

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit von porösen Materialien

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Katrin Swimm
aus Bamberg

Würzburg 2016

Eingereicht am: 02.08.2016
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Dyakonov
2. Gutachter: Prof. Dr. Fricke
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Dyakonov
2. Prüfer: Prof. Dr. Fricke
3. Prüfer: Prof. Dr. Kümmel
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 20.12.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am: 16.01.2017

Zusammenfassung

Als Wärmedämmstoffe werden üblicherweise makroporöse Stoffsysteme wie Schäume, Pulverschüttungen, Faservliese und – wolle eingesetzt. Zusätzlich finden mikro- und mesoporöse Dämmstoffe wie Aerogele Anwendung. Um effiziente Wärmedämmstoffe entwickeln zu können, muss der Gesamtwärmetransport in porösen Materialien verstanden werden. Die einzelnen Wärmetransport-Mechanismen Festkörperwärmeleitung, Gaswärmeleitung und Wärmestrahlung können zuverlässig analytisch beschrieben werden. Bei manchen porösen Materialien liefert jedoch auch eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Wärmetransport-Mechanismen, d.h. die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung, einen hohen Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit. Wie hoch dieser Kopplungseffekt bei einer bestimmten Probe ausfällt, kann bisher schwer abgeschätzt werden. Um den Kopplungseffekt von Festkörper- und Gaswärmeleitung besser zu verstehen, sind sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen an verschiedenen porösen Stoffsystemen erforderlich. Zusätzlich kann ein zuverlässiges theoretisches Modell dazu beitragen, die mittlere Porengröße von porösen Materialien zerstörungsfrei anhand von gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu bestimmen.

Als Modellsystem für die experimentellen Untersuchungen wurde der hochporöse Feststoff Aerogel verwendet, da seine strukturellen Eigenschaften wie Porengröße und Dichte während der Synthese gut eingestellt werden können. Es wurden Resorcin-Formaldehyd-Aerogele mit mittleren Porengrößen von etwa 600 nm, 1 μm und 8 μm sowie daraus mittels Pyrolyse abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele synthetisiert und jeweils hinsichtlich ihrer Struktur und Wärmeleitfähigkeiten experimentell charakterisiert. Die Gesamtwärmeleitfähigkeiten dieser Aerogele wurden für verschiedene Gasatmosphären (Kohlenstoffdioxid, Argon, Stickstoff und Helium) in Abhängigkeit vom Gasdruck durch das Hitzdraht-Verfahren bestimmt. Hierfür wurde der Messbereich der Hitzdraht-Apparatur des ZAE Bayern mittels einer Druckzelle auf 10 MPa erweitert. Die Messergebnisse zeigen, dass bei allen Aerogel-Proben Festkörper- und Gaswärmeleitung einen deutlichen Kopplungsbeitrag liefern: Die gemessenen gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten sind um Faktor 1,3 bis 3,3 höher als die entsprechenden reinen Gaswärmeleitfähigkeiten. Die jeweilige Höhe hängt sowohl vom verwendeten Gas (Gaswärmeleitfähigkeit) als auch vom Aerogeltyp (Festkörperwärmeleitfähigkeit und Festkörperstruktur) ab. Ein stark vernetzter Festkörper verursacht beispielsweise einen niedrigeren Kopplungsbeitrag als ein weniger stark vernetzter Festkörper.

Andererseits wurde die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von Melaminharzschaum – einem flexiblen, offenporigen und hochporösen Material – in einer evakuierbaren Zwei-Plattenapparatur unter Stickstoff-Atmosphäre bestimmt. Das Material zeichnet sich dadurch aus, dass die Addition der Einzelwärmeleitfähigkeiten gut erfüllt ist, d.h. kein Kopplungseffekt auftritt. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die gestauchte und damit unregelmäßige

Struktur von Melaminharzschaum die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung deutlich begünstigt. Je stärker die Melaminharzschaumprobe komprimiert wird, umso stärker fällt der Kopplungseffekt aus. Bei einer Kompression um 84 % ist beispielsweise die gemessene gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit bei 0,1 MPa um ca. 17 % gegenüber der effektiven Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff erhöht.

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch theoretische Betrachtungen ergänzt. Zum einen wurde die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung anhand einer Serienschaltung der thermischen Widerstände von Festkörper- und Gasphase dargestellt, um die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern zu untersuchen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Kopplungsterm stets von den Verhältnissen aus Festkörper- und Gaswärmeleitfähigkeit sowie aus den geometrischen Parametern beider Phasen abhängt. Des Weiteren wurden mit dem Computerprogramm HEAT2 Finite-Differenzen-Simulationen an Modellstrukturen durchgeführt, die für poröse Stoffsysteme, insbesondere Aerogel, charakteristisch sind (Stege, Hälse, Windungen und tote Enden). Die simulierten gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten zeigen deutlich, dass die Festkörperstruktur mit der geringsten Vernetzung, d.h. das tote Ende, am meisten zur Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung beiträgt. Dies korreliert mit den experimentellen Ergebnissen. Darüber hinaus kann man erkennen, dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit eines schlecht vernetzten porösen Systems, wo also ein hoher Kopplungseffekt (Serienschaltung) auftritt, niemals größer wird als die eines gut vernetzten Systems mit gleicher Porosität, wo hauptsächlich paralleler Wärmetransport durch beide Phasen stattfindet.

Schließlich wurden drei Modelle entwickelt bzw. modifiziert, um die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von porösen Stoffsystemen theoretisch beschreiben zu können. Zunächst wurde ein für Kugelschüttungen entwickeltes Modell für Aerogel angepasst, d.h. Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung wurde nur in den Lücken zwischen zwei benachbarten Partikeln berücksichtigt. Ein Vergleich mit den Messkurven zeigt, dass der ermittelte Kopplungsterm zu gering ausfällt. Daher wurde ein bereits existierendes Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle, welches zusätzlich Kopplung zwischen den einzelnen Partikelsträngen beinhaltet, verbessert. Auch dieses Modell liefert keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messwerten, denn der Kopplungsbeitrag wird immer noch unterschätzt. Das liegt daran, dass die gewählte regelmäßige kubische Struktur für Aerogel zu ungenau ist. So geht bei der Berechnung des Kopplungsterms der bereits erwähnte hohe Beitrag durch tote Enden (und auch Windungen) verloren. Erfahrungsgemäß können jedoch alle für Aerogel erhaltenen gasdruckabhängigen Messkurven mit dem sogenannten Skalierungsmodell relativ gut beschrieben werden. Das entspricht dem Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung, welches mit einem konstanten Faktor skaliert wird. Die Anwendung dieses einfachen Modells auf die Messdaten hat gezeigt, dass die Akkommodationskoeffizienten von Helium in Aerogel deutlich höher sind als die Literaturwerte (ca. 0,3 auf Metalloberflächen): In den vermessenen RF- und Kohlenstoff-Aerogelen lassen sich Akkommodationskoeffizienten nahe 1 für Helium ableiten. Darüber hinaus ist das Skalierungsmodell gut geeignet, die mittleren Porengrößen poröser Materialien zuverlässig aus gasdruckabhängig gemessenen Wärmeleitfähigkeitskurven

zu bestimmen. Dies stellt somit eine unkomplizierte und zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode dar.

Summary

Common thermal insulation materials are macro porous material systems such as foams, powders, fleeces and fibers. Additionally, micro and meso porous thermal insulations such as aerogels are employed. In order to further optimize thermal insulation materials, the total heat transfer in porous materials has to be quantified. The individual heat transfer mechanisms solid thermal conduction, gaseous thermal conduction and thermal radiation can be described reliably by analytic models. But for some porous materials an interaction of the different heat transfer mechanisms, i.e. coupling of solid and gaseous thermal conduction, occurs and can contribute significantly to the total effective thermal conductivity. So far, it is hard to predict the amount of this coupling contribution for a certain sample. For a better understanding of the coupling effect of solid and gaseous thermal conduction, both experimental and theoretical investigations on different porous material systems are required. Additionally, a reliable theoretical model can help to determine the mean pore size of porous materials in a nondestructive way from gas-pressure dependent thermal conductivity measurements.

Highly porous aerogel was used as model system for the experimental investigations, because its structural properties such as pore size and density can be adapted relatively well during synthesis. Resorcinol formaldehyde aerogels with mean pore sizes of about 600 nm, 1 μm and 8 μm as well as corresponding carbon aerogels obtained by pyrolysis were synthesized and experimentally characterized regarding their structural and thermal properties. Their total effective thermal conductivities were determined by means of hot-wire measurements in different gas atmospheres (carbon dioxide, argon, nitrogen and helium) as a function of gas pressure. For this purpose, the measurement range of the hot-wire apparatus at ZAE Bayern was extended up to 10 MPa using a pressure chamber. The measurement results show that in all aerogel samples an obvious amount of coupling between solid and gaseous thermal conduction occurs: The gas-pressure dependent thermal contributions measured are by a factor of 1.3 to 3.3 higher than the corresponding pure gaseous thermal conductivities, depending on the pore gas (gaseous thermal conductivity) and the kind of aerogel (solid thermal conductivity and solid backbone structure). For example, a strongly connected solid phase causes a lower coupling contribution than a loosely connected one.

On the other hand, the gas-pressure dependent thermal conductivity of melamine resin foam – a flexible and highly porous material with open pores – was determined with an evacuable guarded hot-plate apparatus in a nitrogen atmosphere. For this kind of material the simple addition of the individual thermal conductivities is observed, i.e. no coupling occurs for standard conditions. However, if compressed, the structure of melamine resin foam becomes irregular and coupling of solid and gaseous thermal conduction occurs. The more the melamine resin foam sample is compressed, the stronger is the coupling effect. For example, the

measured gas-pressure dependent thermal conductivity belonging to a compression by 84 % exceeds the effective thermal conductivity of free nitrogen by about 17 % at 0.1 MPa.

The experimental investigations were supplemented by theoretical considerations. First of all, coupling of solid and gaseous thermal conduction was described by means of a series connection of the thermal resistances of the solid and the gas phase, in order to examine the dependence on different parameters. This investigation shows, that the coupling term depends on the ratios of solid and gaseous thermal conductivity as well as of the geometrical parameters in both phases. Furthermore, with the computer program HEAT2, finite difference calculations were performed for model structures that are characteristic of porous material systems, especially aerogel (struts, necks, torsions and dead ends). The simulated gas-pressure dependent thermal conductivity data show clearly, that the solid backbone structure with the weakest connectivity, i.e. the dead end, causes the highest amount of coupling between solid and gaseous thermal conduction. This agrees with the experimental results. Moreover, it was found that the total effective thermal conductivity of a weakly connected porous system, where a high coupling effect (serial connection) occurs, never becomes larger than that of a well-connected system with the same porosity, where the heat transfer in both phases happens mostly in parallel.

Finally, three models were developed or rather modified, in order to be able to describe the gas-pressure dependent thermal conductivity of porous material systems theoretically. At first, a model originally developed for packed beds of spherical particles was adapted to aerogel, i.e. coupling of solid and gaseous thermal conduction was only taken into account for the gaps between two adjacent particles. Comparison with the experimental curves shows that the coupling term calculated is too low. Therefore, an already existing aerogel model with a cubic unit cell, which includes additional coupling between the individual particle strings, was improved. The agreement of this model with the measurement curves is also very poor, because the coupling contribution is still underrated. This is due to the chosen regular cubic structure being too imprecise for irregularly formed aerogel backbones. Thus, when calculating the coupling term, the above-mentioned high contribution due to dead ends (and also torsions) gets lost. Empirically however, all gas-pressure dependent measurement curves received for aerogel, can be described relatively well by the so-called scaling model. This is Knudsen's model for pure gaseous thermal conduction scaled with a constant factor. The application of this simple model to the experimental data shows that the accommodation coefficients of helium in aerogel are significantly higher than the literature values (around 0.3 on metal surfaces): Within the RF and carbon aerogels investigated accommodation coefficients close to 1 can be derived for helium. Moreover, the scaling model is suitable for a reliable determination of the mean pore sizes of porous materials from gas-pressure dependent thermal conductivity data. Therefore, a straightforward and nondestructive characterization method was found.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Summary	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Die untersuchten Materialien und ihre strukturellen und thermischen Eigenschaften	4
2.1 Aerogel	4
2.1.1 Sol-Gel-Prozess und RF-Aerogel	4
2.1.2 Meso- bzw. Makrostruktur von Aerogel	5
2.1.3 Pyrolyse und C-Aerogel.....	7
2.2 Melaminharzschaum.....	8
2.3 Elastizitätsmodul und Vernetzung von porösen Materialien.....	9
2.4 Wärmetransport in porösen Materialien	10
2.4.1 Wärmetransport durch Strahlung.....	11
2.4.2 Gaswärmeleitung	11
2.4.3 Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung.....	14
2.5 Eigenschaften des freien Gases	16
3 Theoretische Betrachtungen zum Kopplungseffekt	18
3.1 Einfaches thermisches Widerstandsnetzwerk.....	18
3.2 Skalierungsmodell	21
3.3 Aerogelmodell mit Kopplung im Lückenbereich von benachbarten Partikeln	24
3.4 Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle.....	26
3.5 Finite-Differenzen-Modelle.....	28
3.5.1 Thermische Kopplung für verschiedene Strukturmerkmale.....	29
3.5.2 Thermische Kopplung am toten Ende	32

3.5.3	Vergleich der Gesamtwärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Strukturmerkmale.....	33
3.5.4	Kopplungseffekt in Abhängigkeit vom Festkörper-Gas-Verhältnis.....	35
3.5.5	Fitkurven	36
3.5.6	Änderung der Porengewichtung.....	37
4	Eigenschaften der untersuchten Proben und Gase	39
4.1	Resorcin-Formaldehyd-Aerogel.....	39
4.2	Kohlenstoff-Aerogel	41
4.3	Melaminharzschaum	42
4.4	Messgase	42
5	Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck	44
5.1	Hitzdraht-Verfahren mit Hochdruck-Messstand.....	44
5.1.1	Messprinzip des Hitzdraht-Verfahrens.....	44
5.1.2	Versuchsaufbau mit Hochdruckzelle	46
5.1.3	Probenpräparation und Versuchsdurchführung.....	48
5.2	Evakuierbare Zwei-Plattenapparatur.....	49
5.2.1	Messprinzip und Versuchsaufbau	50
5.2.2	Versuchsdurchführung und Auswertung.....	51
5.3	Laserflash-Verfahren.....	52
5.3.1	Messprinzip und Versuchsaufbau	52
5.3.2	Versuchsdurchführung und Auswertung.....	53
5.4	Messergebnisse	54
5.4.1	Variation der Gasart	54
5.4.2	Variation der Porengröße	56
5.4.3	Variation der Partikel-Wärmeleitfähigkeit.....	57
5.4.4	Variation der Makrostruktur.....	58
6	Diskussion.....	61
6.1	Sockelwerte der gasdruckabhängigen Messkurven.....	61
6.2	Überhöhung der gemessenen s -Kurven.....	63
6.2.1	Einfluss der Struktur bzw. Vernetzung des Festkörpergerüsts.....	63
6.2.2	Einfluss der Wärmeleitfähigkeiten in den Phasen.....	68

6.3	Vergleich von Modell und Messung	70
6.3.1	Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung	70
6.3.2	Skalierungsmodell	71
6.3.3	Aerogelmodell mit Kopplung im Lückenbereich	76
6.3.4	Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle.....	77
6.4	Höhe des Kopplungsbeitrages	81
7	Resümee und Ausblick	83
	Verwendete Symbole und Abkürzungen	85
	Literaturverzeichnis.....	89
Anhang	94
A 1	Gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit des freien Gases	94
A 2	Gleichungen zum kubischen Aerogelmodell von Wei	94
A 3	Ergänzende Messdaten	96
	Danksagung	98

1 Einleitung

Die Jahre 2014 und 2015 waren sowohl weltweit betrachtet als auch in Deutschland die wärmsten Jahre seit Beginn der Temperaturlaufzeichnungen [1]. Insgesamt ist in den letzten Jahrzehnten ein stetiger Anstieg der globalen Mitteltemperaturen zu verzeichnen. Insbesondere seit der Jahrtausendwende treten Hitzeperioden gehäuft auf [1]. Dieser fortschreitende Klimawandel wird vor allem durch das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (CO_2) verursacht, welches bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt wird [2]. Um die anthropogene Erderwärmung zu begrenzen, ist es daher unerlässlich, den CO_2 -Ausstoß zu verringern, beispielsweise durch verbesserte Energieeffizienz. Dies kann unter anderem durch optimierte Wärmedämmung an Gebäuden und technischen Anlagen erreicht werden.

In der Wärmedämmung übliche Materialien sind poröse Stoffsysteme wie z.B. Schäume, Pulver oder Faservliese, -filze und -wolle [3, 4, 5], da sie generell niedrigere Wärmeleitfähigkeiten besitzen als massive Materialien. Schon seit vielen Jahrzehnten wird auch Aerogel als attraktives Wärmedämmmaterial diskutiert [3, 6]. Es handelt sich um ein mesoporöses Material mit exzellenten Dämmeigenschaften; wegen der kleinen Poren liegt seine Gesamtwärmeleitfähigkeit bei Atmosphärendruck im Allgemeinen sogar deutlich unter jener von freier Luft (siehe Abb. 1.1, grüne Kreise und gestrichelte Linie). Seit Jahren bestehen Forschungs- und Entwicklungs-Anstrengungen, verstärkt mikro- und mesoporöse Materialien zur Wärmedämmung einzusetzen. Aerogel ist hier nur ein Stoffsystem, was sich aufgrund der guten Einstellbarkeit seiner Struktur und chemischen Zusammensetzung als hervorragendes Modellsystem eignet.

Für die Entwicklung von effizienten Wärmedämmmaterialien muss man verstehen, wie der Gesamtwärmetransport in porösen Stoffsystemen zustande kommt. Dieser setzt sich aus verschiedenen Wärmetransport-Mechanismen zusammen: Festkörperwärmeleitung, Gaswärmeleitung und Wärmestrahlung. Im Einzelnen sind diese gut vermessen und können theoretisch beschrieben werden [3, 7]. Es können aber auch Wechselwirkungen, auch als Kopplung bezeichnet, zwischen den einzelnen Wärmetransport-Mechanismen auftreten. Die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung kann bei manchen porösen Materialien einen sehr hohen Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit liefern. Dieser Effekt wurde bisher insbesondere bei Glasfasern und Kugelschüttungen beobachtet [8, 9]. Das äußert sich in Abb. 1.1 dadurch, dass die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von Glasfaservlies (rote Rauten) die Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff ab ca. $6 \cdot 10^{-3}$ MPa deutlich übersteigt. Eine zuverlässige theoretische Beschreibung für den Kopplungseffekt in Kugelschüttungen liefern die Modelle von Kaganer [10], Zehner [11] und Wakao [12]. Hier wird die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung auf thermische Kurzschlüsse an Punktkontakten der festen Phase zurückgeführt.

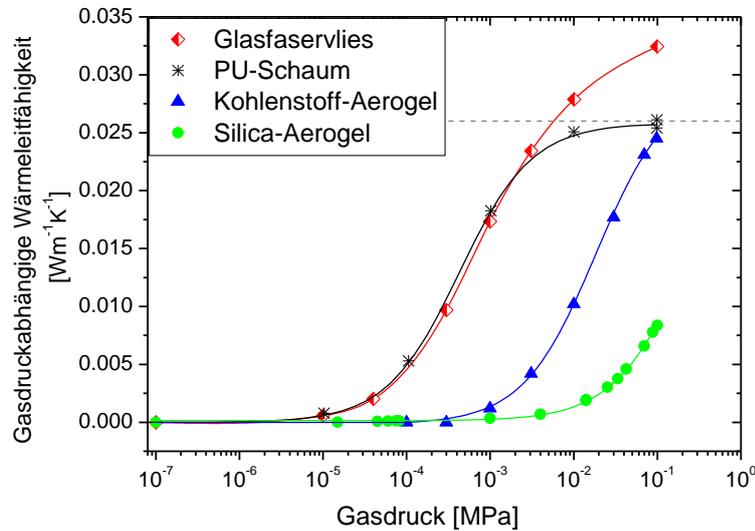


Abb. 1.1: Experimentell gewonnene gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten verschiedener poröser Materialien bis Atmosphärendruck (0,1 MPa). Die Daten wurden bei Raumtemperatur in Stickstoff-Atmosphäre aufgenommen [9]. Die Druckachse ist logarithmisch skaliert. Die horizontale gestrichelte Linie markiert die Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Linien stellen Hilfslinien dar.

Genauere Kenntnisse über den Kopplungseffekt von Festkörper- und Gaswärmeleitung in porösen Stoffsystemen sind einerseits wichtig, um die Gesamtwärmeleitfähigkeit von Wärmedämmmaterialien nicht zu unterschätzen. Andererseits kann anhand der gemessenen Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck die mittlere Porengröße eines porösen Materials ermittelt werden [9]. Wenn jedoch Kopplung auftritt, muss diese auch bei der Auswertung der Messkurven berücksichtigt werden; ansonsten würde man eine falsche Porengröße erhalten [10, 13, 14]. Verschiedene Modellansätze zur Beschreibung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit in Aerogel – mit und ohne Kopplungseffekt – sind in der Literatur zu finden [15 - 21]. Die meisten geben jedoch die experimentellen gasdruckabhängigen Kurven bestimmter Aerogel-Proben nicht richtig wieder oder sie sind aufgrund ihrer Komplexität nicht für den praktischen Gebrauch geeignet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den gekoppelten Wärmetransport von Festkörper- und Gasphase in porösen Materialien besser zu verstehen und darüber hinaus ein einfaches Modell zu finden, das die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit auch unter Berücksichtigung des Kopplungseffektes zuverlässig beschreibt. Hauptgegenstand der experimentellen Untersuchungen waren verschiedene Kohlenstoff- und Resorcin-Formaldehyd-Aerogele. Diese eignen sich besonders gut als Modellsystem zur Untersuchung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit, da die Probeneigenschaften von Aerogel während der Synthese gut eingestellt werden können. Ob die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung in Aerogel überhaupt einen nicht vernachlässigbaren, messbaren Effekt darstellt, sollte anhand von gasdruckabhängigen Hitzdraht-Messungen bis in den Hochdruckbereich (10 MPa) geklärt werden. Ergänzend hierzu wurden mit einer Zwei-Plattenapparatur gasdruckabhängige Messungen an Melaminharz-

schaum durchgeführt; an Schaumstrukturen tritt für gewöhnlich kein Kopplungseffekt auf (siehe PU-Schaum in Abb. 1.1). Im Rahmen der Arbeit wurde festgestellt, dass die Skelettstruktur des Schaumes durch Kompression so verändert werden kann, dass messbare Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung auftritt.

