partikeln als Abstandshalter. Die dadurch entstehenden Poren sind gleichförmiger, als dies bei den weniger stark kompaktierten Matrices der Fall ist (Abbildung 7.32).

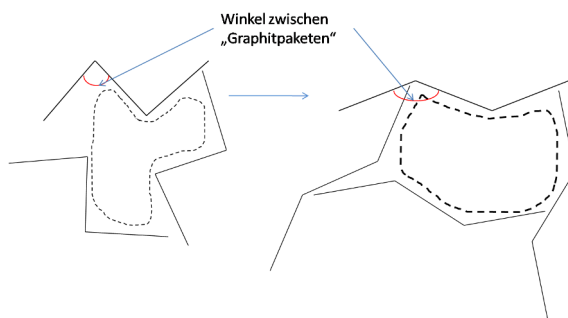


Abbildung 7.32: Veränderung des Winkels zwischen Graphitpaketen mit steigender Expansionstemperatur und Auswirkung auf die Form der interpartikulären Porosität

Mit der Washburn-Gleichung [144]

$$s^2 = \frac{r_{eff} \gamma \cos \Theta_K}{2\eta} t \quad (7.5)$$

ist eine Auftragung von s_{eff}^2 über die Zeit t möglich. Aus der Steigung des Graphen im linearen Bereich lässt sich der Faktor $\frac{r_{eff} \gamma \cos \Theta_K}{2\eta}$ als Aufnahmezeit $\dot{I}$ ermitteln. Die Ergebnisse für die hier verwendeten Materialien sind dabei in drei Bereiche unterteilt worden, da in diesen eine unterschiedliche lineare Steigung sichtbar war (Abbildung 7.33).

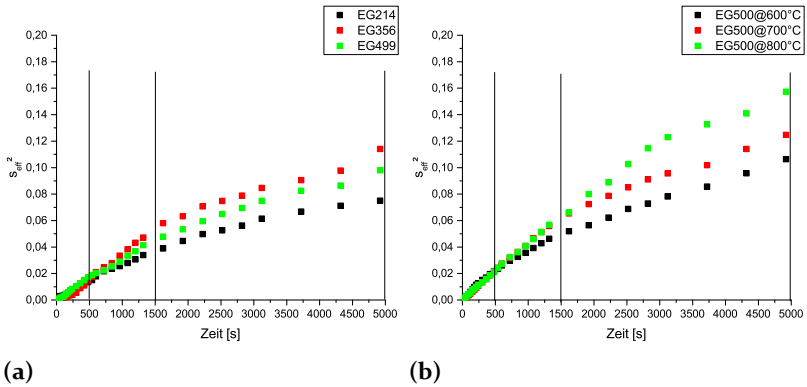


Abbildung 7.33: Bereiche der Aufnahmeraten der unterschiedlichen Materialien, (a) unterschiedlich kompaktierte Matrices, (b) bei verschiedenen Temperaturen expandierter Graphit

Der Bereich nach 5000 s ist nicht bei allen Materialien linear, eine Auswertung wurde hier nicht vorgenommen. Die Materialien beginnen hier in die Sättigung zu laufen und zeigen ein logarithmisches Verhalten. Die Auswertung der linearen Bereiche ist in Abbildung 7.34 dargestellt. Da es keine chemische Veränderung der Materialien gab und alle Materialien gleich verarbeitet wurden, ist die Vergleichbarkeit der Werte untereinander gegeben.

Für alle untersuchten Matrices zeigt sich, dass die Aufnahmerate mit der Zeit abnimmt. Im anfänglichen Bereich von 0 - 500 s sind die jeweils höchsten Werte sichtbar. Lediglich EG356 besitzt die höchste Aufnahmerate zwischen 500 - 1500 s. Zu sehen ist außerdem, dass mit steigender Kompaktierung auch die Aufnahmeraten steigen. Die Änderung der Porengeometrie lässt eine Steigerung der Kapillarkräfte vermuten, und damit eine gesteigerte Aufnahmegeschwindigkeit und -rate. Hier muss eine deutliche Änderung der Porengeometrie vorliegen. Für unterschiedliche Expansionstemperaturen scheint sich dies nicht zu zeigen. $\bar{I}$ bleibt bei etwa dem gleichen Niveau, die Absolutwerte sind hier aber am höchsten.

Im weiteren Verlauf des Graphen zwischen 500 - 1500 s ist mit steigender Kompaktierung eine stark schwankende Aufnahmerate erkennbar.

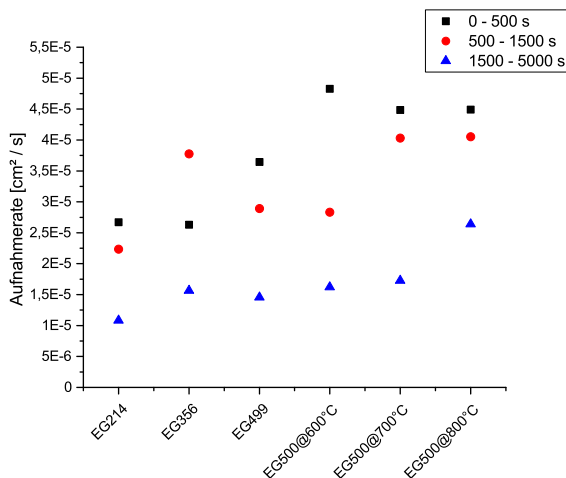


Abbildung 7.34: Aufnahmeraten der Materialien in den einzelnen Bereichen

Die Matrix EG356 zeigt hier ein deutlich anderes Verhalten als die beiden anderen Materialien EG214 und EG499. Eine finale Klärung des Verhaltens war hier nicht möglich, auch aufgrund der Tatsache das eine Untersuchung der Porenstrukturen durch kein Verfahren (Hg-Sorption, BET-Adsorption, mikro-CT) möglich war. Der plötzliche Anstieg der Aufnahmerate kann einerseits durch die Wahl der Auswertegrenzen, andererseits durch Orientierung der Partikel im Material und die zustande kommende Struktur erklärt werden. Am wahrscheinlichsten scheint hier, dass mit der Erhöhung der Dichte eine Erhöhung von l und eine Verringerung von R aufgrund der beginnenden Deformation der Partikel erfolgte und damit die Infiltrationsrate in diesem Teilbereich deutlich größer war, als die der anderen beiden Materialien. Für eine Steigerung der Expansionstemperatur zeigt sich lediglich, dass die Expansion bei 700 °C eine Steigerung der Infiltrationsrate bewirkt, die aber keine weitere Steigerung für eine Expansionstemperatur von 800 °C aufweist. Da dies einheitlich zu den Ergebnissen bei 0 - 500 s ist, ist zu vermuten, dass die Expansion bei Temperaturen > 700 °C keine weitere Aufweitung des Winkels zwischen den Graphitscheiben bringt und damit bereits ihr Maximum erreicht.

Für den Bereich 1500 - 5000 s, der letzte untersuchte lineare Bereich, zeigen die verschieden stark kompaktierten Materialien einen geringen Anstieg der Rate mit der Dichte. Die Infiltration läuft in diesem Zeitregime für diese drei Materialien gleichförmig schnell ab. Bei den unterschiedlichen Expansionstemperaturen zeigt sich bei 800 °C ein Anstieg der Infiltrationsrate im Vergleich zu den anderen Materialien. Im Gegensatz zu den vorher gefundenen Ergebnissen ist also noch ein Einfluss der Temperatur auf das Infiltrationsverhalten vorhanden. Aufgrund des Anstiegs muss hier von einer weiteren Expansion der Partikel und der bei Kompaktierung einhergehenden Ausbildung schmalere, gleichförmiger Poren ausgegangen werden.

Inagaki et al. zeigen in [145] die Veränderung der Porenparameter mit steigender Expansionstemperatur bei unkompaktierten Partikeln aus EG. Es wird gezeigt, dass mit steigender Expansionstemperatur das Volumen eines einzelnen Partikels steigt und die Dichte sinkt. Überträgt man dies auf die hier gefundenen Messkurven, dann bestätigen sich diese Erkenntnisse. Demnach ist mit steigender Expansionstemperatur eine Vergrößerung der Porenstruktur beobachtbar, was sich in der rascheren Infiltration im gesamten Verlauf zeigt. Die Infiltration steigt mit der Expansionstemperatur in allen Bereichen an. Eine unterschiedliche Kompaktierung beeinflusst die Poren auf verschiedene Weise. Nach [146] werden die Winkel zwischen den Graphit-Paketen erhöht und die planaren Kontaktflächen vergrößert. Die daraus entstehenden Poren werden wie in Abbildung 7.32 dargestellt unformer. Dadurch wird die Infiltrationsrate erhöht. Die unterschiedlichen Raten in den einzelnen Bereichen sind durch die Kompaktierung und damit einhergehende Deformation der einzelnen Partikel erklärbar. In [105] sind verschiedene Kompaktierungsdichten und die Veränderung der Eigenschaften der Matrix dargestellt. Mit einer Dichte von 214 g/l ist hier davon auszugehen, dass die einzelnen Partikel nicht deformiert, sondern nur nah aneinander geführt werden, um eine feste Matrix zu erzeugen. Mit steigender Kompaktierung, ab 356 g/l in dieser Reihe, werden die EG-Partikel deformiert und die Graphit-Pakete orientiert. Hieraus resultiert auch die Anisotropie der Eigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität und thermische und elektrische Leitfähigkeit.

7.2.3 Schmelz- und Erstarrungsverhalten von Kompositen

Die thermischen Eigenschaften der Materialien mit wärmeleitfähigen Matrices wurden in DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten charakterisiert um den Einfluss der Matrix auf das dynamische Verhalten des PCM zu untersuchen. Für die 2K/min Messungen stand kein EG499 mehr zur Verfügung, es wurde eine entsprechende Probe eines EG500+RT8oHC, hergestellt unter gleichen Bedingungen, mit aufgenommen. Die Messergebnisse für dieses Material sind auch für die folgenden Heizraten mit aufgezeigt.

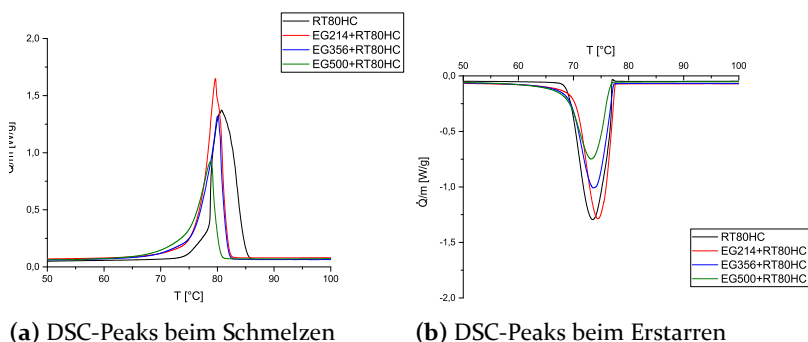


Abbildung 7.35: DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 2 K/min

Abbildung 7.35 zeigt die Peaks die für Heiz- und Kühlraten von 2 K/min aufgenommen wurden. Die Schmelzpeaks der Komposite sind gegenüber dem RT8oHC zu geringeren Temperaturen verschoben. Die Peakbreite nimmt mit der Dichte der Matrix deutlich ab, ebenso wie die Peakhöhe. Durch steigendes Graphitvolumen mit der Kompaktierungsichte ist auch das freie Volumen rückläufig, womit die Peakfläche verändert wird. Im Falle des EG214 resultiert dies in einem schmalen aber höheren Peak als den des reinen RT8oHC. Auch bei EG356 bleibt die Peakbreite ähnlich, allerdings nimmt die Peakhöhe ab. Der EG500 zeigt schließlich eine nur noch sehr geringe Höhe. Beim Erstarren zeigt sich hauptsächlich die Veränderung der Peakhöhe. Von EG214

nach EG500 nimmt die Höhe sichtbar ab. Gleichzeitig ist ein Anstieg des Onset der Erstarrung an der rechten Flanke sichtbar. Im Vergleich zum RT8oHC ist auch die End-Temperatur zu höheren Temperaturen verschoben. Mit steigender Dichte der Matrix ändert sich diese kaum noch. Der Unterschied zwischen End- und Onset-Temperaturen ist im Vergleich zum RT8oHC nur geringfügig höher. Die Dynamik des Vorgangs ist in dieser Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit nicht verbessert.

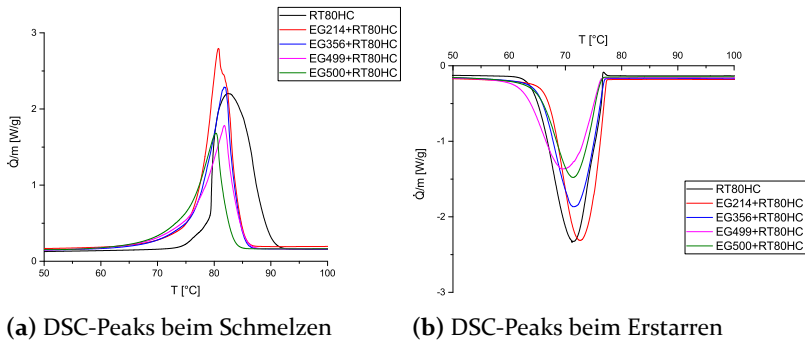


Abbildung 7.36: DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 5 K/min

Eine Erhöhung der Heizrate auf 5 K/min zeigt Abbildung 7.36. Hier ist das Aufweiten des Peaks gegenüber der Messung mit 2 K/min deutlich sichtbar. Für alle Materialien verschieben sich Peak- und Endtemperaturen in Richtung höherer Temperaturen beim Schmelzen. Der Erstarrungsvorgang ist deutlich verzögert gegenüber dem bei 2 K/min. Beobachtbar ist hier außerdem eine Änderung des Anstiegs der Schmelzpeaks. Mit steigender Kompaktierungsdichte der Matrix sinkt die Steigung zu Beginn des Graphen (Onset-Temperatur).

Abbildung 7.37 zeigt die Peakverläufe für 10 K/min. Die Veränderung des Onset, der Anstieg am Schmelzpeak, ist hier wieder deutlicher ausgeprägt. Das Ende des Schmelzvorgangs ist bei allen Materialien etwa gleich schnell und findet bei niedrigeren Temperaturen als beim RT8oHC statt.

7.3 Vergleich mit Modellen

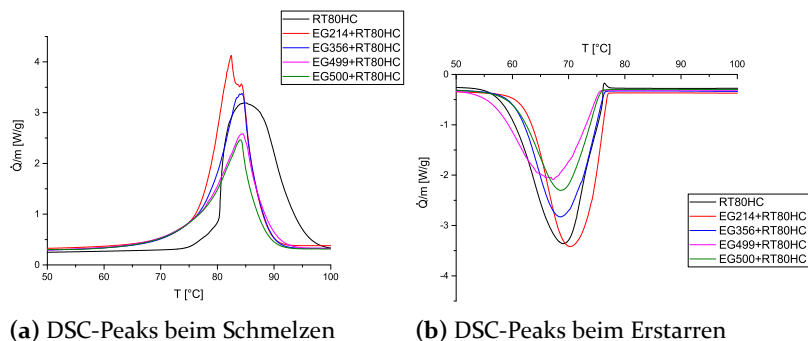


Abbildung 7.37: DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 10 K/min

Insgesamt verschiebt sich der Schmelzpeak des PCM-Komposits bei steigender Heizrate in Richtung niedrigerer Temperaturen, die thermische Trägheit nimmt mit steigender Kompaktierungsdichte der Matrix ab. Auch im Erstarrungsverhalten der Materialien bei den verschiedenen Heizraten ist eine Verbesserung gegenüber dem RT80HC hinsichtlich Dynamik beobachtet worden. Die Eignung der Materialien für schnelle thermische Lastwechsel wurden durch die Infiltration poröser Strukturen verbessert.

7.3 Vergleich mit Modellen

In Unterabschnitt 3.5.2 sind verschiedene Modelle zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit eines Komposit-Materials dargestellt. Die aufgeführten Modelle wurden mit den Messwerten der einzelnen Materialien verglichen und grafisch ausgewertet. Die verwendeten Parameter für die Berechnungen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Als durchgängige, kontaktierte Matrix (Wärmeleitfähigkeit λ_1 in den Gleichungen und Anteil $1 - \phi$) wird hier das RT80HC angenommen. Die Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Graphitpulver wurde aus Literaturdaten für Graphit und pyrolytischen Graphit gemittelt [147]. Dabei wurde die hohe Wärmeleitfähigkeit in Richtung der Graphit-Ebenen verwendet.

Tabelle 7.4: Für die Modell-Berechnung verwendete Parameter

Bezeichnung Füllstoff	ρ [g/cm ³]	λ [W/mK]
RT8oHC	0,9	0,25
BN-Ensinger	2,25	400
Hebofill 482	2,25	400
GFG 5	2,25	500
GFG 600	2,25	500
SC 20 o	2,1	500
Aluminium	2,7	237

Für die Komposite mit einem Füllstoff aus hexagonalem Bornitrid-Pulver sind die berechneten Ergebnisse in Abbildung 7.38 dargestellt. Der Anteil ϕ es Füllstoffes wurde mit den Dichten in Tabelle 7.4 jeweils in Volumenprozent umgerechnet.

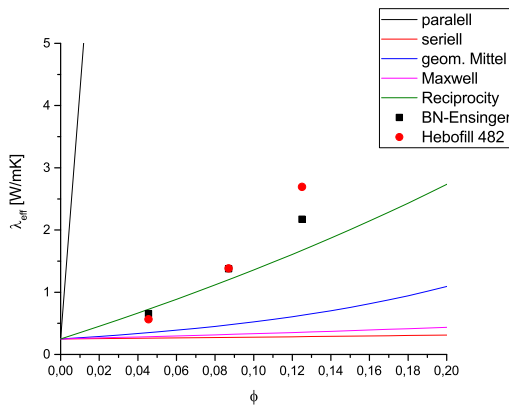


Abbildung 7.38: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der hBN-Materialien mit den Modellen

Die Messpunkte liegen alle in der Nähe des *Reciprocity-Modells*, wenn auch nur im dargestellten Ausschnitt. Bei den Proben der Hebofill-Reihe zeigt sich ein exponentielles Wachstum der Wärmeleitfähigkeit mit dem Füllgrad, während bei den BN-Ensinger Proben ein linearer

7.3 Vergleich mit Modellen

Anstieg sichtbar wird. Da dieses Verhalten auf das Auftreten einer Perkolationsschwelle zurückzuführen ist, ist die Abbildung oberhalb dieser mit dem Modell nicht möglich. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeiten in den Modellen berücksichtigt nur geringe Füllgrade und keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander, ein sprunghafter Anstieg wird somit nicht abgebildet.

Bei den Graphitmaterialien im RT80HC war die Herstellung der Proben schwierig, weshalb nur Proben mit je 10 Gew.-% vermessen werden konnten (Abbildung 7.39).

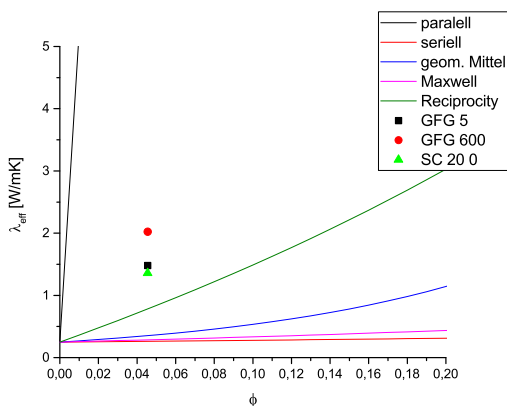


Abbildung 7.39: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Graphit-Materialien mit den Modellen

Das Bild ist hier uneinheitlich, was auf die deutliche variierenden Korngrößen der verschiedenen Graphite zurückzuführen ist. Während die Pulver SC 20 0 und GFG 5 noch ähnlich große Partikel besitzen, ist das Pulver GFG 600 deutlich größer. Im Vergleich mit den ausgewählten Modellen zeigt sich außerdem, dass keines der Modelle auf die verwendeten Pulver und Anteile passt. Eine mögliche Abbildung ist mit der Anpassung der Wärmeleitfähigkeit der Partikel im Modell möglich. Bei einer theoretischen Wärmeleitfähigkeit von ca. 2000 W/mK zeigt das *Reciprocity-Modell* erstmals ähnliche Werte. Diese Wärmeleitfähigkeit wurde dann der Wärmeleitfähigkeit von Graphen, bzw. der

Leitfähigkeit eines Graphit-Einkristalls, entsprechen. Geht man bei den expandierten und gemahlenen Graphiten somit von Strukturen aus, welche aus Einkristallen oder ausgerichteten Graphitebenen bestehen, so kann das Modell eine gute Näherung darstellen. Die Abweichung zum GFG 600 ist dann wiederum durch die große Partikelgröße erklärbar. Sehr große Partikel sind schwer homogen in einer Matrix verteilbar oder bilden ein kontaktiertes Netzwerk aus und zeigen deshalb andere Wärmeleitfähigkeiten als kleine, runde Partikel.

Bei der Verwendung von hochreinem Aluminium als partikuläres Additiv im RT80HC zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem geometrischen Mittel des *parallelen* und des *seriellen* Modells. Abbildung 7.40 zeigt, dass die beiden Messungen durch das Modell beschrieben werden können. Der Verlauf bei höheren Anteilen Aluminium konnte jedoch nicht ermittelt werden.

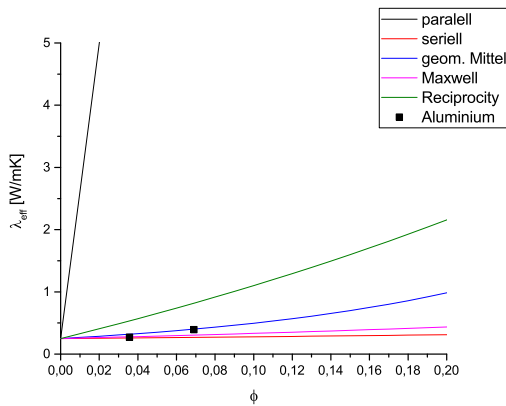


Abbildung 7.40: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Aluminium-Materialien mit den Modellen

Ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der kompaktierten Proben aus [105] mit dem Modell aus Unterabschnitt 3.5.3 zeigt Abbildung 7.41. Dabei wurde die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers mit der von Graphit-Einkristallen gleichgesetzt, $\lambda_s = 2000$ W/mK, und die Wärmeleitfähigkeit von Luft als $\lambda_f = 0,026$ W/mK verwendet.

7.3 Vergleich mit Modellen

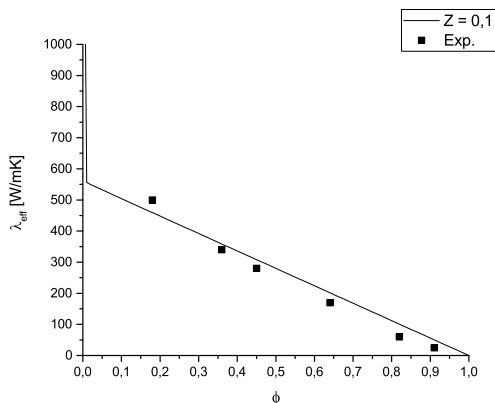


Abbildung 7.41: Mit dem Modell berechnete Wärmeleitfähigkeiten des EG mit angepasstem Parameter Z

Mit einem Parameter von $Z = 0,28$ (in [85]) ist für die dort verwendeten metallischen Schäume ein Wert von $A = 0,35$ am geeignetsten) ergibt sich hier eine gute Näherung. Dabei ist nur ein linearer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Dichte beachtet. Die berechnete Wärmeleitfähigkeit gilt dabei nur für die Vorzugsrichtung senkrecht zur Pressrichtung. Die Anisotropie wird nicht mit einbezogen. Erkennbar ist hier auch, dass der Anstieg eher gekrümmt ist. Das Modell zeigt jedoch einen geraden Verlauf. Lediglich unterhalb von $\phi = 0,05$ ist der Verlauf nicht mehr linear. Hier steigt λ_{eff} sprunghaft an. Dies ist auch auf den deutlich Unterschied zwischen λ_s und λ_f zurückzuführen. Auch das Modell des *geometrischen Mittels* zeigt diesen sprunghaften Anstieg. Da es sich bei dem Modell nach Bhattacharya um eine Verknüpfung der Anteile des *seriellen* und des *parallelen* Modells handelt, ist auch hier dieses Verhalten sichtbar.

Eine Berechnung der Modellwerte mit $\lambda_f = 0,25$ W/mK für das PCM RT80HC und ein Vergleich der Modellwerte mit den beiden Kompositen EG500+RT80HC und dem höher leitfähigen Komposit EG1000+RT80HC zeigt Abbildung 7.42.

Im linken Bild (Abbildung 7.42a) ist die Abweichung vom Modell deutlich erkennbar. Die Steigung der Geraden des Modells ist unter-

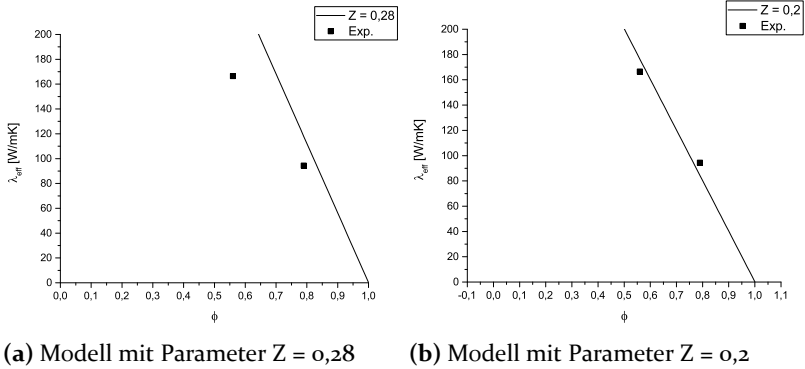


Abbildung 7.42: Vergleich des angepassten Modelles mit den ermittelten Wärmeleitfähigkeiten von zwei Kompositen

schiedlich zum Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Dichte der beiden Komposite. Eine erneute Anpassung des Modelles mit $Z = 0,2$ gibt wiederum bessere Ergebnisse. Ausgewertet sind hier jedoch nur zwei Punkte. Zudem ist das Fluid durch das PCM ersetzt, welches bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit fest war. Dennoch ist eine gute Annäherung an einen linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Kompaktierungsdichte erreichbar durch einsetzen der Wärmeleitfähigkeiten für Graphit-Einkristalle und Luft mit $Z = 0,28$. Die infiltrierten Komposite lassen sich mit den entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten und dem Parameter $Z = 0,2$ beschreiben.

Für eine vorherige Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines PCM-EG-Komposites reicht das Modell vermutlich nicht aus. Eine empirische Ermittlung des Parameters Z muss erfolgen und in großen Testreihen zeigen, ob dieser gültig ist. Für die Beschreibung von (wenigen) Messergebnissen ist das Modell jedoch ausreichend.

7.4 Zusammenfassung

Durch Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des PCMs und die damit verbundene Kombination von PCM und Füllstoffen bzw. Matrices sind Änderungen in den thermischen Eigenschaften erkennbar. Das Ein-

bringen von Partikeln in das PCM führt mit steigendem Füllstoffanteil zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. In den hier untersuchten Materialkombinationen und Füllgraden konnte nur der Beginn einer Perkolation bei Zugabe von 30 Gew.-% Hebofill 482 zum RT8oHC beobachtet werden. Die Wärmeleitfähigkeiten der anderen Versuchsreihen entwickelten sich stets linear steigend. Mit Wärmeleitfähigkeiten von $< 5 \text{ W/mK}$ und der Gefahr des Absetzens der Partikel beim Schmelzen sind die Materialien in dieser Zusammensetzung immer noch ungeeignet für die Anwendung.

In den DSC-Messungen zeigte sich für die partikulären Additive beim Schmelzen ein Absenken von Onset- und End-Temperatur mit steigendem Füllstoffanteil. Die Peaktemperaturen waren nur geringfügig beeinflusst worden und sind tendenziell auch bei niedrigeren Temperaturen. Damit sind die Schmelzpeaks allgemein bei niedrigeren Temperaturen, was für einen früheren Beginn und damit eine bessere dynamische Eignung der Materialien beim Schmelzen spricht.

Auch beim Erstarren der Materialien ist diese Verschiebung beobachtet worden. Hier verschieben sich die Peaks zu höheren Temperaturen, und damit näher an die Schmelzpeaks. Zudem ist eine geringfügige Verengung der Peaks sichtbar. Insgesamt sind somit die Unterkühlung und die Peakbreiten geringer. Mit steigendem Füllstoffanteil, bei hochwärmeleitfähigen Partikeln, ist somit mit einer Verbesserung der Dynamik der Materialien zu rechnen.

Durch die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des PCMs sind deutliche Eigenschaftsänderungen erfolgt. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit geht stets mit der Herabsenkung der Onset-Temperaturen einher und bewirkt eine verbesserte Eignung der Materialien für den Einsatz in dynamischen Prozessen. Durch das Herabsetzen der Temperaturen ist eine schnellere Reaktion der Materialien auf eine Temperaturänderung zu erwarten.

Bei der Infiltration verschiedener Graphitmatrices sind verschiedene Effekte erkennbar. Die Infiltrationszeiten sind für alle untersuchten Materialien sehr hoch, was gegen schnelle Fertigung der Materialien unter diesen Bedingung spricht. Während der Infiltration kommen die Effekte der Kompaktierung und der Expansion zum Tragen. Beides hat gravierenden Einfluss auf die interne Porenstruktur und damit die Sorptionscharakteristik der Materialien. Interessanterweise zeigen stei-

gende Kompaktierungsdichten im Verlauf der Graphen wachsende Aufnahme- und Abgaberaten. Dieser Trend setzt sich auch für die Expansionstemperatur fort. Auch wenn das Absolutvolumen an aufgenommenem PCM geringer ist, so steigt der relative Anteil an PCM in der Matrix schneller an.

Wie auch bei der Zugabe von partikulären Additiven beobachtet wurde, verbessert sich die Schmelz- und Erstarrungsdynamik mit der Dichte bzw. Wärmeleitfähigkeit der Matrix. Eine Erhöhung auf $> 100 \text{ W/mK}$ geht zwar mit einer deutlich Absenkung der Enthalpie einher, die thermische Trägheit wird aber gesenkt und stellt eine Verbesserung gegenüber dem reinen PCM dar. In Versuchen zur Leistungsfähigkeit muss die Eignung für einzelne Prozesse betrachtet werden, um die Verbesserung besser zu quantifizieren.

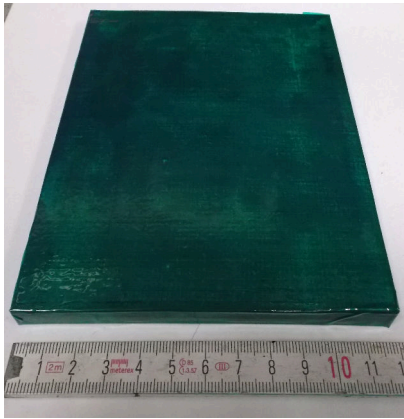
Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der Materialien wurden weiterhin mit Modellen aus der Literatur verglichen. Während das *Reciprocity-Modell* noch die beste Näherung für partikelgefüllte Systeme darstellt, ist bei den porösen Matrices eine Berechnung kaum noch möglich. Nur durch Anpassung von Parametern in den empirischen Modellen kann eine Abbildung erfolgen. Für eine gezielte Auslegung vor Experimenten oder zur Berechnung der Eigenschaften von Kompositen sind die untersuchten Modelle ungeeignet.

8 Makroverkapselung

Bei den hergestellten Kompositen ist für eine Anwendung in realen Systemen eine Kapselung notwendig. Diese dient einerseits der Dichtigkeit der Materialien, so dass kein flüssiges PCM aus den Kompositen austreten kann und andererseits der elektrischen Isolation. Diese ist besonders wichtig für die Anwendung mit Hochleistungselektronik, bei der große Spannungen und Ströme auftreten können. Wichtig ist hier die Durchschlagfestigkeit der verwendeten Materialien. Eine feste und kompakte Anbindung der Kapselungsmaterialien an die Komposite soll, neben der Dichtigkeit, gewährleisten, dass die thermischen Eigenschaften, insbesondere der Wärmeübergang, so wenig wie möglich beeinflusst werden.

Zur Untersuchung der Dauerbeständigkeit der gekapselten Materialien wurden diese einer thermischen Zyklierung unterworfen. Ein Zyklus bestand aus 120 °C für 30 Minuten und 20 °C für ebenfalls 30 Minuten. Mit diesen Werten war ein vollständiges Aufschmelzen und Erstarren der Proben innerhalb eines Zyklus möglich. Die hergestellten Pakete wurden zyklischen Temperaturwechseln ausgesetzt und nach jeweils 50 Zyklen gewogen und optisch auf Unversehrtheit untersucht.

Als erste Methode wurden Folien um die Komposite gelegt und unter Verwendung eines Vakuumiergerätes an den Seiten verschweißt. Diese Art der Probenherstellung ermöglicht eine gute Anbindung der Folien an die Komposite ohne eine Grenzflächenreaktion. Bei den gefertigten Paketen zeigte sich nach bereits einmaligem Aufschmelzen des PCMs ($T = 120\text{ °C}$), dass die Dichtigkeit der Pakete nicht mehr gegeben war. Auf eine Zyklierung wurde deshalb verzichtet.



(a) vor der Härtung



(b) nach der Härtung

Abbildung 8.1: EG 500 + RT 80 HC mit Folienkapselung PPI 1022 ($25 + 35 \mu\text{m}$)

Vielversprechender ist die Verwendung von Folien mit bereits applizierter Klebeschicht. Dazu muss eine Härtung, meist bei erhöhter Temperatur, erfolgen, um den Klebstoff zu verfestigen. Die Temperatur lag dabei über dem Schmelzpunkt des RT80HC. Abbildung 8.1 zeigt eine der so hergestellten Proben.

Bereits bei der Härtung kam es zur Beschädigung einzelner Proben. Durch Ausdehnung und anschließende Kontraktion des Komposites während des Härtungsvorganges wird die Folienkapselung gereckt, die Deformation bleibt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vorhanden. Da beim Schmelzen des PCMs ein Volumensprung von ca. 10 % auftritt, ist nach dem Härtungsvorgang eine plastische Verformung der Folienkapselung beobachtbar.

Die Deformation ist bei den nicht intakten Proben so hoch, dass die verklebte Außenseite der Pakete aufgerissen wurde. In Abbildung 8.2 ist die abgeschnittene Klebefläche einer Probe gezeigt. Zu sehen ist auch, dass der untere Teil der überlappenden Folienpartie noch am Graphit haftet, während der obere Teil vollständig abgelöst ist. Die Haftung der Folie am Graphit ist besser, als die Verbindung der Folien untereinander.

Da nicht alle Pakete nach der Härtung intakt waren, konnten nur sechs der Pakete für die Zyklisierung verwendet werden. Tabelle 8.1 stellt

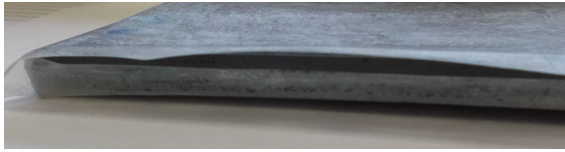


Abbildung 8.2: Mit Klebefolie (PPI 1022, $50 + 35 \mu\text{m}$) verkapselter Komposit nach der Härtung

die verwendeten Pakete zusammen und ob sie der Zyklisierung zugeführt werden konnten.

Tabelle 8.1: Folienpakete für die zyklische Temperaturwechselbelastungstests

Bezeichnung	d(Folie + Kleber) [μm]	in Zyklisierung?
PPI 65120	50 + 40	ja
PPI 6910	50 + 25	ja
PPI 69110	25 + 30	ja
PPI 70100	50 + 35	ja
PPI 70110	25 + 25	ja
PPI 1022	25 + 35	ja
PPI 1022	50 + 35	nein

In Abbildung 8.3 sind die verwendeten Proben nach der Härtung des Klebstoffes auf den Folien abgebildet. Durch die erhöhte Temperatur bei der Aushärtung ist die Oberfläche der Folien-Komposite leicht gewellt. Wie schon beschrieben handelt es sich dabei um ein Recken der polymeren Materialien durch die beinahe uniaxiale Volumenausdehnung.

Nach der Zyklisierung war keine der Proben intakt (Abbildung 8.4). Die wiederholte Ausdehnung und Kontraktion des Graphit-PCM-Komposits führten bei dauernder Wechselbelastung zum Abscheren der Klebeflächen und damit zum Aufreißen der Pakete. Bei der Infiltration der Proben gelangt das RT80HC in die Porenbereiche des EG. Diese Poren sind hauptsächlich zwischen einzelnen Partikeln zu finden, welche wiederum in Ebenen angeordnet sind. Wird der Komposit nun über den Schmelzpunkt erwärmt, durchläuft das PCM einen Volumensprung. Die daraus resultierende Ausdehnung bewirkt die Delamina-

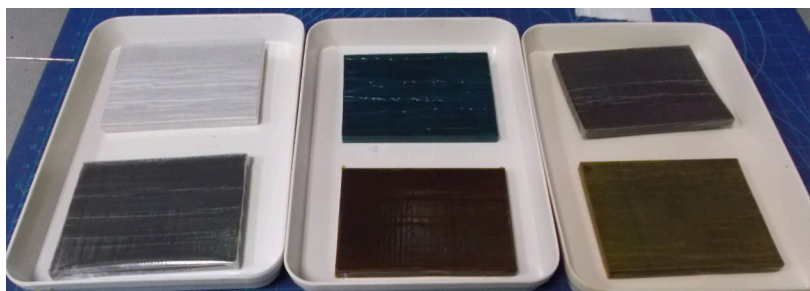


Abbildung 8.3: Folienpakete für die Temperaturwechselbelastung, von oben links nach unten rechts: PPI 65120, PPI 1022, PPI 69110, PPI 6910, PPI 70100, PPI 70110

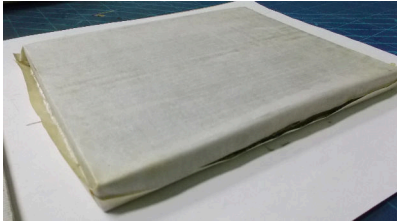
Tabelle 8.2: Materialkombination der Folienpakete

Bezeichnung	Material	Klebstoff	σ_K [N/cm]
PPI 65120	PA-Papier	Kunstharz	4,5
PPI 6910	PEN	Kunstharz	4,5
PPI 69110	PEN	Silikon	2,0
PPI 70100	PI	Kunstharz	3,0
PPI 70110	PI	Polysiloxan	2,0
PPI 1022	Polyester	Polysiloxan	3,0

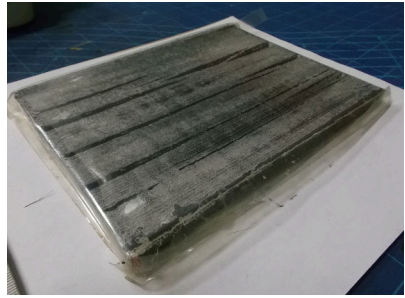
tion der einzelnen Graphitschichten. Die Hauptrichtung der Ausdehnung ist somit parallel zur Pressrichtung und stellt eine Scherbelastung der Fügestelle der Folien dar. Neben der Abscherung der Klebestellen ist nach der Zyklisierung auch der Verlust der Folienhaftung auf dem Komposit sichtbar. Bis auf die Probe PPI 65120 war die Folie nur noch lose um den Komposit gelegt. Die Probe konnte seitlich entnommen werden. Aufgrund des flüssigen PCMs, welches in Kontakt mit der Klebestelle kommt, ist vom Lösen des Kleber durch das PCM auszugehen.

In Tabelle 8.2 sind die Werte der Klebekraft und die jeweilige Materialpaarung zusammengefasst.

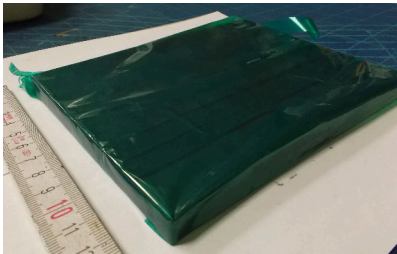
Mit Ausnahme des PA-Papieres der Probe PPI 65120 waren bei allen Proben der gesamte Klebebereich beschädigt. Die seitlichen Fügstellen waren bei allen Proben defekt. Unabhängig von Klebekraft und Materialpaarung konnte keine Probe der wiederholten Belastung Stand



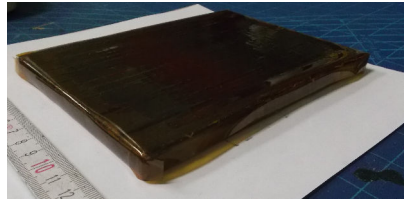
(a) PPI 65120



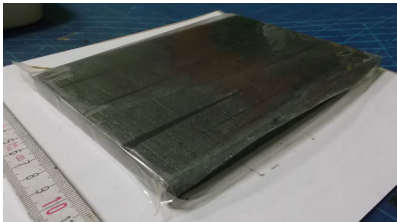
(b) PPI 6910



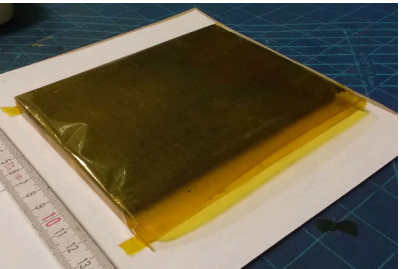
(c) PPI 1022



(d) PPI 70100

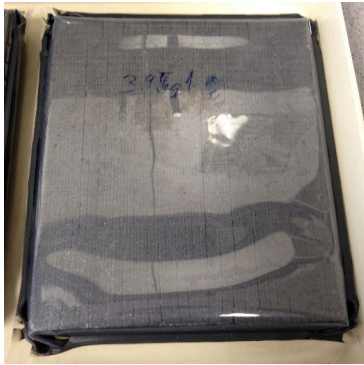


(e) PPI 69110

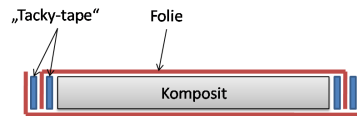


(f) PPI 70110

Abbildung 8.4: Mit den PPI Folien gekapselte Proben nach 50 Zyklen Temperaturwechseln



(a) Probe des EG500 + RT80HC Komposites mit einer Folien-Kapselung (Teonex Q 51) und elastischer Verklebung



(b) Schematischer Aufbau der elastischen Verklebung

Abbildung 8.5: Elastische Verklebung der Folienpakete

halten. Deutlich erkennbar ist auch eine bleibende Deformation an den Kompositen selbst. Durch wiederholtes Aufschmelzen und Erstarren des PCMs wird die umgebende uniaxial kompaktierte Graphitmatrix mit der Zeit delaminiert. Dies äußerte sich in einer Spaltung der Probe, die quer durch die Probe und immer senkrecht zur Kompaktierungsrichtung verlief. Zurückzuführen ist dies auf die Volumenänderung des PCMs von ca. 10 %. Die erzeugten Kräfte auf die Klebestellen sind für die getesteten Klebstoffe zu hoch bzw. der Klebstoff zu steif. Umgehen kann man dies mit einer elastischen Verklebung der Seitenflächen, da die Folien selbst der Belastung Stand hielten. Abbildung 8.5 zeigt die Umsetzung einer solchen Verklebung. Als Verklebung wurde ein aus der Vakuuminfusionstechnologie stammendes Dichtband aus Butylkautschuk verwendet. Dieses bietet den Vorteil eines vakuumdichten Verschlusses bei gleichzeitiger Elastizität. Zur weiteren Untersuchung von Kapselungsmethoden standen aufgrund von logistischen Gründen (Projektende, Lieferprobleme) nur noch wenige Proben zur Verfügung. Zwei dieser Proben konnten für die Verkapselung mit elastischem Kleband verwendet werden.

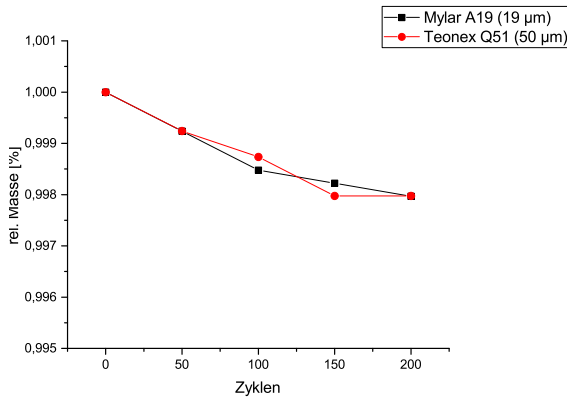


Abbildung 8.6: Temperaturwechsel und relative Masse der Folienpakete nach den Zyklen

Abbildung 8.6 stellt den relativen Masseverlust der Proben über die Anzahl an Zyklen dar. Aufgrund der sehr geringen Werte ist die y-Achse von 0,995 bis 1,001 skaliert, um die Entwicklung sichtbar zu machen.

Ein leichter Masseverlust ist bei den 200 Zyklen erkennbar. Dieser bewegt sich im Bereich $< 0,5\%$. Optisch waren keine Defekte erkennbar, was durch den geringen Masseverlust bestätigt wird. Nach ca. 150 Zyklen war der Masseverlust kaum mehr feststellbar. Bei beiden verwendeten Foliendicken zeigt sich das gleiche Bild. Der anfängliche Masseverlust kann auch auf ein Ausgasen des Tape-Materials zurückzuführen sein. Weitere Messungen konnten aufgrund von logistischen und terminlichen Limitierungen nicht mehr durchgeführt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass die so hergestellten Materialien für einen längeren Einsatz und das wiederholte Aufschmelzen und Erstarren geeignet sind. Dabei ist eine Foliendicke von $19\ \mu\text{m}$ (bei Verwendung von PET) bereits ausreichend. Einzig nachteilig ist der Luftspalt zwischen Folie und Komposit.

9 Bestimmung der Kühlleistung der Komposite

Elektronische Systeme und Komponenten unterscheiden sich in Aufbau und Verwendung. Eine Abbildung aller Systeme und Einsatzmöglichkeiten für die hier hergestellten Komposite ist nicht möglich, weshalb die in Abschnitt 5.5 beschriebenen Setups eine grundlegende Eignung der Komposite in verschiedenen Aufbauten und Zusammenstellungen zeigen. Dabei sind die eingestellten Parameter, wie elektrische Leistung, Zykluszeiten und der Volumenstrom bei strömendem Kühlfluid, entscheidend für die thermische Belastung der Bauteile und Kühlkörper. Eingestellt wurden die Parameter nach ersten Versuchen mit den verwendeten PCMs. Die Temperaturen sollten dabei stets den Schmelzpunkt des PCMs erreichen. Dabei sollte der Phasenwechsel knapp unterhalb der maximal auftretenden Temperatur liegen. Zum Vergleich und zur Einordnung der Messergebnisse wurden zwei Referenzmessungen durchgeführt: eine Leermessung ohne Probe im Setup, d. h. die thermische Grundbelastung des Systems, und eine Messung mit einer 1 cm dicken Aluminiumplatte als Referenz eines kommerziellen Kühlkörpers. Die Aluminiumplatte war dabei ohne Strukturen auf der Oberfläche, wie bspw. Lamellen oder Stifte, und diente der Beschreibung einer rein sensiblen Kühlung.

Tabelle 9.1 stellt die Bezeichnungen und Zusammensetzung der verwendeten Proben dar. In den Abschnitten der jeweiligen Versuchsstände ist angegeben wenn eine der Proben nicht messbar war.

Es wurden aus allen Messungen Mittelwerte der Temperaturen berechnet. Die Berechnung erfolgte mit den Werten aus den eingeschwungenen Zuständen der Messung, d. h. aus den Bereichen der Messung in welchen Temperaturen eines Zyklus sich nur noch geringfügig

Tabelle 9.1: Untersuchte Proben für alle Versuchsstände

Bezeichnung	Zusammensetzung
Aluminium	Aluminium
EG500 + RT8oHC	kompaktierter expandierter Graphit 500 g/l, RT 8o HC
EG1000 + RT8oHC	kompaktierter expandierter Graphit 1000 g/l, RT 8o HC
OC8o	organische Matrix (PA), RT8oHC
OC8o-20	organische Matrix (PA), RT8oHC, 20 Gew.-% Graphitpulver
OC8o-30	organische Matrix (PA), RT8oHC, 30 Gew.-% Graphitpulver

von den nachfolgenden Zyklen unterschieden. Dabei sind folgende Kennwerte gemessen und verglichen worden:

- maximale Peak-Temperaturen T_{Max} : Die Temperaturen nach Ende des Hochleistungszyklus (P_1 für $t = t_2 - t_1$)
- minimale Peak-Temperaturen T_{Min} : Die Temperaturen am Ende des Minimalleistungszyklus (P_0 für $t = t_1 - t_0$)
- Temperaturspreitung: Differenz von T_{Max} und T_{Min}
- Volumenstrom: Wasser bzw. Luftdurchfluss in l/min

Abbildung 9.1 stellt die auftretenden Temperaturen in einem Leistungszyklus schematisch dar. Dabei ist zwischen der Heiz- und der Kühlphase zu unterscheiden. Die Leistungsaufnahme im PCM erfolgt in der Heizphase, die Regeneration des PCMs in der Kühlphase. Das Abkühlen des gesamten Aufbaus, inkl. Probe und Peripherie, ist meist langsamer, als das Aufheizen. Die Zeiten der Kühlphase sind deshalb stets höher als die der Heizphase. Weitere Einschränkung können die Belastungsgrenze einzelner Bauteile sein. Die verwendeten Heizwiderstände sind bspw. nur bis zu einer Temperatur von ca. 120 °C einsetzbar.

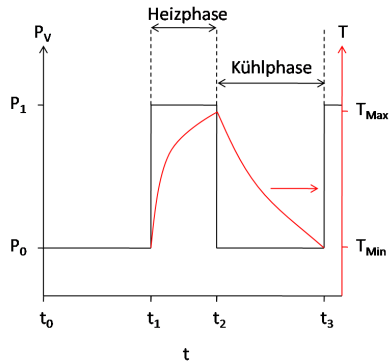


Abbildung 9.1: Schematisches Leistungsprofil und ermittelte Temperaturen aus den Setups

Bei Erreichen einer dieser Grenztemperaturen wurde der jeweilige Versuch abgebrochen und die Ergebnisse nicht ausgewertet, da kein eingeschwungener Zustand vorhanden war.

Aus den genannten Temperaturen können weitere Werte, wie die Temperaturspreitung, dies ist die Differenz von maximaler und minimaler Temperatur in einem Zyklus, ermittelt werden. Diese geben weitere Anhaltspunkte für die Verwendung der Materialien und die Veränderung des gesamten Leistungsverhaltens des Systems.

Tabelle 9.2: Thermische Eigenschaften der verwendeten Materialien

Bezeichnung	ρ [g/cm^3]	c_p (30°C) [J/gK]	λ (30°C) [W/mK]	ΔH [J/g]
Aluminium	2,70	0,90	237	–
EG500 RT80HC	1,17	1,34	94,35	125
EG1000 RT80HC	1,46	1,12	184	78
OC80	0,92	1,83	0,32	133
OC80-20	1,05	1,48	2,59	111
OC80-30	1,14	1,46	4,30	108

9 Bestimmung der Kühlleistung der Komposite

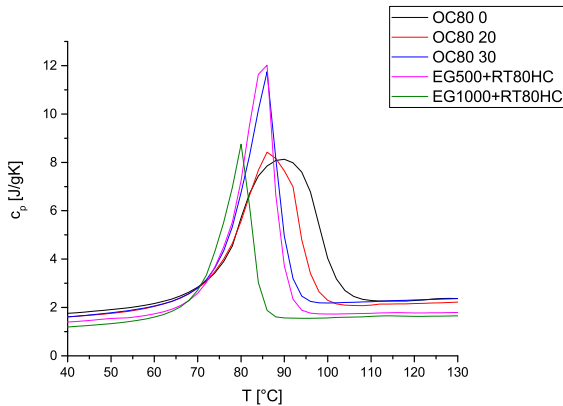


Abbildung 9.2: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c_p für die verwendeten Materialien

Hauptkriterium für die Auswahl der Materialien war die variierende Wärmeleitfähigkeit bzw. Temperaturleitfähigkeit. Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt zeigten die ausgewählten Materialien die höchsten Wärmeleitfähigkeiten und die besten Dynamiken in den DSC-Kurven. Die Materialien EG500 + RT80HC und EG1000 + RT80HC sind die Komposite aus den EG-Matrices, welche mit dem PCM RT80HC infiltriert wurden. Die OC-Materialien wurden bisher nicht gezeigt. Diese dienen dem Vergleich der EG-Materialien mit anderen latent speichernden Materialien mit deutlich geringerer Wärmeleitfähigkeit, aber ähnlicher Formstabilität und Enthalpie. Die thermischen Eigenschaften der Materialien sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Da bei allen Materialien auch ein sensibler Anteil der Speicherung zu erwarten ist, ist die Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität in einem weiten Temperaturbereich notwendig. Abbildung 9.2 stellt die aus der DSC bestimmten Verläufe gegenüber. Die Schmelzbereiche der unterschiedlichen Materialien liegen in ähnlichen Bereichen zwischen 60 °C und 100 °C. Ausnahme bilden das OC80 0 und das OC80 20, deren Schmelzbereich auf ca. 110 °C verbreitert ist. Dies deutet bereits auf die geringere Temperaturleitfähigkeit und Leistungsfähigkeit der Materialien hin. Erst das OC80 30 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die hoch leitfähigen EG-Materialien.

Die Reihenfolge der spezifischen Wärmekapazitäten der Materialien c_p und deren Anstieg vor dem Peak ist:

- Aluminium
- EG1000+RT80HC
- EG500+RT80HC
- OC80 20 und OC80 30
- OC80 0

Nach dem Schmelzvorgang ist die Reihenfolge leicht geändert:

- Aluminium
- EG1000+RT80HC
- EG500+RT80HC
- OC80 20
- OC80 0 und OC80 30

Dies wird für die Auswertung der Ergebnisse eine wichtige Rolle spielen. In den unterschiedlichen Temperaturbereichen sind verschiedene große Energiemengen zur Temperaturerhöhung notwendig. Die Werte für c_p wurden hier nur alle 2 K ausgelesen.

Aus Tabelle 9.2 lassen sich mit Gleichung 3.2 die Temperaturleitfähigkeit der Materialien berechnen. Mit der Angabe der Temperaturleitfähigkeit sind die Materialien besser vergleichbar, da hier alle thermischen Materialkennwerte einbezogen sind und nur die Enthalpie außen vor gelassen wird. Mit der Dicke $d = 10$ mm der Proben und Gleichung 9.1 lässt sich außerdem die Relaxationszeit bestimmen. Diese gibt als Größenordnung an, in welcher Zeit sich ein Temperaturgefälle im Raumbereich d abbaut [76].

$$t_{Rel} = \frac{d^2 \rho c}{\lambda} \quad (9.1)$$

Beim Vergleich der Temperaturleitfähigkeiten zeigt der Komposit EG1000 + RT80HC den höchsten Wert. Aluminium ist mit $97,5 \text{ m}^2/\text{s}$ der

zweitbeste Temperaturleiter, allerdings ist hier keine Enthalpie vorhanden. Für die OC-Materialien ergeben sich aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeiten vergleichsweise niedrige Temperaturleitfähigkeiten.

Tabelle 9.3: Temperaturleitfähigkeiten der verwendeten Materialien

Bezeichnung	α [$10^{-6} m^2/s$]	t_{Rel} [s]
Aluminium	97,5	0,91
EG500 + RT80HC	60,2	1,66
EG1000 + RT80HC	112,5	0,89
OC80	0,19	526,13
OC80-20	1,67	60,00
OC80-30	2,58	38,71

Die berechneten Relaxationszeiten (Tabelle 9.3) der EG-Materialien liegen im Bereich von Aluminium, was auf einen ähnlich schnellen Temperatenausgleich schließen lässt. Die OC-Materialien weisen weit aus höhere Zeiten auf, der Temperatenausgleich sollte hier deutlich langsamer vonstatten gehen. Anzumerken ist, dass es sich dabei um die Zeiten für einen rein konduktiven Ausgleich handelt und keinerlei Randbedingungen wie bspw. Strahlung und Konvektion mit einbezogen sind. Ebenso ist die Enthalpie hier nicht mit einbezogen, welche ebenfalls einen Einfluss auf den Temperatenausgleich haben wird.