Um die experimentellen Untersuchungen zu untermauern, wurden zusätzlich theoretische Betrachtungen angestellt: Einerseits wurde der Kopplungsterm anhand einer Serienschaltung von thermischen Widerständen vereinfacht dargestellt, um allgemeine Abhängigkeiten zu untersuchen. Andererseits wurden Finite-Elemente-Simulationen an Modellstrukturen durchgeführt, die für poröse Materialien charakteristisch sind.

2 Die untersuchten Materialien und ihre strukturellen und thermischen Eigenschaften

2.1 Aerogel

Aerogele sind hochporöse Feststoffe mit Porengrößen im Nano- und Mikrometerbereich [22, 23]. Da ihre strukturellen Eigenschaften wie Porengröße und Dichte während der Synthese weitgehend unabhängig voneinander eingestellt werden können, dienen sie im Rahmen dieser Arbeit als Modellsysteme zur Untersuchung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe. Wegen der unterschiedlichen Festkörper-Wärmeleitfähigkeiten kamen sowohl Resorcin-Formaldehyd-Aerogele (RF-Aerogele) [24] als auch Kohlenstoff-Aerogele (C-Aerogele) [25] zum Einsatz.

2.1.1 Sol-Gel-Prozess und RF-Aerogel

RF-Aerogele werden mittels des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens (siehe Abb. 2.1) hergestellt [26, 27]. Dabei werden die Ausgangsstoffe Resorcin und Formaldehyd zusammen mit einem basischen Katalysator in wässrige Lösung gegeben. Zunächst bilden sich dreidimensionale RF-Cluster an verschiedenen Stellen in der Lösung. Diese wachsen schließlich zu kugelförmigen Primärpartikeln, dem Sol, heran. Durch clusterartiges Verwachsen der Sol-Partikel entsteht ein dreidimensional verzweigtes polymeres Netzwerk, das Nassgel.

Zur Trocknung des Nassgels durch Verdampfung bei Umgebungsbedingungen wird vorher ein Lösungsmitteltausch von Wasser gegen Ethanol vorgenommen. Dieses reduziert aufgrund seiner geringeren Oberflächenspannung die Kapillarkräfte und das Nassgel schrumpft während des Trocknungsprozesses weniger. Ursprünglich wurden unterkritisch getrocknete Gele als Xerogel und nur überkritisch getrocknete als Aerogel bezeichnet, da sie stark unterschiedliche Porositäten aufwiesen. Mittlerweile ist der Übergang bei der Verwendung der beiden Begriffe fließend, da durch chemische Methoden auch unterkritisch getrocknete Gele sehr hohe Porositäten erreichen können. In dieser Arbeit werden alle sol-gel-basierten hochporösen Feststoffe als Aerogele bezeichnet.

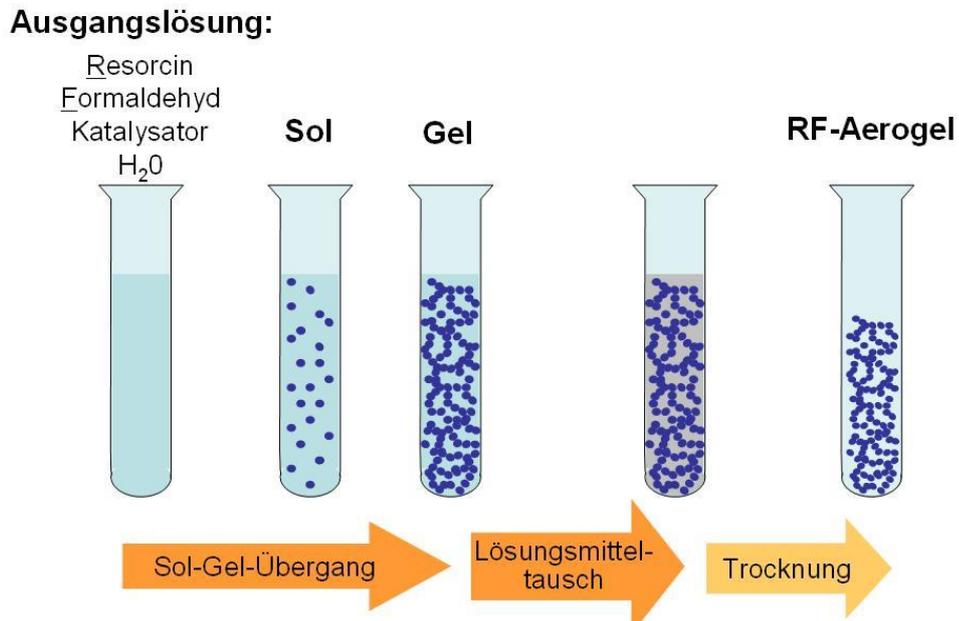


Abb. 2.1: Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von RF-Aerogelen.

2.1.2 Meso- bzw. Makrostruktur von Aerogel

Das amorphe Festkörpergerüst von Aerogelen wird von dreidimensional verzweigten Ketten aus kugelförmigen Primärpartikeln gebildet (siehe Abb. 2.2). Die RF-Partikel sind weitgehend massiv. Die Hohlräume zwischen den gewundenen Partikelketten werden je nach Größe als Meso- bzw. Makroporen bezeichnet. Der Zwischenraum zwischen sich berührenden Partikeln wird im Folgenden als „Lücke“ bezeichnet und der Kontaktbereich zweier Partikel als „Hals“.

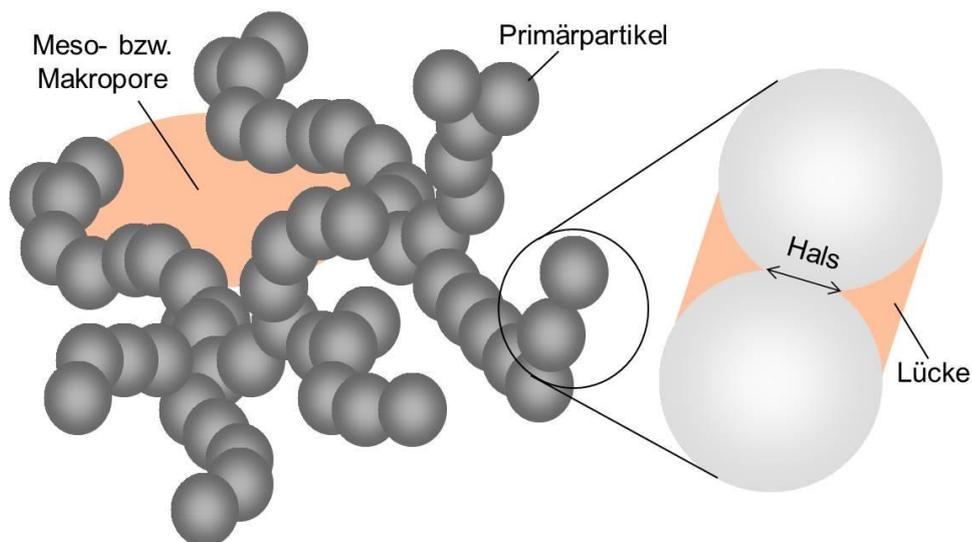


Abb. 2.2: Idealisierte Meso- bzw. Makrostruktur eines Aerogels.

Die genaue Struktur und Größenverhältnisse im Aerogel lassen sich während des Sol-Gel-Prozesses über die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe einstellen. So wird die Dichte von RF-Aerogelen über das Massenverhältnis M bestimmt, d.h. über das Verhältnis der Massen von Resorcin und Formaldehyd zur Gesamtmasse aller Ausgangsstoffe [28]. Das Massenverhältnis legt die Anzahl der Primärpartikel im Sol fest und ist proportional zur Aerogeldichte. Das Verhältnis der Stoffmenge von Resorcin (ν_R) zur Stoffmenge des Katalysators (ν_C), das sogenannte R/C -Verhältnis ($R/C = \nu_R / \nu_C$), entscheidet in direkter Proportionalität über das Wachstum der Primärpartikel, also über deren Größe und somit auch über die Porengröße [28]. Der Einfluss von M und R/C auf die Aerogelstruktur ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

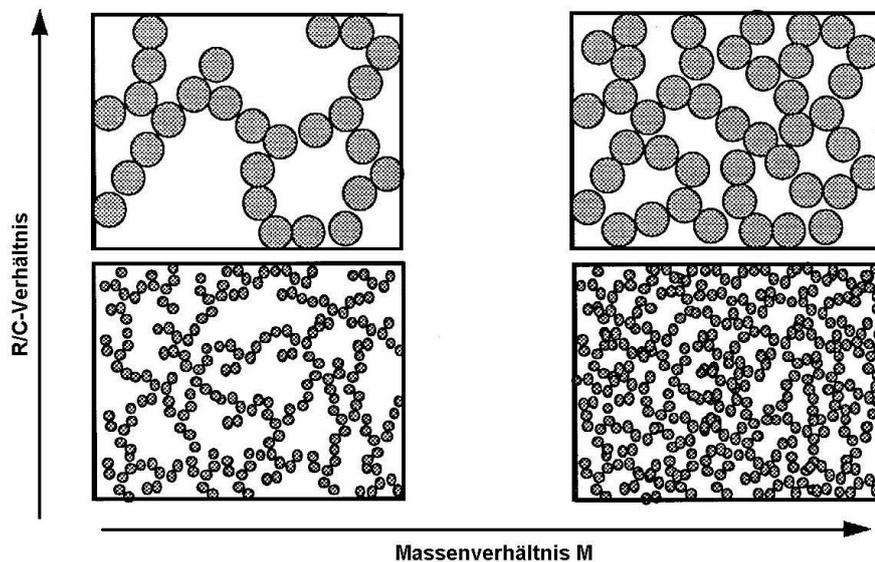


Abb. 2.3: Einfluss von R/C - und Massenverhältnis auf die Meso- bzw. Makrostruktur von Aerogelen [28]: Je höher das R/C -Verhältnis, desto größer die Primärpartikel; je größer das Massenverhältnis, umso höher die Aerogeldichte.

In Tab. 2.1 sind bekannte Messmethoden, die zur Strukturanalyse an Aerogel-Proben herangezogen werden, zusammen mit der jeweils direkt zu bestimmenden Größe der Mesostruktur angegeben.

Tab. 2.1: Messmethoden zur Analyse der Meso- bzw. Makrostruktur von Aerogelen.

Methode	Messgröße	Porengrößenbereich
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Partikelgröße d	ca. 10 nm – 1 mm
Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS)	spezifische Oberfläche S_{ext}	ca. 10 nm – 10 μm
Gas-Sorption* (z.B. mit N_2 oder CO_2)	spezifische Oberfläche S_{ext}	ca. 2 nm – 1 μm
Hg-Pososimetrie*	mittlere Porengröße D	ca. 3 nm – 360 μm

* Bei der Messung an Aerogelen wurden teilweise Artefakte durch Kompression beobachtet [23].

Unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln (Kugelmodell) und zylindrischen Poren (Hohlzylindermodell) können anhand der folgenden Gleichungen jeweils die unbekannt GröÙen berechnet werden [29]:

$$d = \frac{6 \cdot V_{\text{part}}}{S_{\text{part}}} = \frac{6}{S_{\text{part}} / m \cdot \rho_{\text{part}}}, \quad (2.1)$$

$$D = \frac{4 \cdot V_{\text{pore}}}{S_{\text{pore}}} = \frac{4 \cdot V_{\text{pore}} / m}{S_{\text{pore}} / m}, \quad (2.2)$$

$$\frac{V_{\text{pore}}}{m} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_{\text{part}}}. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet d die PartikelgröÙe und D die mittlere PorengröÙe einer Aerogelprobe. V_{part} bzw. V_{pore} sind das entsprechende Partikel- bzw. Porenvolumen und S_{part} bzw. S_{pore} die entsprechende Partikel- bzw. PorenoberfläÙe. Im Aerogel sind die OberfläÙe aller Partikel und die GesamtporenoberfläÙe identisch, da sie die gemeinsame GrenzfläÙe zwischen fester und gasförmiger Phase darstellen. Für die massenspezifischen OberfläÙen gilt somit: $S_{\text{part}} / m = S_{\text{pore}} / m = S / m \equiv S_{\text{ext}}$. Die beschriebene massenspezifische OberfläÙe wird auch als externe OberfläÙe bezeichnet, da sie der Einhüllenden der Primärpartikel entspricht, d.h. etwaige Hohlräume innerhalb der Primärpartikel bleiben unberücksichtigt. Die Aerogeldichte ρ_a kann makroskopisch über die Bestimmung des Volumens und der Masse einer Probe leicht ermittelt werden. Die Partikeldichte ρ_{part} lässt sich mittels Helium-Pyknometrie experimentell bestimmen [30].

2.1.3 Pyrolyse und C-Aerogel

Werden die organischen RF-Aerogele unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Argon) bei einer Temperatur von mindestens 800 °C pyrolysiert, so entweichen organische Gruppen in Gasform und innerhalb der Primärpartikel bilden sich Kohlenstoff-Mikrokristallite, die aus Stapeln von Kohlenstoff-Ebenen mit kleiner Kantenlänge (ca. 2 nm) bestehen (siehe Abb. 2.4). Diese Mikrokristallite sind gegeneinander verdreht und verschoben, wodurch offene und geschlossene Hohlräume in den Primärpartikeln entstehen. Aufgrund der Größenordnung von 0,5 nm bis 2 nm werden sie als „Mikroporen“ bezeichnet.

Das so entstandene Kohlenstoff-Aerogel ist linear um 20 % bis 30 % gegenüber der RF-Vorstufe geschrumpft [23], d.h. die Größenverhältnisse der porösen Meso- bzw. Makrostruktur fallen entsprechend kleiner aus, ihre strukturelle Charakteristik bleibt jedoch erhalten. Der strukturelle Hauptunterschied zwischen RF- und C-Aerogel liegt also innerhalb der Primärpartikel in Form der Mikroporen. Das Mikroporen-Volumen V_{mic} einer Probe kann anhand von SAXS- bzw. Gas-Sorptionsmessungen bestimmt werden.

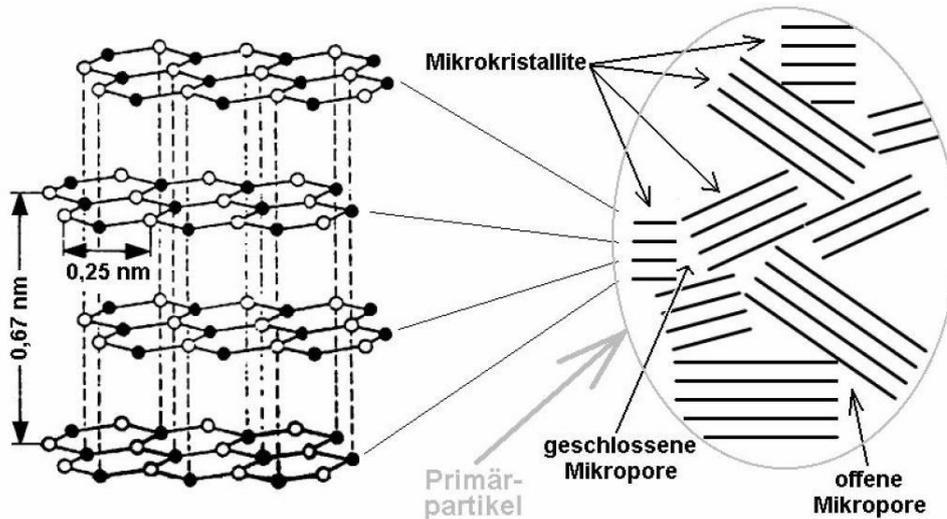


Abb. 2.4: Kohlenstoff-Mikrokristallite und Mikroporen innerhalb der Primärpartikel von C-Aerogelen [28].

Je höher die Pyrolysetemperatur ist, desto mehr ordnen sich die Mikrokristallite und V_{mic} sinkt. Dadurch steigen die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit der Primärpartikel. Sowohl die Aerogeldichte als auch die externe Oberfläche ändern sich kaum mit der Pyrolysetemperatur, d.h. es finden keine Sinterprozesse zwischen den Partikeln statt und die Meso- bzw. Makrostruktur bleibt erhalten [31].

2.2 Melaminharzschaum

Melaminharzschaum (MHS) ist ein flexibles zellenförmiges und offenporiges Material, das wie Aerogel hoch-porös ist. Seine Dichte von weniger als $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ist im Vergleich zur Dichte des Festkörpermateriale Melamin ($\rho = 1573 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [32]) stark reduziert, d.h. der Hauptteil des Schaumvolumens ist leer. Die dünnen, wenige Mikrometer dicken Festkörperstränge mit dreieckigem Querschnitt stellen die einzigen Bestandteile des Festkörpergerüsts dar. Im Gegensatz zu Aerogel werden regelmäßige Zellen mit der Form von abgestumpften Oktaedern gebildet (siehe Abb. 2.5). Das bedeutet, dass die einzelnen Stränge mit maximalem Abstand zueinander angeordnet sind.

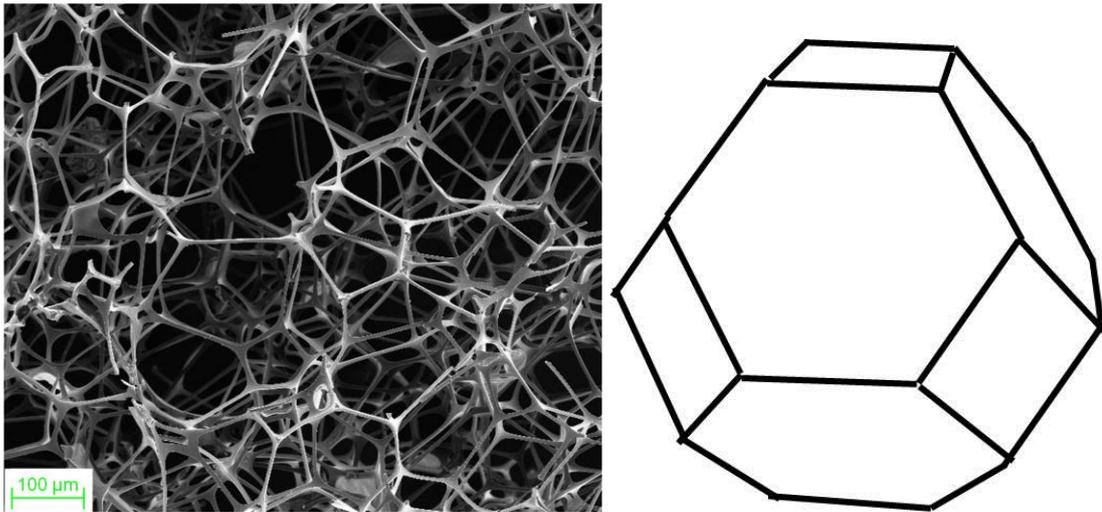


Abb. 2.5: Links: REM-Bild von Melaminharzschäum; rechts: abgestumpfter Oktaeder als verwendete Modellstruktur für eine Einheitszelle.

2.3 Elastizitätsmodul und Vernetzung von porösen Materialien

Der Elastizitätsmodul E eines porösen Festkörpers hängt sowohl von Eigenschaften des Festkörpermaterials (E -Modul E_s , Dichte ρ_s) als auch von Eigenschaften des gesamten porösen Materials ab, wie makroskopische Dichte ρ und Struktur des Festkörpergerüsts [33]:

$$\frac{E}{E_s} \propto \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 (\mu \cdot \gamma)^2. \quad (2.4)$$

Der geometrische Aufbau der Festkörperstruktur wird durch das Produkt $(\mu \cdot \gamma)$ ausgedrückt, wobei μ den Anteil der zusammenhängenden Masse angibt und γ die Tortuosität (Umfwegfaktor) der Festkörperstränge darstellt. μ beinhaltet nur den Massenanteil, der zu Transportprozessen beiträgt, also keine „tote Masse“, die z.B. durch tote Enden und Partikeleinschnürungen (Hälsa) verursacht wird (siehe grüne Bereiche in Abb. 2.6). γ wird durch das Verhältnis von geometrischem Abstand s zwischen zwei Punkten A und B zu minimalem Pfad L innerhalb des Festkörpergerüsts beschrieben (siehe Abb. 2.6). Je höher γ ist, desto weniger sind die Festkörperstränge gewunden und beim Maximalwert $\gamma = 1$ sind die Stränge vollständig gerade. Das Produkt $(\mu \cdot \gamma)$ ist somit ein Maß für die Vernetzung des Festkörpergerüsts. Je höher $(\mu \cdot \gamma)$, desto stärker sind z.B. die Sol-Partikel eines Aerogels miteinander verbunden bzw. vernetzt.