Tabelle 9.4: Leistungsprofile der Messaufbauten

Setup	Art der Rückkühlung	Heizphase	Kühlphase
1	natürlich, konvektiv	48 W / 90 s	0 W / 150 s
2	Luftstrom	250 W / 190 s	0 W / 210 s
3	Wasserstrom	2400 W / 120 s	0 W / 240 s

Tabelle 9.4 stellt die unterschiedlichen Aufbauten und deren Leistungsprofile dar. Angegeben sind jeweils Heizleistung und Dauer der Belastung, sowie die Leistung und Zeiten in der Kühlphase.

Das Einbringen von Folien zur Veränderung des thermischen Kontaktes wurde in allen drei Aufbauten untersucht. Dabei wurde die Probe beibehalten, lediglich eine Folie wurde zwischen Probe und Kontaktfläche gebracht. Die verwendeten Folien-Materialien zeigt Tabelle 9.5. Das

Material Teonex NQ51 wurde aufgrund der geringen Dicke ausgewählt. Die PET-Folien waren bereits in der Kapselung getestet worden und zeigen laut Datenblatt die besten Werte für die Durchschlagfestigkeit und Temperaturbeständigkeit.

Tabelle 9.5: Verwendete Folien zur Veränderung des thermischen Kontaktes

Name	Material	Dicke [μm]
Teonex NQ 51	PEN	16
Hostaphan RN 50	PET	50
Mylar A75	PET	75

Abbildung 9.3 zeigt die Position der Folie in den Setups. Das Einbringen der Folien stellte ein Veränderung des thermischen Kontaktes dar. Die dünnen Folien bewirken damit einen veränderten Wärmetransport. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeiten der Folien ist eine Absenkung des Wärmetransportes zu erwarten. Bei hoher Rückkühlungsrate auf der Unterseite des Aufbaus ist ein Wärmestau unterhalb der Folie zu erwarten, welcher zum gesteigerten Wärmeeintrag in das Rückkühlungsmedium führt.

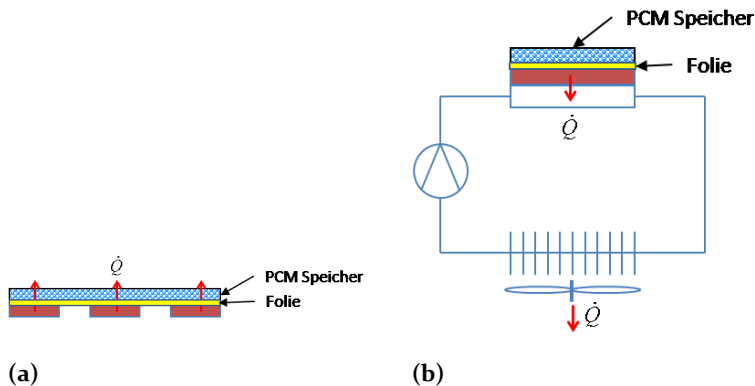


Abbildung 9.3: Einsatz von Folien zur Veränderung des thermischen Kontaktes an der Kontaktstelle von Heizelementen und Probe in a) Setup 1 und b) Setup 2 und 3

Der Wärmestrom in den einzelnen Setups fließt stets von der Wärmequelle durch die Folie zum Komposit bzw. der Probe. Bei den Aufbauten mit erzwungen konvektiver Kühlung (Setup 2 und 3) ist außerdem ein Wärmefluss in das Kühlmedium vorhanden. Die thermische Energie wird im Wärmetauscher im Kreislauf des Kühlmediums entfernt und das auf konstante Temperatur gebrachte Fluid wieder zum Aufbau geleitet.

9.1 Natürlich-konvektive Rückkühlung (Setup 1)

Das Setup 1 wird nur durch natürliche Konvektion an den beheizten Widerständen und der Probe gekühlt. Hier sind die geringsten Leistungszugaben möglich. Die Ergebnisse für die untersuchten Materialien sind in Abbildung 9.4 zusammengefasst. Aufgrund der Widerstands-Toleranzen aus der Fertigung, sowie den Verlusten in den Zuleitungen zu den Heizwiderständen sind die Leistungszugaben an den einzelnen Widerständen unterschiedlich, womit eine große Abweichung in den Temperaturen auftritt. Dies spiegelt sich in der hohen Abweichung der Mittelwerte wieder. Weiterhin war die Beschaffenheit der Proben sehr unterschiedlich. Durch das Abschleifen der Auflagefläche wurde die Probe dennoch möglichst plan auf die Widerstände aufgelegt, um einen guten Kontakt herzustellen.

Trotz der Messabweichungen sind die Temperaturen für die beiden EG-Materialien geringer als für die OC-Materialien. Grund hierfür ist die geringe Wärmeleitfähigkeit der OC-Materialien. Die Aufnahme und der Transport der von den Heizelementen abgegebenen Wärme erfolgt nur langsam, eine starke Erwärmung ist die Folge. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch die Steigerung des Graphitanteils zeigt bei den OC-Materialien eine Verringerung der Temperaturen, diese bleiben insgesamt aber höher als die gemessenen Temperaturen der EG-Materialien. Die bereits hohe Wärmeleitfähigkeit des EG500 + RT80HC von 94,35 W/mK zeigt eine geringere maximale Temperatur als das thermisch besser leitfähige EG1000 + RT80HC. Allerdings ist auch die Messabweichung deutlich größer. Geringe Wärmeleitfähigkeiten (unterhalb 5 W/mK) zeigen bei Steigerung geringere Temperaturen, bei Wärmeleitfähigkeiten von > 90 W/mK werden diese aber kaum noch durch

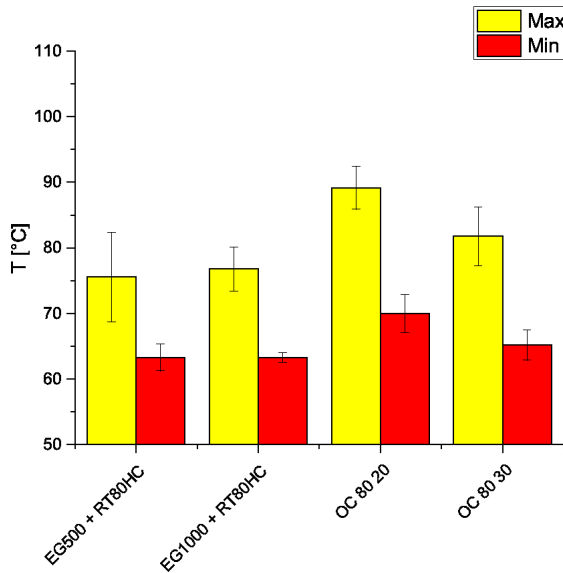


Abbildung 9.4: Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 1)

eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit beeinflusst. Die Messungen zeigen, dass eine übermäßige Steigerung der Wärmeleitfähigkeit keinen Vorteil bringt. Allerdings wird der Schmelz-Onset des RT80HC von 78,7 °C bei den EG-Materialien nicht erreicht, es findet eine rein sensible Speicherung statt. Eine höhere Leistungszugabe zu den Materialien war nicht möglich, da dies eine zu hohe thermische Belastung für die Widerstände darstellte und diese teilweise beschädigte.

Eine Messung ohne Probe, sowie die Messung mit Aluminium wurden durchgeführt, konnten aber nicht ausgewertet werden, da auch nach sehr hoher Zyklenzahl und Zeit kein eingeschwungener Zustand herrschte. Abbildung 9.5 zeigt die Bereiche der Messungen in denen auch nach Messzeiten von > 5 h keine konstanten Peaktemperaturen auftraten. Die Zeitangaben in den Diagrammen sind nur relativ zu verstehen, da nur begrenzter Speicherplatz im Messgerät zur Verfügung stand und die vorherigen Messwerte überschrieben wurden.

9.1 Natürlich-konvektive Rückkühlung (Setup 1)

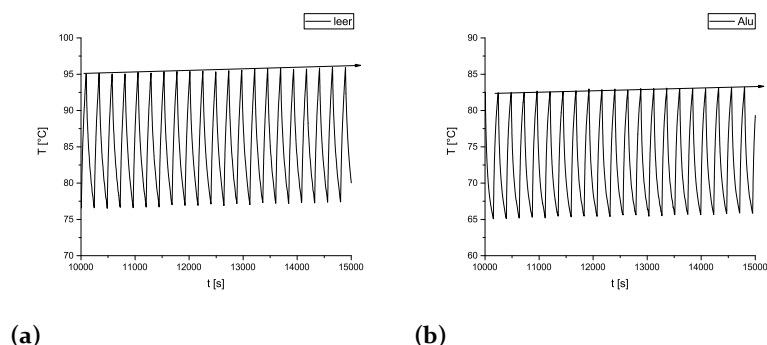


Abbildung 9.5: Nicht eingeschwungene Messungen (a) ohne Probe (b) Aluminium

Für die Messungen von Aluminium und die Referenz ohne Probe ist ersichtlich, dass die Temperaturen weiter steigen. Bereits in diesem zeitlichen Bereich ist aber erkennbar, dass das Temperaturniveau bereits über dem der EG-Materialien liegt. Aluminium zeigt noch bessere Werte als die OC-Materialien, allerdings ist die Steigung erkennbar und mit steigender Zyklenzahl mit einer höheren oder zumindest gleich hohen Temperatur zu rechnen.

In Abbildung 9.6 sind die transienten Temperaturantworten der Materialien gezeigt. Die gezeigten Kurven sind vollständig unterhalb des Onsets des RT80HC, ein Schmelzen findet nicht statt. Zu sehen ist also eine sensible Leistungsaufnahme und die daraus resultierenden Zeit-Temperatur-Verläufe. Wie bereits bei den Mittelwerten erwähnt wurde ist hier deutlich zu erkennen, dass das Material EG1000 + RT80HC eine höhere maximale Temperatur zeigt, während die minimale Temperatur annähernd gleich bleibt. Für die Speicherung der thermischen Energie in einem größeren Temperaturbereich ist es notwendig die Entwicklung der thermischen Eigenschaften, bei sensibler Speicherung insbesondere die spezifische Wärmekapazität c_p , mit der Temperatur zu betrachten.

Abbildung 9.7 zeigt die spezifischen Wärmekapazitäten der EG-Materialien vor und nach dem Schmelzbereich und die Steigung m der Geraden. Im Bereich vor der Schmelztemperatur (Abbildung 9.7a) sind

9 Bestimmung der Kühlleistung der Komposite

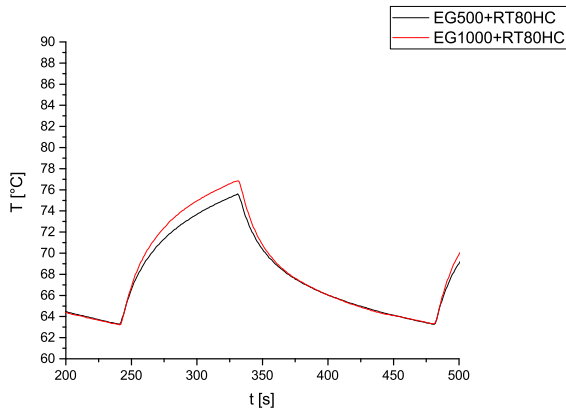


Abbildung 9.6: Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien (Setup 1)

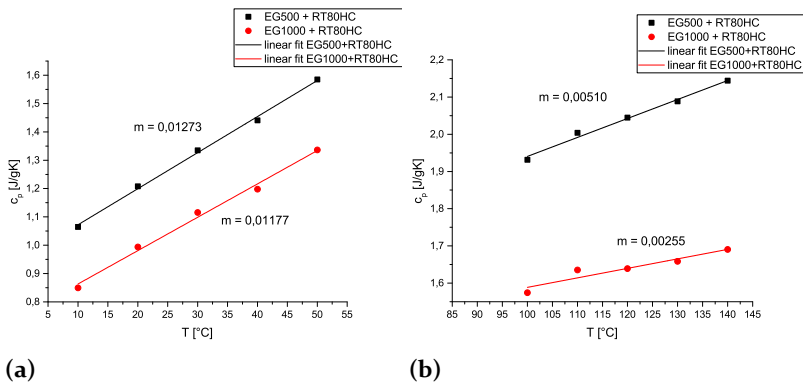


Abbildung 9.7: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazitäten der EG-Materialien (a) vor dem Schmelzbereich (b) nach dem Schmelzbereich

die Steigungen relativ ähnlich. Lediglich das Grundniveau ist unterschiedlich. In den höheren Temperaturbereichen, zwischen den abgebildeten, ist der Beginn bzw. Ende des Schmelzpeaks. Hier ist eine direkte Auswertung von c_p nicht möglich. Anhand der stark unterschiedlichen Steigungen im Bereich nach T_m ist von einer deutlichen

Änderung der rein sensiblen Speicherfähigkeit auszugehen. EG500 + RT80HC zeigt hier die deutlich höheren Werte für c_p . Die insgesamt geringeren Werte bei EG1000 + RT80HC sprechen damit für eine höhere Temperatur bei gleicher Leistungszugabe und bestätigen damit auch die gefundenen Temperaturen.

Die Temperaturen der OC-Materialien liegen dagegen oberhalb des Schmelzpunktes. Während des Versuchs konnten optisch kleine Bereiche beobachtet werden, in welchen das PCM aufgeschmolzen ist. Der Großteil der Leistungsaufnahme erfolgte jedoch sensibel. Ein Abknicken der Kurven aufgrund der Enthalpie ist nicht sichtbar. Auch die OC-Materialien zeigen keinen ausgeprägten Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang.

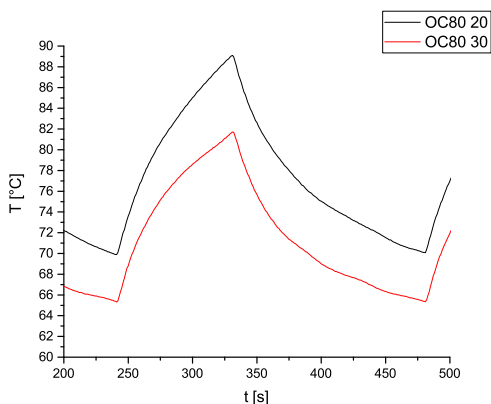


Abbildung 9.8: Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Materialien (Setup 1)

Abbildung 9.8 zeigt die entsprechenden Temperaturverläufe der OC-Materialien. Ein gravierender Unterschied zu den EG-Materialien ist hier das unterschiedliche Temperaturniveau der beiden Materialien. Das Grundniveau des OC 80 20 liegt deutlich über dem des OC 80 30. Der Beginn der Messungen wurde bei gleicher Temperatur durchgeführt, die Materialien erreichten aber in unterschiedlichen Zeiten den eingeschwungenen Zustand und wiesen hier jeweils andere Temperaturen auf. Eine Aufnahme und Abgabe der Energie an die Umgebung

findet beim OC 80 30 rascher statt als bei OC 80 20, was durch die höhere Temperaturleitfähigkeit zu erklären ist. Die geringen Leistungsaufnahmen in diesem Setup bringen bereits bei geringen Unterschieden in den Temperaturleitfähigkeiten eine sichtbare Änderung der Temperaturen. Deutliche höhere Temperaturleitfähigkeiten wie bei den EG-Materialien zeigen dann ein gleichbleibendes Grundniveau der Temperatur. Energieaufnahme und -transport bzw. -abfuhr kommen in einen Gleichgewichtszustand, der das System bei einer konstanten unteren Temperatur hält.

Trotz der größtenteils sensiblen Speicherung bei allen Materialien ergeben sich in den Temperaturspreitungen deutliche Unterschiede. OC 80 20 zeigt eine Spreitung von ca. 19,2 K, OC 80 30 dagegen nur noch 16,6 K. Für die Materialien der EG-Reihe sind sogar nur noch 12,3 K bzw. 13,5 K Temperaturunterschied sichtbar. Die Temperaturleitfähigkeit der Materialien senkt also nicht nur die auftretende maximale Temperatur, sondern verringert auch den Temperaturunterschied in einem Zyklus. Auch hier zeigt das Material mit der höchsten Temperaturleitfähigkeit, EG1000 + RT80HC, einen höheren Wert als EG500 + RT80HC.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Folien an der Kontaktseite zur Veränderung des Kontaktwiderstandes zeigten sich ebenfalls große Messabweichungen (Abbildung 9.9). Zum Ausgangspunkt, also der Probe EG500+RT80HC ohne Folie ist ein Anstieg der Peaktemperaturen sichtbar, bei sehr großer Messungenauigkeit. Der Einsatz von Folien ist bei dem verwendeten Setup und den Parametern nicht vorteilhaft für die auftretenden Temperaturen. Die maximalen Temperaturen der Messungen mit Folie unterscheiden sich hier nur gering voneinander. Zu vermuten ist, dass ein steigender Kontaktwiderstand von Probe und Wärmequelle zu höheren Peaktemperaturen führt.

Durch ein Ersatzschaltbild kann das Verhalten veranschaulicht werden, wobei der Kontaktwiderstand als elektrischer Widerstand, und die spezifische Wärmekapazität als Kondensator aufgefasst wird [73]. Die Enthalpie ist durch den Kondensator mit abgebildet, da beim Phasenwechsel eine unendliche Wärmekapazität (entspricht der Kapazität des Kondensators) vorliegt (vgl. Abbildung 3.3). Die Folien werden in der Betrachtung der Ergebnisse aufgrund der geringen Dicke der Folien als reiner Widerstand angesehen. Der von den Heizelementen erzeugte

9.1 Natürlich-konvektive Rückkühlung (Setup 1)

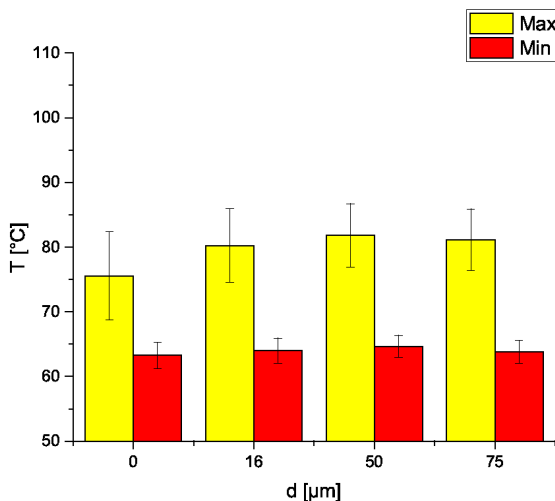


Abbildung 9.9: Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 1)

Wärmestrom $\dot{Q}$ ist das Äquivalent zum elektrischen Stroms. Der Spannungsabfall eines Stromkreises wird als Temperaturänderung betrachtet.

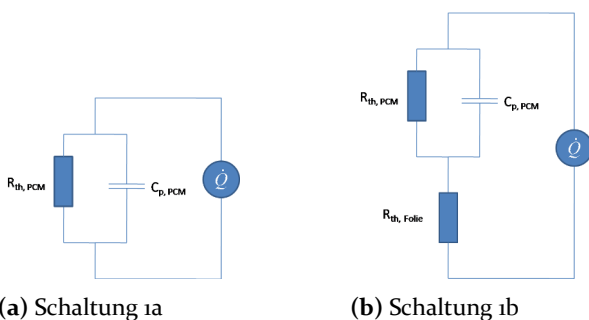


Abbildung 9.10: Ersatzschaltbild von Setup 1 ohne Folie (a) und mit Folie (b)

Abbildung 9.10 zeigt die schematischen Schaltbilder des Setup 1 mit und ohne Folie. Nicht berücksichtigt wird hier ein Austausch mit der Umgebung, da dieser aufgrund der ruhenden Umgebungsluft als gering gegenüber den anderen Übergängen angenommen werden kann. Durch den zusätzlichen Widerstand $R_{th,Folie}$ erhöht sich bei konstantem Strom die Spannung im Schaltkreis gegenüber Schaltung 1a. Die erhöhte Spannung im Ersatzschaltbild, und damit die Temperatur im realen Aufbau, wird demnach durch den größeren Widerstand hervorgerufen.

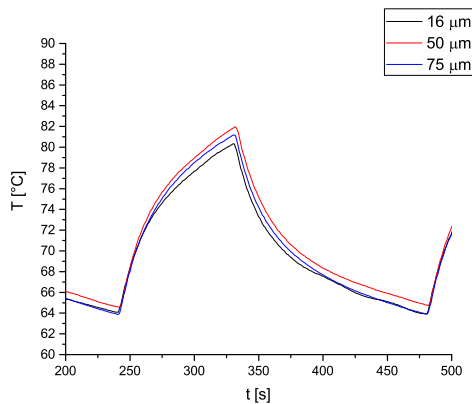


Abbildung 9.11: Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken an der Kontaktstelle (Setup 1)

Abbildung 9.11 zeigt einen Peak der Messungen, die angegebenen Zahlen für die Kurven stellen dabei die Foliendicke dar. Ein Aufschmelzen des PCMs ist auch hier nicht beobachtbar, die Temperaturen der Proben bleiben in etwa im gleichen Bereich. Die Folie mit 16 μm Dicke zeigt noch die geringsten Werte der Peaktemperatur, jedoch sind die Unterschiede zu den anderen Proben sehr gering ausgeprägt. Der leichte Shift der Kurve für 50 μm zu höheren Temperaturen ist auf die geänderte Umgebungstemperatur zurück zu führen, da die Räume nicht klimatisiert waren. Tendenziell ist eine Steigerung der Peaktem-

peratur mit der Foliendicke möglich und kann mit dem Ersatzschaltbild auch erklärt und begründet werden.

9.2 Luftstrom-Rückkühlung (Setup 2)

Leistungen im mittleren Bereich sind in Setup 2 möglich. Die Rückkühlung der Materialien und des Aufbaus erfolgte hier durch einen erzwungen-konvektiven Luftstrom, welcher die mögliche elektrische Leistung aufgrund der besseren Kühlung gegenüber Setup 1 deutlich erhöht. Hier sind Leistungen von 250 W für 190 s und 0 W für 210 s verwendet worden. Abbildung 9.12 zeigt die Übersicht der Ergebnisse. In Setup 2 war es möglich alle Proben zu messen, keine der Temperaturen war an der Einsatzgrenze der Heizelemente.

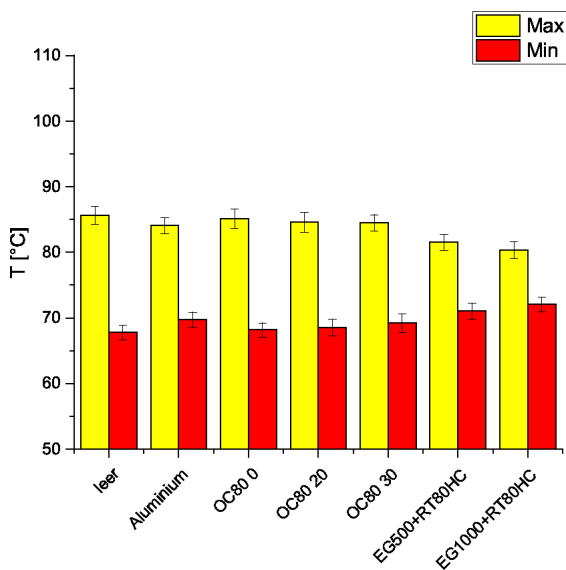


Abbildung 9.12: Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 2)

Gegenüber der Messung ohne Probe (leer) zeigen die OC-Komposite kaum eine Veränderung. Die Temperaturen behalten ein ähnliches Niveau, trotz geänderter Wärmeleitfähigkeit. Lediglich die minimalen Temperaturen (End-Temperaturen) zeigen einen leichten Anstieg mit steigender Leitfähigkeit der Materialien. Aluminium zeigt eine geringere Spreitung und geringere maximale Temperaturen als die OC-Materialien und die Leermessung. Die maximale Temperatur der Leermessung von ca. 85,6 °C konnte mit Aluminium auf 84,1 °C abgesenkt werden, die minimale Temperatur wurde leicht erhöht von 67,8 °C auf 69,8 °C. Für die OC-Materialien ergaben sich maximale Temperaturen von 85,1 °C, 84,6 °C und 84,5 °C für OC 80 0, OC 80 20 und OC 80 30 und minimale Temperaturen von 68,2 °C, 68,5 °C und 69,2 °C. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit bringt hier Veränderungen der Temperaturen mit sich, allerdings in sehr geringem Ausmaß. Allerdings zeigen EG500+RT80HC und EG1000+RT80HC einen deutlicheren Einfluss auf sowohl maximale als auch minimale Temperatur. Gegenüber Aluminium wird die maximale Temperatur um 2,6 K bzw. 3,8 K herabgesetzt. Die minimalen Temperaturen werden um 1,3 K bzw. 2,3 K erhöht. Betrachtet man einen einzelnen Peak, sind die unterschiedlichen Temperaturen deutlich zu sehen.

Abbildung 9.13 zeigt einen Peak für die Leermessung, Aluminium und die EG-Materialien. Die erkennbaren Schmelz- und Erstarrungsbereiche sind markiert worden. Eine rein sensible Speicherung im Aluminium verändert die maximalen Temperaturen nur gering um ca. 1,5 K gegenüber der Leermessung. Erst die EG-Komposite mit der Kombination der hohen Wärmeleitfähigkeit und der relativ hohen Enthalpie zeigen eine deutlichere Veränderung. Hier sinken die Temperaturen für EG 500+RT80HC um ca. 2,6 K, im Fall des EG1000+RT80HC sogar um 3,8 K. Die Materialien bewirken eine deutlichere Abnahme der maximalen Temperaturen, während die minimalen Temperaturen angehoben werden, die Abnahme der maximalen Temperaturen ist aber höher als die Zunahme der minimalen Temperaturen. Die höhere spezifische Wärmekapazität der EG-Materialien im Vergleich zu Aluminium und die Kombination mit der Enthalpie und Wärmeleitfähigkeit zeigen in diesem Aufbau die besten Ergebnisse. Anhand der Peakverläufe für die EG-Materialien ist weiterhin zu erkennen, dass der Phasenwechsel voll-

9.2 Luftstrom-Rückkühlung (Setup 2)

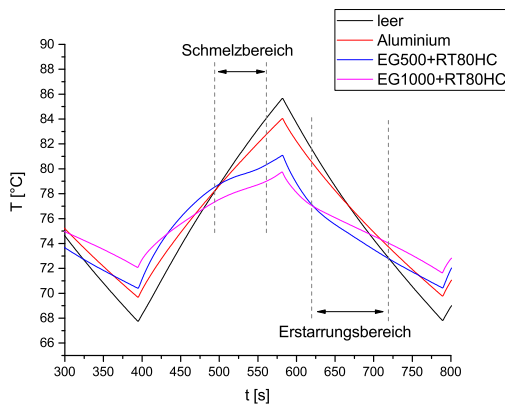


Abbildung 9.13: Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien und Referenzmessungen (Setup 2)

ständig durchlaufen wird. Nach dem Phasenwechsel ist ein deutlich rascherer Anstieg der Temperaturen zu erkennen.

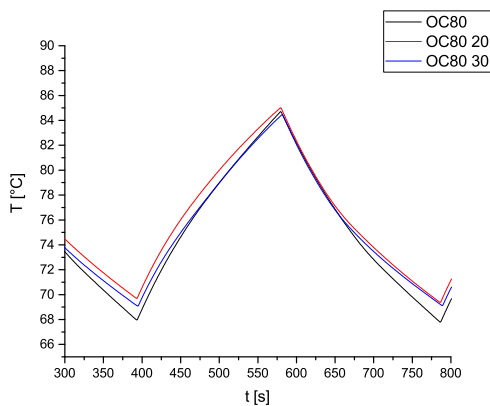


Abbildung 9.14: Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Proben (Setup 2)

In Abbildung 9.14 zeigen die OC-Materialien keine grundsätzlichen Unterschiede im Verlauf. Für OC80 20 und OC80 30 ist eine leichte Erhöhung der minimalen Temperatur erkennbar und eine vorhergehende Änderung der Steigung im Graphen. Dies deutet auf ein Erstarren des PCMs hin. Ein Schmelzen ist im Graph jedoch nicht eindeutig erkennbar. Das Schmelzen des PCMs findet vermutlich nur an der Kontaktfläche statt. Die rasche Leistungszugabe überdeckt aber die Wirkung der Enthalpie auf die Temperatur, womit die typischen Enthalpie-Plateaus nicht sichtbar werden. Die optische Begutachtung der Probe während und nach den Messungen zeigte, dass zumindest in lokal begrenzten Teilen der Probe ein Schmelzen stattfindet. Hauptsächlich liegen diese an der Kontaktstelle von Probe und Wärmequelle (der Kupferwanne). Die eingebrachte Leistung kann also nicht schnell genug in der Probe transportiert werden. Die beim Schmelzen kleiner Bereiche zur Verfügung stehende Enthalpie ist jedoch gering, und trägt somit kaum zur Absenkung der Temperaturen bei. Das Ergebnis ist eine sensible Speicherung der Energie mit sehr geringer thermischer Leitfähigkeit. Die gemessenen Temperaturen liegen nur knapp unterhalb der Leermessung.

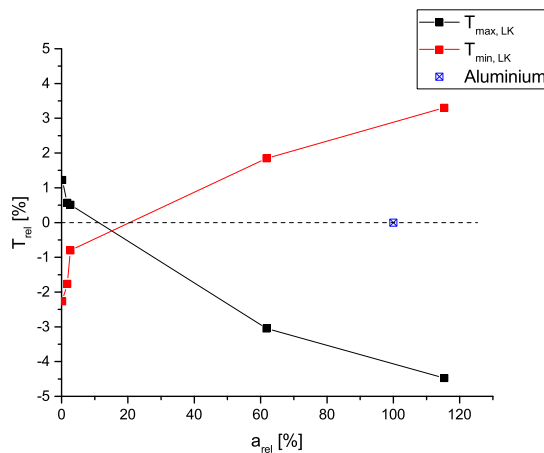


Abbildung 9.15: Relative Temperaturleitfähigkeit und Temperaturen in Setup 2 für die verwendeten Materialien, bezogen auf Aluminium

In Abbildung 9.15 sind die relativen Temperaturen T_{rel} über die relative Temperaturleitfähigkeit a_{rel} aufgetragen. Als Referenz für die Berechnung wurde Aluminium verwendet. Deutlich sichtbar ist die Absenkung der maximalen und die gleichzeitige Erhöhung der minimalen Temperaturen mit der Temperaturleitfähigkeit. Für die OC-Materialien, deren Temperaturleitfähigkeiten nur wenige Prozent der des Aluminium betragen ist eine leichte Erhöhung der maximalen Temperaturen erkennbar. Gleichzeitig sinken die minimalen Temperaturen mit der Temperaturleitfähigkeit. Bei ca. 10 % der Temperaturleitfähigkeit von Aluminium schneidet in dieser Auftragung der Graph die Nulllinie und erreicht ab hier bessere Temperaturwerte als Aluminium. Bei den minimalen Temperaturen ist dies erst bei ca. 20 % der Fall. Bei rein sensibel speichernden Materialien ist die Auswirkung der Temperaturleitfähigkeit auf die auftretenden Temperaturen bereits bei geringen Änderungen deutlich, nimmt aber im weiteren Verlauf stark ab. Der Graph nähert sich asymptotisch der Nulllinie. Für die OC-Materialien muss aufgrund der Messkurven davon ausgegangen werden, dass eine rein sensible Speicherung vorliegt. Somit zeigen diese Materialien eine geringere Kühlleistung als Aluminium auf. Bei den EG-Materialien ist hier sichtbar, dass die Kühlleistung verbessert wurde. Beide Materialien weisen geringere maximale Temperaturen und höhere minimale Temperaturen auf. Die Temperaturspreitung nimmt ab. Da dies bereits bei einer geringeren Temperaturleitfähigkeit sichtbar wird, ist die Enthalpie der entscheidende Faktor. Bei diesen Materialien ist außerdem die Änderung der maximalen Temperaturen größer als die der minimalen. Dies ist auf den stärkeren Anstieg der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur nach dem Schmelzen zurückzuführen. Hier kann mehr Energie aufgenommen werden.

Auch in Setup 2 wurde das Einbringen der Folien zwischen Probe und Heizelement untersucht worden. Abbildung 9.16 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Lediglich die Foliendicke von 50 μm zeigt eine Absenkung der Peaktemperatur um ca. 1 K, die minimale Temperatur sinkt auf 69,4 °C. Die minimalen Temperaturen sinken mit Einbringung einer Folie von 16 μm und 75 μm von 71 °C auf jeweils ca. 69 °C ab. Bei den maximalen Temperaturen zeigte sich die 50 μm dicke Folie als am besten, während die 16 μm dicke Folie die maximale Temperatur nicht verändert. Durch das Einbringen einer 75 μm dicken Folie wird

die zuvor geringfügig abgesenkte maximale Temperatur wieder auf 83,1 °C erhöht.

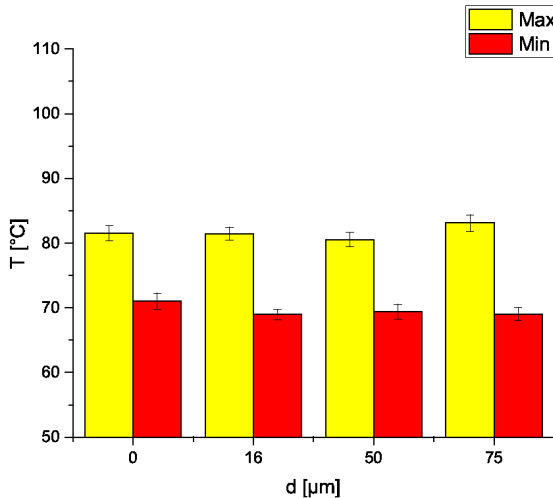


Abbildung 9.16: Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 2)

Im Detail zeigt sich bei der Messreihe, dass der Schmelzvorgang bereits bei einer Foliendicke von 50 μm nicht mehr beobachtbar ist (Abbildung 9.17). Lediglich die 16 μm dicke Folie lässt den Beginn des Schmelzvorgangs durch ein Einknicken im Graph bei etwa 80 °C erkennen. Die aufgetretenen Temperaturänderungen gegenüber der Probe ohne Folie sind somit nur auf die sensible Speicherung zurückzuführen. Eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Foliendicke ist nicht erkennbar. Das Erhöhen der zugeführten Leistung konnte das gesamte Temperaturniveau in Richtung höherer Temperaturen verschieben, jedoch ist aufgrund der relativ geringen Temperaturspreitung zwischen Peak- und Endtemperatur die Rückerstarrung des PCMs im Graphen nicht mehr sichtbar gewesen.

Ein Ersatzschaltbild für Setup 2 und 3 ist in Abbildung 9.18 gezeigt. Ein zusätzliches Glied ist im Schaltbild eingefügt, da hier ein großer Wärmeaustausch vom Heizelement mit dem strömenden Kühlfluid zu

9.2 Luftstrom-Rückkühlung (Setup 2)

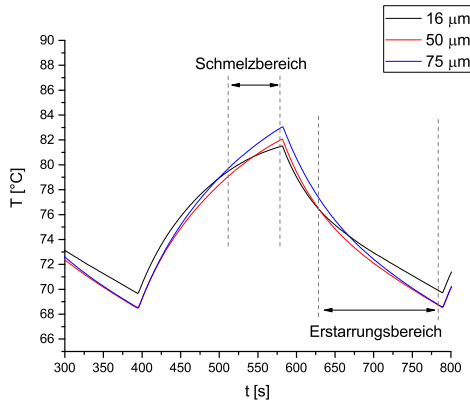


Abbildung 9.17: Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken (Setup 2)

erwarten ist. Die Wärmeabfuhr bzw. der Wärmestrom in Richtung des Fluids ($R_{th,Fluid}$ und $C_{p,Fluid}$) ist durch den zusätzlichen Widerstand $R_{th,Folie}$ begünstigt.

Sind die Widerstände $R_{th,Fluid}$ und $(R_{th,Folie} + R_{th,PCM})$ etwa gleich groß, so ist auch der Spannungsabfall in beiden Teilmitteln konstant. Die analogen Temperaturen zeigen ebenfalls keine Änderung. Die Folie mit 75 μm Dicke stellt den höchsten Widerstand $R_{th,Folie}$ dar. Hier ist auch die höchste Temperatur der Folien-Versuchsreihe gemessen worden. Die hohen Wärmeleitfähigkeiten der EG-Komposite begünstigen die Wärmeabfuhr durch das PCM gegenüber der Abfuhr in das Kühlmedium. Der erhöhte Widerstand im PCM-Glied ($R_{th,Folie} + R_{th,PCM}$) durch das Einbringen der Folien ist noch geringer als $R_{th,Fluid}$, die Hauptwärmeabfuhr erfolgt aber weiter durch das PCM womit hier eine erhöhte Temperatur beobachtbar wird.

Die Messungen in Setup 2 zeigen für die EG-Materialien gute Ergebnisse und übertreffen die des Aluminiums. Das Einbringen von Folien bei der Probe EG500+RT80HC zeigt keine große Verbesserung. Bei sehr großer Foliendicke wird der Kühleffekt sogar verschlechtert.

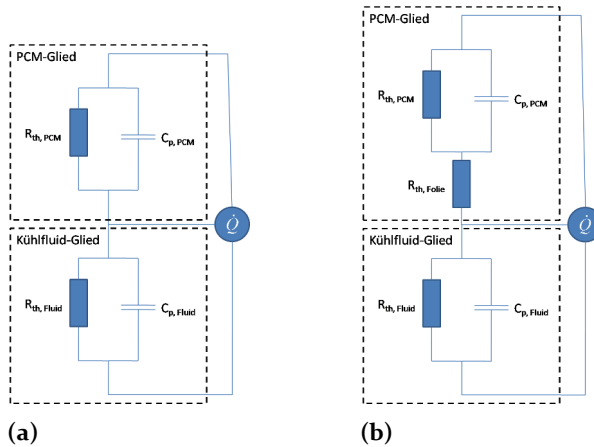


Abbildung 9.18: Ersatzschaltbild von Setup 2 und 3 ohne Folie (a) und mit Folie (b)

9.3 Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)

Aufgrund der hohen Wärmekapazität und des hohen Wärmeübergangs zu strömendem Wasser ist in Setup 3 eine schnelle und hohe Leistungsaufnahme in das Kühlmedium gegeben und ermöglicht damit hohe Leistungen, die abgeführt werden können. In industriellen Technologien werden ähnliche Aufbauten bei der Kühlung von Hochleistungsbauteilen verwendet [4]. Durch die Untersuchung der hergestellten Proben und deren Leistungsfähigkeit bei diesem Aufbau ist damit eine Darstellung der Eignung der Materialien für Anwendungen im Hochleistungsbereich möglich.

Abbildung 9.19 zeigt die Übersicht der Ergebnisse für Setup 3 und die verwendeten Proben. Die Temperaturunterschiede sind hier gering. Die Leermessung zeigt mit ca. $105,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ die höchste maximale Temperatur, gefolgt von OC80 30 mit $102,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Rest der untersuchten Materialien zeigt nur eine geringe Änderung der Temperaturen. Die höchste dieser Temperaturen ist bei Aluminium mit $102,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die niedrigste bei EG500+RT80HC mit $100,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, also einer Spannweite der Werte von ca. $1,7\text{ K}$ beobachtet worden. Die Probe EG1000+RT80HC besitzt eine

9.3 Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)

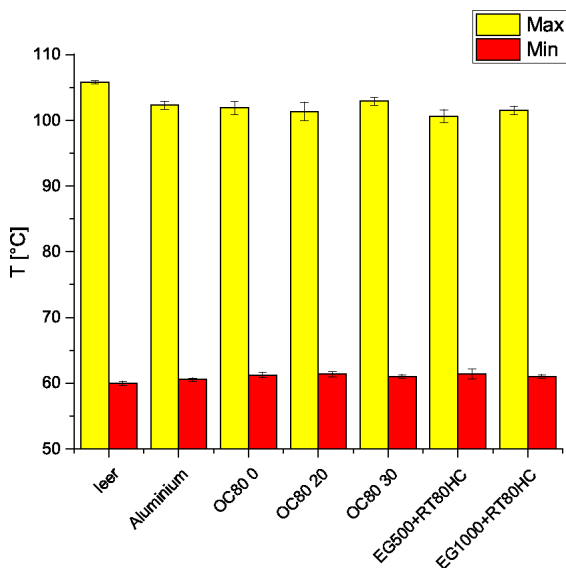


Abbildung 9.19: Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 3)

geringfügig höhere Temperaturleitfähigkeit als Aluminium, gleichzeitig aber eine Schmelzenthalpie von ca. 80 J/g bei etwa 80°C . Die maximale Temperatur für dieses Material ist jedoch höher als für Aluminium, während die Probe EG500+RT80HC bei einer geringeren Temperaturleitfähigkeit von ca. $60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ eine niedrigere Maximaltemperatur zeigt. Die minimalen Temperaturen der Materialien liegen im Intervall von $60,5^\circ\text{C}$ für Aluminium und $61,4^\circ\text{C}$ für EG500+RT80HC.

Der Vergleich der EG-Materialien mit den Referenzmessungen ohne Probe (leer) und mit Aluminiumplatte zeigt Abbildung 9.20. Hier ist der Unterschied von Leermessung und Aluminiumreferenz deutlich zu sehen. Das Einbringen eines Materials mit hoher Temperaturleitfähigkeit verringert die Peaktemperatur um ca. $3,5 \text{ K}$. Dabei ist im gesamten Verlauf des Graphen für Aluminium ein geringerer Anstieg der Temperatur mit der Zeit gegenüber der Leermessung sichtbar. Aufgrund der Temperaturleitfähigkeit des Aluminiums ist eine schnellere Aufnahme

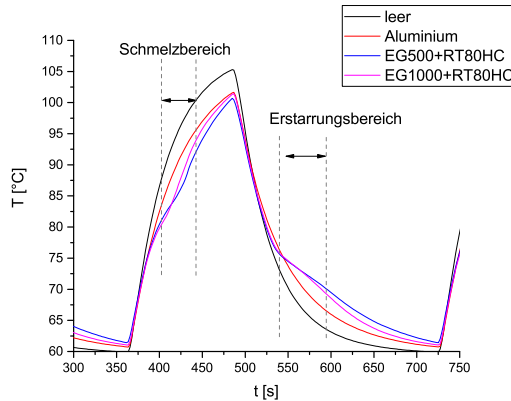


Abbildung 9.20: Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien und Referenzmessungen (Setup 3)

und ein besserer Abtransport der thermischen Energie möglich. Auch die hohen Temperaturleitfähigkeiten der EG-Materialien zeigen dieses Verhalten. Hier ist zusätzlich ein sehr schneller Durchlauf des Schmelzbereiches sichtbar. Die Temperaturen werden gegenüber Aluminium jedoch kaum verändert. Bei diesen Leistungsaufnahmen ist die Rolle der latenten Speicherung nicht mehr entscheidend für die Temperaturabsenkung. Im Bereich der Abkühlung und dem Erstarren des PCMs ist sichtbar, dass während der Erstarrung ein deutlicher Temperaturunterschied zwischen den EG-Materialien und dem Aluminium vorhanden ist, welcher aber nach dem Abschluss der Erstarrung wieder sehr schnell abgebaut wird und damit zu beinahe gleichen minimalen Temperaturen führt. Für das Material EG1000+RT80HC findet dieser Abbau aufgrund der höheren Temperaturleitfähigkeit rascher statt als für das EG500+RT80HC.

Auch in Setup 3 ist bei den OC-Proben kein Schmelz- oder Erstarrungspeak in den Zeit-Temperatur-Kurven sichtbar (Abbildung 9.21). Nur die optische Begutachtung zeigt lokales Aufschmelzen. Die auftretenden Temperaturen zeigen nur geringe Unterschiede, wobei das Material OC80 30 mit 102,9 °C die höchste Temperatur zeigt. Diese ist auch höher als die des Aluminium. OC80 0 und OC80 20 zeigen

9.3 Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)

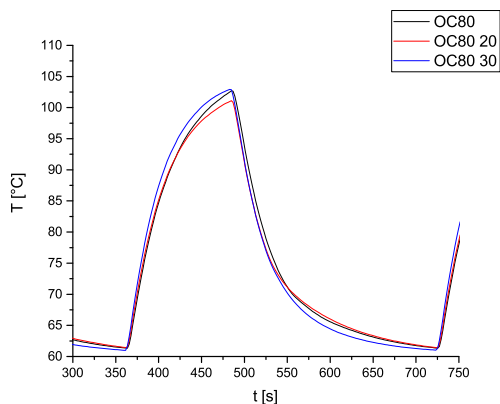


Abbildung 9.21: Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Proben (Setup 3)

zunächst noch eine Absenkung der maximalen Temperatur auf 101,9 °C bzw. 101,3 °C, was eine Verbesserung gegenüber Aluminium von 0,4 K bzw. 1 K darstellt. Bei weiterer Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit im Falle des OC80 30 wird die maximale Temperatur jedoch wieder erhöht. Im Graphen ist sichtbar, dass OC80 30 ab ca. 75 °C einen schnelleren Anstieg der Temperatur zeigt. Dies ist auf die geänderte spezifische Wärmekapazität in diesem Material zurückzuführen. Bei unterschreiten von 70 °C bei der Abkühlkurve ist dies durch das schneller Abkühlen sichtbar.



Abbildung 9.22: Probe OC80 0 nach Messung in Setup 3

Abbildung 9.22 zeigt die OC80 o Probe nach der Messung. Das Polymer und das RT80HC sind jeweils weiß und kaum unterscheidbar. Die grünlich gefärbten Bereiche sind auf eine Reaktion des flüssigen RT80HC mit dem Kupfer der Wanne zurückzuführen. Auf der Oberfläche der Wanne sind die durch die Säure angegriffenen Bereiche als blankes Metall erkennbar. Im Bild ist außerdem die plastische Verformung der Probe zu sehen. Vor der Messung lag die Probe als Platte ohne Unebenheiten vor. Durch das Schmelzen des PCMs und dessen Volumensprung wird die Matrix verformt. Die Verformung wurde durch das Gewicht bzw. den Rahmen während der Messung verhindert, nach Entnahme bewirkten die Spannungen im Material jedoch die Verformung. Ähnliches war für die Proben OC80 20 und OC80 30 beobachtbar.

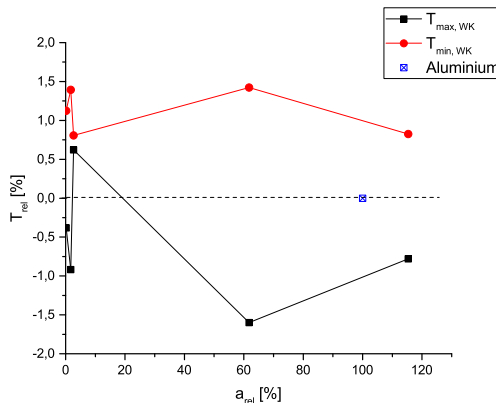


Abbildung 9.23: Relative Temperaturleitfähigkeit und Temperaturen in Setup 3 für die verwendeten Materialien bezogen auf Aluminium

Die relativen Änderungen der Temperaturen mit der Temperaturleitfähigkeit zeigt Abbildung 9.23. Im Gegensatz zu den Beobachtungen in Setup 2 findet hier bei sehr geringen Temperaturleitfähigkeiten eine Absenkung der maximalen Temperatur statt. Eine weitere Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit zeigt dann wiederum eine höhere maximale Temperatur als das Aluminium. Für die EG-Materialien mit ca. 60 % und 120 % Temperaturleitfähigkeit zeigen sich wieder bessere

9.3 Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)

Temperaturwerte als die von Aluminium. Allerdings ist hier das Material mit nur 60 % der Temperaturleitfähigkeit von Aluminium besser als das mit 120 %.

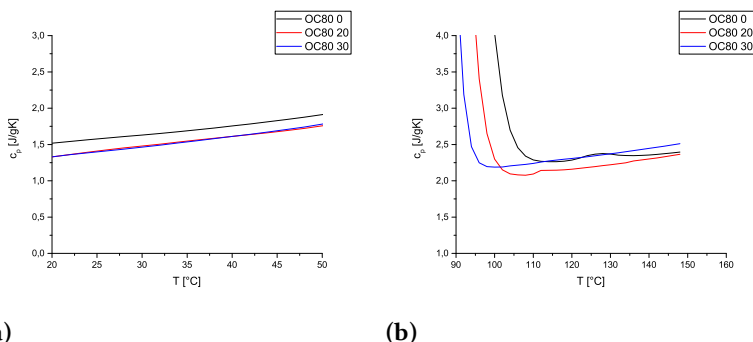


Abbildung 9.24: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazitäten der OC-Materialien (a) vor dem Schmelzbereich (b) nach dem Schmelzbereich

Die Wärmekapazitäten vor und nach dem Schmelzvorgang in Abbildung 9.24 zeigen, dass vor dem Schmelzen der Materialien das OC80 o eine höhere Wärmekapazität aufweist als die beiden anderen Materialien, welche etwa die gleichen Kapazitäten zeigen. Nach dem Schmelzen ist die Wärmekapazität des OC80 30 und OC80 o am höchsten, wobei das OC80 30 eine schnellere Beendigung des Schmelzvorganges zeigt. Ein vollständiges Schmelzen der Materialien wurde nicht beobachtet und ist auch nicht in den Messkurven zu erkennen. Zumindest an der Kontaktstelle liegen die Temperaturen aber oberhalb der ermittelten Schmelztemperaturen und innerhalb des messbaren Schmelzpeaks. Im Messbereich wirkt somit eine deutlich erhöhte Wärmekapazität bei OC80 20 und OC80 o. Diese Materialien weisen geringere Temperaturen als Aluminium auf. Beim OC80 30 hingegen ist die der theoretische Schmelzvorgang abgeschlossen und die weitere Energieaufnahme nur noch sensibel. Ein Wärmestau aufgrund der geringen thermischen Leitfähigkeit und damit höhere Temperaturen sind die Folge. Gleiches gilt für die EG-Materialien, bei welchen die hohe thermische Leitfähigkeit einen schnellen Abtransport ermöglicht. Die Enthalpie des EG1000+RT80HC ist geringer und bewirkt damit zwar eine

Verbesserung gegenüber Aluminium, jedoch ist EG500+RT80HC besser geeignet. Zusammenfassend ist bei den sehr hohen Leistungszugaben ein breiter Schmelzbereich (nahe an Anfangs- und Endtemperatur des Zyklus) sowie eine hohe thermische Leitfähigkeit am effektivsten.

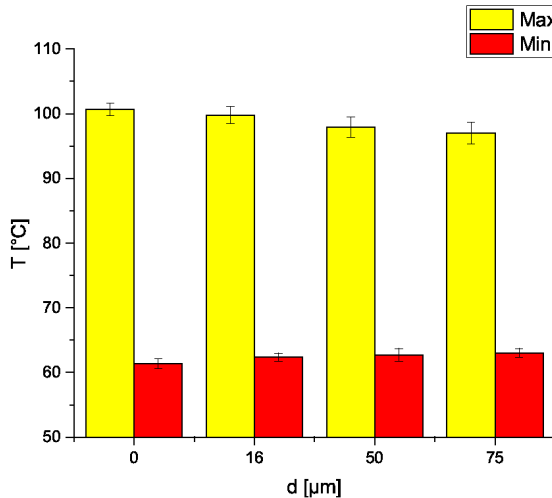


Abbildung 9.25: Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 3)

Abbildung 9.25 zeigt die Auswirkung des Kontaktwiderstandes auf die Peak-Temperaturen des EG500+RT80HC. Tendenziell ist eine Abnahme der Peak-Temperatur mit steigender Foliendicke, und damit steigendem Kontaktwiderstand, sichtbar. Auch die End-Temperaturen steigen gleichmäßig mit der Foliendicke. Dies führt zu einer geringeren Temperaturspreitung im Bauteil und kann sich positiv auf die Lebensdauer der Komponenten auswirken. Im einzelnen sinken die maximalen Temperaturen mit der Foliendicke von ca. 100,6 °C auf 97,0 °C für die 75 μm Folie. Gleichzeitig steigt hier die minimale Temperatur von 61,4 °C um 1,6 K auf 63,0 °C. Hier ist wieder sichtbar, dass die Absenkung der maximalen Temperatur stets größer ist als die gleichzeitige Anhebung der minimalen Temperaturen.

9.3 Wasserstrom-Rückkühlung (Setup 3)

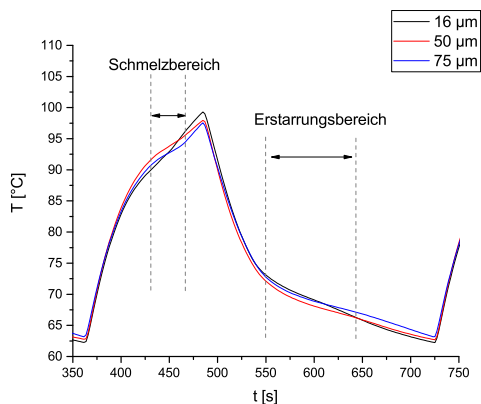


Abbildung 9.26: Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT8oHC mit verschiedenen Foliendicken an der Kontaktstelle (Setup 3)

In Abbildung 9.26 zeigen sich bei der Probe EG500+RT8oHC mit den verschiedenen Foliendicken deutliche Schmelz- und Erstarrungspicks. Erkennbar ist eine Verschiebung der Schmelzbereiche zu höheren Temperaturen mit steigender Foliendicke. Für 75 μm liegt die im Graphen sichtbare Schmelztemperatur aber wieder unter der von der 50 μm Folie. Hierfür ist die Dicke der Folie verantwortlich. Durch die relativ hohe Dicke ist der Einfluss der beiden Kontaktwiderstände zwischen Heizer und Folie und Folie und Probe geringer, da eine relativ lange „Leitstrecke“ für die thermische Energie vorhanden ist. Die Temperaturverschiebung ist durch die Position der Messstellen unterhalb der Probe und der Folie jedoch nur scheinbar. Der erhöhte Kontaktwiderstand der Probe durch die Folie bewirkt eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Probe und Heizer. Je dicker die Folie, umso größer ist der Einfluss auf die gemessene Temperatur. Das Aufschmelzen des PCMs findet bei der in den DSC-Messungen ermittelten Temperaturen statt, die Messung verschiebt durch den Kontaktwiderstand die Temperatur aber in Richtung höherer Temperaturen. Damit wird die an der Messstelle ermittelte Temperatur geringer. Da diese Temperatur aufgrund ihrer Messposition einer Bauteiltemperatur, bzw. der Temperatur des Leistungshalbleiters, entspricht, wirkt sich die Erhöhung des Kontakt-

widerstandes positiv auf die Bauteiltemperatur aus. Dies ist aber nur für Aufbauten mit sehr guten beidseitigen Wärmeübergängen gültig. Für die minimalen Temperaturen gilt ähnliches. Auch hier werden die Temperaturen der Erstarrung verschoben, hin zu niedrigeren Temperaturen.

Durch den Einsatz der Folien wird die Leistungsfähigkeit des Materials noch einmal erhöht. Die Temperaturänderungen sind im Allgemeinen relativ gering, aber zeigen, dass der Einsatz von PCMs in Hochleistungsanwendungen einen Vorteil gegenüber Aluminium bringt.

9.4 Zusammenfassung

Die in den unterschiedlichen Setups ermittelten Temperaturen und Abhängigkeiten waren sehr unterschiedlich ausgeprägt. Allgemein zeigten Materialien mit hoher Temperaturleitfähigkeit die geringsten Peak-Temperaturen. Das Einbringen von Folien zwischen dem Heizelement und der Probe brachte teilweise eine Absenkung der Temperatur. Die minimalen Temperaturen wurden größtenteils gegenüber dem Aluminium erhöht. Ausschlaggebend hierfür ist die Enthalpie.