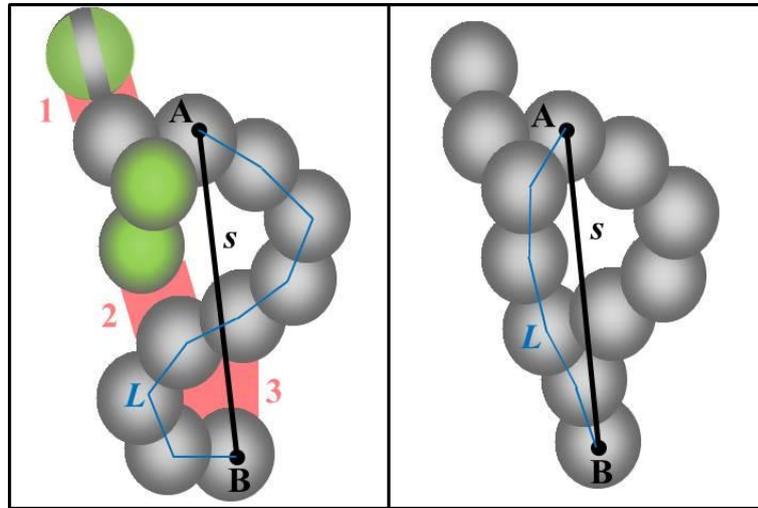


Abb. 2.6: Skizzen von Aerogelstrukturen mit geringer (links) und hoher Vernetzung (rechts). Es sind jeweils der geometrische Abstand s und der minimale Festkörperpfad L zwischen zwei Punkten A und B eingezeichnet. Grüne Bereiche veranschaulichen den Begriff „tote Masse“; Bereiche mit niedriger Vernetzung sind rot markiert (1: Halsbereich, 2: totes Ende, 3: Windung).

In Abb. 2.6 wird der Begriff „Vernetzung“ anhand von zwei unterschiedlichen Aerogelstrukturen bildlich dargestellt. Die linke Skizze zeigt eine Struktur mit niedriger Vernetzung, was durch einen schmalen Halsbereich (1), ein „totes Ende“ (2) und eine starke Windung (3) verursacht wird. Diese Strukturmerkmale wurden in der rechten Skizze beseitigt bzw. abgeschwächt, wodurch ein stärker verbundenes, hochvernetztes Netzwerk entsteht.

Der Elastizitätsmodul E einer Probe ist über die Poissonzahl mit der elastischen Konstante c_{11} verknüpft [34]. Für Materialsysteme mit konstanter Poissonzahl kann daher in Gleichung (2.4) E durch c_{11} ersetzt werden. c_{11} lässt sich z.B. anhand von Schallgeschwindigkeitsmessungen bestimmen, denn für homogene und isotrope Materialien besteht folgender Zusammenhang mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit v_L einer Probe [34]:

$$c_{11} = \rho \cdot v_L^2. \quad (2.5)$$

2.4 Wärmetransport in porösen Materialien

Der effektive Wärmetransport durch poröse Materialien setzt sich aus einzelnen Wärmetransport-Mechanismen zusammen: Der Wärmeleitung über das Festkörpergerüst mittels Phononen, der Wärmestrahlung mittels Photonen und der Wärmeleitung durch die Gasphase mittels Gasmoleküle [3, 7]. In den kleinen Poren findet keine Konvektion statt. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} hängt von der Materialdichte sowie der chemischen Zusammensetzung und Vernetzung des Festkörpergerüsts ab. Bei optisch dicken Materialien kann die Strahlungswärmeleitfähigkeit λ_r als Diffusionsprozess von Photonen beschrieben werden [23]. Die

gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich aus der ungestörten Wärmeleitung in ausschließlich der Gasphase (λ'_g) und aus der gekoppelten Wärmeleitung von Festkörper- und Gasphase (λ_c).

Im Allgemeinen lässt sich die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{eff} von porösen, optisch dicken Materialien als Funktion der Temperatur T und des Gasdrucks p_g durch eine Superposition der einzelnen Beiträge darstellen:

$$\lambda_{\text{eff}}(T, p_g) = \lambda_{\text{FK}}(T) + \lambda_r(T) + \lambda_g(T, p_g) = \lambda_{\text{evac}}(T) + \lambda_g(T, p_g). \quad (2.6)$$

λ_{FK} und λ_r sind unabhängig vom Gasdruck in den Poren und verursachen daher in gasdruckabhängigen Messkurven einen konstanten Sockelwert (λ_{evac}). Es gibt poröse Materialien, in denen die thermische Kopplung von Festkörper- und Gasphase vernachlässigbar ist; dies ist z.B. bei Schäumen der Fall [9]. Dann kann λ_{eff} als reine Parallelschaltung der einzelnen Wärmetransport-Mechanismen dargestellt werden: $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{FK}} + \lambda_r + \lambda'_g$.

2.4.1 Wärmetransport durch Strahlung

Für die Strahlungswärmeleitfähigkeit λ_r in optisch dicken Materialien gilt [35]:

$$\lambda_r(T) = \frac{16}{3} \frac{\sigma \cdot n^2 \cdot T_r^3}{\rho \cdot e(T)}, \quad (2.7)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ , dem effektiven Brechungsindex n , der mittleren Strahlungstemperatur T_r , der Probendichte ρ und dem massenspezifischen Extinktionskoeffizienten e . Letzterer ist ein Maß für die Strahlungsabschwächung durch Absorption und Streuung in einem Material. Die optische Dicke τ einer Probe ist folgendermaßen definiert [23]:

$$\tau = e \cdot \rho \cdot s, \quad (2.8)$$

wobei s der Probendicke entspricht. Gleichung (2.7) ist für $\tau > 10$ in guter Näherung gültig.

2.4.2 Gaswärmeleitung

Zur Beschreibung der Wärmeleitung von räumlich begrenztem Gas verwendete Knudsen 1911 das Modell von zwei parallelen Wänden mit unterschiedlichen Temperaturen, in deren Zwischenraum mit der Breite s_w sich Gasmoleküle befinden [36]. Der Wärmetransport zwischen den Wänden erfolgt durch Energieübertrag bei Stößen zwischen den Gasmolekülen sowie bei Stößen der Gasmoleküle mit den Wänden. Abhängig vom Gasdruck werden drei verschiedene Transportregimes unterschieden: Der molekulare Transportbereich (stark verdünntes Gas), der viskose Transportbereich (hohe Gasdichte, freies Gas) und ein Übergangsbereich, wo beide Transportregimes koexistieren.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Transportregimes wird zunächst die sogenannte Knudsenzahl Kn definiert: $Kn = l_g/s_w$. Die mittlere freie Weglänge l_g beschreibt die Wegstrecke, die Gasmoleküle durchschnittlich zwischen zwei Stößen zurücklegen. Anhand der kinetischen Gastheorie ergibt sich l_g zu [37]:

$$l_g = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p_g \sigma_0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p_g d_M^2 \pi}. \quad (2.9)$$

Somit ist die mittlere freie Weglänge abhängig von der Temperatur T und dem Gasdruck p_g sowie vom Stoßquerschnitt σ_0 bzw. dem Durchmesser d_M der Gasmoleküle. k_B ist die Boltzmann-Konstante.

Im viskosen Transportregime gilt $Kn \ll 1$, d.h. es finden hauptsächlich Stöße zwischen den einzelnen Molekülen statt, daher spricht man von „freiem Gas“ mit der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$.

Im molekularen Transportregime ist das Gas so stark verdünnt, dass kaum noch Molekül-Molekül-Stöße stattfinden, sondern fast ausschließlich Stöße mit den Wänden; es gilt $Kn \gg 1$. Theoretische Betrachtungen unter den Gesichtspunkten der kinetischen Gastheorie mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung liefern für die molekulare Wärmeleitfähigkeit λ_M zwischen zwei parallelen Wänden auf unterschiedlichen Temperaturen größere Werte als experimentelle Befunde [36]. Knudsen begründete dies mit einem unvollständigen Energieaustausch zwischen Gasteilchen und Wand. Das bedeutet, dass „die Gasmoleküle (...) nicht die Geschwindigkeit erlangen, die der Temperatur der Wand entspricht“ [36]. Daher definierte er den sogenannten Akkommodationskoeffizienten α als ein Maß für den tatsächlichen Energieaustausch zwischen Wand und Gasteilchen:

$$\alpha = \frac{T_1 - T_1'}{T_1 - T_2}. \quad (2.10)$$

T_1 ist die äquivalente Temperatur der Gasteilchen vor dem Stoß mit der Wand auf der Temperatur T_2 und T_1' ist die Temperatur der Gasmoleküle nach dem Stoß. Entsprechend dieser Definition kann α nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei der Maximalwert von 1 einem vollständigen Energieaustausch zwischen Gas und Wand entspricht. Der Akkommodationskoeffizient α hängt ab von der Wandbeschaffenheit (Molekülgröße, Reinheit und Rauigkeit), der Gasart (Molekülgröße) und der Temperatur [38, 10]. Je größer das Verhältnis aus Gasmolekülmasse zu Wandmolekülmasse ist, desto besser ist der Energieaustausch. Außerdem ist der Energieübertrag umso größer, je rauer die Wandoberfläche ist, da so Mehrfachstöße stattfinden können. Die experimentelle molekulare Wärmeleitfähigkeit λ_M hängt mit der theoretischen Wärmeleitfähigkeit λ_M' folgendermaßen zusammen [36]:

$$\lambda_M = \frac{\alpha}{2-\alpha} \cdot \lambda'_M. \quad (2.11)$$

Folglich konvergiert λ_M für sehr große Gasmoleküle und mit zunehmender Rauigkeit der Wand gegen den theoretischen Wert λ'_M . Insgesamt gilt für die molekulare Wärmeleitfähigkeit [10]:

$$\lambda_M = \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{\alpha}{2-\alpha} \cdot \left(\frac{R}{8\pi \cdot m_{\text{mol}} \cdot T} \right)^{1/2} \cdot p_g \cdot s_w, \quad (2.12)$$

mit dem Adiabatenexponenten κ , der allgemeinen Gaskonstante R , der molaren Masse m_{mol} und der mittleren Gastemperatur T . Für stark verdünntes eingeschlossenes Gas erhöht sich demnach die Wärmeleitfähigkeit sowohl mit zunehmendem Gasdruck p_g als auch mit einer Vergrößerung des Wandabstandes s_w . Da es sich somit um keine materialspezifische Größe handelt, spricht man von „scheinbarer“ Wärmeleitfähigkeit.

Im Übergangsbereich mit $Kn \approx 1$ müssen beide Stoßarten, also Molekül-Molekül-Stöße und Molekül-Wand-Stöße, berücksichtigt werden. Auf die Wand zufliegende Gasteilchen werden durch zurückprallende Teilchen abgebremst, wodurch in Wandnähe die Wärmeleitfähigkeit absinkt („Smoluchowski-Effekt“). Anhand der Abschätzung des dadurch entstandenen Temperatursprungs lässt sich folgende Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit λ_{Kn} eines räumlich begrenzten Gases in Abhängigkeit vom Gasdruck ableiten [10]:

$$\lambda_{Kn}(p_g, T) = \frac{\lambda_{g,0}(p_g, T)}{1 + 2\beta(T) \cdot l_g(p_g, T)/s_w} = \frac{\lambda_{g,0}(p_g, T)}{1 + 2\beta(T) \cdot l_g(p_0, T) \cdot p_0/[p_g(T) \cdot s_w]}. \quad (2.13)$$

λ_{Kn} ist somit proportional zur Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$ des freien Gases; p_0 ist Referenzgasdruck. Der gasartabhängige Parameter β ergibt sich aus dem Grenzfall $Kn \gg 1$, wofür λ_{Kn} in die molekulare Wärmeleitfähigkeit λ_M (Gleichung (2.12)) übergeht:

$$\beta = \frac{5\pi}{32} \cdot \frac{9\kappa-5}{\kappa+1} \cdot \frac{2-\alpha}{\alpha}. \quad (2.14)$$

Der gasdruckabhängige Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff zwischen zwei parallelen Wänden im Abstand von 0,1 μm und 1 μm wird gemäß Gleichung (2.13) in Abb. 2.7 gezeigt. In der halb-logarithmischen Darstellung ist ein typischer s -Kurven-Verlauf zu erkennen, d.h. bei niedrigen Gasdrücken ($Kn \gg 1$) ist die Gaswärmeleitfähigkeit weitgehend unterdrückt, für mittlere Gasdrücke ($Kn \approx 1$) steigt sie allmählich an (Übergangsbereich) und geht bei hohen Gasdrücken ($Kn \ll 1$) in die Sättigung $\lambda_{g,0}$ („Plateau“). Je größer der Wandabstand ist, umso mehr ist der Übergangsbereich zwischen unterdrückter und voll ausgeprägter Wärmeleitfähigkeit zu niedrigen Gasdrücken verschoben.

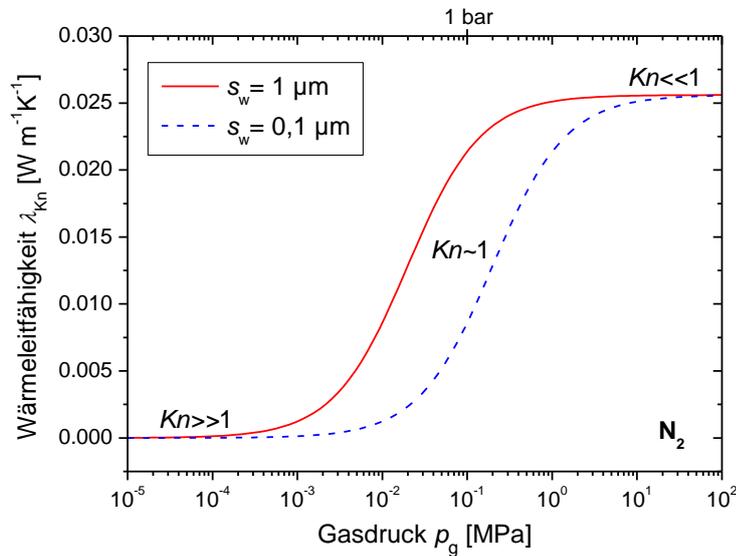


Abb. 2.7: Gasdruckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff bei Raumtemperatur, der zwischen zwei Wänden mit dem Abstand s_w eingeschlossen ist. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert.

Das Knudsen-Modell für parallele Wände kann auf poröse Stoffe übertragen werden, indem der Wandabstand s_w mit der mittleren Porengröße D gleichgesetzt wird. Da nur das für das Gas zugängliche Stoffvolumen zur effektiven Gaswärmeleitfähigkeit beiträgt, muss λ_{Kn} noch mit der Porosität Φ des porösen Materials gewichtet werden [9]:

$$\lambda'_g(p_g) = \Phi \cdot \lambda_{Kn}(p_g) = \Phi \cdot \frac{\lambda_{g,0}(p_g, T)}{1 + 2\beta(T) \cdot l_g(p_g, T)/D}. \quad (2.15)$$

Die Porosität lässt sich aus der Probendichte ρ_{Probe} und der Dichte des Festkörpermaterials ρ_s berechnen:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{Probe}}{\rho_s}. \quad (2.16)$$

2.4.3 Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung

Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung erhält man, wenn ein Festkörperpfad über die Gasphase thermisch kurzgeschlossen wird. Gekoppelte Wärmeleitung von Festkörper- und Gasphase kann generell als Serienschaltung der thermischen Widerstände von Festkörper- und Gasphase dargestellt werden; dies wird in Abb. 2.8 (links) anhand eines einfachen Schemas illustriert.

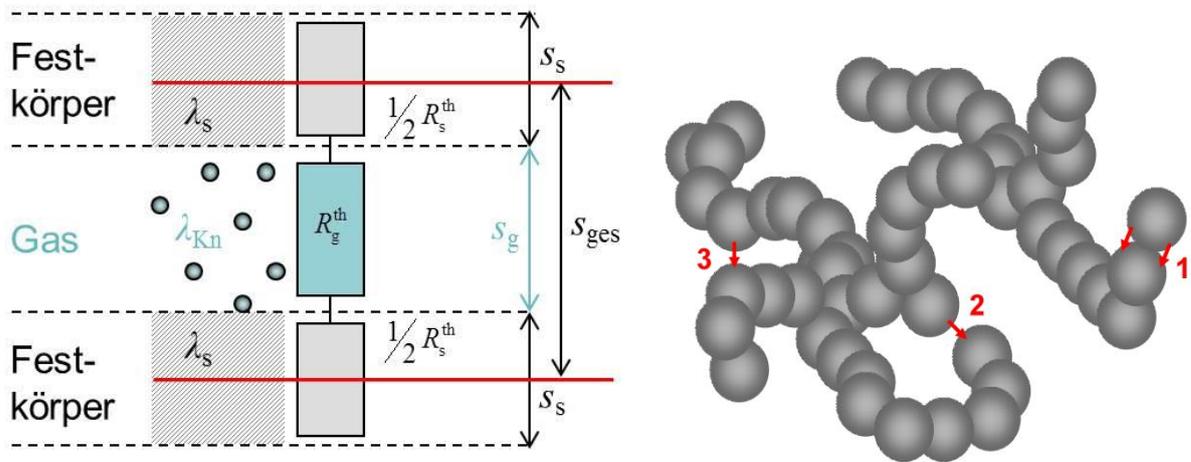


Abb. 2.8: Schematische Darstellung von Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung. Links: Beschreibung der Kopplung anhand einer einfachen Serienschaltung von thermischen Widerständen; die roten Linien markieren eine Einheitszelle. Rechts: Aerogelstruktur mit Strukturmerkmalen, die die Kopplung begünstigen (rote Pfeile): (1) schmaler Hals zwischen zwei benachbarten Primärpartikeln, (2) tote Enden, (3) starke Windung.

Der innere Wärmeleitwiderstand R^{th} einer Materialschicht mit der Dicke s ist folgendermaßen definiert [39]:

$$R^{th} = \frac{1}{\Lambda} = \frac{s}{\lambda}. \quad (2.17)$$

Es handelt sich um den Kehrwert des sogenannten Wärmedurchlasskoeffizienten Λ . Letzterer ist wiederum proportional zur Wärmeleitfähigkeit λ des entsprechenden Materials. Für den Kopplungsterm λ_c ergibt sich damit aus einer einfachen Serienschaltung der beiden Widerstände für die Festkörper- (R_s^{th}) und Gasphase (R_g^{th}) folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \lambda_c(p_g, T) &= (R_s^{th} + R_g^{th})^{-1} \cdot s_{ges} \\ &= \left[\frac{s_s}{\lambda_s(T)} + \frac{s_g}{\lambda_{Kn}(p_g, T)} \right]^{-1} \cdot (s_s + s_g) \\ &= \lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot \frac{\lambda_s(T)}{\lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot s_s + \lambda_s(T) \cdot s_g} \cdot (s_s + s_g) \\ &\equiv \lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot f(p_g, T). \end{aligned} \quad (2.18)$$

$f(p_g, T)$ wird im Folgenden als „Skalierungsfunktion“ bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird angenommen, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit stets größer ist als die entsprechende Wärmeleitfähigkeit in der Gasphase ($\lambda_s > \lambda_{Kn}$).

In porösen Materialien wird Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung signifikant, wenn der thermische Widerstand zwischen zwei Punkten auf dem Festkörpergerüst auf direktem Weg durch das Gas geringer wird als auf dem gewundenen Festkörperpfad. In Aerogel kann der Kopplungseffekt somit durch folgende Strukturmerkmale begünstigt werden (Abb. 2.8 rechts): Punktkontakte bzw. schmale Hälse zwischen zwei Primärpartikeln (1), tote Enden (2) und starke Windungen der Festkörperstränge (3). Ob in einem porösen System thermische Kopplung von Festkörper- und Gasphase tatsächlich relevant ist, kann man dadurch erkennen, dass ein experimentell bestimmter λ_g -Wert größer ist als der entsprechende Wert für die reine Gaswärmeleitfähigkeit λ'_g gemäß Gleichung (2.15). Bei gasdruckabhängigen Messkurven äußert sich dies durch eine sogenannte Überhöhung der s -Kurve, d.h. bei hohen Gasdrücken übersteigt ihr Sättigungswert die effektive Wärmeleitfähigkeit des freien Gases, $\Phi \cdot \lambda_{g,0}$, wenn der Sockelwert λ_{evac} von den Messkurven abgezogen wurde (siehe Abb. 1.1).

2.5 Eigenschaften des freien Gases

Für die Wärmeleitfähigkeit des freien Gases, $\lambda_{g,0}$, kann folgende temperaturabhängige Beziehung aus der Boltzmannschen Transportgleichung hergeleitet werden [37]:

$$\lambda_{g,0}(T) = \frac{1}{3} \rho_g(p_g, T) \cdot c_v(T) \cdot \bar{v}_g(T) \cdot l_g(p_g, T). \quad (2.19)$$

Dabei ist ρ_g die Gasdichte, c_v die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen und \bar{v}_g die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen. Gemäß Gleichung (2.19) ist $\lambda_{g,0}$ unabhängig vom Gasdruck, denn es gelten folgende Abhängigkeiten: $\rho_g \propto p_g$ und $l_g \propto 1/p_g$ (siehe Gleichung (2.9)). Allerdings ist die Boltzmannsche Transportgleichung nur gültig für verdünnte Gase (Moleküldurchmesser $d_M \ll l_g$), d.h. bei der Herleitung von Gleichung (2.19) wurden punktförmige Gasteilchen angenommen und nur Zweierstöße berücksichtigt.

Ab Gasdrücken von etwa 1 MPa gelten für die verwendeten Gase diese Annahmen nicht mehr [40]; dann gehen die Gase allmählich in den „dichten“ Zustand über. In diesem Druckbereich müssen Mehrfachstöße und das Kovolumen der Moleküle entsprechend der Theorie von Enskog [41] berücksichtigt werden.