Der Einfluss der Enthalpie ist bei Setup 1 am größten. Eine Steigerung der Enthalpie bewirkt die höchste Absenkung der Temperaturen. Bei Setup 2 ist der Einfluss in etwa ähnlich. Hohe Temperaturleitfähigkeiten zeigen in Setup 1 niedrigere Temperaturwerte, allerdings ist eine große Messabweichung vorhanden gewesen. Auch Setup 2 zeigte sinkende maximale Temperaturen mit steigender Temperaturleitfähigkeit. Ausnahme bildete hier das Aluminium, welches trotz höherer Temperaturleitfähigkeit als die EG-Materialien, höhere maximale Temperaturen zeigte. In Setup 3 ist ein großer Einfluss der Enthalpie beobachtet worden. Die EG-Materialien zeigten hier beste Ergebnisse, wobei das schlechter leitfähige Material EG500+RT80HC die besten Temperaturwerte zeigte. Die OC-Materialien zeigten aufgrund geringer Temperaturleitfähigkeit und damit schlechtem Wärmetransfer keinen erkennbaren Einfluss des PCMs bzw. seiner Enthalpie.

Zusammenfassend ist ein Komposit-Material bei steigendem Wärmestrom hinsichtlich der Temperaturleitfähigkeit zu optimieren, wohingegen die Enthalpie eine untergeordnete Rolle spielt. Der Effekt der latenten Speicherung ist aber nicht vollständig vernachlässigbar. Die

hier verwendeten Komposite sind bereits alle in Richtung hoher Enthalpien ausgelegt worden und zeigen somit nur die Auswirkung großer latenter Energieaufnahme auf die Temperaturen. Bei den OC-Materialien hingegen steht zwar eine hohe Enthalpie zur Verfügung, aber die geringe Temperaturleitfähigkeit verhindert einen großen Einfluss auf die Temperaturen, das PCM kann nicht angesprochen werden.

Ein Vergleich der drei Setups und der Einfluss der Folien auf die auftretenden Temperaturen zeigt einen weiteren wichtigen Parameter für die Auslegung der PCM-Komposite. Während bei den Aufbauten mit relativ geringer Leistungszugabe (Setup 1 und Setup 2) eine wachsende Foliendicke zwischen Kupfer/Heizung zum PCM-Komposit eine höhere Maximaltemperatur bewirkt, ist bei Setup 3 ein hoher thermischer Widerstand (durch dicke Folien) zwischen Kupfer und PCM vorteilhaft für die gemessenen Temperaturen.

Die zum PCM übertragene Energie ist im Falle eines hohen Wärmeübergangskoeffizienten größer, aber der Wärmestrom aufgrund der geringeren Temperaturdifferenzen geringer. Die schnell abtransportierte Energie bewirkt im transienten Fall eine geringere Temperaturdifferenz bei hohen Wärmeübergangskoeffizienten. Damit wird zwar mehr Energie aufgenommen, diese jedoch schnell im PCM-Komposit abtransportiert. Eine niedrigere Temperatur an der Grenzfläche ist die Folge. Bei niedrigem Wärmeübergangskoeffizienten wird die Temperaturdifferenz zwischen Kupfer und PCM-Komposit relativ groß, ein hoher Wärmestrom fließt in das Material. Dieser bewirkt ein rasches Schmelzen des PCMs und der damit einhergehenden Nutzung der Enthalpie, womit nach dem Schmelzen eine sensible Erwärmung stattfindet, welche aufgrund des weiterhin hohen Wärmestroms relativ rasch stattfindet. Eine hohe Peaktemperatur ist die Folge.

Tabelle 9.6 zeigt ob ein Phasenwechsel in den einzelnen Setups beobachtet werden konnte. Dabei wird deutlich, dass nur für die EG-Materialien der Phasenwechsel deutlich sichtbar war. Der Einsatz von Folien verschiebt zudem scheinbar die Temperaturen, ein Auftreten des Phasenwechsels wird hierdurch verzögert und nur bei sehr schnellen Prozessen sichtbar.

In Tabelle 9.7 sind die prozentualen Änderungen der Peak-Temperaturen in Setup 2 und 3 angegeben. Die Werte sind bezogen auf die Leermessung, weshalb für Setup 1 keine Ergebnisse vorhanden sind. In

Tabelle 9.6: Sichtbarkeit von Schmelz- und Erstarrungsvorgängen der Proben in den Setups

Probe	Setup 1 Pha- senwechsel?	Setup 2 Pha- senwechsel?	Setup 3 Pha- senwechsel?
Aluminium	n.a.	n.a.	n.a.
EG500+RT8oHC	nein	ja	ja
+ 16 μm	nein	ja	ja
+ 50 μm	nein	nein	ja
+ 75 μm	nein	nein	ja
EG1000+RT8oHC	nein	ja	ja
OC 8o o	n.a.	nein	nein
OC 8o 2o	nein	nein	nein
OC 8o 3o	nein	nein	nein

Tabelle 9.7: Prozentuale Temperaturänderungen der Proben in Setups 2 und 3 bezogen auf die Leermessung

Probe	Änderung T_{Peak} Setup 2 [%]	Änderung T_{Peak} Setup 3 [%]
Aluminium	1,78	2,54
EG500+RT8oHC	4,78	4,09
+ 16 μm	4,84	4,80
+ 50 μm	5,94	6,67
+ 75 μm	2,92	7,55
EG1000+RT8oHC	6,18	3,30
OC 8o o	0,58	2,91
OC 8o 2o	1,22	3,43
OC 8o 3o	1,28	1,93

Setup 2 zeigte die Probe EG1000+RT8oHC die größte Absenkung um 6,18 %. In Setup 3 konnte mit einer 75 μm dicken Folie und der Probe EG+RT8oHC die maximale Absenkung von 7,55 % erreicht werden. Die Aluminium-Referenz zeigte in Setup 2 eine Absenkung von 1,78 % und 2,54 % in Setup 3 gegenüber der Leermessung. In Setup 2 war die Absenkung der Temperatur durch die OC-Materialien am geringsten. Die OC-Materialien zeigten in Setup 3 aber bessere Werte als das Aluminium, wobei das Material OC8o 3o eine Ausnahme bildet.

10 Analytische Betrachtung und Simulation

Um die gefundenen Ergebnisse allgemeiner formulieren zu können ist eine theoretische Betrachtung und ein Vergleich von Kenngrößen nötig. Im Folgenden werden verschiedenen Berechnungen angestellt und eine Simulation der Ergebnisse dargestellt.

10.1 Lumped System Analysis

In Unterabschnitt 3.4.3 sind die Grundlagen und Annahmen einer lumped-system Analyse dargestellt. Wichtiger Wert hierbei ist die Biot-Zahl. Bei Werten von $Bi < 0,1$ ist eine Analyse möglich, andernfalls ist nur eine Näherung möglich. Aus den Materialdaten und den Messungen an den verschiedenen Setups (Abschnitt 5.5 und Kapitel 9) wurden die benötigten Werte berechnet. Zunächst wurde die Temperatur für $\phi = 1$ berechnet [148].

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = e^{-1} \quad (10.1)$$

Die durch Verwendung von Gleichung 10.1 berechneten Temperaturen und deren zugehörigen Zeiten wurden aus den Messkurven herausgelesen. Dabei wurde die Temperatur an mindestens fünf verschiedenen Peaks gesucht und die zugehörigen Zeiten vom Startpunkt des Zyklus berechnet. Die so ermittelten Werte wurden in Gleichung 10.2 eingesetzt und der Wärmeübergangskoeffizient h berechnet. Der berechnete Wärmeübergangskoeffizient stellt einen gesamten Übergangskoeffizienten für das System dar.

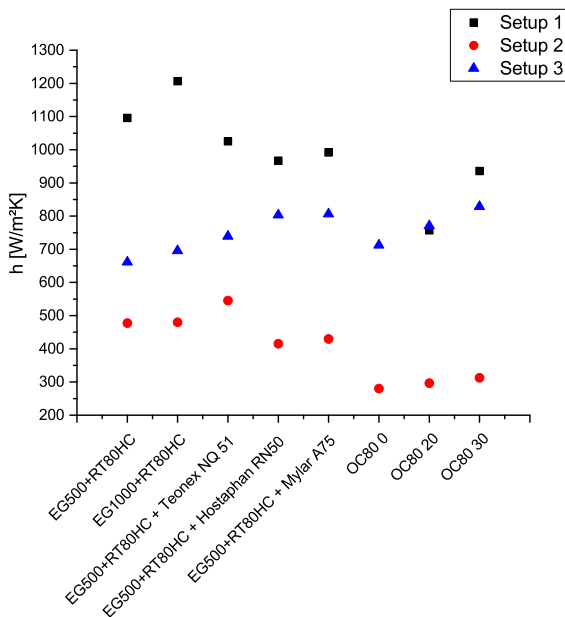


Abbildung 10.1: Wärmeübergangskoeffizienten h in den verschiedenen Setups

$$h = \frac{\rho c V}{t A} \quad (10.2)$$

Abbildung 10.1 zeigt die ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten. Die größten Werte wurden in Setup 1 ermittelt. Hier ist aufgrund der geringen Leistung und damit entstehenden Temperaturdifferenz ein guter thermischer Übergang, beinahe im thermischen Gleichgewicht, zu erwarten. Tendenziell zeigte sich hier auch mit Zunahme der Temperaturleitfähigkeit eine Zunahme des Wärmeübergangs. Der Einsatz der Folien verringerte diesen wieder. Setup 2 weist ein ähnliches Verhalten auf. Nur die Probe EG500+RT80HC mit einer $16 \mu\text{m}$ dicken Folie zeigte einen sehr hohen Übergangskoeffizienten. In Setup 3 ist der Übergangskoeffizient stark unterschiedlich. Proben mit einem schlechten thermischen Kontakt (Folien und OC-Materialien) zeigen relativ hohe Werte. Die Biot-Zahl kann hier Aufschluss über die Aussagekraft geben.

Mit den Koeffizienten aus Gleichung 10.2 wird die Biot-Zahl berechnet (Gleichung 3.44), um die Gültigkeit der Analyse anzuzeigen. Tabelle 10.1 zeigt die Ergebnisse und die zugehörigen Temperaturen für die vorangegangenen Berechnungen.

Tabelle 10.1: Werte der Materialien und Aufbauten aus der lumped-system Analyse

Probe	Setup Nr.	T [°C]	Bi
EG 500 + RT80HC	1	67,79	0,058
EG 500 + RT80HC	2	74,90	0,025
EG 500 + RT80HC	3	73,50	0,035
EG 1000 + RT80HC	1	68,21	0,036
EG 1000 + RT80HC	2	75,10	0,014
EG 1000 + RT80HC	3	73,75	0,021
OC 80 0	1	–	–
OC 80 0	2	74,41	4,38
OC 80 0	3	73,93	11,1
OC 80 20	1	77,02	1,46
OC 80 20	2	74,43	0,57
OC 80 20	3	73,63	1,49
OC 80 30	1	71,28	1,09
OC 80 30	2	74,83	0,36
OC 80 30	3	73,86	0,96

Für die Komposite mit organischer Matrix, OC80 0, OC80 20 und OC80 30, ist die Analyse nur als Näherungswert zulässig, da die Biot-Zahlen deutlich über dem Grenzwert von 0,1 liegen. Die EG-Materialien liegen unter diesem Wert, eine Analyse ist hier möglich. Allerdings liegen alle Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes, ein Bezug auf die latente Wärme ist nicht möglich. Abbildung 10.2 zeigt die zum Erreichen der berechneten Temperaturen benötigte Zeit für alle Proben und Setups. Neben den bereits in der Tabelle gezeigten Proben sind auch die Proben mit einer Folie an der Kontaktstelle ausgewertet worden.

In Setup 1 zeigen die Proben die niedrigsten Zeitwerte. Dies spricht für ein schnelles Aufheizen bzw. Abkühlen der Proben, allerdings waren in diesem Setup die Wärmequellen lokal begrenzt. Es konnte somit auch auf der Unterseite der Probe eine natürlich-konvektive

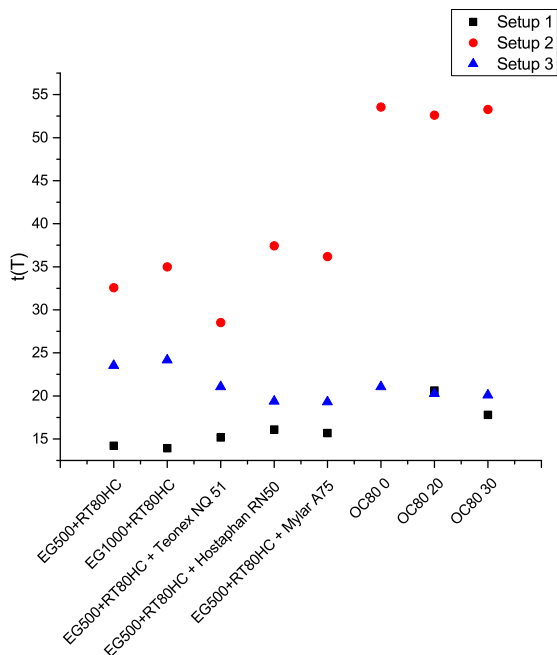


Abbildung 10.2: Darstellung der Zeitwerte für die Proben in den verschiedenen Setups

Kühlung stattfinden. Die geringen Leistungszugaben sind ein weiterer Faktor für die geringen Zeiten. Die Wärmezufuhr, ebenso wie der Wärmeübergang und -transport in der Probe kann rasch erfolgen, da die keine sehr hohen Wärmeströme durch die Probe gelangen. Setup 2 zeigt die höchsten Zeitwerte. Auch hier waren relativ geringe Leistungen zur Erwärmung der Probe eingestellt. Aufgrund der Dicke der Montageplatte aus Kupfer war bei dieser Leistungszugabe die Temperaturerhöhung im Material relativ langsam. Die erzeugte Wärme musste zunächst durch das Kupfer um dann an das Probenmaterial übergeben zu werden. Für die organischen Komposite ist ein deutlich höheres Zeitniveau zu sehen, was an der geringen Wärmeleitfähigkeit bzw. dem schlechten Wärmetransfer von und durch das Material liegt. Der im

Vergleich zum Kupfer geringe Wärmetransport bewirkt, dass sich der Aufbau schnell erwärmt, die Energie aber nicht oder nur sehr schlecht durch das OC-Material fließen kann. Die Folge ist ein Wärmestau und ein großer Temperaturunterschied an der Kontaktstelle welcher aufgrund der geringen Temperaturleitfähigkeit nur langsam abgebaut werden kann. In den Messungen wurde ein beinahe linear-konstanter Anstieg der Temperatur mit der Zeit beobachtet. Die Temperaturen werden nach relativ langen Zeiten erreicht, aufgrund fehlender Enthalpie und thermischen Leitfähigkeit erhöhen sich diese aber weiter stark und Erreichen am Ende die in diesem Aufbau höchsten Temperaturen. Daraus resultieren auch die hohen Zeiten. Setup 3 zeigt wieder ein relativ niedriges Niveau der Zeitwerte. Hier sind nur geringe Unterschiede in den Zeiten sichtbar. Dies ist mit der schnellen Leistungszugabe und dem raschen Abtransport zu begründen. Durch die hohe Leistungseinkopplung wird ein großer Temperaturunterschied zwischen Probe und Heizelementen / Aufbau erzeugt. Dieser resultiert in einem großen Wärmestrom. Der Abtransport muss über die Probe oder über die Rückkühlung an der Unterseite erfolgen. Da die Wärmeübergänge an der Unterseite den zur Probe bei weitem Übertreffen, werden die Proben nur einen Teil der Leistung aufnehmen. Der in der Probe aufgenommene Teil der Energie wird gemäß der thermischen Leitfähigkeit der Materialien aufgenommen, die Materialien befinden sich sozusagen an der Leistungsgrenze. Bei den EG-Materialien ohne Folien sind die längsten Zeiten zum Erreichen der Temperaturen sichtbar. Bei geringer Leitfähigkeit, wie im Falle der OC-Materialien, werden diese Zeiten etwas verkürzt. Da hier kein Phasenwechsel beobachtet wurde, erwärmen sich diese Materialien in diesem Setup auch nach der berechneten Temperatur rasch. Es werden relativ hohe Endtemperaturen erreicht. Bei Einsatz von Folien beim EG500+RT80HC ist eine weitere Reduzierung der Zeiten sichtbar. Aufgrund der Verschiebung des Phasenwechsels zu höheren Temperaturen ist der Anstieg bis zum Erreichen der Temperatur relativ hoch. Bei Eintritt des Phasenwechsels ist jedoch eine deutlich Änderung sichtbar. Somit werden hier insgesamt die niedrigsten Temperaturen erreicht.

Als dimensionslose Zeit ist die Fourier-Zahl ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Materialien und Aufbauten. Als Kennzahl stellt sie das zeitliche veränderliche Verhältnis von Wärme-

strom und Energieinhalt eines Körpers dar. Geringe Fourier-Zahlen stellen dabei Körper dar, dessen innere Temperatur nur langsam auf einen Wärmestrom an der Grenzfläche reagiert [54, 149]. Abbildung 10.3 zeigt die mit den Zeiten für den Heizzyklus aus Tabelle 9.4 berechneten Fourier-Zahlen. Durch die geringen Wärmeleitfähigkeiten der OC-Proben ist auch deren Fourier-Zahl in allen Setups gering. Auch bei hohen Wärmeströmen (Setup 2 und 3) sind die Fourier-Zahlen deutlich geringer als die der EG-Proben. Die Änderung der Temperatur im Inneren der OC-Materialien verläuft demnach deutlich langsamer als bei den EG-Proben. Damit ist eine Kühlung mit OC-Proben in langsameren Prozessen möglich, in schnellen Prozessen sind die EG-Materialien besser geeignet.

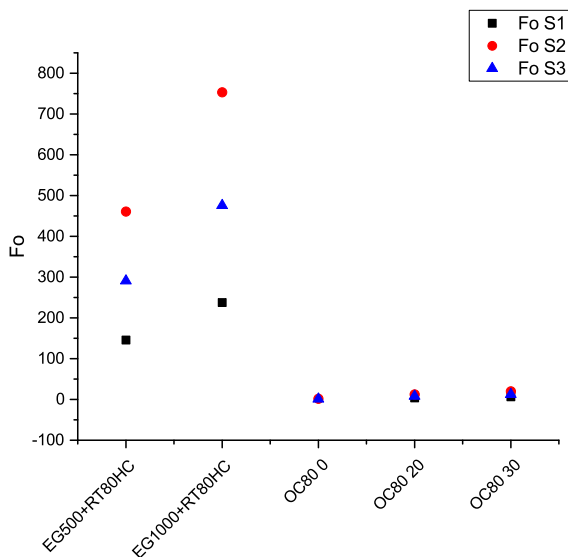


Abbildung 10.3: Fourier-Zahlen der Proben in den verschiedenen Setups

Wie in diesem Abschnitt dargestellt, ist eine analytische Betrachtung der Ergebnisse möglich, allerdings mit Einschränkungen. Bei Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen kann das Verhalten der Materialien nur in Teilen abgebildet werden.

10.2 Simulation

Die gefundenen Ergebnisse der praktischen Versuche wurden in einer Simulation nachgestellt und auf Verlässlichkeit überprüft. Ebenso wurden verschiedene Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit im System zu untersuchen. Zur Simulation wurde die Freeware Elmer FEM (Version 7.0) des CSC - IT Center for Science, Finnland, verwendet [150]. Zur Datenauswertung wurde die Software Paraview (Version 4.3.1) verwendet [151]. Als Modell für die Simulation wurde ein zweidimensionaler Querschnitt des Aufbaus Setup 3 gewählt (Abbildung 10.4).

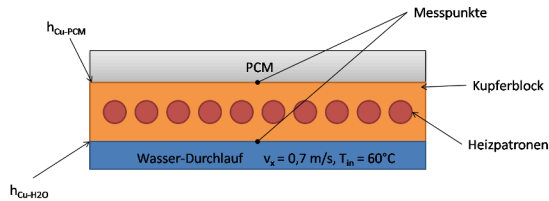


Abbildung 10.4: Geometrisches Modell für die Simulation

Die Auswertung der Temperaturen und Wärmeströme erfolgte an den Kontaktstellen von PCM und Kupfer, in der Mitte der Linie und ebenfalls mittig an der Kontaktstelle von Wasser und Kupfer. Durch die Lage der Punkte in der Mitte des Problems konnte der Einfluss von Randeffekten minimiert werden.

Die Definition des Problems und die zugehörigen Parameter sind bei der verwendeten Software in einem *Solver Input File*, kurz SIF, zusammengefasst. Hier befinden sich die notwendigen Randbedingungen und Materialparameter. Listing A.2 zeigt den verwendeten SIF für das Modell. Die Bereiche *Header*, *Simulation* und *Constants* sind grundlegende Parameter, wie Konstanten aus der Physik und eine Angabe über die Art der Simulation (transient oder stationär). Es folgen die Zuweisung von Materialien und zu lösenden Gleichungen für die Körper (*Body 1* bis *Body 13* mit der Probe als Körper 1). Die *Solver* sind die Konvergenzkriterien und Gleichungen für die Berechnung. Der folgende

Bereich dient der Zuweisung von Gleichungen zu den Solvern und der Definition der Randbedingungen, *Boundary Conditions*.

Problematisch ist die Simulation von transienten Phasenwechseln, da ein Erstarren nach dem vorher erfolgten Schmelzen meist nicht berechnet werden kann. Auch mit dem verwendeten Programm ist standardmäßig kein Aufschmelzen und folgendes Erstarren möglich, da hier keine eindeutige Zuordnung von Enthalpie und Temperatur geschehen kann. Gleiches gilt für die Unterkühlung, also dem Auftreten von Enthalpie bei verschiedenen Temperaturen je nach Phase des Materials (fest oder flüssig). Um diese Funktionen in der Simulation zu implementieren wurde eine Funktion für den Phasenwechsel geschrieben (Programmiersprache Fortran F90) und in den SIF eingebaut (Listing A.1 und Listing A.2). Die Funktion fragt nach jedem Berechnungsschritt des Solvers die Temperaturwerte an den einzelnen Gitterpunkten ab. Daraus wird in der Dreiecksfunktion der Enthalpiewert an den Solver übergeben. Gleichzeitig wird der Zustand des Materials festgelegt und überprüft. Ist das Material bereits geschmolzen, tritt keine Schmelzenthalpie auf, allerdings wird beim Abkühlen Wärme in Form von negativer Enthalpie frei.

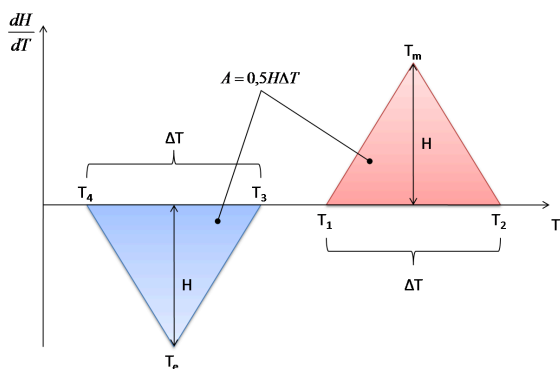


Abbildung 10.5: Enthalpiemodell für die Simulation

Die Peaks für Schmelzen und Erstarren sind dabei mit einer Dreiecksfunktion angenähert. Der Schmelzpeak reicht von T_1 über T_m nach T_2 , der Flächeninhalt stellt die aktuelle Schmelzenthalpie ΔH dar (Abbildung 10.5):

$$\Delta H = 0,5(T_2 - T_1)H \quad (10.3)$$

Der Wert H wurde für das Material definiert und ist der gesamte Enthalpieinhalt des Materials. Als Temperaturen wurden $T_1 = 348$ K, $T_m = 349$ K, $T_2 = 350$ K und beim Erstarren $T_3 = 347$ K, $T_e = 346$ K und $T_4 = 345$ K festgelegt, die Peaks haben also eine Breite von 2 K.

In Tabelle 10.2 sind die Parameter der einzelnen Simulationen zusammengefasst. Der variierende Parameter ist stets mit der verwendeten Bandbreite angegeben. Die restlichen Werte wurden konstant gehalten.

Tabelle 10.2: Parameter und Variationsbreiten der Simulation

variierender Parameter	h_{PCM} [W/m ² K]	h_{H_2O} [W/m ² K]	λ [W/mK]	ΔH [J/m ³]
λ	100	100	1 - 100	$120 \cdot 10^6$
ΔH	100	100	100	$30 - 150 \cdot 10^6$
h_{PCM}	1 - 100	100	100	$120 \cdot 10^6$
h_{H_2O}	100	1 - 100	100	$120 \cdot 10^6$

10.2.1 Variation des Wärmeübergangskoeffizienten

Für feste Materialparameter und variierenden Wärmeübergangskoeffizienten ergibt sich die in Abbildung 10.6 dargestellte Fläche der Temperatur über den Wärmeübergangskoeffizient zu Wasser und dem Koeffizienten zum PCM. Auch hier wird deutlich, dass der Wärmeübergangskoeffizient den größten Einfluss auf die erreichte maximale Temperatur hat. Sind die Wärmeübergangskoeffizienten auf beiden Seiten, also zum Wasser und zum PCM-Komposit, hoch, so ergibt sich eine niedrige maximale Temperatur. Dabei zeigt der Wärmeübergang zum PCM-Komposit den größeren Einfluss. Ist der Wärmeübergangskoeffizient vom Kupferblock zum PCM-Komposit $100 \text{ W/m}^2\text{K}$, und der von Wasser zum Kupferblock $1 \text{ W/m}^2\text{K}$, so ergibt sich eine maximale

Temperatur von 360,961 K. Bei Umkehrung des Verhältnisses ($h_{H_2O} : h_{PCM} = 100 : 1$) ergibt sich eine Temperatur von 363,122 K.

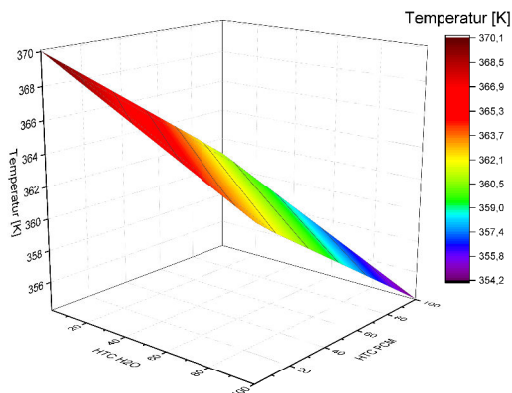


Abbildung 10.6: Simulationsergebnisse für variierende Wärmeübergangskoeffizienten

Die Differenzen zwischen den Temperaturen sind auch in den Simulationen relativ gering, jedoch ist der Einfluss von Material und Übergangskoeffizient erkennbar. Deutlicher ausgeprägt ist die Veränderung im Wärmestrom.