In Abb. 2.9 sind für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gase experimentelle Literaturwerte zu $\lambda_{g,0}$ bei Raumtemperatur zwischen 0,1 MPa und 12 MPa in der Übersicht dargestellt [42 - 47]. Für spätere Modellrechnungen wurden vereinfacht geeignete rein mathematische Fitgleichungen ((A 1.1) bzw. (A 1.2)) an diese Literaturwerte angepasst (siehe Hilfslinien in Abb. 2.9).

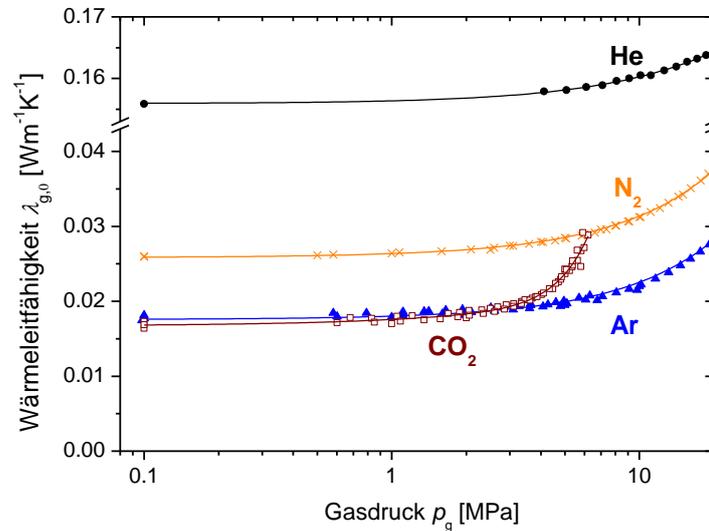


Abb. 2.9: Von dritter Seite experimentell bestimmte Daten für die Wärmeleitfähigkeit von freiem Helium, Stickstoff, Argon und Kohlenstoffdioxid zwischen 298 K und 308 K in Abhängigkeit vom Gasdruck [42 - 47]. Die Hilfslinien stellen rein mathematische Fitkurven ohne physikalischen Hintergrund gemäß der Gleichungen (A 1.1) und (A 1.2) des Anhangs dar.

Abb. 2.9 zeigt, dass bis etwa 1 MPa $\lambda_{g,0}$ für alle Gase weitgehend konstant bleibt. Oberhalb von 1 MPa steigt $\lambda_{g,0}$ für alle Gase an. Für Helium ist der Anstieg etwas geringer als für Stickstoff und Argon, was durch den kleineren Molekülradius begründet ist [40]. Sehr auffällig ist, dass bei Kohlenstoffdioxid der Anstieg viel früher und drastischer einsetzt als bei den übrigen Gasen. Das kann auf den Phasenübergang von gasförmig zu flüssig bei etwa 5,7 MPa zurückgeführt werden [48]. Die restlichen Gase können durch Erhöhung des Drucks bei Raumtemperatur nicht verflüssigt werden, denn ihre kritischen Punkte werden jeweils überschritten [32]; es liegen dann überkritische dichte Gase vor.

3 Theoretische Betrachtungen zum Kopplungseffekt

Um ein besseres Verständnis für den Kopplungseffekt zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung zu erhalten, wurden einerseits Betrachtungen anhand eines thermischen Widerstandsnetzwerkes (Serienschaltung) und anhand von Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt. Darüber hinaus wurden bereits existierende theoretische Modelle speziell für Kopplung in Aerogel angepasst bzw. verbessert.

3.1 Einfaches thermisches Widerstandsnetzwerk

Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung kann mit Hilfe von thermischen Widerstandsnetzwerken beschrieben werden. Im Folgenden wird die Serienschaltung der Wärmeleitwiderstände von Festkörper- und Gasphase aus Kapitel 2.4.3 (Gleichung (2.18)) herangezogen, um qualitative Abhängigkeiten des Kopplungsterms λ_c zu untersuchen.

In Abb. 3.1 ist λ_c im Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit λ_{kn} in der Gasphase gegen das Streckenverhältnis beider Phasen (s_s/s_g), aufgetragen. Es werden fünf Kurven mit unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeitsverhältnissen (λ_s/λ_{kn}) der beiden Phasen gezeigt. Für $s_s/s_g = 0$ existiert keine Festkörperphase; es tritt nur reine Gaswärmeleitung auf. Folglich gilt hier für alle Kurven, dass der „Kopplungsterm“ der reinen Gaswärmeleitfähigkeit entspricht ($\lambda_c/\lambda_{kn} = 1$). Mit zunehmendem Anteil der Festkörperphase (s_s/s_g) steigen alle Kurven an, d.h. λ_c wird zunehmend größer als λ_{kn} . Dies bedeutet wiederum, dass der Betrag der Kopplung ansteigt bzw. dass der Einfluss des thermischen Kontaktwiderstandes durch die Gasphase verringert wird. Je größer die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s im Vergleich zur Gaswärmeleitfähigkeit λ_{kn} wird, umso stärker ist der Anstieg der Kurven bzw. der Kopplungseffekt. Für sehr große Festkörperanteile ($s_s/s_g \rightarrow \infty$) werden schließlich alle Kurven allmählich in den jeweiligen Wert für λ_s/λ_{kn} übergehen, denn der Kopplungsbetrag entspricht dann der Festkörperwärmeleitfähigkeit. Für $s_s/s_g < 2$ liegen alle gezeigten Kurven eng beieinander; das bedeutet, dass in diesem Bereich der Einfluss der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s auf den Kopplungsterm λ_c mit maximal 15 % gering ist. Mit zunehmendem Festkörperanteil gewinnt die Festkörperwärmeleitfähigkeit an Einfluss; dies wird durch vergrößerte Abstände zwischen den einzelnen Kurven deutlich. Je größer jedoch λ_s im Vergleich zu λ_{kn} wird, umso weniger sensitiv reagiert λ_c auf eine Änderung.

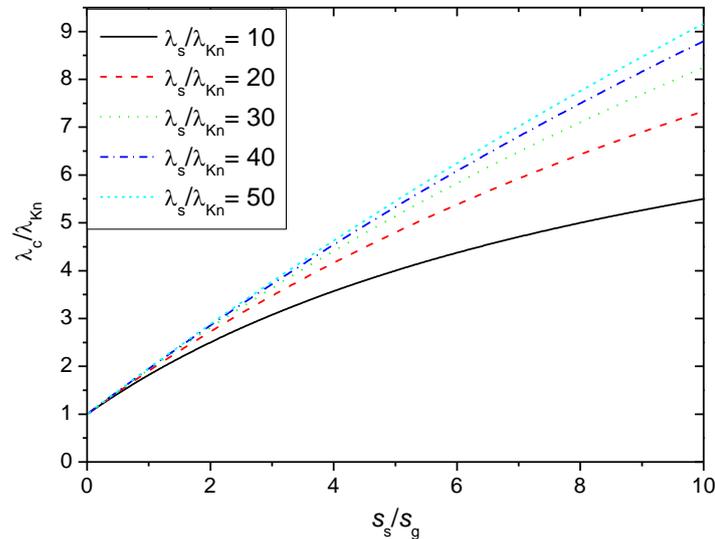


Abb. 3.1: Theoretische Abhängigkeiten des Kopplungsterms λ_c gemäß Gleichung (2.18); betrachtet wird der Einfluss des Streckenverhältnisses, s_s/s_g , beider Phasen sowie der Einfluss des Verhältnisses von Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s zu Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} .

In Abb. 3.2 ist der Kopplungsterm λ_c gegen die reine Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} aufgetragen, wobei beide Größen auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s bezogen sind. Berechnet wurden fünf Kurven mit unterschiedlichem Streckenverhältnis s_s/s_g . λ_{Kn}/λ_s wird zwischen 0 und 1 variiert. Die resultierenden λ_c/λ_s -Werte liegen ebenfalls stets zwischen 0 und 1. Immer dann wenn λ_c/λ_s größer ist als λ_{Kn}/λ_s , ist der Kopplungseffekt bemerkbar, d.h. die sich nicht berührenden Festkörperteile werden über die Gasphase thermisch kurzgeschlossen. Man kann erkennen, dass dies im Allgemeinen nur der Fall ist, wenn $s_s/s_g > 0,1$ ist (für $0 < \lambda_{Kn} < \lambda_s$). Je größer der Festkörperanteil wird, umso niedrigere Verhältnisse von Gas- zu Festkörperwärmeleitfähigkeit erzielen einen hohen Kopplungsbeitrag. Für $s_s/s_g = 1000$ ist λ_c beispielsweise bereits ab $\lambda_{Kn}/\lambda_s = 0.02$ auf 96 % der Festkörperwärmeleitfähigkeit angestiegen. Dies bedeutet, dass der thermische Kontaktwiderstand einer sehr kleinen Lücke im Festkörpergerüst eines porösen Materials selbst für vergleichsweise geringe Gaswärmeleitfähigkeiten vernachlässigbar werden kann.

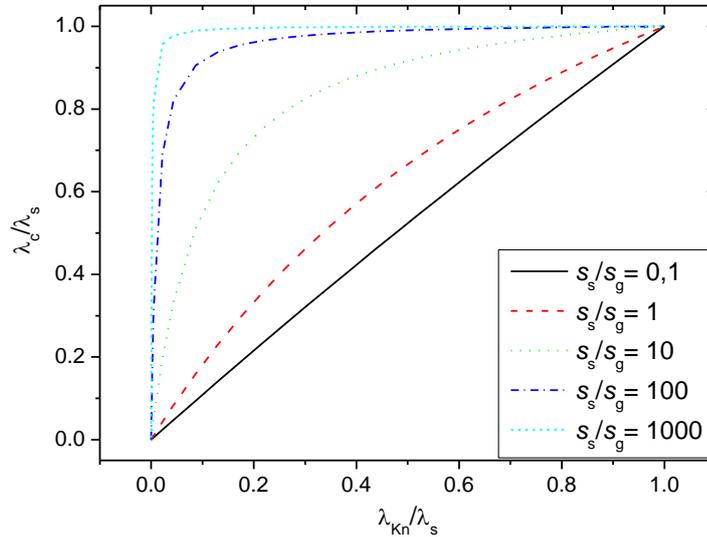


Abb. 3.2: Theoretische Abhängigkeiten des Kopplungsterms λ_c gemäß Gleichung (2.18); betrachtet wird der Einfluss der Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} im Verhältnis zur Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s sowie der Einfluss des Streckenverhältnisses, s_s/s_g , beider Phasen.

Nun wird der Kopplungsterm in Abhängigkeit vom Gasdruck untersucht und mit der reinen Gaswärmeleitfähigkeit ohne Betrachtung von Kopplungseffekten verglichen. Die gepunktete Kurve in Abb. 3.3 zeigt die reine Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{Kn}(p_g)$ (Gleichung (2.13)) von Argon für eine Distanz s_g in der Gasphase von $0,5 \mu\text{m}$ (typischer Wert für die untersuchten Proben). Die zu dieser Porengröße gehörenden Kopplungsterme $\lambda_c(p_g)$ gemäß Gleichung (2.18) werden für unterschiedlich große Festkörperphasen (s_s) mit einer Wärmeleitfähigkeit von $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in Form der durchgezogenen Linien dargestellt. Bei niedrigen Gasdrücken sind beide Arten der Wärmeleitfähigkeit unterdrückt und mit steigendem Gasdruck beginnen beide zu wachsen, wobei $\lambda_c(p_g)$ stärker zunimmt als $\lambda_{Kn}(p_g)$. Daher nimmt der Unterschied zwischen $\lambda_{Kn}(p_g)$ und $\lambda_c(p_g)$ – welcher letztlich das Ausmaß der thermischen Kopplung beider Phasen direkt widerspiegelt – ebenfalls mit steigendem Gasdruck zu. Der Grund hierfür ist, dass gemäß Gleichung (2.13) mit steigendem Gasdruck die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase zunimmt bzw. ihr thermischer Widerstand abnimmt. Dadurch wird die Kopplung von Gas- und Festkörperwärmeleitung mit zunehmendem Gasdruck verstärkt.

Wie weiter oben gezeigt wurde, hängt der Betrag der Kopplung allerdings auch vom Verhältnis der Strecken innerhalb beider Phasen (s_s/s_g) ab. Für verhältnismäßig kleine Festkörperphasen wird daher ein Kurzschließen des Festkörperpfades über die Gasphase in allen Druckbereichen unwesentlich. Deshalb liegen für $s_s/s_g = 0,2$ die Kurven für thermische Kopplung und reine Gaswärmeleitung relativ eng beieinander (siehe blaue und gepunktete Kurven in Abb. 3.3). Im Allgemeinen werden hohe Kopplungsbeiträge für hohe Gasdrücke bei hohen Festkörperanteilen (z.B. $s_s/s_g > 1$) erreicht.

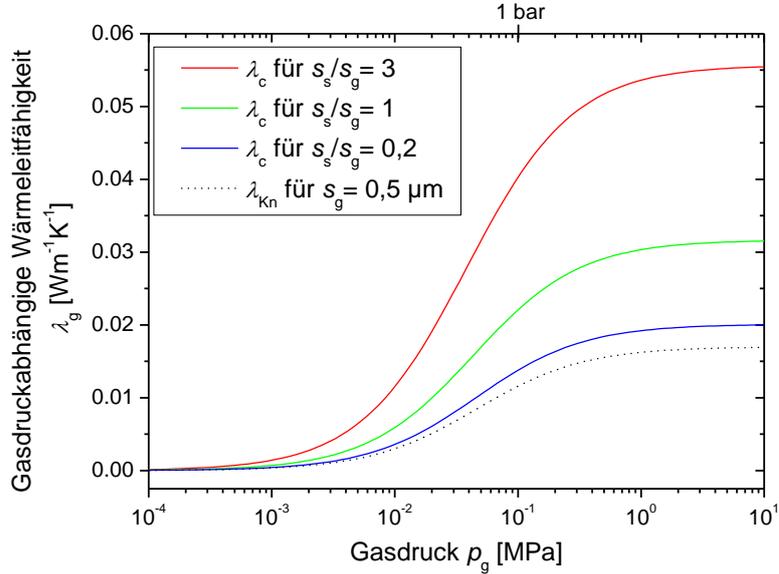


Abb. 3.3: Reine Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} (gepunktete Linie) und zugehörige Wärmeleitfähigkeiten λ_c aufgrund von Kopplung zwischen Gas- und Festkörperphase (durchgezogene Linien) in Abhängigkeit vom Gasdruck. $\lambda_{Kn}(p_g)$ wurde anhand Gleichung (2.13) berechnet und $\lambda_c(p_g)$ für drei verschiedene Streckenverhältnisse s_s/s_g anhand von Gleichung (2.18). Die Strecke in der Gasphase betrug konstant $0,5 \mu\text{m}$. Als Gas wurde Argon bei Raumtemperatur und als Festkörperwärmeleitfähigkeit der Wert $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (typisch für Resorcin-Formaldehyd) angenommen.

3.2 Skalierungsmodell

In Kapitel 2.4.3 wird der Kopplungsterm $\lambda_c(p_g, T)$ für ein einfaches Schichtsystem als Serienschaltung der thermischen Widerstände R_s^{th} und R_g^{th} beider Phasen beschrieben (siehe Gleichung (2.18)). Für verschwindend kleine Gasdrücke gilt: $\lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot s_s \ll \lambda_s(T) \cdot s_g$ (unabhängig von den Strecken in den beiden Phasen, da λ_{Kn} gegen null geht). Diese Beziehung ist auch unabhängig vom Gasdruck gültig, wenn der Anteil der Festkörperphase kleiner ist als der der Gasphase ($s_s < s_g$), da für alle betrachteten Systeme $\lambda_{Kn} < \lambda_s$ gilt. Für die angegebenen Bedingungen kann Gleichung (2.18) schließlich ausgedrückt werden als

$$\begin{aligned} \lambda_c(p_g, T) &\approx \lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot \left(\frac{s_s}{s_g} + 1 \right) = \lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot f_{\text{max}} \\ &= \lambda_{Kn}(p_g, T) \cdot F \cdot \Phi = \lambda'_g(p_g, T) \cdot F. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Formal gesehen entspricht somit der gasdruckabhängige Kopplungsterm für die genannten Spezialfälle einer s -Kurve für reine Gaswärmeleitung (siehe Gleichung (2.15)), die mit einem konstanten Faktor f_{\max} (einschließlich Porosität Φ) bzw. F (ausschließlich Porosität Φ) skaliert wurde. Der gezeigte Sachverhalt ist anschaulich in Abb. 3.4 dargestellt. Hier wurden die Skalierungsfunktionen $f(p_g) = \lambda_c(p_g) / \lambda_{\text{Kn}}(p_g)$ (siehe Gleichung (2.18)) zu den in Abb. 3.3 berechneten Kopplungstermen ermittelt. Man kann deutlich erkennen, dass für $s_s < s_g$ die Skalierungsfunktion im gesamten Druckbereich weitgehend konstant ist (siehe blaue Kurve). Für größere Streckenverhältnisse geht der für niedrige Gasdrücke berechnete Skalierungsfaktor $f_{\max} = s_s/s_g + 1$ ab dem mittleren Gasdruckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ MPa und 1 MPa in einen niedrigeren konstanten Wert f_{\min} über, da dann die Gaswärmeleitfähigkeit relevant wird.

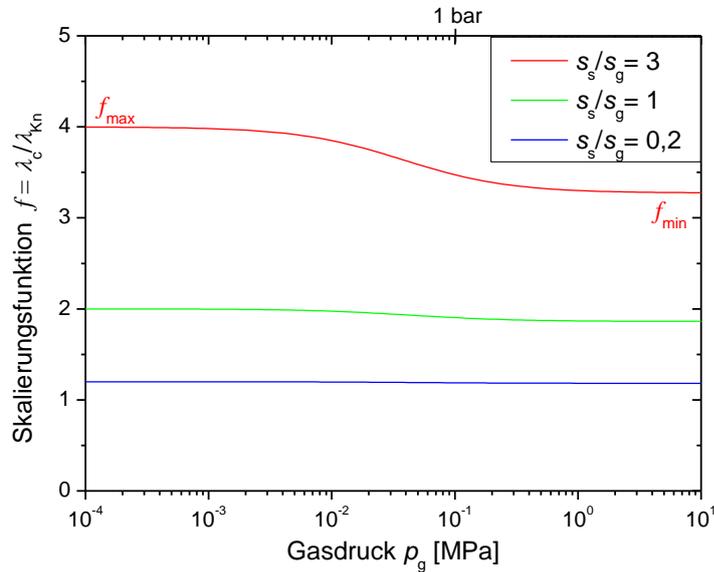


Abb. 3.4: Skalierungsfunktionen $f(p_g)$ zu den Kopplungstermen aus Abb. 3.3, welche anhand einer einfachen Serienschaltung der thermischen Widerstände von Festkörper- und Gasphase berechnet wurden.

In Abb. 3.5 wird die Serienschaltung der thermischen Widerstände R_s^{th} und R_g^{th} (Gleichung (2.18)) direkt mit dem einfachen Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) in Abhängigkeit vom Gasdruck verglichen. Hierfür werden die gleichen Streckenverhältnisse s_s/s_g wie in Abb. 3.3 verwendet. Mit dem konstanten Skalierungsfaktor $f_{\max} = s_s/s_g + 1$ wird bei niedrigen Gasdrücken eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Kurvenscharen unabhängig vom Verhältnis s_s/s_g erzielt. Je höher der Gasdruck ist, umso mehr weichen beide Kurvenscharen voneinander ab (siehe gestrichelte und durchgezogene Linien). Die gestreckten s -Kurven überragen dann für $s_s/s_g > 1$ deutlich den exakten Kopplungsterm. Das liegt daran, dass die Skalierungsfunktion bei hohen Gasdrücken einen geringeren Wert f_{\min} annimmt (siehe Abb. 3.4). Für $s_s/s_g < 1$ wird die Abweichung von Serienschaltung und Skalierungsmodell bei hohen Gasdrücken vernachlässigbar (siehe $s_s/s_g = 0,2$ in Abb. 3.5), da die Skalierungsfunktion für diesen Fall im gesamten Druckbereich näherungsweise konstant bei f_{\max} liegt (siehe Abb. 3.4). Wählt man

allerdings aus Abb. 3.4 den Grenzwert $f_{\min} = 3,27$ für hohe Gasdrücke als globalen Skalierungsfaktor, so wird auch für $s_s/s_g > 1$ eine relativ gute Übereinstimmung von Serienschaltung und Skalierungsmodell in allen Druckbereichen erreicht (siehe rote Strich-Punkt-Linie in Abb. 3.5).

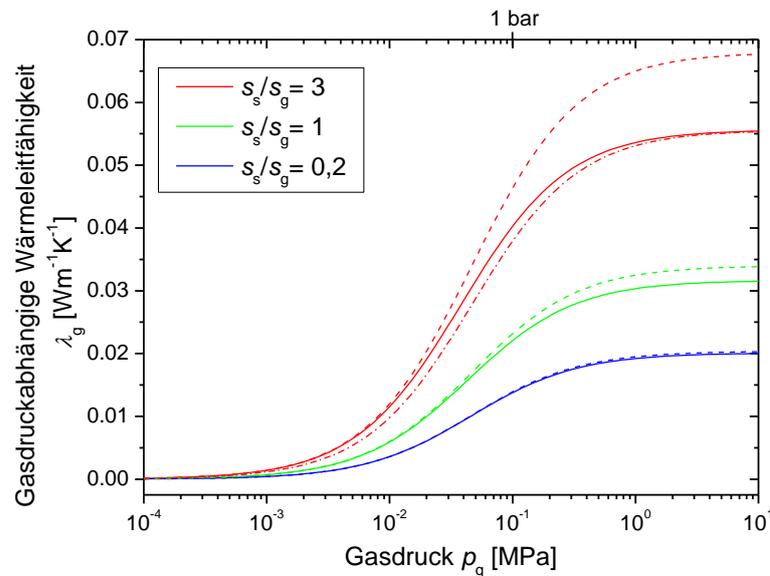


Abb. 3.5: Vergleich des anhand einer Serienschaltung (Gleichung (2.18)) genau berechneten Kopplungsterms $\lambda_c(p_g)$ (durchgezogene Linien) mit dem durch Skalierung der reinen Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{Kn}(p_g)$ angenäherten $\lambda_c(p_g)$ gemäß Gleichung (3.1). Bei den gestrichelten Linien wurde als Skalierungsfaktor jeweils $f_{\max} = s_s/s_g + 1$ gewählt. Bei der roten Strich-Punkt-Linie wurde mit $f_{\min} = 3,27$ skaliert.

Eine anschauliche Darstellung des Skalierungsmodells ist bereits in Kapitel 3.1 mit Hilfe von Abb. 3.3 erfolgt: Mit zunehmendem Gasdruck nimmt der thermische Widerstand der Gasphase ab, wodurch die thermische Kopplung zwischen Gas und Festkörper immer mehr verstärkt wird. Der wachsende Kopplungsbeitrag führt somit zu einer Streckung der ursprünglichen s -Kurve für reine Gaswärmeleitung.

Bisher wurden Systeme mit nur einem konstanten Streckenverhältnis s_s/s_g betrachtet. In realen Systemen wie Aerogelen treten jedoch viele verschiedene Strecken in der Gasphase auf. Dass auch dann das Skalierungsmodell noch sinnvolle Ergebnisse liefert, kann folgendermaßen begründet werden: Je größer der Gasdruck ist, umso schmalere Gasphasenbereiche erfüllen die Bedingung $Kn \approx 1$ und können somit zur Kopplung beitragen; je schmalere die Gasphase bei gleichbleibendem Festkörperanteil ist, umso größer ist auch der Kopplungsbeitrag (siehe Abb. 3.6). Folglich wächst der Kopplungsanteil wieder mit steigendem Gasdruck an, was wiederum einer Skalierung der ursprünglichen s -Kurve (Gleichung (2.15)) entspricht.

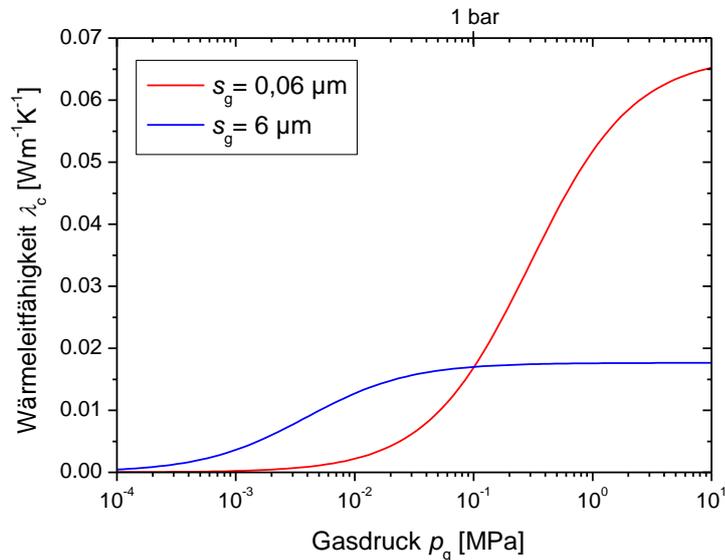


Abb. 3.6: Wärmeleitfähigkeit λ_c aufgrund von Kopplung zwischen Gas- und Festkörperphase als Funktion des Gasdrucks. Die Kurven wurden anhand einer Serienschaltung der thermischen Widerstände beider Phasen (Gleichung (2.18)) für zwei verschiedene Distanzen in der Gasphase, s_g , berechnet. Die Strecke innerhalb des Festkörpers betrug immer $0,25 \mu\text{m}$. Als Gas wurde Argon bei Raumtemperatur und als Festkörperwärmeleitfähigkeit der Wert $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ angenommen.

3.3 Aerogelmodell mit Kopplung im Lückenbereich von benachbarten Partikeln

Hier wird angenommen, dass beim Aerogel der Kopplungsbeitrag im Lückenbereich zwischen zwei benachbarten Primärpartikeln (siehe Abb. 2.2) dominiert. Er wird im Folgenden als „Lückenkopplung“ bezeichnet und ist vergleichbar mit der Kopplung im Bereich der Punktkontakte von Kugeln in Kugelschüttungen. Daher wurde das Zellenmodell von Zehner und Schlünder [11], das für die Beschreibung des Wärmetransports in Kugelschüttungen entwickelt wurde, für Aerogel angepasst [49]. Das modifizierte Modell beruht somit auf der idealen Annahme, dass das Aerogel-Gerüst aus kugelförmigen Partikeln mit Punktkontakten aufgebaut ist.

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit im Aerogel wird anhand Gleichung (2.6) berechnet. Da der Schwerpunkt der theoretischen Untersuchungen auf die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g gelegt wird, werden die Beiträge des reinen Festkörpergerüsts (λ_{FK}) und der Strahlung (λ_r) später direkt aus den Messdaten übernommen; ihre Summe entspricht der Wärmeleitfähigkeit eines evakuierten Aerogels. Analog zu Zehner et al. [11] wird der gasdruckabhängige Anteil der Wärmeleitfähigkeit, λ_g , als Parallelschaltung von reiner Gaswärmeleitung in den Poren (Gleichung (2.15)) und Wärmeleitung durch Kopplung von Festkörper- und Gasphase

in den Lückenbereichen berechnet. Die reine Gaswärmeleitfähigkeit λ'_g wird mit einer korrigierten Porosität Π gewichtet, welche sich aus der tatsächlichen Porosität Φ eines Aerogels (siehe Gleichung (2.16)) folgendermaßen berechnen lässt [49]:

$$\Pi = 0,5 \cdot (3\Phi - 1). \quad (3.2)$$

In dieser korrigierten Porosität ist das Lückenvolumen von zwei kugelförmigen Partikeln, die sich in einem Punkt berühren, nicht mehr enthalten. Dieser Bereich wird nämlich dem Koppelseffekt und nicht der reinen Gaswärmeleitung zugeschrieben.

Der Koppelseffekt tritt dann auf, wenn der Wärmestrom von einer Kugel zur anderen über das Gas im Lückenbereich „kurzgeschlossen“ wird, also bei nicht unterdrückter Gaswärmeleitung. Zur Berechnung des Koppungsterms λ_c wurde analog zu Zehner et al. [11] eine zylindrische Einheitszelle eingeführt (siehe Abb. 3.7), die zwei halbe Kugeln mit Punktkontakt und den dadurch entstehenden Lückenbereich beinhaltet. Die Richtung des Temperaturgradienten verläuft entlang der z -Achse. Es wird angenommen, dass sich der Wärmestrom stets parallel zur z -Richtung der Einheitszelle ausbreitet. Dies stellt eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Wärmestromlinien im Kontaktbereich der Kugeln dar.

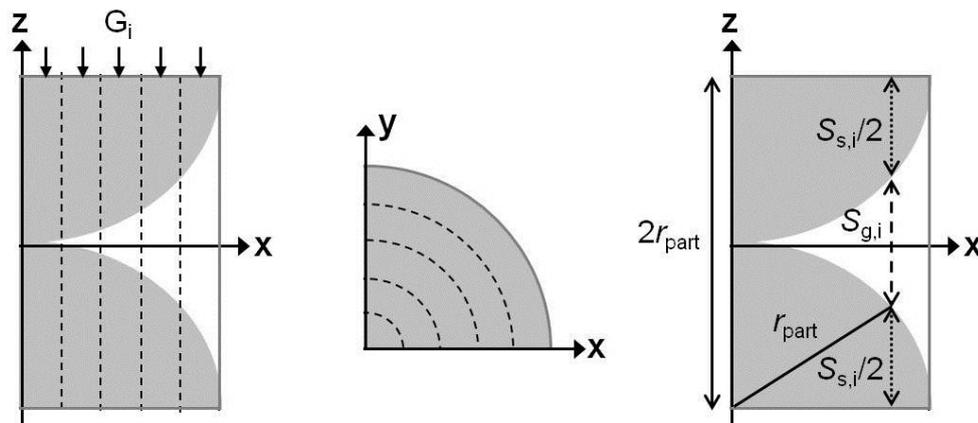


Abb. 3.7: Zylindrische Einheitszelle zur Berechnung des Koppungsbeitrags von Gas zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit Punktkontakt. Links und rechts: Querschnittsfläche des halben Zylinders entlang der Längsachse, Mitte: ein Viertel der Zylindergrundfläche; es sind jeweils fünf Hohlzylinder angedeutet. Die Pfeile links zeigen in Richtung der als parallel angenommenen Wärmestromlinien; G_i ist der Wärmeleitwert des i -ten Hohlzylinders. Rechts sind die bei der Berechnung verwendeten geometrischen Größen illustriert: der Partikelradius r_{part} , die Lückengröße $s_{g,i}$ und die gesamte Partikelhöhe $s_{s,i}$ im i -ten Hohlzylinder.

Mit zunehmender Entfernung von der Zentralachse der Einheitszelle nimmt der Abstand zwischen den Kugeloberflächen in z -Richtung zu. Um dies in der Berechnung zu berücksichtigen, ist die Einheitszelle in N Hohlzylinder mit konstanter Wandstärke unterteilt. Für jeden Hohlzylinder wird die Kopplung von Festkörper- und Gasphase durch eine Serienschaltung der thermischen Widerstände in beiden Phasen berücksichtigt. Die resultierenden Wärmeleitwerte

G_i aller Hohlzylinder müssen parallel geschaltet werden, um den gesamten Kopplungsbeitrag zu erhalten:

$$\begin{aligned}\lambda_c &= (1 - \Pi) \cdot \frac{2r_{\text{part}}}{r_{\text{part}}^2 \pi} \cdot \sum_{i=1}^N G_i \\ &= (1 - \Pi) \cdot \frac{2}{r_{\text{part}} \pi} \cdot \sum_{i=1}^N A_i \left(\frac{s_{g,i}}{\lambda_{\text{Kn},i}} + \frac{s_{s,i}}{\lambda_s} \right)^{-1}.\end{aligned}\quad (3.3)$$

r_{part} ist der Partikelradius; gemäß Abb. 3.7 (rechts) entspricht $2r_{\text{part}}$ der Höhe der Einheitszelle und $r_{\text{part}}^2 \pi$ ihrer Querschnittsfläche. Für die Höhe der Gasphase (Lückengröße) im i -ten Hohlzylinder gilt: $s_{g,i} = 2r_{\text{part}} - s_{s,i}$. Die gesamte Partikelhöhe $s_{s,i}$ im i -ten Hohlzylinder und die entsprechende Ringfläche A_i des Hohlzylinders können anhand der geometrischen Zusammenhänge in Abb. 3.7 von r_{part} abgeleitet werden:

$$s_{s,i} = 2 \sqrt{r_{\text{part}}^2 - \left(i \frac{r_{\text{part}}}{N} \right)^2}, \quad (3.4)$$

$$A_i = \pi \cdot (2i - 1) \cdot \left(\frac{r_{\text{part}}}{N} \right)^2. \quad (3.5)$$

Die Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{Kn},i}$ wird für jede Lückengröße $s_{g,i}$ mit Gleichung (2.13) neu berechnet. Dabei wird auch die Gasdruckabhängigkeit von $\lambda_{g,0}$ bei hohen Gasdrücken berücksichtigt (siehe Kapitel 2.5).

3.4 Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle

Wei et al. [18] und Zeng et al. [50] nehmen zur Beschreibung der Wärmeleitung in Silica-Aerogel eine regelmäßige kubische Anordnung der Primärpartikel an. Die verwendete kubische Einheitszelle ist in Abb. 3.8 (links) dargestellt. Es wird eindimensionale Wärmeleitung in vertikaler Richtung betrachtet. Die Höhe D der Einheitszelle entspricht der Länge einer Partikelkette und in etwa der mittleren Porengröße. Dieser geometrische Parameter kann mit den Gleichungen (A 2.5) bis (A 2.7) des Anhangs aus den Struktureigenschaften eines Aerogels (Dichte, massenspezifische externe Oberfläche, ...) berechnet werden. Im Folgenden wird dieses Aerogelmodell als „(ursprüngliches) Wei-Modell“ bezeichnet.

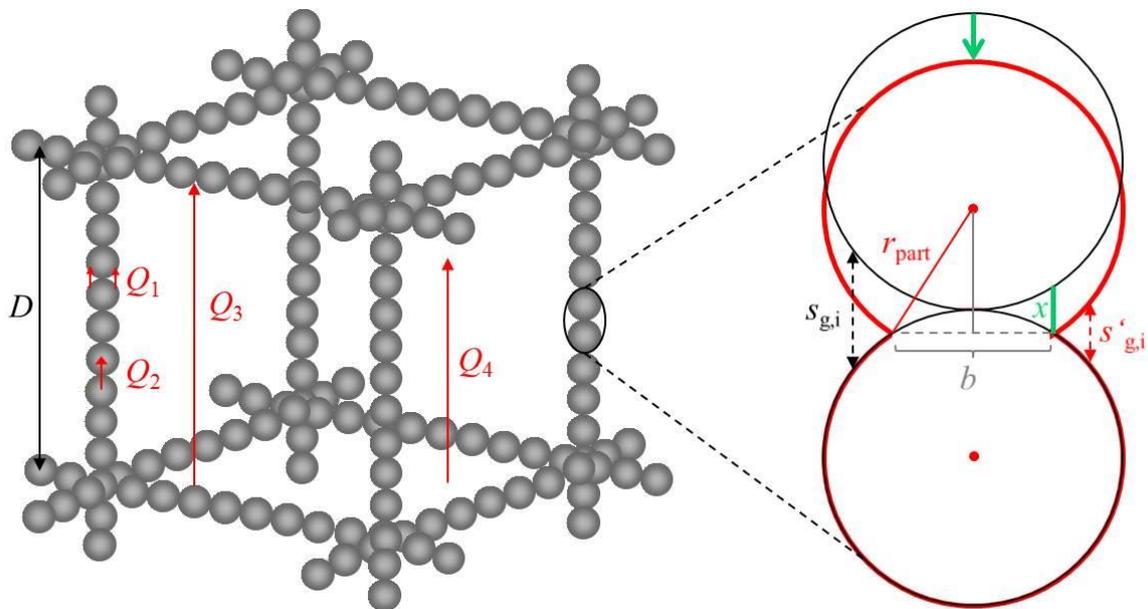


Abb. 3.8: Links: kubische Einheitszelle mit der Höhe D zur Berechnung der Gesamtwärmeleitfähigkeit eines Aerogels gemäß Wei et al. [18] und Zeng et al. [50]; die Wärmeströme Q_1 bis Q_4 werden durch Pfeile angedeutet. Rechts: geometrische Zeichnung zur Berechnung der Lückengrößen $s'_{g,i}$ von zwei Partikeln, die über einen Hals mit dem Durchmesser b miteinander verbunden sind (rote Kreise). Die Lückengrößen $s_{g,i}$ gehören zu zwei Partikeln mit Punktkontakt (schwarze Kreise).

Im Wei-Modell werden für den Wärmetransport mittels Wärmeleitung über die Gas- und Festkörperphase vier Bereiche unterschieden:

1. Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung im Lückenbereich zweier benachbarter Primärpartikel (Wärmestrom Q_1)
2. Reine Festkörperwärmeleitung durch direkten Festkörperkontakt der einzelnen Partikel (Wärmestrom Q_2)
3. Thermische Kopplung von horizontal verlaufenden Partikelsträngen über die dazwischenliegende Gasphase (Wärmestrom Q_3)
4. Reine Gaswärmeleitung im inneren der Einheitszelle (Wärmestrom Q_4)

Die Wärmeströme Q_1 und Q_4 wurden beim Aerogelmodell mit Lückenkopplung in Kapitel 3.3 bereits berücksichtigt. Neu hinzu kommt im Wei-Modell der Wärmestrom Q_3 , der im Folgenden als „Porenkopplung“ bezeichnet wird (siehe Gleichung (A 2.2) im Anhang). Im Rahmen dieser Arbeit wird die reine Festkörperwärmeleitung Q_2 wie auch im vorigen Kapitel aus den Messdaten übernommen und nicht explizit berechnet. Die reine Gaswärmeleitung Q_4 wird auch hier anhand der Knudsen-Formel (Gleichung (2.13)) bestimmt.

Die Berechnung der Lückenkopplung Q_1 ist ähnlich wie im vorigen Modell (Kapitel 3.3). Allerdings werden im Wei-Modell Partikelhälse berücksichtigt, wohingegen vorher Punktkontakte angenommen wurden. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass die Summe für die pa-

parallel geschalteten Hohlzylinder hier als Integral dargestellt wird und dieses gelöst wird (siehe Gleichung (A 2.1) im Anhang). Dadurch können allerdings für die verschiedenen Lückengrößen $s_{g,i}$ der einzelnen Hohlzylinder (siehe Abb. 3.7) keine separaten Gaswärmeleitfähigkeiten $\lambda_{Kn,i}$ berücksichtigt werden. Wei et al. nehmen für alle in der Gasphase auftretenden Abstände die in den großen Poren vorherrschende Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{Kn}(D)$ an. Die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit nach Wei et al. zeigt Gleichung (A 2.4) im Anhang.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Modell von Wei et al. erweitert („modifiziertes Wei-Modell“). Hierfür wurden im Aerogelmodell mit Lückenkopplung (siehe Kapitel 3.3) Partikelhalse und Porenkopplung berücksichtigt. Analog zu Gleichung (3.3) ergibt sich somit der modifizierte Kopplungsbeitrag der Lücken zu

$$\lambda'_c = \frac{1}{D} \cdot \sum_{i=i_H}^N A_i \left(\frac{s'_{g,i}}{\lambda_{Kn,i}} + \frac{s_{s,i}}{\lambda_s} \right)^{-1}. \quad (3.6)$$

i_H gibt die Anzahl der Hohlzylinder an, welche den Halsdurchmesser b bilden. Die Höhe der Gasphase $s'_{g,i}$ (Lückengröße) im i -ten Hohlzylinder lässt sich anhand der geometrischen Zusammenhänge in Abb. 3.8 (rechts) folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} s'_{g,i} &= s_{g,i} - x = \\ &= 2 \cdot \left(\sqrt{r_{\text{part}}^2 - \left(i_H \cdot \frac{r_{\text{part}}}{N} \right)^2} - \sqrt{r_{\text{part}}^2 - \left(i \cdot \frac{r_{\text{part}}}{N} \right)^2} \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die übrigen Parameter in Gleichung (3.6) entsprechen genau denen aus Kapitel 3.3. Die Berechnung der Porenkopplung des modifizierten Wei-Modells entspricht der des ursprünglichen Wei-Modells (Gleichung (A 2.2) im Anhang). Als Abstand, der relevant ist für die Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} zwischen den Partikelsträngen, wurde $D - b$ gewählt. Die Gewichtungsfaktoren der einzelnen Beiträge zum Gesamtwärmetransport ergeben sich direkt aus der Geometrie der kubischen Einheitszelle und entsprechen ebenfalls denen von Wei et al. [18].

3.5 Finite-Differenzen-Modelle

Mit Hilfe des Computer-Programms HEAT2 wurden Finite-Differenzen-Berechnungen an zweidimensionalen porösen Strukturen durchgeführt. Berechnet wurden der Wärmestrom und Isothermen für stationäre Wärmeleitung. Die Strukturen wurden auf der Grundlage eines rechteckigen Gitters definiert.

3.5.1 Thermische Kopplung für verschiedene Strukturmerkmale

Folgende Strukturmerkmale können bei porösen Festkörpern auftreten: Stege, Hälse, Windungen und tote Enden; bei Aerogel sind alle 4 Merkmale vertreten. Die Einheitszellen der entsprechenden charakteristischen Modellstrukturen für die Simulation sind in Abb. 3.9 dargestellt. Der oberen und unteren Zellgrenze wurde jeweils eine konstante Temperaturdifferenz von 1 K aufgeprägt. Die rechten und linken Zellgrenzen wurden als adiabatisch betrachtet. Alle vier erzeugten Modellstrukturen besitzen eine Porosität von 45 %. Die Anpassung der Porositäten erfolgte über eine geringfügige Variation der horizontalen Breiten von Steg bzw. totem Ende.

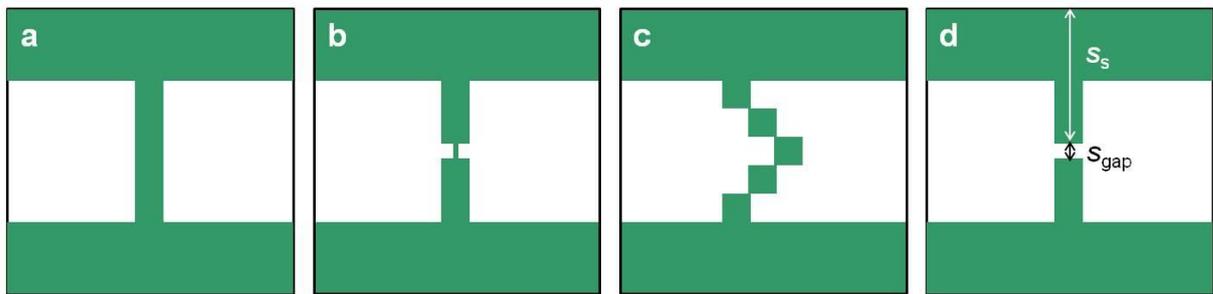


Abb. 3.9: Maßstabsgetreu gezeichnete Einheitszellen zur Darstellung der Strukturmerkmale von porösen Festkörpern im Computer-Programm HEAT2: a) Steg, b) Hals, c) Windung, d) totes Ende. Die grünen Bereiche repräsentieren das Festkörper-Material, wohingegen die weißen Bereiche die Gasphase darstellen. Die Porositäten aller Strukturen betragen 45 %. Die Zellenhöhen und -breiten betragen jeweils 0,2 mm.