Abbildung 10.7 zeigt die berechneten Wärmeströme und Temperaturen aus der Simulation für zwei unterschiedliche Übergangskoeffizienten zwischen PCM und Aufbau. Der Wärmefluss in das PCM ist im Allgemeinen geringer als der zum Wasser. Während des Phasenwechsels wird der Wärmestrom in das Wasser aber reduziert, der zum PCM deutlich angehoben. Durch den Phasenwechsel wird zwischen Material und Aufbau ein Temperaturunterschied aufgebaut, welcher in einem vergleichsweise hohen Wärmefluss zum PCM resultiert. Nach Abbau der Temperaturdifferenz wird der Wärmefluss wieder geringer, der Fluss in das Wasser steigt wieder deutlich an. Bei geringerem Wärmeübergangskoeffizienten wird der Wärmefluss in das PCM deutlich herabgesetzt. Nur während des Phasenwechsel wird ein deutlicher Anstieg sichtbar,

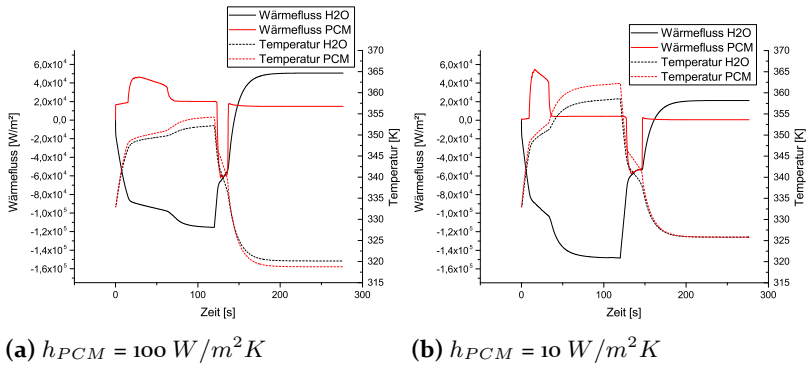


Abbildung 10.7: Berechneter Wärmestrom aus der FEM-Simulation in y-Richtung an den Kontaktstellen Wasser - Kupfer (H₂O) und Kupfer - PCM-Komposit (PCM) mit verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen PCM-Komposit und Kupfer für $P = 20.000 \text{ W/kg}$

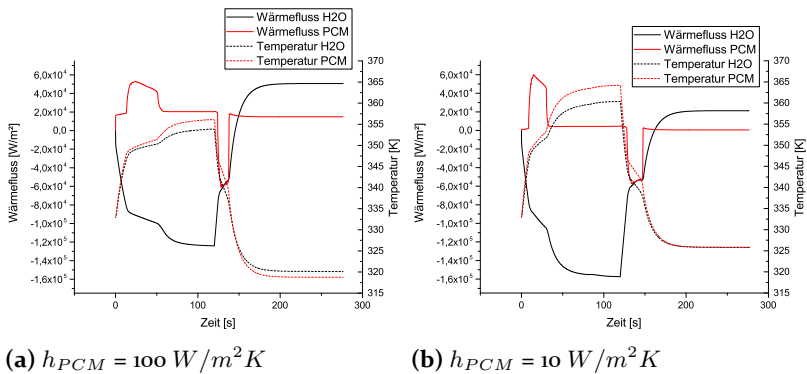
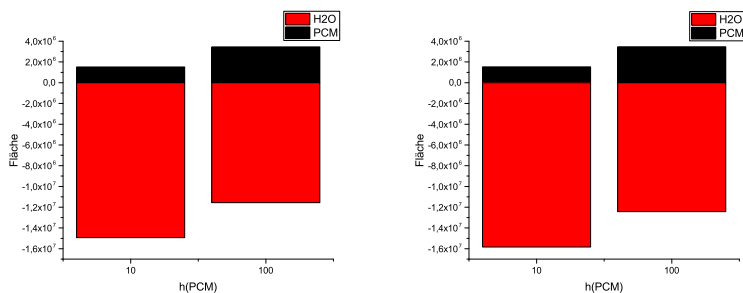


Abbildung 10.8: Berechneter Wärmestrom aus der FEM-Simulation in y-Richtung an den Kontaktstellen Wasser - Kupfer (H₂O) und Kupfer - PCM-Komposit (PCM) mit verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen PCM-Komposit und Kupfer für $P = 21.000 \text{ W/kg}$

welcher allerdings wieder rasch abgebaut wird. Die Hauptwärmeabfuhr erfolgt durch das Wasser. Folge ist eine erhöhte Temperaturkurve.

Mit höherer Leistungszugabe ergibt sich Abbildung 10.8. Auch hier sind die aus Abbildung 10.7 gewonnenen Erkenntnisse gültig. Der Wärmeübergangskoeffizient verändert deutlich den Wärmestrom, die Aufnahme der thermischen Energie findet bevorzugt durch das Wasser statt. Lediglich die Absolutwerte der Temperaturen werden durch eine erhöhte Leistungszugabe verändert.

Wie in Abschnitt 9.4 beschrieben, ist der Wärmeübergang ein bestimmender Faktor der Temperaturen von Bauteil und PCM-Komposit. In der Simulation sind Änderung leichter und vielfältiger möglich, ebenso wie die Auswertung von Größen die im Labor nicht oder nur schwer zugänglich sind. Aus dem Verlauf der Wärmeströme in Abbildung 10.7 und Abbildung 10.8 wurden die Flächen unter den Kurven bis 120 s berechnet und gegenübergestellt. Dies gibt eine Aussage über die jeweils übertragene Energie in den PCM-Komposit und das Wasser. Exemplarisch wurde die Berechnung mit zwei Wärmeübergangskoeffizienten zum PCM (10 und 100 W/m^2K) und zwei Heizleistungen ($P = 20.000$ und 21.000 W/kg) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 10.9.



(a) $P = 20.000$ W/kg

(b) $P = 21.000$ W/kg

Abbildung 10.9: Flächen unter den Wärmestromgraphen für zwei verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten von PCM-Komposit zu Kupfer ($h(PCM)$) und zwei verschiedenen Heizleistungen P

Bei beiden Leistungen ist der Energietransfer zum Wasser jeweils der größere. Dies ist auch bei einem hohen Wärmeübergangskoeffizienten sichtbar, jedoch erhöht sich hier der Anteil der zum PCM übertragenen

Energie. Die an das PCM übertragene Energie stellt nur einen geringen Teil der Gesamtenergie dar. Für eine Leistungszugabe von 20.000 W/kg und einem Koeffizienten von $h(\text{PCM}) = 10$ werden nur ca. $10,2 \%$ der Energie im PCM aufgenommen. Bei einer Erhöhung des Koeffizienten auf 100 sind dies bereits $29,9 \%$. Bei Leistungserhöhung auf 21.000 W/kg (Erhöhung um 5%) bleibt dieses Verhältnis mit $9,7 \%$ und $27,9 \%$ beinahe erhalten. Bei Verzehnfachung des Übergangskoeffizienten wird die übertragene Energiemenge verdreifacht. Der Wärmeübergang zum Wasser war dabei konstant bei 100 .

10.2.2 Variation der Wärmeleitfähigkeit

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit der PCMs für einen schnelleren Wärmetransport. Mit der Änderung der Wärmeleitfähigkeit ging auch eine Änderung der Temperaturleitfähigkeit aufgrund geänderter Stoffdaten wie der spezifischen Wärmekapazität und der Dichte einher (vgl. Gleichung 3.2).

In Gleichung 3.2 ist die Wärmeleitfähigkeit als Dividend angeführt. Die Temperaturleitfähigkeit ist also direkt proportional zu dieser. In der Simulation wurde die Wärmeleitfähigkeit von $1 - 100 \text{ W/mK}$ variiert und deren Einfluss auf die Peak-Temperaturen ausgewertet. Dabei sind die Wärmeübergangskoeffizienten des Temperaturminimum aus Unterabschnitt 10.2.1 verwendet worden ($h_{H_2O} = h_{PCM} = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$).

Abbildung 10.10 zeigt die Peak-Temperaturen aus der Simulation mit veränderter Wärmeleitfähigkeit. Während die Temperaturen im Bereich von ca. 50 bis 100 W/mK sich nur gering ändern, aber stets mit steigender Wärmeleitfähigkeit sinken, ist im Bereich von 1 bis 40 W/mK ein Absinken und erneutes Ansteigen der Temperatur bei etwa 10 W/mK erkennbar. Eine eindeutige Erklärung für das Verhalten konnte nicht gefunden werden. Die Lage der Temperaturen in der Nähe des Schmelzvorgangs und die geringe Wärmeleitfähigkeit deuten aber darauf hin, dass hier die Wirkung der latenten Wärme die Temperaturen beeinflusst und eine Nachwirkung des Schmelzvorgangs diese Temperaturen hervorrufen. Bei sehr geringer Wärmeleitfähigkeit (1 W/mK) kann der Schmelzvorgang nicht ausreichend stattfinden, es kommt zu einer erhöhten Temperatur. Dies wurde auch in den experimentellen Untersuchungen gefunden. Aus der Simulation sind Temperaturabweichungen

chungen von $< 1\text{ K}$ bestimmt worden, die sich jedoch alle bei wiederholter Simulation bestätigen (Konvergenz-Toleranz für die Temperatur: 10^{-7}). Die Ergebnisse zeigen hier, dass eine reine Änderung der Wärmeleitfähigkeit nur geringen Einfluss auf die Temperaturen hat. Allerdings wird der Phasenwechsel maßgeblich durch diese beeinflusst.

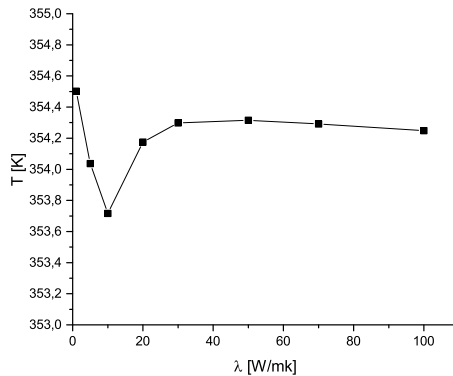


Abbildung 10.10: Simulationsergebnisse für variierende Wärmeleitfähigkeiten

Aufgrund der Lage des Phasenwechsels bei 350 K ($\pm 1\text{ K}$) ist die Temperatur bei allen Wärmeleitfähigkeiten an der ausgewerteten Stelle bereits oberhalb T_2 und der Phasenwechsel abgeschlossen. Die geringe Wärmeleitfähigkeit bewirkt die relativ langsame Temperaturschichten aufeinander.

Abbildung 10.11 zeigt den Verlauf der Temperaturen in der Probe aus dem Simulationsmodell nach 120 s . Deutlich zu sehen ist der unterschiedliche Temperaturverlauf mit der Probenhöhe y . Am Kontaktpunkt ($y = 0,026\text{ m}$) zeigen sich bereits Unterschiede in den Temperaturen, welche mit steigender Entfernung stetig größer werden. Das obere Ende der Probe bei $0,036\text{ m}$ zeigt für $\lambda = 10\text{ W/mK}$ das Temperaturplateau aufgrund des dort noch stattfindenden Phasenwechsels. Gemäß der Theorie der Wärmeausbreitung muss die Temperatur bis

zu diesem Punkt kontinuierlich abfallen womit der gezeigte Verlauf zustande kommt.

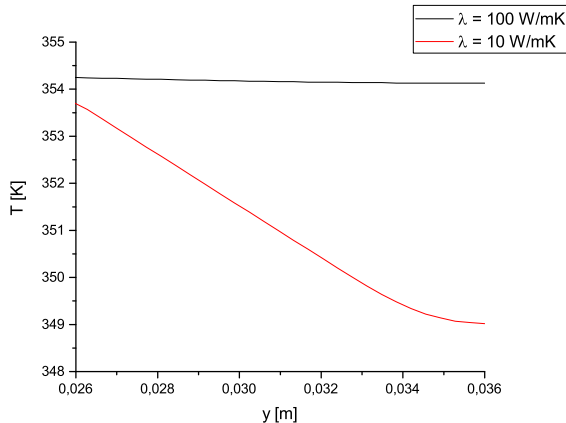


Abbildung 10.11: Temperaturprofil der Probe aus der Simulation mit variiert Wärmeleitfähigkeit bei $t = 120$ s

10.2.3 Variation der Enthalpie

Als Kenngröße für die Speicherkapazität stellt die Enthalpie eine weitere Möglichkeit dar, die Kühlleistung eines PCM-Bauteils zu verändern. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt ist für die Enthalpie ein deutlicher Einfluss auf die Temperaturen zu erwarten.

Abbildung 10.12 stellt die veränderte Enthalpie bei sonst konstanten Eigenschaften dar. Auch hier ist, wie zu erwarten, ein Absinken der Temperatur mit steigender Enthalpie beobachtbar. Eine Erhöhung der Enthalpie von $120 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ auf $150 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ zeigt hier eine Absenkung der Peaktemperatur von 354,248 K auf 354,035 K. Die Temperaturabsenkung ist, wie im Graphen sichtbar, nicht linear mit der Enthalpie. Eine Erhöhung der Enthalpie auf weitaus größere Werte als die hier gezeigten wird in einer deutlich größeren Temperaturabsenkung resultieren. Auf eine Auswertung solcher Werte wurde hier verzichtet, da die praktische Umsetzbarkeit nicht gegeben war. Die verwendeten Enthalpiewerte entsprechen etwa den in den Experimenten gefundenen

Werten. Eine Enthalpie von 0, also rein sensible Speicherung, zeigte in der Simulation eine Spitzentemperatur von 363,278 K. Dieser liegt weit oberhalb der theoretischen Extrapolation der Werte im Graphen. Dieses Verhalten ist auch ein Hinweis darauf, dass die Größe und Lage des Enthalpie-Peaks einen deutlichen Einfluss auf die Temperaturen hat.

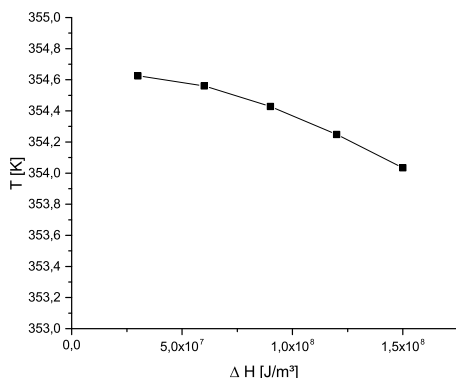


Abbildung 10.12: Simulationsergebnisse für variierende Enthalpien

10.2.4 Zusammenfassung

Der Einfluss einzelner Parameter auf die Temperaturen wurde in der Simulation untersucht. Eine Variation der verschiedenen Parameter zeigte eine nur geringe Änderung der Temperaturen. Abbildung 10.13 zeigt die relativen Parameter und deren Einfluss auf die Temperatur. Als Referenz wurde das System mit den Parametern in Tabelle 10.3 verwendet. Während der jeweilige Parameter (Enthalpie, Wärmeübergangskoeffizient zum PCM und Wärmeleitfähigkeit) in den in Tabelle 10.2 genannten Bereichen geändert wurde, wurde an den anderen Parametern keine Änderung vorgenommen.

Die größte Absenkung der Temperatur ergab sich durch einen erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten. Eine Absenkung der Temperatur von ca. 2,5% ist bei einer Änderung des Koeffizienten um vier Größen-

Tabelle 10.3: Referenz für den Vergleich der Parametervariation

h_{PCM} [W/m ² K]	h_{H_2O} [W/m ² K]	λ [W/mK]	ΔH [J/m ³]
100	100	100	$120 \cdot 10^6$

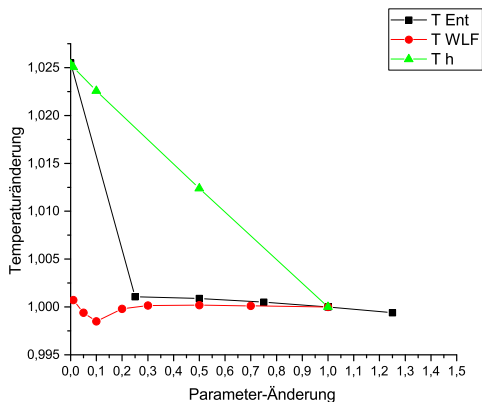


Abbildung 10.13: Simulationsergebnisse für variierende Parameter

ordnungen sichtbar. Dabei ist der Einfluss linear. Die Enthalpie zeigt den zweitwichtigsten Einfluss auf die Ergebnisse, wobei die Temperaturänderungen hier und bei der Wärmeleitfähigkeit unter 1 % liegen. Eine weitere Erhöhung der Enthalpie bringt hier eine weitere Absenkung der Spitzentemperatur, die dafür nötigen Enthalpien konnten in dieser Arbeit jedoch nicht erreicht werden. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt hier den geringsten Einfluss und bei geringen Werten auch zunächst einen deutlichen Abfall der Temperatur, gefolgt von einem erneuten Anstieg und einem anschließenden geringen Abfall. Die geringste Temperatur der Simulation konnte bei einer Wärmeleitfähigkeit von 10 W/mK ermittelt werden.

Die Ergebnisse stellen einen weiteren wichtigen Aspekt dar. Die Lage des Phasenwechsels ist immens wichtig für die auftretenden Temperaturen. Liegt die auftretende Temperatur nur knapp über dem Phasenwechsel (beim Schmelzen, für das Erstarren unterhalb) So ist eine

deutlichere Absenkung der Temperatur erkennbar. Die aufgenommene Energie wird noch latent gespeichert und die Temperatur deshalb nur sehr langsam erhöht. Dies führt zu geringeren Temperaturen. Für geringe Wärmeleitfähigkeiten ist der Transport der Energie langsamer, womit eine stärkere Temperaturschichtung im Material auftritt. Die direkt beheizte Schicht an der Unterseite der Probe durchläuft den Phasenwechsel schneller als eine darüber liegende Schicht. Sobald die weiter oben liegende Schicht ebenfalls den Phasenwechsel durchläuft, wird die thermische Energie der darunter liegenden Schicht ebenfalls abtransportiert, die Temperatur steigt wieder langsamer an. Bei starker Schichtung, d.h. geringe Temperaturleitfähigkeit und damit langsameren Temperatúrausgleich, bringt dieser Effekt eine größere Temperaturabsenkung. Ein zu schneller Ausgleich wird bereits kurz nach dem Phasenwechsel ausgeglichen. Ein zu geringer Ausgleich stellt allerdings eine Barriere dar und resultiert in höheren Temperaturen am Bauteil. Die gefundenen Zusammenhänge erklären somit auch teilweise die in den Experimenten gefundenen Ergebnisse.

Die Simulation bildet die Ergebnisse der praktischen Untersuchungen relativ gut ab, eine detaillierte Betrachtung von Experiment und Simulation ist im Einzelfall jedoch notwendig, um geeignete Maßnahmen zur Steigerung der Leistungsfähigkeit zu erzielen. Dimensionslose Kennwerte können in gewissen Grenzen erste Anhaltspunkte zur Beurteilung von Materialien bringen, aber besitzen den Nachteil, dass der Phasenwechsel vollständig oder gar nicht ablaufen muss. Bei nur teilweisem Phasenwechsel ist die Aussagekraft der Zahlen beschränkt.

11 Fazit

Untersucht wurde die Eignung verschiedener Phasenwechselmaterialien (PCMs) als Kühlmedium in Prozessen mit thermisch-dynamischen Lastwechseln. Dabei wurden Prozesse mit Lastphasen im Bereich 90s bis 190s und Regenerationsphasen von 150s bis 240s betrachtet und in Versuchsanordnungen nachgestellt.

Der erste Schritt war die grundlegende Charakterisierung und Auswahl von Materialien, welche für den Prozess geeignet waren. Als Zieltemperatur, das heißt die Phasenwechseltemperatur, wurde ein Bereich von 80 °C bis 130 °C festgelegt. Hier ist die thermische Belastung von elektronischen Bauteilen in einem unkritischen Bereich. Aufgrund der hohen Dynamik der Lastwechsel wurden die Materialien bei hohen Heizraten in einer DSC untersucht. Die organischen Materialien zeigten dabei die geringsten Unterkühlungswerte bei sehr hohen Enthalpien und geringen Dichten und wurden für die Verwendung eingehender untersucht. Eine Veränderung der Heizraten zeigte eine Aufweitung der Schmelzpeaks bei gleichbleibender Starttemperatur des Schmelzvorgangs für das Material RT80HC. Mit den untersuchten Heizraten ist dieses Material somit für eine Vielzahl an Prozessen einsetzbar und zeigt auch bei höheren Heiz- und Kühlraten einen konstanten Schmelzpunkt. Die Breite des Schmelz- und Erstarrungsbereichs muss jedoch betrachtet werden, um einen vollständigen Phasenwechsel im jeweiligen Szenario zu gewährleisten und damit die gesamte Enthalpie des Materials nutzen zu können.

Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der unmodifizierten organischen PCMs ist eine Verwendung großer Volumina nur in langsamen Prozessen, wie der saisonalen Kühlung in Gebäuden, denkbar. Für kurzzyklische Anwendungen muss die thermische Leitfähigkeit deutlich

gesteigert werden. Zu diesem Zweck sind verschiedene Technologien und Materialien untersucht worden. Dabei wurde stets das PCM mit einem Additiv verarbeitet, um die Grundeigenschaften des PCMs zu erhalten und einen hoch-wärmeleitfähigen Verbund zu erzeugen.

Ein Ansatz zur Steigerung der thermischen Leitfähigkeit stellte die Einarbeitung wärmeleitfähiger Partikel in das PCM dar. In Versuchsreihen mit variierenden Partikel-Materialien und verschiedenen Füllgraden wurde eine Einarbeitung der Pulver im schmelzflüssigen Zustand des PCMs vorgenommen. Eine Zugabe von 30 Gew.-% eines hexagonalen Bornitridpulvers brachte hier eine Verzehnfachung der Wärmeleitfähigkeit des reinen PCMs. Die Verarbeitung und Anwendung der so hergestellten Materialien erwies sich aber als schwierig, da einerseits keine Formstabilität oberhalb des Schmelzpunktes des PCMs gegeben ist und andererseits eine Auftrennung von Partikeln und PCM bei längerer Anwendung und Verwendung hoher Volumina erfolgt.

Als besonders geeignet zeigte sich die Verwendung poröser Graphitstrukturen. Dabei wird chemisch behandelter Graphit expandiert und anschließend durch uniaxiales Pressen zu einer stabilen Geometrie mit hoher Porosität verarbeitet. Die entstandenen Strukturen weisen hohe Wärmeleitfähigkeiten bei geringer Dichte auf (ca. 60 W/mK bei einer Dichte von 0,4 g/cm³) und sind durch den Kompaktierungsprozess hinsichtlich Dichte und Wärmeleitfähigkeit einstellbar. Aufgrund des Pressprozesses ist die Wärmeleitfähigkeit stark anisotrop und muss bei der Anpassung an das zu kühlende System berücksichtigt werden. Der höchste Wert der Wärmeleitfähigkeit zeigt sich senkrecht zur Pressrichtung und stellt damit die Hauptwärmeabfuhrrichtung dar. Der Porenraum der Graphitstruktur kann mit niederviskosen Materialien über eine Schmelzinfusion gefüllt werden, womit die Porosität den maximalen Anteil an PCM des Verbundes bestimmt. Eine sehr starke Kompaktierung resultiert in einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit, jedoch auch in einem geringeren Porenanteil, was dem zur Verfügung stehenden PCM-Anteil im Verbund entspricht. Durch Herstellung von Kompositen sind effektive Wärmeleitfähigkeiten in Hauptwärmeabfuhrrichtung von 0,25 W/mK für das reine PCM bis ca. 184 W/mK für hoch-kompaktierte und infiltrierte Graphitstrukturen möglich. Die Enthalpie wird dabei mit steigender Kompaktierung reduziert und liegt im Bereich von 230 J/g bis 78 J/g.

Das im Porenvolumen gespeicherte PCM kann bei Aufheizen oberhalb des Schmelzpunktes teilweise aus dem Verbund austreten womit eine Kapselung unumgänglich wird. Auch die elektrische Leitfähigkeit der Graphitmatrix erfordert eine Kapselung und elektrische Isolation gegenüber der Umgebung. Zu diesem Zweck wurden polymere Folien als Isolation und Diffusionsbarriere um die Graphit-PCM-Verbunde gebracht. Aufgrund der anisotropen Ausdehnung der Verbunde in Pressrichtung bei erhöhten Temperaturen, insbesondere oberhalb des Schmelzpunktes, wurden die Folien an den Flächen senkrecht zur Pressrichtung verklebt. Diese Fügstellen stellten den Schwachpunkt der Kapselung dar und mussten durch elastische Verbindungen erfolgen. Die Verwendung eines Butylkautschuk-Klebebandes stellte die elastische und dichte Verbindung sicher und zeigte in den durchgeführten Untersuchungen Langzeitstabilität.

Zur Beschreibung des Verhaltens der Materialien im Anwendungsfall sind verschiedene Versuchsstände aufgebaut worden und die Materialien auf diesen verglichen worden. Als Referenz wurde ein Aluminiumblock und eine Leermessung verwendet und die auftretenden Temperaturen in Abhängigkeit verschiedener Parameter aufgenommen. Den größten Einfluss auf die Temperaturen zeigt der thermische Kontakt zwischen Wärmequelle und dem Verbund-Material. Die hohen Wärmeleitfähigkeiten der Graphit-Komposite tragen dazu bei, das gesamte Volumen des Körpers zu nutzen, und damit auch die gesamte Enthalpie. Gegenüber Aluminium und der Leermessung zeigen die Graphitmaterialien die größte Temperaturabsenkung. Die organischen Komposite zeigten aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit keine ausgeprägten Schmelzverläufe. Der Einfluss auf die Temperaturen war gering. Das Einbringen einer Folie, bspw. zur Kapselung, an der Kontaktstelle von Wärmequelle und Komposit zeigt eine weitere Absenkung der Temperatur und die besten Ergebnisse der Untersuchungen.

Durch analytische Betrachtungen wurde eine Bewertung der Materialien anhand von Kennzahlen durchgeführt. Diese ist jedoch nur in eingeschränkter Form gültig und anwendbar. Für ein spezielles Anwendungsszenario von PCMs ist eine detaillierte Betrachtung der Prozesse und des Materialverhaltens weiterhin nötig. Abschließend wurde simulativ eine Variation von Wärmeleitfähigkeit, Enthalpie und dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wärmequelle und Komposit vor-

genommen. Der größte Einfluss auf die Temperaturen wurde dabei durch den Wärmeübergangskoeffizienten festgestellt. Bei der Variation der Wärmeleitfähigkeit wurde festgestellt, dass eine Grenz-Wärmeleitfähigkeit vorhanden ist, welche einen Wärmetransport schnell genug ablaufen lässt um das gesamte Volumen des PCM's zu nutzen und gleichzeitig langsam genug ist, um eine optimale Lage des Schmelzbereichs hinsichtlich der auftretenden Temperaturen zu gewährleisten. Liegt der Schmelzbereich nur knapp unterhalb der höchsten auftretenden Temperatur ist die optimale Nutzung der latenten Wärme gegeben und die Bauteiltemperaturen auf dem möglichen Minimum.

Phasenwechselmaterialien stellen in den hier gezeigten Untersuchungen eine alternative zu herkömmlichen Materialien wie bspw. Aluminium dar. Die Leistungsfähigkeit bezogen auf die Kühlleistung wird in geringen Bereichen verbessert. Auftretende Temperaturschwankungen können ebenfalls reduziert werden und der Schädigung von Elektronik oder Bauteil vorbeugen. Die Kapselung bringt nicht nur Vorteile in Bezug auf die Auslaufsicherheit und die elektrische Isolation, sondern senkt in Prozessen mit hohen Leistungen und Heizraten auch die am Bauteil auftretenden Temperaturen.

Für bestimmte Prozesse ist die Herstellung von PCM-Kompositen zum thermischen Management möglich. Die Wirkung der Materialien übertrifft im Allgemeinen die von Aluminium. Der Kontakt von PCM und elektronischen Bauteil ist wichtig für die Leistungsfähigkeit. Daneben stellen Wärmeleitfähigkeit und Enthalpie die wichtigsten Faktoren dar. Geringe Wärmeleitfähigkeiten schränken das nutzbare Volumen und damit die latente Einspeicherung der Energie. Wärmeleitfähigkeiten von $> 10 \text{ W/mK}$ sollten für die meisten Prozesse ausreichende Ergebnisse erzeugen. Bei hohen Verlustleistungen und schnellen Temperaturwechseln sind PCM-Komposite nur zur Unterstützung einer bestehenden aktiven Kühlung sinnvoll. Durch geeignete Auslegung des Kontaktes von PCM und Bauteil ist hier aber eine deutlich Verbesserung gegenüber rein sensibel speichernden Materialien zu erwarten.

Eine Änderung der Geometrie der Komposite hinsichtlich Oberfläche kann eine weitere Verbesserung bringen. Konventionelle Kühlkörper zeigen dies bereits heute. Der bessere Wärmetransfer an die Umge-

bung kann die Regeneration im Falle eines PCMs deutlich verbessern und einen dynamischeren Einsatz der Materialien bringen.

Die Grundlagen für die Anwendung der hier untersuchten Materialien in bestehenden oder neuen technischen Prozessen wurden in dieser Arbeit dargestellt. Ein definiertes Anwendungsszenario bringt hier weitere Einschränkungen sowie Möglichkeiten der Anpassung mit sich. Aufgrund der Herstellung der Materialien im Labormaßstab ist eine Skalierung der Prozesse auf industrielle Anwendungen notwendig, um eine ökonomisch sinnvolle Herstellung zu gewährleisten. Die erwarteten Leistungsverbesserungen müssen dabei für den jeweiligen Einsatz berücksichtigt und bewertet werden.

A Quellcode für Elmer FEM

In Zeilen 1 bis 80 der Phasenwechsel-Funktion werden die notwendigen Variablen deklariert und aus den entsprechenden Sektionen des Solver Input File (SIF) eingelesen. Ab Zeile 76 erfolgt die Überprüfung, welche Phase im jeweiligen Knotenpunkt des Gitters (Node) vorliegt. Dabei wird überprüft, ob und welcher Anteil des Materials geschmolzen ist, also der Anteil der Gesamtenthalpie, der bei einer Umwandlung noch beteiligt ist.

Listing A.1: Phasenwechsel-Funktion

```
1 FUNCTION phase(Model, n, temp) RESULT(ent)
2 USE DefUtils
3 IMPLICIT None
4 TYPE(Model_t) :: Model
5 TYPE(Solver_t) :: Solver
6 TYPE(ValueList_t), POINTER :: material
7 TYPE(Variable_t), POINTER :: TemperatureVariable
8 Integer :: n,i, ph, Tm, T1, H, T2, T3, T4, Te, DofIndex
9 REAL(KIND=dp) :: temp, ent, NodalTemperature, totalent, actent
10 REAL(KIND=dp), Allocatable :: restent(:)
11 Logical, Allocatable :: state(:)
12 Logical :: pho, GotIt, start = .True.
13
14 save pho, Start, state, restent, totalent, actent
15
16 !Variables for check
17 TemperatureVariable => VariableGet(Model % Variables, 'Temperature')
18 DofIndex = TemperatureVariable % Perm(n)
19 NodalTemperature = TemperatureVariable % Values(dofIndex)
20
21 ! Get Material Properties and melting peaks
22 material => GetMaterial()
23 IF (.NOT. ASSOCIATED(material)) THEN
24   CALL Fatal('Subcool', 'No material found')
25 END IF
26
27 T1 = GetConstReal(material, 'T1', GotIt)
28 IF (.NOT. GotIt) THEN
29   CALL Fatal('Subcool', 'Parameter T1 not declared')
30 END IF
31
32 Tm = GetConstReal(material, 'Tm', GotIt)
33 IF (.NOT. GotIt) THEN
34   CALL Fatal('Subcool', 'Parameter Tm not declared')
35 END IF
36
37 T2 = GetConstReal(material, 'T2', GotIt)
```

Anhang A Quellcode für Elmer FEM

```

38 IF (.NOT. GotIt) THEN
39     CALL Fatal('Subcool', 'Parameter_T2_not_declared')
40 END IF
41
42 T3 = GetConstReal( material, 'T3', GotIt)
43 IF (.NOT. GotIt) THEN
44     CALL Fatal('Subcool', 'Parameter_T3_not_declared')
45 END IF
46
47 Te = GetConstReal( material, 'Te', GotIt)
48 IF (.NOT. GotIt) THEN
49     CALL Fatal('Subcool', 'Parameter_Te_not_declared')
50 END IF
51
52 T4 = GetConstReal( material, 'T4', GotIt)
53 IF (.NOT. GotIt) THEN
54     CALL Fatal('Subcool', 'Parameter_T4_not_declared')
55 END IF
56
57 H = GetConstReal( material, 'H', GotIt)
58 IF (.NOT. GotIt) THEN
59     CALL Fatal('Subcool', 'Parameter_H_not_declared')
60 END IF
61
62 ! gesamte Enthalpie
63 if (temp > T2) then
64     pho = .False.
65 end if
66
67 if (temp < T4 ) then
68     pho = .true.
69 end if
70
71 if (start) then
72     Allocate(state(10000))
73     Allocate(restent(10000))
74     state(n) = pho
75     totalent = 0.5*(H*(T2-T1))
76     actent = 0
77     restent(n) = totalent
78     start = .false.
79 end if
80
81 ! Check phase of material, Melting
82 if (state(n)) then
83     if (NodalTemperature > T1 .and. NodalTemperature < Tm) then
84         actent = (H*(NodalTemperature-T1))
85         restent(n) = totalent - ((actent*(NodalTemperature-T1))/2)
86         if (restent(n) > 0) then
87             ent = totalent - restent(n)
88         end if
89     end if
90     if (NodalTemperature >= Tm .and. NodalTemperature <= T2) then
91         actent = (H*(T2-NodalTemperature))
92         restent(n) = totalent - ((actent*(T2-NodalTemperature))/2)
93         if (restent(n) >= 0) then
94             ent = totalent - restent(n)
95         else
96             ent = 0
97         end if
98     end if
99     if (NodalTemperature > T2) then
100         ent = 0
101         pho = .false.
102         state(n) = pho
103     end if
104 end if
105
106 ! Freezing
107 if (.not. state(n)) then
108     if (NodalTemperature < T3 .and. NodalTemperature > Te) then
109         actent = (-H*(T3-NodalTemperature))
110         restent(n) = -totalent - ((actent*(T3-NodalTemperature))/2)
111         if (restent(n) <= 0) then

```

```

112         ent = -totalent - restent(n)
113     end if
114 end if
115 if (NodalTemperature <= Te .and. NodalTemperature >= T4) then
116     actent = (-H *(NodalTemperature-T4))
117     restent(n) = -totalent - ((actent*(NodalTemperature-T4))/2)
118 end if
119 if (restent(n) < 0) then
120     ent = -totalent - restent(n)
121 else
122     ent = 0
123 end if
124 if (NodalTemperature < T4) then
125     ent = 0
126     pho = .true.
127     state(n) = pho
128 end if
129 end if
130 END FUNCTION phase

```

Der Solver Input File definiert die einzelnen geometrischen Objekte der Simulation (Body 1 - 13) und weist ihnen Materialien und zu berechnende Eigenschaften in Form von Gleichungen (Equation) und deren Randbedingungen (Initial condition) zu.

Listing A.2: Solver Input File

```

1 Header
2 CHECK KEYWORDS Warn
3 Mesh DB " " " "
4 Include Path " "
5 Results Directory " "
6 End
7
8 Simulation
9 Max Output Level = 5
10 Coordinate System = Cartesian
11 Coordinate Mapping(3) = 1 2 3
12 Simulation Type = Transient
13 Steady State Max Iterations = 1
14 Output Intervals = 1
15 Timestepping Method = BDF
16 BDF Order = 1
17 Timestep intervals = 3600
18 Timestep Sizes = 0.1
19 Solver Input File = case.sif
20 Post File = case.ep
21 coordinate scaling = 0.001
22 End
23
24 Constants
25 Gravity(4) = 0 -1 0 9.82
26 Stefan Boltzmann = 5.67e-08
27 Permittivity of Vacuum = 8.8542e-12
28 Boltzmann Constant = 1.3807e-23
29 Unit Charge = 1.602e-19
30 End
31
32 Body 1
33 Target Bodies(1) = 1
34 Name = "Body 1"
35 Equation = 2
36 Material = 3
37 Initial condition = 1
38 End
39

```

Anhang A Quellcode für Elmer FEM

```
40 Body 2
41   Target Bodies(1) = 2
42   Name = "Body 2"
43   Equation = 1
44   Material = 1
45   Initial condition = 1
46 End
47
48 Body 3
49   Target Bodies(1) = 3
50   Name = "Body 3"
51   Equation = 1
52   Material = 2
53   Body Force = 1
54   Initial condition = 1
55 End
56
57 Body 4
58   Target Bodies(1) = 4
59   Name = "Body 4"
60   Equation = 1
61   Material = 2
62   Body Force = 1
63   Initial condition = 1
64 End
65
66 Body 5
67   Target Bodies(1) = 5
68   Name = "Body 5"
69   Equation = 1
70   Material = 2
71   Body Force = 1
72   Initial condition = 1
73 End
74
75 Body 6
76   Target Bodies(1) = 6
77   Name = "Body 6"
78   Equation = 1
79   Material = 2
80   Body Force = 1
81   Initial condition = 1
82 End
83
84 Body 7
85   Target Bodies(1) = 7
86   Name = "Body 7"
87   Equation = 1
88   Material = 2
89   Body Force = 1
90   Initial condition = 1
91 End
92
93 Body 8
94   Target Bodies(1) = 8
95   Name = "Body 8"
96   Equation = 1
97   Material = 2
98   Body Force = 1
99   Initial condition = 1
100 End
101
102 Body 9
103   Target Bodies(1) = 9
104   Name = "Body 9"
105   Equation = 1
106   Material = 2
107   Body Force = 1
108   Initial condition = 1
109 End
110
111 Body 10
112   Target Bodies(1) = 10
113   Name = "Body 10"
```

```

114 Equation = 1
115 Material = 2
116 Body Force = 1
117 Initial condition = 1
118 End
119
120 Body 11
121 Target Bodies(1) = 11
122 Name = "Body 11"
123 Equation = 1
124 Material = 2
125 Body Force = 1
126 Initial condition = 1
127 End
128
129 Body 12
130 Target Bodies(1) = 12
131 Name = "Body 12"
132 Equation = 1
133 Material = 2
134 Body Force = 1
135 Initial condition = 1
136 End
137
138 Body 13
139 Target Bodies(1) = 13
140 Name = "Body 13"
141 Equation = 3
142 Material = 4
143 Initial condition = 1
144 End
145
146 Solver 4
147 Equation = Flux and Gradient
148 Procedure = "FluxSolver" "FluxSolver"
149 Exec Solver = Always
150 Stabilize = True
151 Bubbles = False
152 Lumped Mass Matrix = False
153 Optimize Bandwidth = True
154 Steady State Convergence Tolerance = 1.0e-5
155 Nonlinear System Convergence Tolerance = 1.0e-7
156 Nonlinear System Max Iterations = 20
157 Nonlinear System Newton After Iterations = 3
158 Nonlinear System Newton After Tolerance = 1.0e-3
159 Nonlinear System Relaxation Factor = 1
160 Linear System Solver = Iterative
161 Linear System Iterative Method = BiCGStab
162 Linear System Max Iterations = 500
163 Linear System Convergence Tolerance = 1.0e-10
164 Linear System Preconditioning = ILUo
165 Linear System ILUT Tolerance = 1.0e-3
166 Linear System Abort Not Converged = False
167 Linear System Residual Output = 1
168 Linear System Precondition Recompute = 1
169 End
170
171 Solver 1
172 Equation = Result Output
173 Output Format = Vtu
174 Procedure = "ResultOutputSolve" "ResultOutputSolver"
175 Output File Name = case
176 Exec Solver = Always
177 End
178
179 Solver 3
180 Equation = Heat Equation
181 Variable = -dofs 1 Temperature
182 Exported Variable 1 = -dofs 1 enthalpy
183 Procedure = "HeatSolve" "HeatSolver"
184 Exec Solver = Always
185 Stabilize = True
186 Bubbles = False
187 Lumped Mass Matrix = False

```

Anhang A Quellcode für Elmer FEM

```
188 Optimize Bandwidth = True
189 Steady State Convergence Tolerance = 1.0e-5
190 Nonlinear System Convergence Tolerance = 1.0e-7
191 Nonlinear System Max Iterations = 20
192 Nonlinear System Newton After Iterations = 3
193 Nonlinear System Newton After Tolerance = 1.0e-3
194 Nonlinear System Relaxation Factor = 1
195 Linear System Solver = Iterative
196 Linear System Iterative Method = BiCGStab
197 Linear System Max Iterations = 500
198 Linear System Convergence Tolerance = 1.0e-10
199 Linear System Preconditioning = ILUo
200 Linear System ILUT Tolerance = 1.0e-3
201 Linear System Abort Not Converged = False
202 Linear System Residual Output = 1
203 Linear System Precondition Recompute = 1
204 End
205
206 Solver 2
207 Equation = Navier-Stokes
208 Variable = Flow Solution[Velocity:2 Pressure:1]
209 Procedure = "FlowSolve" "FlowSolver"
210 Exec Solver = Always
211 Stabilize = True
212 Bubbles = False
213 Lumped Mass Matrix = False
214 Optimize Bandwidth = True
215 Steady State Convergence Tolerance = 1.0e-5
216 Nonlinear System Convergence Tolerance = 1.0e-7
217 Nonlinear System Max Iterations = 20
218 Nonlinear System Newton After Iterations = 3
219 Nonlinear System Newton After Tolerance = 1.0e-3
220 Nonlinear System Relaxation Factor = 1
221 Linear System Solver = Iterative
222 Linear System Iterative Method = BiCGStab
223 Linear System Max Iterations = 500
224 Linear System Convergence Tolerance = 1.0e-10
225 Linear System Preconditioning = ILUo
226 Linear System ILUT Tolerance = 1.0e-3
227 Linear System Abort Not Converged = False
228 Linear System Residual Output = 1
229 Linear System Precondition Recompute = 1
230 End
231
232 Equation 1
233 Name = "heat"
234 Active Solvers(3) = 4 1 3
235 End
236
237 Equation 2
238 Name = "heat+NS"
239 Convection = Computed
240 Active Solvers(4) = 4 2 1 3
241 End
242
243 Equation 3
244 Name = "heat+PC"
245 Phase Change Model = Spatial 2
246 Active Solvers(3) = 4 1 3
247 End
248
249 Material 1
250 Name = "Copper (generic)"
251 Heat expansion Coefficient = 16.5e-6
252 Heat Conductivity = 401.0
253 Sound speed = 3810.0
254 Heat Capacity = 385.0
255 Mesh Poisson ratio = 0.34
256 Density = 8960.0
257 Poisson ratio = 0.34
258 Youngs modulus = 115.0e9
259 End
260
261 Material 2
```

```

262 Name = "Aluminium (generic)"
263 Heat expansion Coefficient = 23.1e-6
264 Heat Conductivity = 237.0
265 Sound speed = 5000.0
266 Heat Capacity = 897.0
267 Mesh Poisson ratio = 0.35
268 Density = 2700.0
269 Poisson ratio = 0.35
270 Youngs modulus = 70.0e9
271 End
272
273 Material 3
274 Name = "Water (room temperature)"
275 Viscosity = 1.002e-3
276 Heat expansion Coefficient = 0.207e-3
277 Compressibility Model = Incompressible
278 Heat Conductivity = 0.58
279 Relative Permittivity = 80.1
280 Sound speed = 1497.0
281 Heat Capacity = 4183.0
282 Density = 998.3
283 End
284
285 Material 4
286 Name = "Polycarbonate (generic)"
287 Enthalpy = variable temperature;real procedure "PCM" "phase"
288 Heat expansion Coefficient = 67.0e-6
289 H = real 120e6
290 T1 = real 348
291 Tm = real 349
292 T2 = real 350
293
294 T3 = real 347
295 Te = real 346
296 T4 = real 345
297 Heat Conductivity = 100
298 Heat Capacity = 1250.0
299 Mesh Poisson ratio = 0.37
300 Density = 1220.0
301 Poisson ratio = 0.37
302 Youngs modulus = 2.2e9
303 End
304
305 Body Force 1
306 Name = "BodyForce 1"
307 Heat Source = variable time;real;0 20000;120 20000;120.1 0;360 0;end
308 Joule Heat = True
309 End
310
311 Initial Condition 1
312 Name = "InitialCondition 1"
313 Temperature = 333
314 End
315
316 Boundary Condition 1
317 Target Boundaries(1) = 1
318 Name = "noslip"
319 Noslip wall BC = True
320 End
321
322 Boundary Condition 2
323 Target Boundaries(1) = 2
324 Name = "inflow"
325 Velocity 1 = -0.7
326 Temperature = 333
327 End
328
329 Boundary Condition 3
330 Target Boundaries(1) = 3
331 Name = "Wasser contact"
332 Heat Transfer Coefficient = 100
333 Noslip wall BC = True
334 End
335

```

Anhang A Quellcode für Elmer FEM

```
336 Boundary Condition 4
337   Target Boundaries(1) = 4
338   Name = "outflow"
339   External Pressure = 0
340 End
341
342 Boundary Condition 5
343   Target Boundaries(1) = 6
344   Name = "contact PCM CU"
345   Heat Transfer Coefficient = 100
346 End
```

Abbildungsverzeichnis

1.1	Arten der thermischen Energiespeicherung, nach [3] . . .	3
1.2	Schematische Phasen eines Zyklus eines elektronischen Bauteils	4
1.3	IGBT-Modul der Fa. Infineon Technologies AG [7]	5
1.4	Sensible und latente Energieaufnahme	6
1.5	Schematisches Leistungsprofil eines elektronischen Bauteils und Temperaturprofil	7
1.6	Klassen von Phasenwechselmaterialien mit Enthalpie- und Temperaturbereichen, nach [9]	7
3.1	schematischer Verlauf der Enthalpie über die Temperatur, nach [55]	22
3.2	schematisches Phasendiagramm für ein Einkomponenten-System	26
3.3	Veränderung verschiedener thermodynamischer Parameter bei Phasenübergängen erster Ordnung (A) und zweiter Ordnung (B), nach [63]	28
3.4	grafische Darstellung des Stefan-Problems	30
3.5	grafische Darstellung des Neumann-Problems	31
3.6	Raum-Zeit Diagramm für die Bewegung der Grenzfläche, nach [55]	33
3.7	Darstellung und Randbedingungen des Modells nach Lu	34
3.8	t_0/t_m in Abhängigkeit der Dicke d für unterschiedliche Materialien	36
3.9	Vergleich von realem (links) und dem „lumped“ System (rechts)	41

3.10	Temperaturantwort des „lumped systems“ bei unterschiedlichen Materialparametern, nach [65]	42
3.11	Veränderung der Zeitkonstante ϕ mit unterschiedlichen Materialparametern	43
3.12	Unterschiedliche Konformationen von Kompositen mit 50 Vol.-% hochwärmeleitfähiger Phase (grau), a) Laminat, b) partikuläre Füllung, c) Matrix mit eingeschlossenem Material/Poren	44
3.13	Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit eines porösen Körpers mit den Modellen von paralleler, serieller Wärmeleitfähigkeit und dem geom. Mittel beider mit a) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 2$ und b) $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 10$	47
3.14	Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität eines Komposites nach den verschiedenen Modellen mit $\lambda_s = 168 \text{ W/mK}$ und $\lambda_f = 0,25 \text{ W/mK}$	48
3.15	Wärmeleitfähigkeit von metallischen Schäumen mit variierender Porosität	50
4.1	schematischer Aufbau des Ofenraumes einer DSC, nach [86]	54
4.2	Beispiel eines Schmelzpeaks und ausgewertete Temperaturen aus einer DSC Messung	54
4.3	Auswirkung einer Veränderung der charakteristischen Temperaturen auf Form und Gestalt des DSC-Peaks	56
4.4	Aufbau (links) und Messkurve (rechts) einer LFA	59
5.1	Materialklassen von fest-flüssig PCMs	63
5.2	Struktur von Paraffinen	64
5.3	Struktur von Alkansäuren	65
5.4	Struktur von Zuckeralkoholen	65
5.5	Struktur von Graphiten	69
5.6	Struktur von hexagonalem Bornitrid	70
5.7	Partikel des expandierten Graphits (a) etwa 0,1 g Partikel (25 ml) (b) Skizze eines Partikels (c) EG-Partikel in einer kompaktierten EG-Matrix	71
5.8	Kompaktierung von Partikeln aus expandiertem Graphit [106]	72

5.9	Kompaktierungsdichte und zugehörige Mechanismen der Eigenschafts- und Dichteänderungen, nach [106] . .	73
5.10	Uniaxiale Kompaktierung des expandierten Graphits . .	73
5.11	Schematische Flüssigkeits-Infiltration einer Kapillare aufgrund der Kapillarkraft	76
5.12	verschweißte Folie Mylar A 19 um eine Probe des EG 500 + RT 80 HC	79
5.13	Kante einer mit Klebefolie (PPI 1022, 50 + 35 μm) verkapselten Probe des EG 500 + RT 80 HC	80
5.14	Versuchsstand mit natürlicher Rückkühlung	82
5.15	Skizze des Setup 1 mit den Heizelementen und Richtung der Hauptwärmeabfuhr	83
5.16	Versuchsstand mit Luftstrom-Rückkühlung	84
5.17	Skizze des Setup 2 und 3 mit dem Heizelement, dem Rückkühlungskreislauf und Richtung der Hauptwärmeabfuhr	84
5.18	Versuchsstand mit Fluidrückkühlung	85
5.19	Rahmen zur Erhöhung des Anpressdrucks der Probe auf die Wärmequelle	86
6.1	Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten organischen PCMs bei 10 K/min	89
6.2	DSC-Messkurven der Reihe der Polywax-Materialien bei 10 K/min (endotherme Peaks weisen nach oben)	90
6.3	Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Salz-PCMs bei 10 K/min	92
6.4	DSC-Messkurve des Kalialaun bei 10 K/min	93
6.5	Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Metall-PCMs bei 10 K/min	93
6.6	Übersicht über die Peaktemperaturen und Enthalpien von gemischten PCMs bei 10 K/min	95
6.7	DSC-Kurven für die Mischung von Polywax 1000 und Bernsteinsäure-Anhydrid (50 :50 Gew.-%) bei 10 K/min . .	96
6.8	DSC-Kurven für die Mischung von Polywax 1000 und RT80HC (50 :50 Gew.-%) bei 10 K/min	96
6.9	Veränderung der DSC-Kennwerte von RT80HC mit der Heizrate	97

7.1	LFA-Probe mit diversen Lunkern und Inhomogenitäten .	101
7.2	Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC mit Zugabe verschiedener Anteile an BN-Ensinger	102
7.3	Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC mit Zugabe verschiedener Anteile an Hebofill 482	103
7.4	Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC mit Zugabe verschiedener Graphite mit Anteilen von jeweils 10 Gew.-%	104
7.5	Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC mit Zugabe verschiedener Anteile an Aluminium (99,7%) . .	105
7.6	Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit des RT8oHC mit Zugabe verschiedener Additive bei 30 °C	106
7.7	Abstand zweier Partikel in einem gefüllten System in Ab- hängigkeit von Volumenanteil und Partikeldurchmesser .	107
7.8	Veränderung der Onset-Temperaturen beim Schmelzen für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	108
7.9	Veränderung der Peak-Temperaturen beim Schmelzen für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	109
7.10	Veränderung der End-Temperaturen beim Schmelzen für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	110
7.11	DSC-Peaks und Temperaturen eines ungefüllten und ei- nes mit Partikeln gefüllten PCMs	110
7.12	Schmelzpeak der DSC-Kurven des RT8oHC mit Zugabe von Hebofill 482	111
7.13	Veränderung der Onset-Temperaturen beim Erstarren für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	112
7.14	Veränderung der Peak-Temperaturen beim Erstarren für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	113
7.15	Veränderung der End-Temperaturen beim Erstarren für RT8oHC mit Zugabe unterschiedlicher Additive und Konzentrationen	113

7.16	Erstarrungspeaks der DSC-Kurven des RT8oHC mit Zugabe von Hebofill 482	114
7.17	Aufbau und Struktur der Poren in kompaktiertem EG (a) Fläche senkrecht zur Pressrichtung (b) Fläche parallel zur Pressrichtung	115
7.18	Überlappende EG-Scheiben in der x-y-Ebene von EG500	116
7.19	REM-Aufnahme von kompaktiertem EG, Fläche senkrecht zur Pressrichtung. Deutlich unterschiedliche Abstände zwischen nicht überlappenden EG-Scheiben auf großer Fläche (a) und im Detail (b)	116
7.20	REM-Aufnahme von kompaktiertem EG, Fläche parallel zur Pressrichtung (y-z-Ebene (a) 987-fache Vergrößerung) (b) 23.280-fache Vergrößerung	117
7.21	Kompaktierungsstufen EG	118
7.22	schematischer Verlauf der Dichte in Abhängigkeit des Kompaktierungsdrucks, nach [105]	119
7.23	Aus [105] entnommene Wärmeleitfähigkeit in Richtung der Hauptwärmeabfuhr und berechnete Enthalpie in Abhängigkeit von der Dichte des EG	121
7.24	Gemessene Wärmeleitfähigkeit in Richtung der Hauptwärmeabfuhr und Enthalpie in Abhängigkeit von der Dichte des EG, Modell und Berechnung als gestrichelte Linie und Messungen als Säulen	121
7.25	Unterschiedlich kompaktierte Graphitmatrices und aufgenommene PCM-Menge in Abhängigkeit von der Infiltrationszeit	123
7.26	Mit Polarisationsfilter aufgenommene Fläche von EG200 infiltriert mit RT8oHC	124
7.27	Eindringtiefen des RT8oHC in unterschiedlich stark kompaktierte Graphitmatrices	126
7.28	Schematische Verdichtung von EG-Partikeln zu kompaktierten Matrices, wenig kompaktiertes Material (links) ohne Verformung der einzelnen Partikel und stark kompaktiertes Material (rechts) mit Verformung der Partikel	126
7.29	Sinusförmige Poren und geometrische Parameter, nach [144]	127

7.30	Matrices mit bei verschiedenen Temperaturen expandiertem Graphit und aufgenommene PCM-Menge in Abhängigkeit von der Infiltrationszeit	129
7.31	Eindringteifen des RT8oHC in EG-Matrices mit einer Dichte von 500g/l, expandiert bei unterschiedlichen Temperaturen	129
7.32	Veränderung des Winkels zwischen Graphitpaketen mit steigender Expansionstemperatur und Auswirkung auf die Form der interpartikulären Porosität	130
7.33	Bereiche der Aufnahmezeiten der unterschiedlichen Materialien, (a) unterschiedlich kompaktierte Matrices, (b) bei verschiedenen Temperaturen expandierter Graphit	131
7.34	Aufnahmezeiten der Materialien in den einzelnen Bereichen	132
7.35	DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 2 K/min	134
7.36	DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 5 K/min	135
7.37	DSC-Peaks der Proben aus kompaktiertem Graphit für den Schmelzvorgang (a) und den Erstarrungsvorgang (b) bei 10 K/min	136
7.38	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der hBN-Materialien mit den Modellen	137
7.39	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Graphit-Materialien mit den Modellen	138
7.40	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Aluminium-Materialien mit den Modellen	139
7.41	Mit dem Modell berechnete Wärmeleitfähigkeiten des EG mit angepasstem Parameter Z	140
7.42	Vergleich des angepassten Modelles mit den ermittelten Wärmeleitfähigkeiten von zwei Kompositen	141
8.1	EG 500 + RT 8o HC mit Folienkapselung PPI 1022 (25 + 35 μ m)	146

8.2	Mit Klebefolie (PPI 1022, 50 + 35 μm) verkapselter Komposit nach der Härtung	147
8.3	Folienpakete für die Temperaturwechselbelastung, von oben links nach unten rechts: PPI 65120, PPI 1022, PPI 69110, PPI 6910, PPI 70100, PPI 70110	148
8.4	Mit den PPI Folien gekapselte Proben nach 50 Zyklen Temperaturwechseln	149
8.5	Elastische Verklebung der Folienpakete	150
8.6	Temperaturwechsel und relative Masse der Folienpakete nach den Zyklen	151
9.1	Schematisches Leistungsprofil und ermittelte Temperaturen aus den Setups	155
9.2	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c_p für die verwendeten Materialien	156
9.3	Einsatz von Folien zur Veränderung des thermischen Kontaktes an der Kontaktstelle von Heizelementen und Probe in a) Setup 1 und b) Setup 2 und 3	159
9.4	Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 1)	161
9.5	Nicht eingeschwungene Messungen (a) ohne Probe (b) Aluminium	162
9.6	Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien (Setup 1)	163
9.7	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazitäten der EG-Materialien (a) vor dem Schmelzbereich (b) nach dem Schmelzbereich	163
9.8	Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Materialien (Setup 1)	164
9.9	Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 1)	166
9.10	Ersatzschaltbild von Setup 1 ohne Folie (a) und mit Folie (b)	166
9.11	Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken an der Kontaktstelle (Setup 1)	167

9.12	Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 2)	168
9.13	Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien und Referenzmessungen (Setup 2)	170
9.14	Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Proben (Setup 2)	170
9.15	Relative Temperaturleitfähigkeit und Temperaturen in Setup 2 für die verwendeten Materialien, bezogen auf Aluminium	171
9.16	Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 2)	173
9.17	Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken (Setup 2)	174
9.18	Ersatzschaltbild von Setup 2 und 3 ohne Folie (a) und mit Folie (b)	175
9.19	Gemittelte maximale und minimale Temperaturen während der Lastzyklen für Materialien mit variierender Wärmeleitfähigkeit (Setup 3)	176
9.20	Zeit-Temperatur-Verläufe der EG-Materialien und Referenzmessungen (Setup 3)	177
9.21	Zeit-Temperatur-Verläufe der OC-Proben (Setup 3)	178
9.22	Probe OC80 o nach Messung in Setup 3	178
9.23	Relative Temperaturleitfähigkeit und Temperaturen in Setup 3 für die verwendeten Materialien bezogen auf Aluminium	179
9.24	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazitäten der OC-Materialien (a) vor dem Schmelzbereich (b) nach dem Schmelzbereich	180
9.25	Temperaturen der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken als Kontakt (Setup 3)	181
9.26	Zeit-Temperatur-Verläufe der Probe EG500+RT80HC mit verschiedenen Foliendicken an der Kontaktstelle (Setup 3)	182
10.1	Wärmeübergangskoeffizienten h in den verschiedenen Setups	188

10.2	Darstellung der Zeitwerte für die Proben in den verschiedenen Setups	190
10.3	Fourier-Zahlen der Proben in den verschiedenen Setups	192
10.4	Geometrisches Modell für die Simulation	193
10.5	Enthalpiemodell für die Simulation	194
10.6	Simulationsergebnisse für variierende Wärmeübergangskoeffizienten	196
10.7	Berechneter Wärmestrom aus der FEM-Simulation in y-Richtung an den Kontaktstellen Wasser - Kupfer (H ₂ O) und Kupfer - PCM-Komposit (PCM) mit verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen PCM-Komposit und Kupfer für $P = 20.000 \text{ W/kg}$	197
10.8	Berechneter Wärmestrom aus der FEM-Simulation in y-Richtung an den Kontaktstellen Wasser - Kupfer (H ₂ O) und Kupfer - PCM-Komposit (PCM) mit verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen PCM-Komposit und Kupfer für $P = 21.000 \text{ W/kg}$	197
10.9	Flächen unter den Wärmestromgraphen für zwei verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten von PCM-Komposit zu Kupfer ($h(\text{PCM})$) und zwei verschiedenen Heizleistungen P	198
10.10	Simulationsergebnisse für variierende Wärmeleitfähigkeiten	200
10.11	Temperaturprofil der Probe aus der Simulation mit variierter Wärmeleitfähigkeit bei $t = 120 \text{ s}$	201
10.12	Simulationsergebnisse für variierende Enthalpien	202
10.13	Simulationsergebnisse für variierende Parameter	203

Literatur

- [1] G. Hanreich, J. Nicolics und L. Musiejovsky. "High resolution thermal simulation of electronic components". In: *Microelectronics Reliability* 40 (2000), S. 2069–2076.
- [2] Huibin Yin u. a. "Experimental research on heat transfer mechanism of heat sink with composite phase change materials". In: *Energy Conversion and Management* 49 (2008), S. 1740–1746.
- [3] Harald Mehling und Luisa F. Cabeza. *Heat and Cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and application*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [4] Dave S. Steinberg. *Cooling Techniques for Electronic Equipment*. 1. Aufl. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [5] Joachim Specovius. *Grundkurs Leistungselektronik. Bauelemente, Schaltungen und Systeme*. 7. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [6] Ekbert Hering, Klaus Bressler und Jürgen Gutekunst. *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Bauelemente, Schaltungen und Systeme*. 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
- [7] FS600R07A2E3. Datenblatt. Version 3. Infineon Technologies AG. 2012. URL: [http : / / www . infineon . com / dgdl / Infineon - FS600R07A2E3 - DS - v03 _ 00 - en _ de . pdf ? fileId = db3a304335f1f4b6013634ae62fa5ce0](http://www.infineon.com/dgdl/Infineon-FS600R07A2E3-DS-v03_00-en-de.pdf?fileId=db3a304335f1f4b6013634ae62fa5ce0) (besucht am 03.12.2015).