Innerhalb der gezeigten Strukturen wurde der vertikale Wärmetransport aufgrund von Festkörper- und Gaswärmeleitung in Abhängigkeit vom Gasdruck in der Gasphase (weiße Bereiche in Abb. 3.9) berechnet. Das bedeutet, dass für alle vertikalen Distanzen, die innerhalb der Gasphase einer Struktur auftreten, die entsprechenden Gaswärmeleitfähigkeiten λ_{kn} zum jeweiligen Gasdruck gemäß Gleichung (2.13) erst berechnet werden mussten, bevor sie ins Modell integriert werden konnten. Dieser Prozess wurde für verschiedene Gasdrücke von 0,1 Pa bis 0,1 MPa wiederholt. Passend zu später durchgeführten Experimenten wurde als Modellgas Argon bei Raumtemperatur angenommen ($\lambda_{g,0} = 0,017 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) und für die Wärmeleitfähigkeit im Festkörpermaterial $\lambda_s = 0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ verwendet.

Die zu den Modellstrukturen berechneten s -förmigen Wärmeleitfähigkeitskurven in Abhängigkeit des Gasdrucks sind in Abb. 3.10 dargestellt. Der Anteil der Wärmeleitung über das Festkörpergerüst wurde unterdrückt. Alle Kurven übersteigen deutlich die effektive Wärmeleitfähigkeit von freiem Argon, $\Phi \cdot \lambda_{g,0}$, was bedeutet, dass thermische Kopplung zwischen Festkörper und Gas bei allen Strukturtypen auftritt, selbst bei normalen Stegen (a, schwarze Kurve). Zur Veranschaulichung des Wärmetransports innerhalb dieser Modellstrukturen wer-

den in Abb. 3.11 die jeweils simulierten Isothermen für einen Gasdruck von 0,1 MPa gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass die Wärme senkrecht zu den gezeigten Linien fließt.

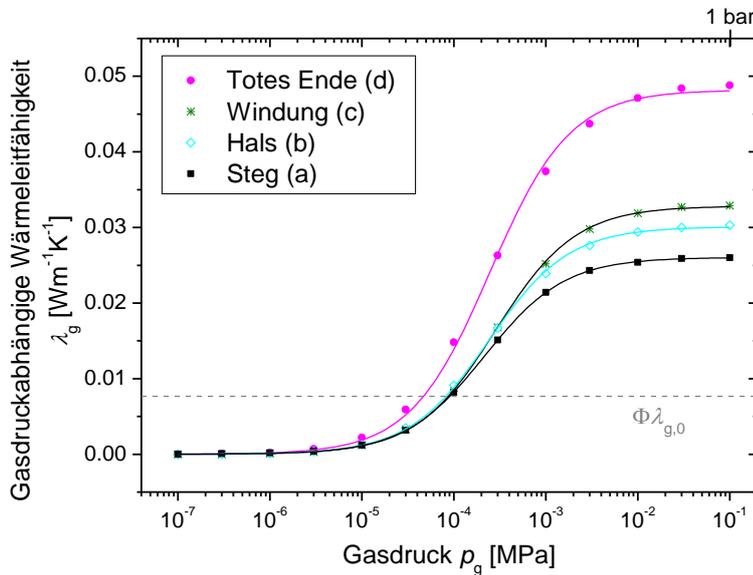


Abb. 3.10: Theoretische gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten λ_g für die Modellstrukturen aus Abb. 3.9 unter der Annahme von Argon-Gas. Die Sockelwerte (Wärmeleitung über das Festkörpergerüst) wurden von den ursprünglich mit HEAT2 berechneten Kurven (λ_{eff}) abgezogen. Für die Wärmeleitfähigkeit im Festkörpermaterial wurde $0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ angenommen. Die durchgezogenen Linien wurden an die simulierten Datenpunkte gefittet unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.15) und (3.1).

Bei Hälsen tritt ein etwas höherer Kopplungseffekt auf als bei Stegen und bei Windungen ist er noch etwas höher als bei Hälsen (siehe Abb. 3.10, Kurven *a*, *b* und *c*). Am meisten Kopplung wird jedoch bei toten Enden erreicht (pinke Kurve, *d*). Einerseits ist das Plateau viel höher als bei den übrigen Kurven und andererseits fängt λ_g auch schon bei niedrigeren Gasdrücken (ca. 3 Pa) an zu wachsen. Die Kurven zu den Strukturmerkmalen „Steg“, „Hals“ und „Windung“ überlappen stattdessen bis etwa 30 Pa und spalten erst bei höheren Gasdrücken auf. Dieses Verhalten kann anhand der Isothermen der evakuierten Systeme „totes Ende“ und „Hals“ in Abb. 3.12 erklärt werden. Bei niedrigen Gasdrücken ist die Gaswärmeleitfähigkeit in der kleinen Lücke zwischen den toten Enden unterdrückt (siehe Gleichung (2.13)). Dieses Hindernis für den Wärmestrom kann mittels der großen Poren, wo die Wärmeleitfähigkeit noch nicht unterdrückt ist, überbrückt werden. Somit beginnt $\lambda_g(p_g)$ vom toten Ende schon früh zu wachsen. Wenn jedoch eine feste Verbindung zwischen oben und unten besteht, wie im Fall des Halses bzw. des Steges und der Windung, dann fließt die Wärme aufgrund des geringeren Widerstandes durch den Festkörper anstatt durch das Gas. Das bedeutet, dass diese Art von Wärmestrom im konstanten Sockel der *s*-Kurve und nicht im gasdruckabhängigen Teil λ_g enthalten ist. Folglich beginnt in Abb. 3.10 der Übergangsbereich der Kurven *a*, *b*, *c* bei höheren Gasdrücken als der von Kurve *d*.

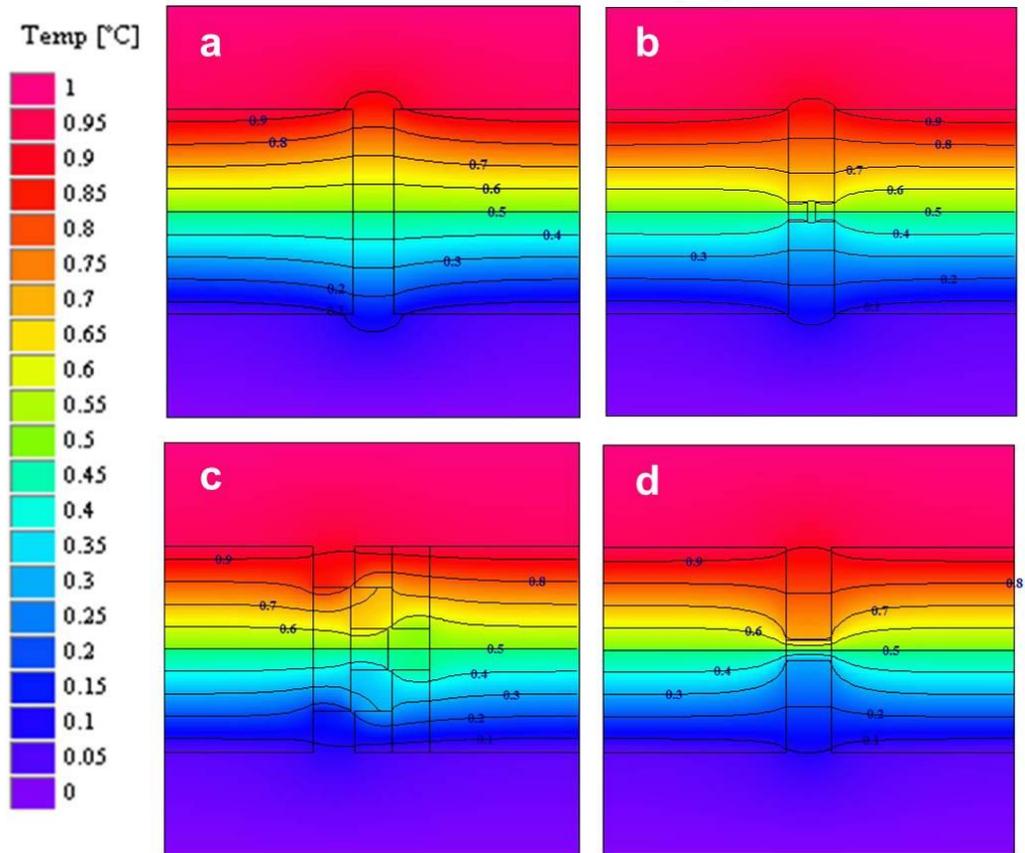


Abb. 3.11: Mit HEAT2 simulierte Isothermen für die Modellstrukturen „Steg“ (a), „Hals“ (b), „Wandung“ (c) und „totes Ende“ (d) unter Atmosphärendruck ($p_g = 0,1 \text{ MPa}$).

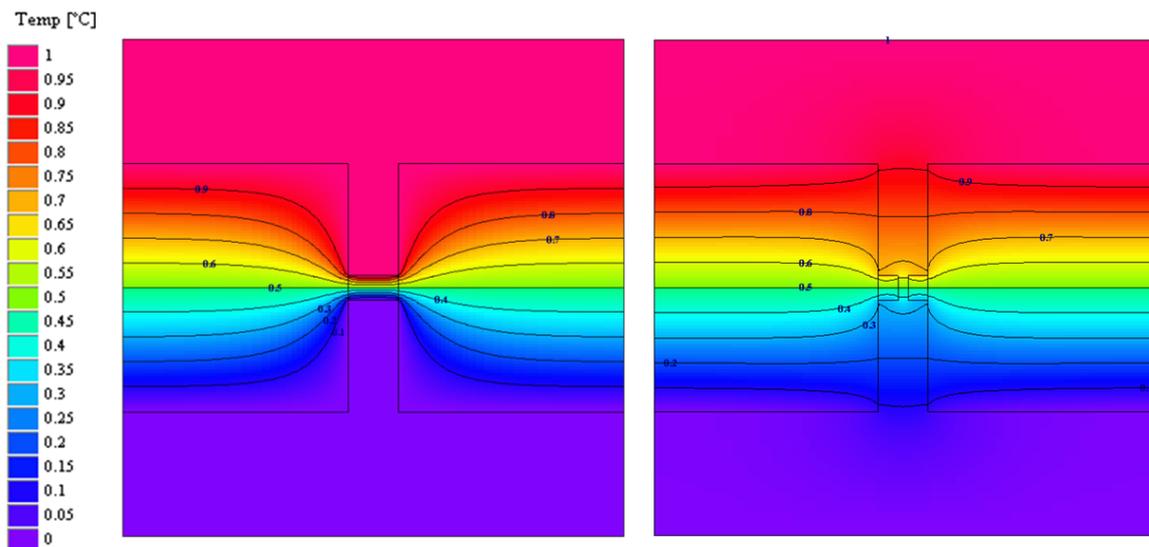


Abb. 3.12: Mit HEAT2 simulierte Isothermen für ein totes Ende (links) und einen Hals (rechts) mit jeweils evakuierten Poren ($p_g = 0,1 \text{ Pa}$).

3.5.2 Thermische Kopplung am toten Ende

In Abb. 3.12 ist deutlich zu erkennen, dass die Isothermen am Rand der toten Enden verbogen sind, also vom sonst horizontalen Verlauf abweichen. Das bedeutet, dass der Wärmestrom von einem zum anderen Festkörperstrang über das Gas in den großen Poren stattfindet. Dieser Kopplungseffekt am toten Ende soll anhand der in Abb. 3.13 gezeigten Modellstruktur genauer analysiert werden. Analog zu den Modellstrukturen in Abb. 3.9 wurde auch hier für die Wärmeleitfähigkeit der Festkörperphase (grüne Bereiche) $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ angenommen und Argon als Modellgas gewählt. Die Berechnungen wurden in Abhängigkeit vom Gasdruck durchgeführt, d.h. im $1 \mu\text{m}$ großen Spalt (s_{gap}) zwischen den toten Enden musste die Gaswärmeleitfähigkeit entsprechend Gleichung (2.13) variiert werden. Da die Gasphase neben den toten Enden („große Poren“) in vertikaler Richtung unbegrenzt ist, ist hier die Gaswärmeleitfähigkeit bei allen betrachteten Gasdrücken voll entwickelt und liegt konstant bei $0,017 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Einerseits wurden Finite-Differenzen-Simulationen unter denselben Randbedingungen wie in Kapitel 3.5.1 durchgeführt, wobei der tatsächliche, gebogene Verlauf der Isothermen bzw. Wärmestromlinien (siehe Abb. 3.13, links) berücksichtigt wird. Andererseits wurde die Gesamtwärmeleitfähigkeit der gegebenen Modellstruktur anhand eines thermischen Widerstandsnetzwerkes bestehend aus einer Serien- und einer Parallelschaltung berechnet, d.h. es wird nur paralleler Wärmestrom in vertikaler Richtung angenommen (siehe Abb. 3.13, Mitte).

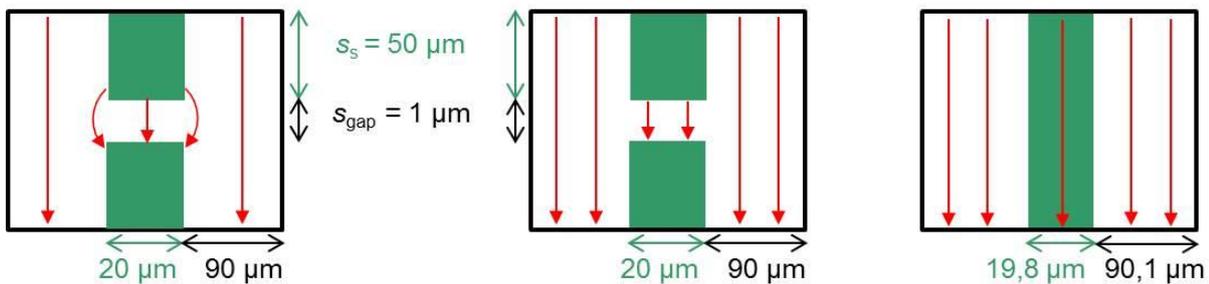


Abb. 3.13: Skizzen einer Modellstruktur zur Berechnung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit eines toten Endes mit Hilfe des Finite-Differenzen-Programms HEAT2 (links) und eines einfachen thermischen Widerstandsnetzwerkes (Mitte). Die grünen Bereiche repräsentieren das Festkörper-Material, wohingegen die weißen Bereiche die Gasphase darstellen. Die rechte Modellstruktur zeigt eine reine Parallelschaltung beider Phasen, wobei die Porosität dieser Zelle der Porosität der Zelle mit dem toten Ende entspricht. Die roten Pfeile deuten den jeweiligen Verlauf der Wärmestromlinien an.

Abb. 3.14 zeigt die effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten als Funktion des Gasdrucks für beide Berechnungsmethoden. Die gestrichelte grüne Kurve, welche die Krümmung der Wärmestromlinien berücksichtigt, verläuft bei niedrigen Gasdrücken deutlich über der durchgezogenen grünen Kurve, welche nur parallelen Wärmestrom beinhaltet. Das liegt daran, dass bei der einfachen Berechnungsmethode mit dem Widerstandsmodell (Abb. 3.13, Mitte) kein direkter Wärmestrom von einem toten Ende zum anderen stattfinden kann, weil die Wärmeleitfähigkeit im dazwischenliegenden Spalt unterdrückt ist und der tatsächliche Kurzschluss über die großen Poren bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird. Bei hohen Gasdrücken laufen

beide Kurven zusammen. Somit wird in diesem Druckbereich die Verbiegung der Wärmestromlinien vernachlässigbar, denn nun können die toten Enden direkt über das Gas im dazwischenliegenden Spalt kurzgeschlossen werden, da hier die Gaswärmeleitfähigkeit nicht mehr unterdrückt ist.

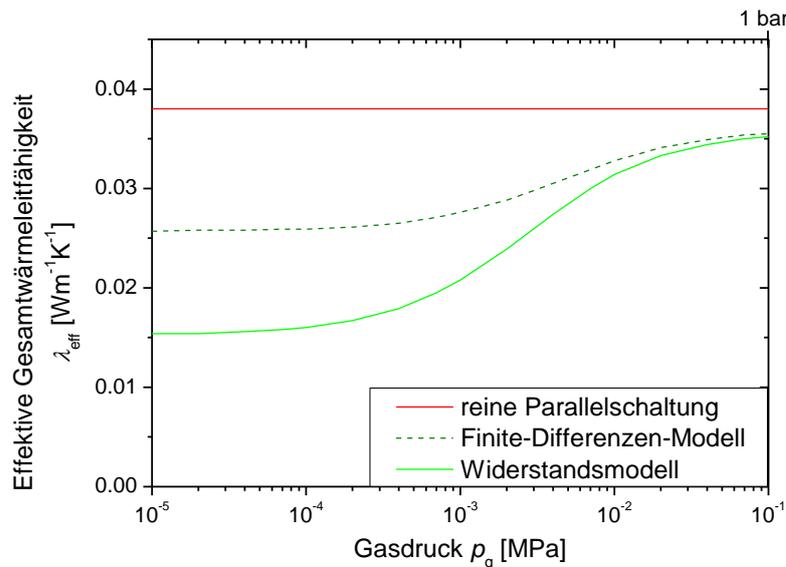


Abb. 3.14: Theoretisch berechnete Gesamtwärmeleitfähigkeiten eines toten Endes als Funktion des Argon-Gasdrucks resultierend aus einer genauen (grüne gestrichelte Linie) und einer ungenauen (grüne durchgezogene Linie) Berechnungsmethode im Vergleich zur reinen Parallelschaltung der Phasen (rote Kurve) bei gleichbleibender Porosität. Skizzen der zugrundeliegenden Modellstrukturen sind in Abb. 3.13 zu sehen. Die Wärmeleitfähigkeit der festen Phase betrug $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Die rote Kurve in Abb. 3.14 wurde als reine Parallelschaltung der festen und gasförmigen Phase (siehe Abb. 3.13, rechts) berechnet. Sie liegt in allen Druckbereichen deutlich über den beiden anderen Kurven, selbst für den Fall, dass es zum Kurzschluss der toten Enden über das Gas in einer benachbarten großen Pore kommt. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit eines porösen Systems, in dem die Wärmeleitung in beiden Phasen rein parallel und unabhängig voneinander abläuft, ist stets höher als die eines Systems mit gleicher Porosität, in dem die einzelnen Phasen miteinander koppeln (Serienschaltung) [51].

3.5.3 Vergleich der Gesamtwärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Strukturmerkmale

Die ursprünglich simulierten effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten zu den Kurven in Abb. 3.10 sind in Abb. 3.15 dargestellt. Die Sockelwerte dieser Kurven, d.h. die Wärmeleitfähigkeiten λ_{FK} des Festkörpergerüsts, liegen in genau umgekehrter Reihenfolge wie die Plateauhöhen der entsprechenden Kurven in Abb. 3.10. Das bedeutet, je niedriger λ_{FK} ist, umso höher fällt der Kopplungseffekt von Gas- und Festkörperwärmeleitung aus. Trotz des sehr hohen Kopplungsbeitrags erzeugt jedoch beispielsweise das tote Ende eine relativ niedrige Gesamt-

wärmeleitfähigkeit auch bei hohen Gasdrücken, nur die der Windung liegt geringfügig darunter. Dieses Verhalten ist konsistent mit den theoretischen Betrachtungen am toten Ende in Kapitel 3.5.2.

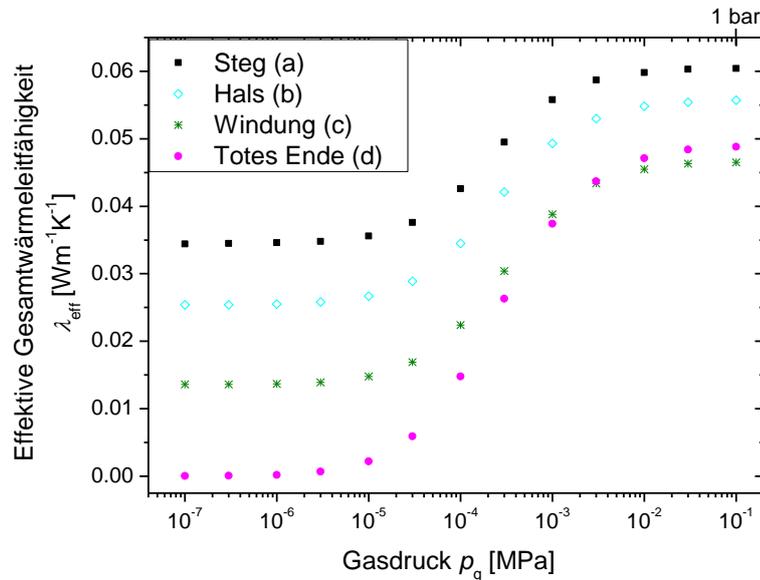


Abb. 3.15: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten berechnet für die Modellstrukturen in Abb. 3.9 in Abhängigkeit vom Argon-Druck. Die Wärmeleitfähigkeit der festen Phasen wurde auf $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ gesetzt.