- [8] Günter Gottstein. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Physikalische Grundlagen*. 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2014. ISBN: 3642366023.
- [9] FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH. *Application Brief TA No. 11*. 2015. URL: <http://www.bine.info/publikationen/themeninfos/publikation/latentwaermespeicher-in-gebaeuden/phasenuebergang-puffert-waerme-foerts/> (besucht am 04.12.2015).
- [10] Richard Williams. *April 23, 1762: Joseph Black and Latent Heat - Disappearing heat and the dog that did not bark*. URL: <https://www.aps.org/publications/apsnews/201204/physicshistory.cfm> (besucht am 30.03.2016).
- [11] John Robison. *Lectures on the Elements of Chemistry, Delivered in the University of Edinburgh*. 1. Aufl. London: Longman und Rees, 1803.
- [12] BASF SE. *Mit Latentwärmespeichern Kühlenergie sparen*. 2013. URL: http://www.micronal.de/portal/basf/ide/dt.jsp?setCursor=1_286688 (besucht am 30.03.2016).
- [13] Rubitherm Technologies GmbH. *Anwendungen*. 2016. URL: <http://www.rubitherm.eu/anwendungen.html> (besucht am 30.03.2016).
- [14] Inc. Microtek Laboratories. *Microencapsulated PCMs*. 2015. URL: <http://www.microteklabs.com/macropcm.html> (besucht am 30.03.2016).
- [15] Rubitherm Technologies GmbH. *Produkte*. URL: <http://www.rubitherm.eu/produktkategorien.html> (besucht am 31.03.2016).
- [16] Phase Change Material Products Ltd. *Plus ICE - PHASE CHANGE MATERIALS (PCM) - THERMAL ENERGY STORAGE (TES) - DESIGN GUIDE*. 2011. URL: http://www.pcmproducts.net/files/design_manual.pdf (besucht am 31.03.2016).
- [17] BASF. *Micronal PCM*. Produktinformation. URL: <http://www.micronal.de/portal/load/fid797325/Micronal%20PCM%20Brosch%C3%BCre.pdf> (besucht am 31.03.2016).

- [18] Consolar Solare Energiesysteme GmbH. *Solare Wärmepumpe SOLAERA*. URL: http://www.consolar.de/produkte/solare_waermepumpe_solaera_funktionsweise_der_solaren_waermepumpe.html (besucht am 30. 03. 2016).
- [19] Honeywell International Inc. *Thermal Interface Materials*. 2016. URL: <https://www.electronicmaterials.com/semiconductor/tims/#pcm-applications> (besucht am 31. 03. 2016).
- [20] Gütegemeinschaft PCM e.V. *RAL Gütezeichen*. 2016. URL: <http://www.pcm-ral.de/> (besucht am 30. 03. 2016).
- [21] Frédéric Kuznik u. a. “A review on phase change materials integrated in building walls”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.1 (2011), S. 379–391.
- [22] Murat M. Kenisarin und Kamola M. Kenisarina. “Form-stable phase change materials for thermal energy storage”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.4 (2012), S. 1999–2040.
- [23] Atul Sharma u. a. “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), S. 318–345.
- [24] Ming Liu, Wasim Saman und Frank Bruno. “Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.4 (2012), S. 2118–2132.
- [25] Bruno Cárdenas und Noel León. “High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013), S. 724–737.
- [26] M.K. Anuar Sharif u. a. “Review of the application of phase change material for heating and domestic hot water systems”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015), S. 557–568.
- [27] L.F. Cabeza u. a. “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.3 (2011), S. 1675–1695.

- [28] Vineet Veer Tyagi und D. Buddhi. “PCM thermal storage in buildings: A state of art”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.6 (2007), S. 1146–1166.
- [29] Adeel Waqas und Zia Ud Din. “Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—A review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013), S. 607–625.
- [30] D. Zhou, C.Y. Zhao und Y. Tian. “Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications”. In: *Applied Energy* 92 (2012), S. 593–605.
- [31] S. Mondal. “Phase change materials for smart textiles – An overview”. In: *Applied Thermal Engineering* 28.11–12 (2008), S. 1536–1550.
- [32] F.L. Tan und C.P. Tso. “Cooling of mobile electronic devices using phase change materials”. In: *Applied Thermal Engineering* 24.2–3 (2004), S. 159–169.
- [33] Salma Gharbi, Souad Harmand und Sadok Ben Jabrallah. “Experimental comparison between different configurations of PCM based heat sinks for cooling electronic components”. In: *Applied Thermal Engineering* 87 (2015), S. 454–462.
- [34] Andrew Mills u. a. “Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix”. In: *Applied Thermal Engineering* 26.14–15 (2006), S. 1652–1661.
- [35] Xavier Py, Régis Olives und Sylvain Mauran. “Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44.14 (2001), S. 2727–2737.
- [36] Ravi Kandasamy, Xiang-Qi Wang und Arun S. Mujumdar. “Transient cooling of electronics using phase change material (PCM)-based heat sinks”. In: *Applied Thermal Engineering* 28.8–9 (2008), S. 1047–1057.
- [37] Ying-Che Weng u. a. “Heat pipe with PCM for electronic cooling”. In: *Applied Energy* 88.5 (2011), S. 1825–1833.

- [38] Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V. (ZAE Bayern). *Phasenwechselmaterialien (PCM - Phase Change Materials) zur energieeffizienten Temperierung*. URL: <http://www.energy-efficiency-center.de/de/Innovationen/Phasenwechselmaterialien> (besucht am 31. 03. 2016).
- [39] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. *Project DISTOR*. URL: http://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-2872/4415_read-6488/ (besucht am 31. 03. 2016).
- [40] Liwu Fan und J.M. Khodadadi. "Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.1 (2011), S. 24–46.
- [41] Ahmet Alper Aydın und Adnan Aydın. "High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 96 (2012), S. 93–100.
- [42] Ahmet Alper Aydın und Hasancan Okutan. "High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage—1". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.10 (2011), S. 2752–2762.
- [43] Nabeel S. Dhaidan u. a. "Experimental and numerical investigation of melting of phase change material/nanoparticle suspensions in a square container subjected to a constant heat flux". In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 66 (2013), S. 672–683.
- [44] X. Xiao, P. Zhang und M. Li. "Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material". In: *Applied Energy* 112 (2013), S. 1357–1366.
- [45] D. Zhou und C.Y. Zhao. "Experimental investigations on heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous materials". In: *Applied Thermal Engineering* 31.5 (2011), S. 970–977.

- [46] Manish K. Rathod und Jyotirmay Banerjee. "Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013), S. 246–258.
- [47] L. Xia, P. Zhang und R.Z. Wang. "Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material". In: *Carbon* 48.9 (2010), S. 2538–2548.
- [48] Ravi Kandasamy, Xiang-Qi Wang und Arun S. Mujumdar. "Application of phase change materials in thermal management of electronics". In: *Applied Thermal Engineering* 27.17–18 (2007), S. 2822–2832.
- [49] Maciej Jaworski. "Thermal performance of heat spreader for electronics cooling with incorporated phase change material". In: *Applied Thermal Engineering* 35 (2012), S. 212–219.
- [50] Y. Tian und C.Y. Zhao. "A numerical investigation of heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous metals". In: *Energy* 36.9 (2011), S. 5539–5546.
- [51] Jun Fukai u. a. "Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers". In: *Energy Conversion and Management* 41.14 (2000), S. 1543–1556.
- [52] Ahmet Sarı und Ali Karaipekli. "Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material". In: *Applied Thermal Engineering* 27.8–9 (2007), S. 1271–1277.
- [53] Zhaowen Huang u. a. "Thermal property measurement and heat storage analysis of LiNO₃/KCl – expanded graphite composite phase change material". In: *Applied Energy* 115 (2014), S. 265–271.
- [54] Peter von Böckh und Thomas Wetzels. *Wärmeübertragung. Grundlagen und Praxis*. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [55] Vasilios Alexiades und Alan D. Solomon. *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*. 1. Aufl. Washington, Philadelphia, London: Hemisphere Publishing Corporation, 1993.
- [56] Heinz Herwig und Tammo Wenterodt. *Entropie für Ingenieure*. 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012.

- [57] H. A. J. Oonk und M. T. Calvet. *Equilibrium Between Phases of Matter. Phenomenology and Thermodynamics*. 1. Aufl. Dodrecht, Niederlande: Springer, 2008.
- [58] Dorothea Lüdecke und Christa Lüdecke. *Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000.
- [59] S D. Sharma und Kazunobu Sagara. “Latent heat storage materials and systems: a review”. In: *International Journal of Green Energy* 2.1 (2005), S. 1–56.
- [60] Belen Zalba u. a. “Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications”. In: *Applied thermal engineering* 23.3 (2003), S. 251–283.
- [61] Richard A. Swalin. *Thermodynamics of Solids*. 2. Aufl. New York, London, Sydney, Toronto: Wiley, 1972.
- [62] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4. Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. 8. Aufl. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2012.
- [63] K. Gericke. *Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung*. URL: http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_IV/Phasen_Ordnung.htm (besucht am 13. 11. 2015).
- [64] J. Stefan. “Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere”. In: *Annalen der Physik* 278.2 (1891), S. 269–286.
- [65] P. S. Ghoshdastidar. *Heat Transfer*. 2. Aufl. New Delhi, Indien: Oxford University Press, 2012.
- [66] Yvan Dutil u. a. “A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 112–130.
- [67] E. Javierre u. a. “A comparison of numerical models for one-dimensional Stefan problems”. In: *Journal of Computational and Applied Mathematics* 192 (2006), S. 445–459.

- [68] Francis Agyenim u. a. “A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), S. 615–628.
- [69] T. J. Lu. “Thermal management of high power electronics with phase change cooling”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000), S. 2245–2256.
- [70] Ekbert Hering, Rolf Martin und Martin Stohrer. *Physik für Ingenieure*. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. ISBN: 978-3-642-22569-7.
- [71] R. John Bosco Balaguru und B. G. Jeyaprakash. *Lattice Vibrations, Phonons, Specific Heat Capacity, Thermal Conductivity*. URL: <http://www.nptel.ac.in/courses/115106076/Module%209/Module%209.pdf> (besucht am 08.04.2016).
- [72] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) Verein Deutscher Ingenieure, Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [73] Stefan Goßner. *Grundlagen der Elektronik. Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen*. 7. Aufl. Aachen: Shaker Verlag, 2008.
- [74] F.P. Incropera u. a. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6. Aufl. USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [75] Ulrich Hahn. *Physik für Ingenieure*. 1. Aufl. München: Oldenburg Wissenschaftserlag, 2007.
- [76] Dieter Meschede, Hrsg. *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015.
- [77] D.D.L. Chung. *Composite Materials. Science and Applications*. 2. Aufl. Engineering Materials and Processes. London, Dordrecht, Heidelberg, New York: Springer, 2010.
- [78] Zhenqian Chen, Dongyan Gao und Juan Shi. “Experimental and numerical study on melting of phase change materials in metal foams at pore scale”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (2014), S. 646–655.

- [79] Moran Wang und Ning Pan. “Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials”. In: *Materials Science and Engineering R* 63 (2008), S. 1–30.
- [80] Simon Ackermann u. a. “Morphological Characterization and Effective Thermal Conductivity of Dual-Scale Reticulated Porous Structures”. In: *Materials* 7 (2014), S. 7173–7195.
- [81] Donald A. Nield und Adrian Bejan. *Convection in Porous Media*. 4. Aufl. New York: Springer Science und Business Media, 2012.
- [82] Jörg Petrasch u. a. “Tomography-Based Determination of the Effective Thermal Conductivity of Fluid-Saturated Reticulate Porous Ceramics”. In: *Journal of Heat Transfer* 130 (3 2008).
- [83] I. H. Tavman. “Effective Thermal Conductivity of Granular Porous Materials”. In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 23 (2 1996), S. 169–176.
- [84] J. A. del Río, R. W. Zimmerman und R. A. Dawe. “Formula for the Conductivity of a two-component Material based on the Reciprocity Theorem”. In: *Solid State Communications* 106 (4 1998), S. 183–186.
- [85] Bhattacharya A., Calmide V.V. und Mahajan R.L. “Thermophysical Properties of high porosity Metal Foams”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002), S. 1017–1031.
- [86] Achim Frick und Claudia Stern. *DSC-Prüfung in der Anwendung*. 2. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [87] Bernhard Wunderlich. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
- [88] Karin Lutterbeck und Helmut Winkel. *Thermische Analyse*. 24. März 2009. URL: http://www2.gm.fh-koeln.de/~werkst/Hauptseiten/DSC-DIL_oK.pdf (besucht am 02.12.2015).
- [89] SII NanoTechnologies Inc. *Application Brief TA No. 11*. Juni 1981. URL: http://www.thass.org/DOWN/applications/App_SIINT/TA011.pdf (besucht am 03.12.2015).

- [90] Wolfgang Hohenauer. *Laser Flash Method to Determine Thermal Conductivity*. URL: <http://www.phox.at/upload/Laser%20Flash%20Method%20to%20Determine%20Thermal%20Conductivity.pdf> (besucht am 14. 12. 2015).
- [91] NETZSCH-Gerätebau GmbH. *LFA 447 Brochure*. Anleitung. URL: https://pec.engr.wisc.edu/Assets/Machines/LFA/LFA447_Brochure.pdf (besucht am 06. 01. 2016).
- [92] W. J. Parker u. a. “Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity”. In: *Journal of Applied Physics* 32.9 (1961), S. 1679–1684.
- [93] J. A. Cape und G. W. Lehman. “Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity”. In: *Journal of Applied Physics* 34.7 (1963), S. 1909–1913.
- [94] Robert D. Cowan. “Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures”. In: *Journal of Applied Physics* 34.4 (1963), S. 926–927.
- [95] Nicholas R. Jankowski und F. Patrick McCluskey. “A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering”. In: *Applied Energy* 113 (2014), S. 1525–1561.
- [96] Chuah T. G. u. a. *Fatty Acids used as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage in Building Material Applications*. Jurutera. Juni 2006. URL: http://dspace.unimap.edu.my/dspace/bitstream/123456789/14118/1/008_010_012_014-015_fatty%20a.pdf (besucht am 16. 12. 2015).
- [97] D. Feldman u. a. “Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage”. In: *Solar Energy Materials* 18.3 (1989), S. 201–216.
- [98] Yanping Yuan u. a. “Fatty acids as phase change materials: A review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), S. 482–498.
- [99] Xuejun Zhang, Kangcheng Xu und Yici Gao. “The phase diagram of $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ ”. In: *Thermochimica Acta* 385 (2002), S. 81–84.
- [100] Murat M. Kenisarin. “High-temperature phase change materials for thermal energy storage”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), S. 955–970.

- [101] Mining & Chemical Products Ltd. *Properties of 14 MCP-Alloys*. URL: http://beamservice.de/cms/upload/Datenblatt/MCP_Legierung_aktuell_DB.pdf (besucht am 16.02.2016).
- [102] François Cardarelli. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. 2. Aufl. London: Springer, 2008.
- [103] D. L. Nika u. a. "Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite". In: *Applied Physics Letters* 94.20 (2009).
- [104] E. K. Sichel u. a. "Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride". In: *Physical Review B* 13 (10 Mai 1976), S. 4607–4611. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.4607.
- [105] M Bonnissel, L Luo und D Tondeur. "Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium". In: *Carbon* 39.14 (2001), S. 2151–2161.
- [106] A. Celzard, S. Schneider und J. F. Marêché. "Densification of expanded graphite". In: *Carbon* 40.12 (2002), S. 2185–2191.
- [107] Cheng Liu u. a. "A novel PCM of lauric-myristic-stearic acid/-expanded graphite composite for thermal energy storage". In: *Materials Letters* 120 (2014), S. 43–46.
- [108] S. Biloé und S. Mauran. "Gas flow through highly porous graphite matrices". In: *Carbon* 41 (2003), S. 525–537.
- [109] X. Xiao und P. Zhang. "Morphologies and thermal characterization of paraffin/carbon foam composite phase change material". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), S. 451–461.
- [110] Michio Inagaki u. a. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. 1. Aufl. Amsterdam [u.a.]: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [111] You-Lo Hsieh. "Liquid Transport in Fabric Structures". In: *Textile Research Journal* 65.5 (1995), S. 299–377.
- [112] Richard Lucas. "Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten". In: *Kolloid-Zeitschrift* 23 (1 1918), S. 15–22.
- [113] Ahmed Hamraoui und Tommy Nylander. "Analytical Approach for the Lucas–Washburn Equation". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2002), S. 415–421.

- [114] Edward W. Washburn. "The Dynamics of Capillary Flow". In: *The Physical Review* 17 (3 1921), S. 273–283.
- [115] Nicolas Fries. "Capillary transport processes in porous materials - experiment and model". Dissertation. Universität Bremen, 2010.
- [116] Naoki Ichikawa und Yoko Satoda. "Interface Dynamics of Capillary Flow in a Tube under Negligible Gravity Condition". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994), S. 350–355.
- [117] Mitsubishi Polyester Film GmbH. *Hostaphan RNK*. Datenblatt. Mitsubishi Polyester Film GmbH, Sep. 2008. URL: http://www.goba.de/pics/service_support/b/DB%20Hostaphan%20RNK.pdf (besucht am 07. 12. 2015).
- [118] Mitsubishi Polyester Film GmbH. *Hostaphan RN*. Datenblatt. Mitsubishi Polyester Film GmbH, Mai 2009. URL: http://www.goba.de/pics/service_support/b/DB%20Hostaphan%20RN%2036-350%20my.pdf (besucht am 07. 12. 2015).
- [119] Mitsubishi Polyester Film GmbH. *Hostaphan GN*. Datenblatt. Mitsubishi Polyester Film GmbH, März 2003. URL: http://www.goba.de/pics/service_support/b/DB%20Hostaphan%20GN.pdf (besucht am 07. 12. 2015).
- [120] Teijin DuPont Films. *Teonex Q51*. Datenblatt. Teijin DuPont Films. URL: http://www.iec-international.com/pdf/pen_teonexq51.pdf (besucht am 07. 12. 2015).
- [121] Synflex Elektro GmbH. *Mylar A*. Datenblatt. Synflex Elektro GmbH, Nov. 2015. URL: http://www.synflex.com/de/produkte_pdf/?id=18&areaid=flaechenisolierstoffe (besucht am 07. 12. 2015).
- [122] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 65120*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%2065120%2C%20UL%200%2C050%20mm.pdf (besucht am 07. 12. 2015).

- [123] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 6910*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%206910.pdf (besucht am 07.12.2015).
- [124] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 6911*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%206911%20%20UL%20%20C025%20mm.pdf (besucht am 07.12.2015).
- [125] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 7010*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%207010%20%20C050%20mm.pdf (besucht am 07.12.2015).
- [126] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 7011*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%207011%20%20UL%20%20C025%20mm.pdf.
- [127] PPI Adhesive Products GmbH. *PPI 1022*. Datenblatt. PPI Adhesive Products GmbH. URL: http://www.ppi-germany.de/fileadmin/user_upload/datenblaetter/Datenblaetter%20Elektro-Elektronik%20PDF/PPI%201022.pdf (besucht am 07.12.2015).
- [128] Baker Hughes. *POLYWAX Polyethylenes*. Datenblatt. Baker Hughes, 2011. URL: http://assets.cmp.bh.mxmcloud.com/system/9a/bf54c6e6c848125fdbdf1b41fdc8de/28729_polywax-sheet-1210.pdf (besucht am 16.02.2015).
- [129] Eberhard Breitmaier und Günther Jung. *Organische Chemie. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Synthesepaltung, Nachhaltigkeit*. 7. Aufl. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 2012.

- [130] Mária Földvári. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. 213. Aufl. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.
- [131] T. Kousksou u. a. "Paraffin wax mixtures as phase change materials". In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010), S. 2158–2165.
- [132] G. Diarce u. a. "Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50–90 °C temperature range". In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 134 (2015), S. 215–226.
- [133] Wolfgang Übler. "Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe". Dissertation. 2004.
- [134] Dilek Kumlutaş, İsmail H. Tavman und M. Turhan Çoban. "Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials". In: *Composites Science and Technology* 63.1 (2003), S. 113–117.
- [135] A. Boudenne u. a. "Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles". In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.11 (2005), S. 1545–1554.
- [136] I.H. Tavman. "Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites". In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 25.5 (1998), S. 723–732.
- [137] Moran Wang, Qjinjun Kang und Ning Pan. "Thermal conductivity enhancement of carbon fiber composites". In: *Applied Thermal Engineering* 29.2–3 (2009), S. 418–421.
- [138] F. Frusteri u. a. "Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers". In: *Applied Thermal Engineering* 25.11–12 (2005), S. 1623–1633.
- [139] R. A. Hall. "Computer modelling of rubber-toughened plastics: random placement of monosized core-shell particles in a polymer matrix and interparticle distance calculations". In: *Journal of Materials Science* 26.20 (), S. 5631–5636.
- [140] Hiroyuki Toda u. a. "Compression and recovery micro-mechanisms in flexible graphite". In: *Carbon* 59 (2013), S. 184–191.

- [141] Dongxing Yanga u. a. "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy". In: *Carbon* 47 (2009), S. 145–152.
- [142] J.H Han u. a. "Porous graphite matrix for chemical heat pumps". In: *Carbon* 36.12 (1998), S. 1801–1810.
- [143] Joachim Schoelkopf u. a. "Practical observation of deviation from Lucas – Washburn scaling in porous media". In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 206 (2002), S. 445–454.
- [144] Debdutt Patro, Saswata Bhattacharyya und Vikram Jayaram. "Flow Kinetics in Porous Ceramics: Understanding with Non-Uniform Capillary Models". In: *Journal of the American Ceramic Society* 90 (10 2007), S. 3040–3046.
- [145] Michio Inagaki u. a. "Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid". In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65.2-3 (2004), S. 133–137.
- [146] A. Celzard, J.F. Marêché und G. Furdin. "Surface area of compressed expanded graphite". In: *Carbon* 40.14 (2002), S. 2713–2718.
- [147] Glen A. Slack. "Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite". In: *Physical Review* 127 (3 1962), S. 694–701.
- [148] M. Zenouzi u. a. *Transient Response Characteristics and Lumped System Analysis of Geometrically Similar Objects*. Okt. 2009. URL: [http : / / myweb . wit . edu / powersb1 / docs / heat / transient_response.pdf](http://myweb.wit.edu/powersb1/docs/heat/transient_response.pdf) (besucht am 12. 01. 2016).
- [149] Wolfgang Polifke und Jan Kopitz, Hrsg. *Wärmeübertragung. Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. 2. Aufl. München: Pearson Studium, 2009.
- [150] CSC - IT CENTER FOR SCIENCE LTD. *Elmer*. URL: [https : / / www.csc.fi/web/elmer](https://www.csc.fi/web/elmer) (besucht am 20. 11. 2015).
- [151] Kitware. *ParaView*. URL: <http://www.paraview.org/> (besucht am 20. 11. 2015).

Untersucht wird die grundsätzliche Eignung von Phasenwechselmaterialien (PCM) in zyklischen Anwendungen. Dabei stellen die Enthalpie und die Wärmeleitfähigkeit die wichtigsten Materialparameter für ein effektives System dar. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit dient der Nutzung großer Volumina an PCM, die Enthalpie ist die Energieaufnahmefähigkeit der Materialien. An diversen Materialkombinationen wird das Schmelz- und Erstarrungsverhalten in DSC-Messungen untersucht. Die Wärmeleitfähigkeit der Materialien wird durch Füllstoffe und durch Infiltration poröser Strukturen variiert. Durch die Infiltration poröser Strukturen können hochwärmeleitfähige Komposite erzeugt werden. Einflüsse auf das dynamische Verhalten der Materialien werden mit geänderter Wärmeleitfähigkeit sichtbar. Die Variation von Wärmeleitfähigkeit und Enthalpie ist durch die verwendeten Materialien in großen Bereichen möglich. Die hergestellten PCM-Komposite werden in anwendungsnahen Versuchsaufbauten zyklisch-thermischen Belastungen unterworfen. Ein Vergleich der Kühlleistung mit Referenzmaterialien zeigt die Leistungsfähigkeit der Materialien. Durch simulative Beschreibung der Problemstellung kann eine Variation unterschiedlicher Parameter vorgenommen werden und deren Einfluss verglichen werden. Die grundlegende Beschreibung der Herstellung, sowie die Untersuchung von Einsatzszenarien und die Variation von Materialeigenschaften stellen erste Ansätze für die Anwendung der Materialien dar. Die Herstellungsmethode in Kombination mit simulativer Beschreibung ermöglicht dabei ein maßschneidern von Materialien für unterschiedliche Systeme.

ISBN 978-3-96147-052-5