Im Folgenden wird die Wärmeleitfähigkeit λ_{Kn} in der Gasphase von null bis zur Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_s erhöht und die resultierenden Gesamtwärmeleitfähigkeiten λ_{eff} vom Steg und vom toten Ende direkt miteinander verglichen. In Abb. 3.16 ist λ_{eff} gegen λ_{Kn} aufgetragen, wobei beide Größen auf λ_s bezogen sind. Die zum toten Ende gehörige Kurve übersteigt nie die des Steges. Bei Wärmeleitfähigkeitsverhältnissen $\lambda_{\text{Kn}}/\lambda_s$ kleiner als 0,2 liegen die Daten zum toten Ende wesentlich niedriger als die zum Steg gehörigen; die Abweichung ist in diesem Bereich größer als 7 % und geht bis zu 50 % bei sehr niedrigen $\lambda_{\text{Kn}}/\lambda_s$ -Werten. Beide Kurven konvergieren jedoch sehr schnell und liegen für $\lambda_{\text{Kn}}/\lambda_s > 0,5$ übereinander. Das bedeutet, dass der Kopplungseffekt im Bereich eines toten Endes auch für sehr hohe Gaswärmeleitfähigkeiten nicht so stark werden kann, dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Steges (Parallelschaltung) überschritten wird. Folglich wird das Ergebnis aus Kapitel 3.5.2 für beliebige Wärmeleitfähigkeitsverhältnisse der beiden Phasen mit der Bedingung $\lambda_s > \lambda_{\text{Kn}}$ bestätigt.

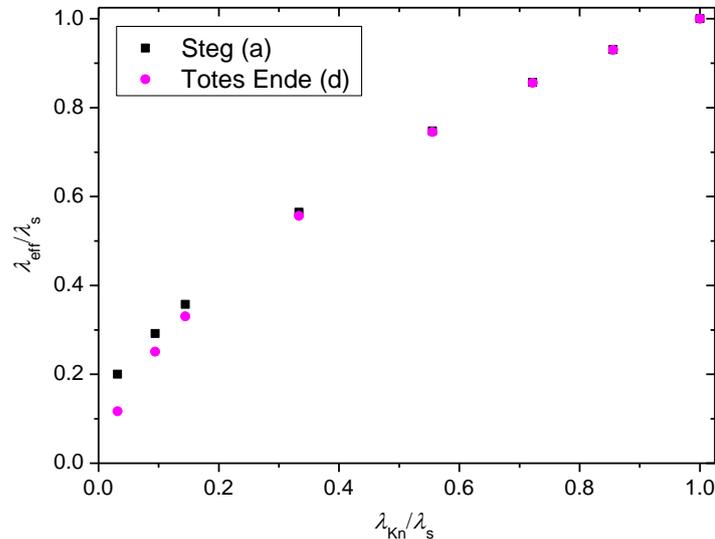


Abb. 3.16: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten λ_{eff} als Funktion der Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} für ein totes Ende und einen Steg (siehe Modellstrukturen in Abb. 3.9). Beide Parameter sind bezogen auf die Wärmeleitfähigkeit λ_s des Festkörpermateriale. Die Porosität beider Strukturen liegt bei 45 %.

3.5.4 Kopplungseffekt in Abhängigkeit vom Festkörper-Gas-Verhältnis

Im Folgenden wird untersucht, wie der Kopplungseffekt durch die Lückengröße s_{gap} zwischen zwei toten Enden beeinflusst wird. Zu diesem Zweck wurde bei der Modellstruktur d in Abb. 3.9 die Länge der toten Enden (s_s) bei konstanter Breite variiert. Folglich unterscheiden sich die Porositäten der einzelnen Systeme geringfügig voneinander. In Abb. 3.17 ist die für einen Gasdruck von 0,1 MPa simulierte Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{eff} (bezogen auf die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$ von freiem Argon) gegen das Verhältnis s_s/s_{gap} aufgetragen (rote Punkte). Da $\lambda_{g,0}$ konstant ist, steigt λ_{eff} mit zunehmendem Festkörperanteil. Für kleine s_s/s_{gap} ist die Auswirkung auf λ_{eff} sehr groß, sie wird geringer bei zunehmender Länge der toten Enden. Bei unendlich großen Festkörper-Gas-Verhältnissen wird der Sättigungswert 3,55 erreicht, dieser entspricht dem Grenzfall, dass sich beide tote Enden zu einem Steg verbinden (entsprechend Modellstruktur a in Abb. 3.9). Es gilt also $s_{gap} = 0$ mm. Somit kann ein Teil der Wärme direkt durch die feste Phase geleitet werden und die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{eff} beinhaltet zusätzlich zum gasdruckabhängigen Anteil der Wärmeleitfähigkeit (λ_g) auch eine reine Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} . Bei mittleren Verhältnissen s_s/s_{gap} muss der Wärmetransport von einer horizontalen Strebe zur anderen mittels Gasphase überbrückt werden, d.h. λ_{eff} entspricht hier λ_g . Deshalb kann die Änderung in λ_{eff} auf eine Veränderung des Kopplungseffekts an der Stelle der toten Enden zurückgeführt werden. Je größer also die Lücke zwischen den toten Enden ist, d.h. je kleiner s_s/s_{gap} , umso kleiner wird der Betrag der thermischen Kopplung beider Phasen. Bei $s_s/s_{gap} = 0$ verschwinden die feste Phase und folglich der Kopplungsbeitrag vollständig; λ_{eff} erreicht an dieser Stelle den minimalen Wert $\lambda_{g,0}$.

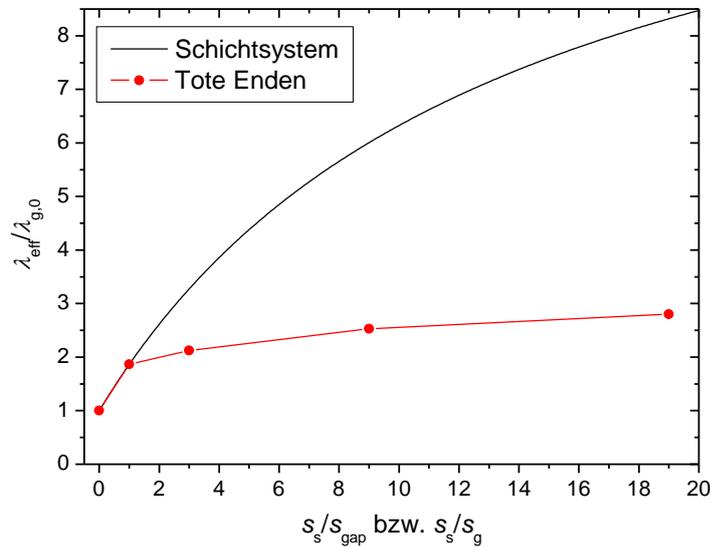


Abb. 3.17: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{eff} der Modellstruktur d (siehe Abb. 3.9) bezogen auf die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$ von freiem Argon für variable Längen (s_s) und Abstände (s_{gap}) der toten Enden. Die Breiten der toten Enden wurden konstant gehalten. Für alle Werte gilt $p_g = 0,1$ MPa. Zum Vergleich wurde eine entsprechende Kurve eingetragen, welche mittels einer Serienschaltung der thermischen Widerstände für ein Schichtsystem (Festkörper – Gas – Festkörper) mit variablen Phasenanteilen (s_s/s_g) berechnet wurde (siehe Kapitel 2.4.3). Hierfür wurde in Anlehnung an die HEAT2-Simulationen an den toten Enden $\lambda_s/\lambda_{Kn} = 13,5$ angenommen.

Der Kurvenverlauf von $\lambda_{\text{eff}}/\lambda_{g,0}(s_s/s_{\text{gap}})$ in Abb. 3.17 (rote Punkte) stimmt qualitativ mit dem Verlauf der Kurvenscharen $\lambda_c/\lambda_{Kn}(s_s/s_g)$ in Abb. 3.1 überein, welche mit Hilfe der Serienschaltung von thermischen Widerständen (siehe Kapitel 2.4.3) gefunden wurden. Für einen direkten Vergleich wurde eine entsprechend Abb. 3.1 berechnete Kurve für $\lambda_s/\lambda_{Kn} = \lambda_s/\lambda_{g,0} = 0,23/0,017 = 13,5$ in Abb. 3.17 eingezeichnet (schwarze Linie). Diese Kurve erreicht jedoch viel höhere effektive Wärmeleitfähigkeitswerte als die an den toten Enden simulierte Kurve, denn in Kapitel 3.1 wurde ein einfaches Schichtsystem aus den drei Phasen Festkörper – Gas – Festkörper betrachtet, wodurch ein höherer Kopplungsbeitrag verursacht wird.

3.5.5 Fitkurven

Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.10 sind Fitkurven, die unter Verwendung der Gleichungen (3.1) und (2.15) erzeugt wurden. Als freie Parameter wurden der Skalierungsfaktor F und die mittlere Porengröße D gewählt. Die Fitergebnisse wurden in Tab. 3.1 zusammengetragen. Der vertikale Abstand der horizontalen Streben aller Modellsysteme in Abb. 3.9 beträgt 0,1 mm; dieser Abstand entspricht quasi dem Porendurchmesser D der erzeugten Strukturen. Bei den Modellstrukturen a , b und d sind die effektiven Porengrößen D_{fit} aus den Kurvenfits in etwa so groß wie der tatsächliche Strebenabstand D . Das liegt daran, dass der Volumenanteil an kleinen Lücken vernachlässigbar ist und somit beim Fit kaum ins Gewicht fällt. Bei der Windung ist die Abweichung zwischen dem Fitergebnis und dem tatsächlichen Strebenab-

stand größer, denn hier treten mehr kleine Abstände als bei den anderen Strukturen auf und fallen somit beim Fit mehr ins Gewicht.

Tab. 3.1: Ergebnisse zu den Kurvenanpassungen in Abb. 3.10 mit Gleichung (3.1). Fitparameter waren die effektive Porengröße D_{fit} und der Skalierungsfaktor F . Zusätzlich ist die relative Abweichung von D_{fit} vom tatsächlichen Strebenabstand $D = 0,1$ mm angegeben (Spalte 3).

Modellstruktur	D_{fit} [mm]	$(D_{\text{fit}} - D)/D$ [%]	F
a: "Steg"	0,11	10	3,4
b: "Hals"	0,10	0	3,9
c: "Windung"	0,08	-20	4,3
d: "Totes Ende"	0,09	-10	6,3

Alle Fitkurven in Abb. 3.10 stimmen gut mit den simulierten Daten überein. Man kann jedoch beobachten, dass die Abweichung mit zunehmender thermischer Kopplung größer wird. Für die Kurve mit dem höchsten Plateau, d.h. für das tote Ende (pinke Kurve), wird also die größte Abweichung zwischen Fitkurve und simulierten Punkten beobachtet. Im Allgemeinen verlaufen die Fitkurven etwas steiler als die simulierten Kurven.

3.5.6 Änderung der Porengewichtung

Nun soll ganz allgemein untersucht werden, inwiefern die effektive Porengröße D_{fit} , welche mit der Fitgleichung (3.1) aus gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsdaten abgeleitet wurde, durch unterschiedliche Gewichtung verschiedener Porengrößen beeinflusst wird. Hierzu wurden Modellsysteme erzeugt, in denen die Anteile einer großen ($D_1 = 0,1$ mm) und einer kleinen ($D_2 = 0,01$ mm) Pore gezielt variiert wurden. Die angegebenen Porengrößen beziehen sich nur auf die vertikale Richtung der Einheitszellen. Folgende prozentuale Längenanteile g an der Gesamtzellenlänge in horizontaler Richtung wurden jeweils für die große und die kleine Pore gewählt: $g_1 : g_2 = 100 : 0, 95 : 5, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 5 : 95, 1 : 99, 0 : 100$. Zwei Einheitszellen sind exemplarisch in Abb. 3.18 dargestellt.

Zu jeder Struktur wurde, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, die s -Kurve berechnet und anhand einer Kurvenanpassung durch das Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) die effektive Porengröße D_{fit} bestimmt. In Abb. 3.19 sind die Fitergebnisse gegen den Volumenanteil der großen Pore aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die aus den Längenanteilen beider Poren berechneten mittleren Porengrößen $D_{\text{lin}} = (g_1 \cdot D_1 + g_2 \cdot D_2)/100$ eingezeichnet. Die thermisch abgeleitete effektive Porengröße D_{fit} liegt immer deutlich oberhalb des kleinen Abstands D_2 , selbst wenn gar keine große Pore vorhanden ist. Bis zu einem Volumenanteil der großen Pore von 80 % bleibt D_{fit} fast konstant. Über 80 % steigt D_{fit} rasant an. Bei 99,5 % entspricht die effektive Porengröße dem großen vertikalen Abstand D_1 und wird bei 100 % großer Pore sogar etwas größer als D_1 . Der Unterschied zwischen den beiden Kurven in Abb. 3.19 ist groß, aber

die Tendenz der beiden Größen D_{fit} und D_{lin} ist ähnlich. Insgesamt ist bei D_{lin} eine gleichmäßige Änderung zu beobachten, während bei D_{fit} ein plötzlicher Anstieg vorhanden ist.

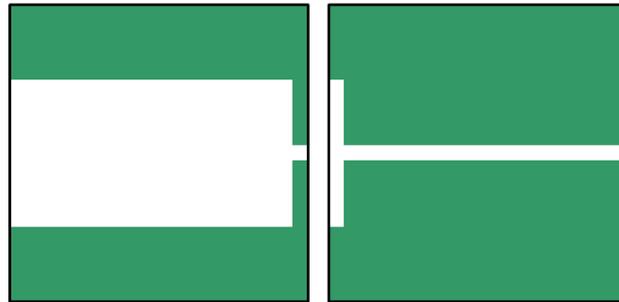


Abb. 3.18: Poröse Strukturen mit zwei unterschiedlich gewichteten Porengrößen für die Simulation in HEAT2. Die grünen Bereiche repräsentieren das Festkörpermaterial ($\lambda_s = 0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), wohingegen die weißen Bereiche die Gasphase (Argon) darstellen. Die Zellenhöhen und -breiten betragen jeweils 0,2 mm. Links belegt die große Pore 95 % und rechts 5 % der Zellenlänge.

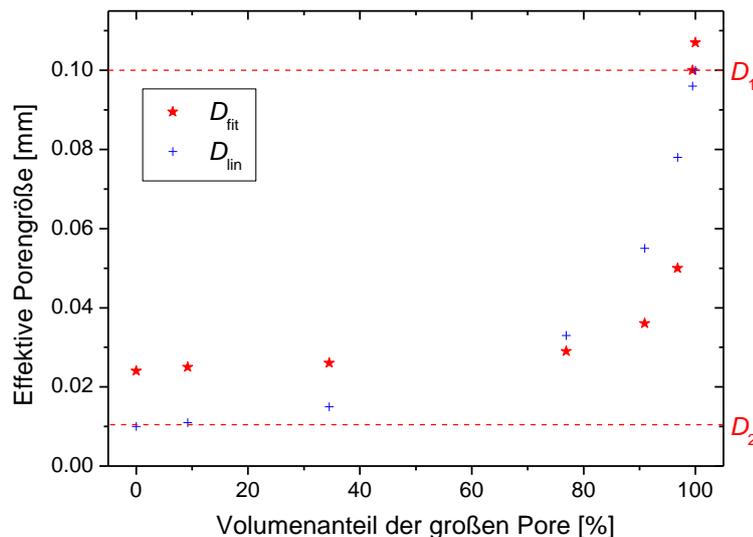


Abb. 3.19: Aus dem s -Kurven-Fit mit Gleichung (3.1) abgeleitete effektive Porengröße D_{fit} im Vergleich zur längengewichteten mittleren Porengröße D_{lin} für verschiedene Volumenanteile einer großen ($D_1 = 0,1 \text{ mm}$) und einer kleinen ($D_2 = 0,01 \text{ mm}$) Pore. Die ursprünglichen gasdruckabhängigen Kurven stammen aus HEAT2-Simulationen an Modellstrukturen entsprechend Abb. 3.18.

Dass die thermisch abgeleitete effektive Porengröße D_{fit} bei 0 % und 100 % Volumenanteil der großen Pore die tatsächliche Größe des kleinen bzw. großen vertikalen Abstandes jeweils überschreitet, liegt an der Näherung des Skalierungsmodells. Diese Ungenauigkeit ist auch in Abb. 3.5 zu erkennen: Der Übergangsbereich der gemäß Skalierungsmodell erzeugten roten Strich-Punkt-Kurve ist zu leicht höheren Gasdrücken hin verschoben im Vergleich zur durchgezogenen roten Kurve gemäß Serienschaltung der thermischen Widerstände.

4 Eigenschaften der untersuchten Proben und Gase

4.1 Resorcin-Formaldehyd-Aerogel

Im Rahmen der Arbeit wurden drei verschiedene monolithische RF-Aerogele mittels Sol-Gel-Verfahren (siehe Kapitel 2.1.1) in zylindrischen Glasbehältern synthetisiert. Ihr Durchmesser betrug nach der Trocknung ca. 30 mm. Ihre Länge wurde mit Hilfe einer Diamantsäge auf knapp 80 mm zugesägt. Die jeweiligen strukturellen Eigenschaften sind in Tab. 4.1 zusammengetragen.

Tab. 4.1: Strukturelle Eigenschaften der untersuchten RF-Aerogele. ρ_{Probe} : Probendichte (makroskopisch bestimmt), Φ : Porosität (aus Gleichung (2.16)), S_{ext} : massenspezifische externe Oberfläche (aus N_2 -Sorption bei RF 0.6, sonst mit Gleichung (2.1) aus d berechnet), d : Partikeldurchmesser (aus REM-Bildern), D : mittlere Porengröße (Berechnung aus d bzw. S_{ext} anhand Gleichungen (2.1)- (2.3)), V_{mic} : Mikroporen-Volumen (aus N_2 -Sorption), c_{11} : elastische Konstante (aus Ultraschallmessungen mit Gleichung (2.5)).

Probe	ρ_{Probe} [kg·m ⁻³]	Φ [%]	S_{ext} [m ² ·g ⁻¹]	d [μm]	D [μm]	V_{mic} [cm ³ ·g ⁻¹]	c_{11} [MPa]
RF 0.6	333 ± 7	78	15,9 ± 2,0	0,25 ± 0,03	0,59 ± 0,08	0,0074	26 ± 1
RF 1	469 ± 9	69	4,8 ± 0,8	0,84 ± 0,15	1,23 ± 0,22	-	509 ± 15
RF 7	319 ± 6	79	1,3 ± 0,2	3,01 ± 0,56	7,60 ± 1,44	-	57 ± 2

Die Zahl in der Nomenklatur der RF-Aerogele gibt die ungefähre mittlere Porengröße in Mikrometer an. Die Probe RF 0.6 wurde mit einem R/C -Verhältnis von 5000 und einem Massenverhältnis von 30 hergestellt. Für RF 7 wurde $R/C = 8000$ angewendet, wobei $M = 30$ beibehalten wurde, um zwei Proben mit in etwa derselben Dichte zu erhalten. Durch das größere R/C -Verhältnis besitzt RF 7 größere Partikel und Poren (siehe Kapitel 2.1.2). Dieser Größenunterschied ist in den REM-Aufnahmen von Abb. 4.1 deutlich zu erkennen. Die Ausgangslösung von RF 1 wurde mit $R/C = 7000$ und $M = 35$ angesetzt. Daher besitzt RF 1 eine höhere Dichte und die Porengröße liegt zwischen denen der beiden anderen RF-Aerogele. In Abb. 4.2 wird die Makrostruktur aller drei RF-Aerogele miteinander verglichen. Es fällt auf, dass bei der Probe RF 1 die Kugelform der Primärpartikel nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den anderen RF-Aerogelen. Insgesamt scheinen die Partikel mehr miteinander verwachsen zu sein.

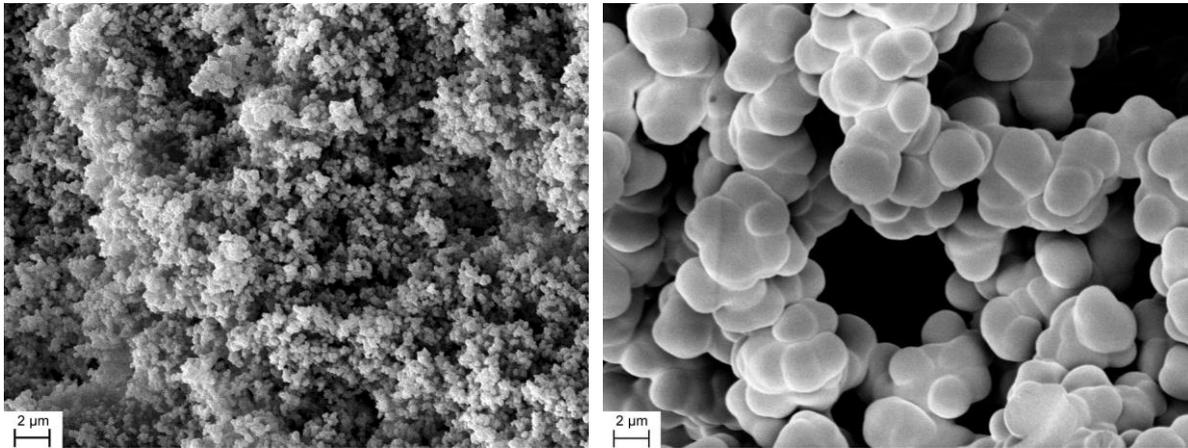


Abb. 4.1: REM-Aufnahmen von den RF-Aerogelen RF 0.6 (links) und RF 7 (rechts) bei gleicher Vergrößerung [49].

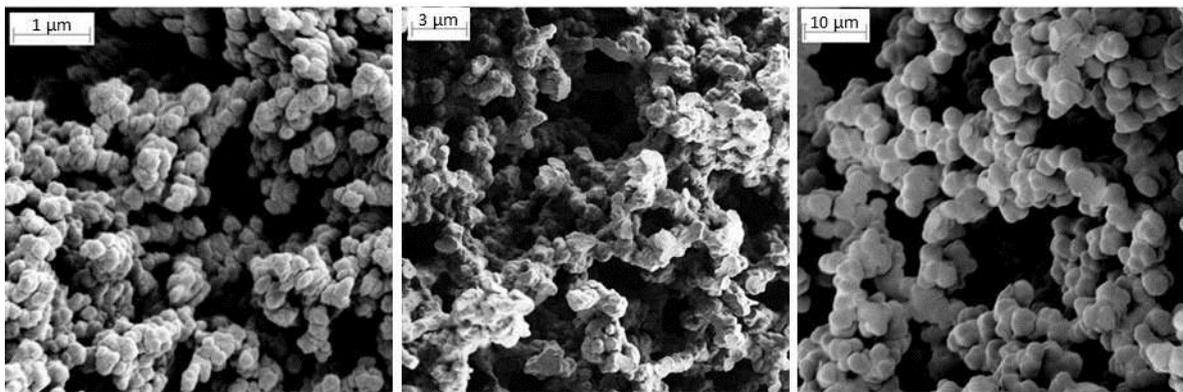


Abb. 4.2: REM-Aufnahmen von allen untersuchten RF-Aerogelen bei unterschiedlichen Vergrößerungen; links: RF 0.6, Mitte: RF 1, rechts: RF 7.

RF-Partikel besitzen eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie der Kunststoff Bakelit[®] [52]. Daher kann für die RF-Partikel näherungsweise die Wärmeleitfähigkeit von Bakelit in Höhe von $0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur [53] angenommen werden. Die Dichte der RF-Partikel beträgt in etwa $1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [54].

Darüber hinaus beträgt der massenspezifische Extinktionskoeffizient von RF-Aerogelen bei Raumtemperatur typischerweise $50 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [55]. Mit den gegebenen Aerogel-Dichten von mehr als $300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ und Probendicken von etwa 15 mm (halber Probendurchmesser) ergeben sich daraus anhand Gleichung (2.8) optische Dicken von mindestens 225. Folglich sind alle hier untersuchten RF-Aerogele optisch dick.

4.2 Kohlenstoff-Aerogel

Von den RF-Aerogelen RF 0.6 und RF 7 wurden mittels Pyrolyse bei 800 °C bzw. 1800 °C (siehe Kapitel 2.1.3) die Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800, C 0.6/1800 und C 7/800 abgeleitet. Folglich wird in der Nomenklatur der C-Aerogele die mittlere Porengröße der entsprechenden RF-Vorstufe beibehalten. Die Zahl hinter dem Schrägstrich im Probenamen gibt die entsprechende Pyrolyse-Temperatur in °C an. Durch die Pyrolyse sind die Dimensionen der C-Aerogele im Vergleich zu den RF-Aerogelen um 20 % – 30 % verringert (Durchmesser: ca. 24 mm, Länge: 55 – 63 mm). Die jeweiligen strukturellen Eigenschaften sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.3 zeigen die Makrostrukturen der Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800. Im Gegensatz zu C 0.6/800 besitzt C 7/800 viele lose Primärpartikel.

Tab. 4.2: Strukturelle Eigenschaften der untersuchten C-Aerogele. ρ_{Probe} : Probendichte (aus der im Rahmen von SAXS-Experimenten bestimmten Transmission berechnet), Φ : Porosität (aus Gleichung (2.16)), S_{ext} : massenspezifische externe Oberfläche (mit Gleichung (2.1) aus d berechnet), d : Partikeldurchmesser (aus REM-Bildern), D : mittlere Porengröße (Berechnung aus d bzw. S_{ext} anhand Gleichungen (2.1)- (2.3)), V_{mic} : Mikroporen-Volumen (aus CO₂-Sorptions), c_{11} : elastische Konstante (aus Ultraschallmessungen mit Gleichung (2.5)).

Probe	ρ_{Probe} [kg·m ⁻³]	Φ [%]	S_{ext} [m ² ·g ⁻¹]	d [μm]	D [μm]	V_{mic} [cm ³ ·g ⁻¹]	c_{11} [MPa]
C 0.6/800	338 ± 7	76	21,2 ± 2,1	0,20 ± 0,02	0,42 ± 0,04	0,216	84 ± 3
C 0.6/1800	327 ± 7	77	21,4 ± 2,3	0,20 ± 0,02	0,44 ± 0,05	-	-
C 7/800	319 ± 6	77	1,7 ± 0,3	2,56 ± 0,48	5,78 ± 1,12	0,258	179 ± 5

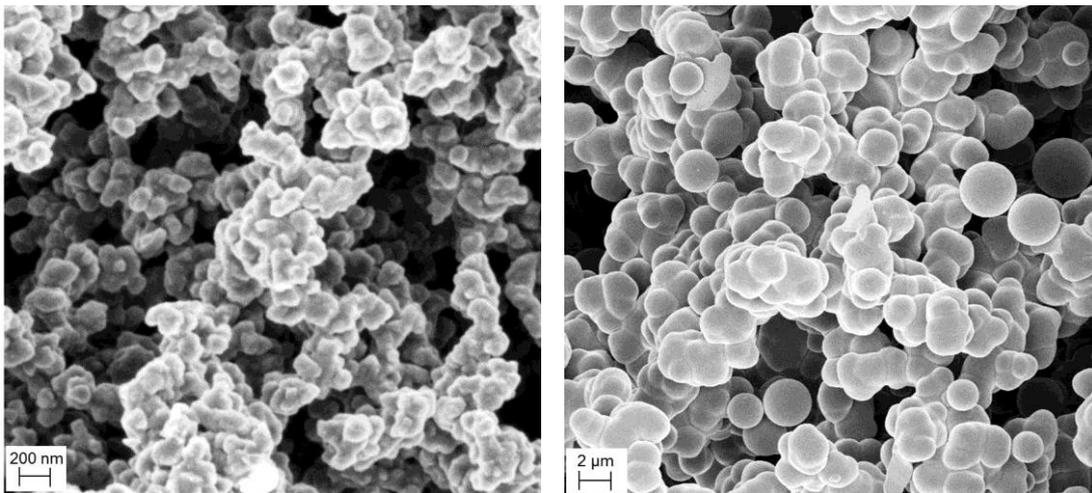


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von den Kohlenstoff-Aerogelen C 0.6/800 (links) und C 7/800 (rechts) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

C-Aerogel, das bei 800 °C pyrolysiert wurde, besitzt eine Partikeldichte von etwa 1400 kg·m⁻³ [56]. Anhand von gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerten an C-Aerogelen mit unterschiedlicher Probendichte [57] wird seine Partikel-Wärmeleitfähigkeit auf $(1,7 \pm 0,2) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ geschätzt. Der massenspezifische Extinktionskoeffizient von C-Aerogelen übersteigt im Allgemeinen Werte von 1000 m²·kg⁻¹ zwischen Raumtemperatur und 1000 °C [25]. Mit den gegebenen Aerogel-Dichten von etwa 300 kg·m⁻³ und Probendicken von etwa 12 mm (halber Probendurchmesser) ergeben sich daraus anhand Gleichung (2.8) optische Dicken von ungefähr 3600. Somit sind alle untersuchten C-Aerogele optisch dick.

4.3 Melaminharzschaum

Eine REM-Aufnahme der untersuchten Melaminharzschaum-Probe ist in Abb. 2.5 zu sehen. Die durchschnittliche Strebenlänge beträgt $(111 \pm 26) \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich – rein geometrisch betrachtet unter der Annahme einer oktaedrischen Zellenform – ein mittlerer Zellendurchmesser von $(314 \pm 74) \mu\text{m}$. Die restlichen strukturellen Eigenschaften sind in Tab. 4.3 zusammengetragen. Die mittlere Porengröße D spiegelt die mittlere Flugweite der Gasmoleküle wider; wegen der offenen Poren und der hohen Porosität fällt diese viel größer aus als der geometrische Durchmesser der Einheitszelle.

Tab. 4.3: Strukturelle Eigenschaften des untersuchten Melaminharzschaumes (MHS). ρ_{Probe} : Probendichte (makroskopisch bestimmt), Φ : Porosität (aus Gleichung (2.16)), S_{ext} : massenspezifische externe Oberfläche (aus SAXS), d : Strebendicke (aus REM-Bildern), D : mittlere Porengröße (Berechnung aus S_{ext} anhand der Gleichungen (2.2) und (2.3)).

Probe	ρ_{Probe} [kg·m ⁻³]	Φ [%]	S_{ext} [m ² ·g ⁻¹]	d [μm]	D [μm]
MHS	9 ± 1	99,4	$0,6 \pm 0,2$	$6,5 \pm 1,4$	810 ± 270

Eine Infrarot-optische Untersuchung des Melaminharzschaumes ergab einen massenspezifischen Extinktionswert von 94 m²·kg⁻¹ bei Raumtemperatur. Aufgrund der niedrigen Dichte des Materials (siehe Tab. 4.3) und einer Probendicke von 20 mm ergibt sich mit Gleichung (2.8) eine optische Dicke von nur 17. Die Dichte und Wärmeleitfähigkeit des Festkörpermaterials Melamin betragen entsprechend 1573 kg·m⁻³ [32] und 0,45 W·m⁻¹·K⁻¹ [58].

4.4 Messgase

Die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit der porösen Proben wurde für vier Gassorten mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht: Helium, Argon, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. In Tab. 4.4 sind alle relevanten Eigenschaften der freien Gase bei Raumbedingungen

zusammengefasst. Maßgeblich für diese Arbeit sind insbesondere die Unterschiede in den mittleren freien Weglängen und in den Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{g,0}$.

Tab. 4.4: Physikalische Eigenschaften der Gase Kohlenstoffdioxid, Argon, Stickstoff und Helium bei Raumbedingungen ($T = 293$ K, $p_g = 0,1$ MPa): mittlere freie Weglänge l_g der Gasmoleküle, Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$ des freien Gases, Akkommodationskoeffizient α , Adiabatenexponent κ und der gasartabhängige Faktor β (siehe Gleichung (2.14) [12, 42, 53, 59]).

Gas	l_g [nm]	$\lambda_{g,0}$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	α	κ	β
CO₂	40	0,016	1,0	1,29	1,4
Ar	64	0,017	1,0	1,65	1,8
N₂	61	0,026	1,0	1,40	1,6
He	180	0,154	0,3	1,63	10,2

Die verwendete Stoffreinheit betrug bei den Gasen Helium, Argon und Stickstoff jeweils 99,9990 % und bei Kohlenstoffdioxid 99,995 %.

5 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen C- und RF-Aerogelen sowie von einer Melaminharzschaum-Probe untersucht (siehe Kapitel 4).

5.1 Hitzdraht-Verfahren mit Hochdruck-Messstand

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit aller Aerogel-Proben wurde mit Hilfe des Hitzdraht-Verfahrens für Gasdrücke innerhalb der Poren im Bereich von ca. 10 Pa bis 10 MPa gemessen. Um eine definierte Gasatmosphäre erzeugen zu können, wurden die Messungen in einer Hochdruckzelle durchgeführt.

5.1.1 Messprinzip des Hitzdraht-Verfahrens

Beim Hitzdraht-Verfahren wird ein dünner Draht, hier ein Platindraht mit 100 μm Durchmesser, mittig in die Probe eingebracht (siehe Abb. 5.1). Der Draht wird mit konstanter Leistung beheizt und dient zugleich als Temperatursensor, denn über zwei Potentialabgriffe kann die am Hitzdraht abfallende Spannung und somit der Drahtwiderstand gemessen werden [60]. Mittels vorher bestimmter Drahtlänge und bekannter Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von Platin lässt sich dadurch die Temperaturänderung ΔT am Hitzdraht als Funktion der Zeit t detektieren. Ein typischer Temperaturanstieg im Laufe einer Messung ist in halblogarithmischer Auftragung in Abb. 5.2 zu sehen. Im Bereich I kommen zunächst wärmekapazitive Effekte und der Einfluss der Drahtgeometrie zum Tragen. Ein steiler Temperaturanstieg im Bereich II wird durch einen eventuell auftretenden thermischen Kontaktwiderstand zwischen Draht und Probe verursacht. In Bereich III flacht die Steigung ab, dann durchläuft die Wärmefront die Probe. Je besser die Probe die Wärme vom Draht weggleiten kann, desto geringer ist der Temperaturanstieg am Draht. Die Wärmeleitfähigkeit λ der Probe ist indirekt proportional zur linearen Steigung der halblogarithmischen Temperaturkurve in diesem Bereich. Diese Abhängigkeit zeigt sich in der theoretischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung für eine ideale, linienförmige Wärmequelle in Langzeitnäherung [60]:

$$\Delta T_{\text{id}}(t) \approx \frac{q}{4\pi\lambda} \cdot \ln\left(\frac{4a \cdot t}{1,781 \cdot r_{\text{D}}^2}\right). \quad (5.1)$$

Dabei ist q die eingebrachte Heizleistung pro Drahtlänge und r_{D} der Drahtradius. Für die Temperaturleitfähigkeit a der Probe gilt $a = \lambda \cdot \rho^{-1} \cdot c_{\text{p}}^{-1}$.

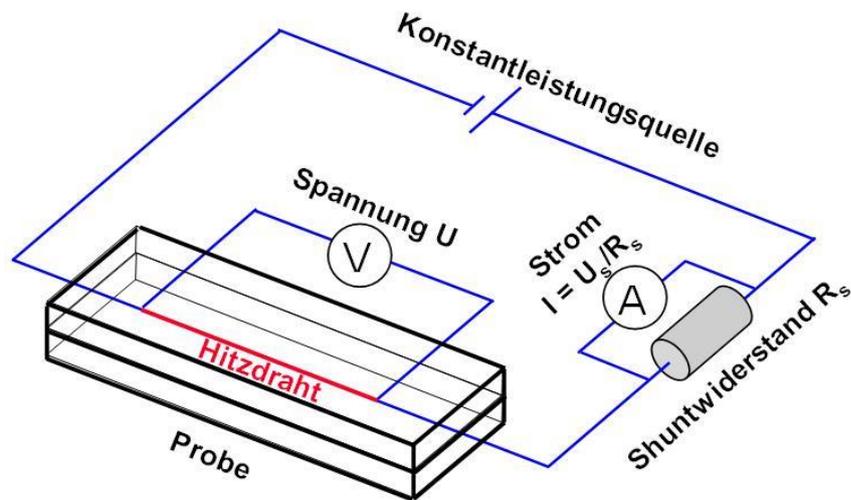


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Hitzdraht-Verfahrens für Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

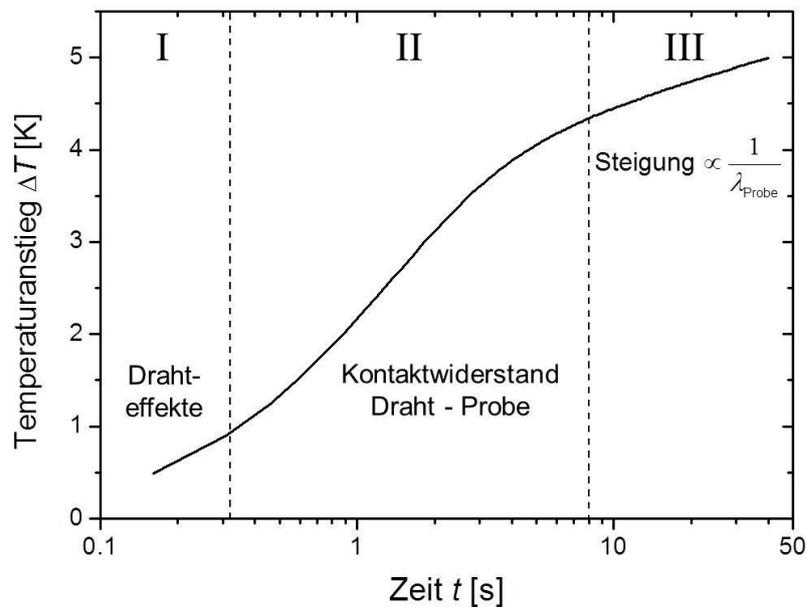


Abb. 5.2: Halblogarithmische Auftragung des typischen Temperaturanstiegs am Hitzdraht während einer Messung.

Für eine Lösung des realen Hitzdraht-Experiments müssen allerdings noch der Kontaktwiderstand zwischen Draht und Probe, axiale Wärmeströme sowie thermische Verluste über die Potentialabgriffe berücksichtigt werden. Für die Bestimmung der Gesamtwärmeleitfähigkeitswerte im Rahmen dieser Arbeit wurde jeweils an einen über mehrere Messkurven gemittelten Datensatz eine Gleichung angefügt, die diese Gegebenheiten berücksichtigt [61]. Die Messunsicherheit der verwendeten Hitzdraht-Apparatur in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit wird für die hier vermessenen Proben auf ca. 5 % abgeschätzt [62].

5.1.2 Versuchsaufbau mit Hochdruckzelle

Um den Messbereich für Hitzdraht-Messungen auf den Hochdruckbereich, d.h. Gasdrücke über 0,1 MPa, zu erweitern, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein kommerziell verfügbarer Autoklav modifiziert (siehe Abb. 5.3). Der Innenraum dieser zylindrischen Hochdruckzelle besitzt einen Durchmesser von 63,5 mm und eine Länge von 82 mm. Sie ist für den Betrieb bis 12 MPa ausgelegt. Ziel der Arbeit war es, mit nur einem Versuchsaufbau Messungen sowohl im Unterdruck- als auch im Hochdruckbereich durchführen zu können.

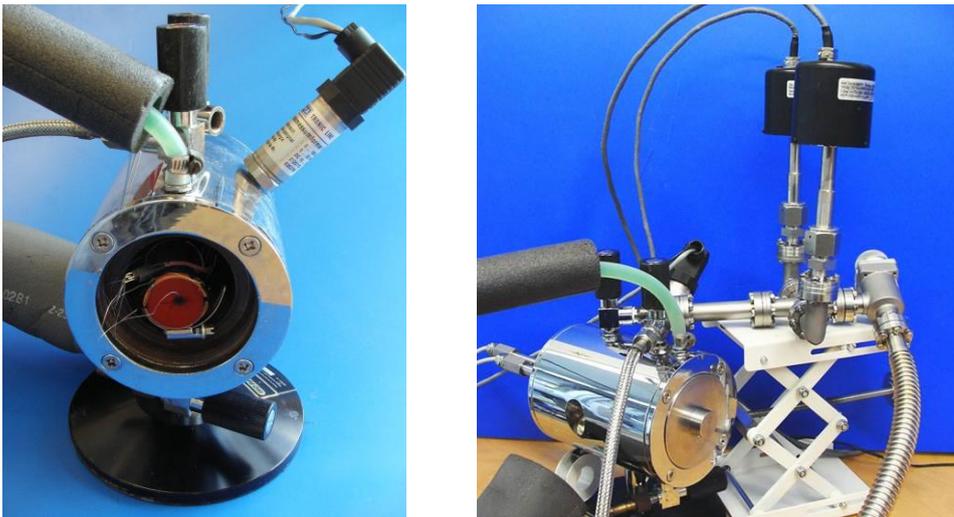


Abb. 5.3: Für Hitzdraht-Messungen umgerüsteter Autoklav (Hochdruckzelle); links: geöffnet mit eingebauter Probe; rechts: geschlossen mit zusätzlichen Bauteilen für Messungen im Vakuumbereich.

An der einen Stirnseite des Autoklaven wurde ein zylindrischer Metallkörper mit zwei vierpoligen Kabeldurchführungen installiert (siehe Abb. 5.4). An die eine elektrische Durchführung wurden der Hitzdraht und die Potentialdrähte angeschlossen. Die andere Durchführung wurde für die Temperaturmessung im Zelleninneren mit Hilfe eines Pt100-Sensors in Vierpolschaltung verwendet. In der Autoklaven-Wand befindet sich ein Wassermantel (siehe Abb. 5.4), um in der Messzelle konstante Temperaturbedingungen erzeugen zu können. Im Rahmen der durchgeführten Messungen wurde der Wassermantel mit Hilfe eines externen Thermostaten auf $(21 \pm 1) ^\circ\text{C}$ temperiert (siehe Abb. 5.5).

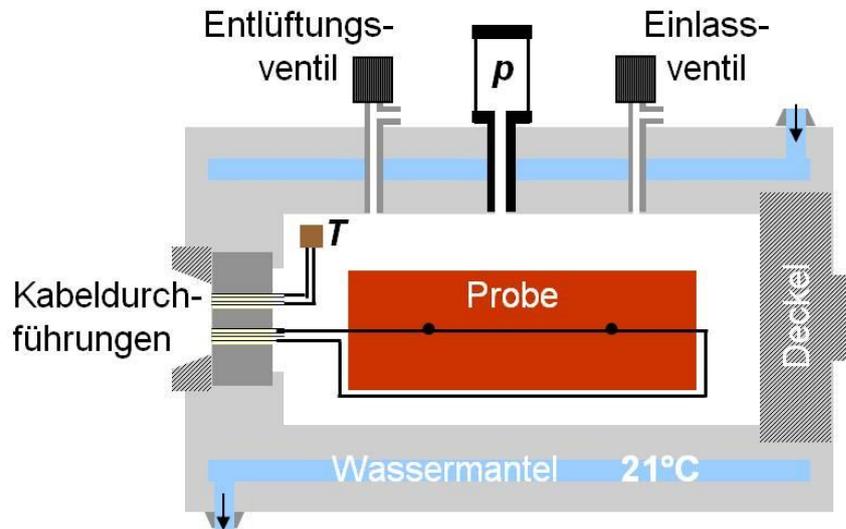


Abb. 5.4: Autoklav für Hitzdraht-Messungen in Querschnittsdarstellung.

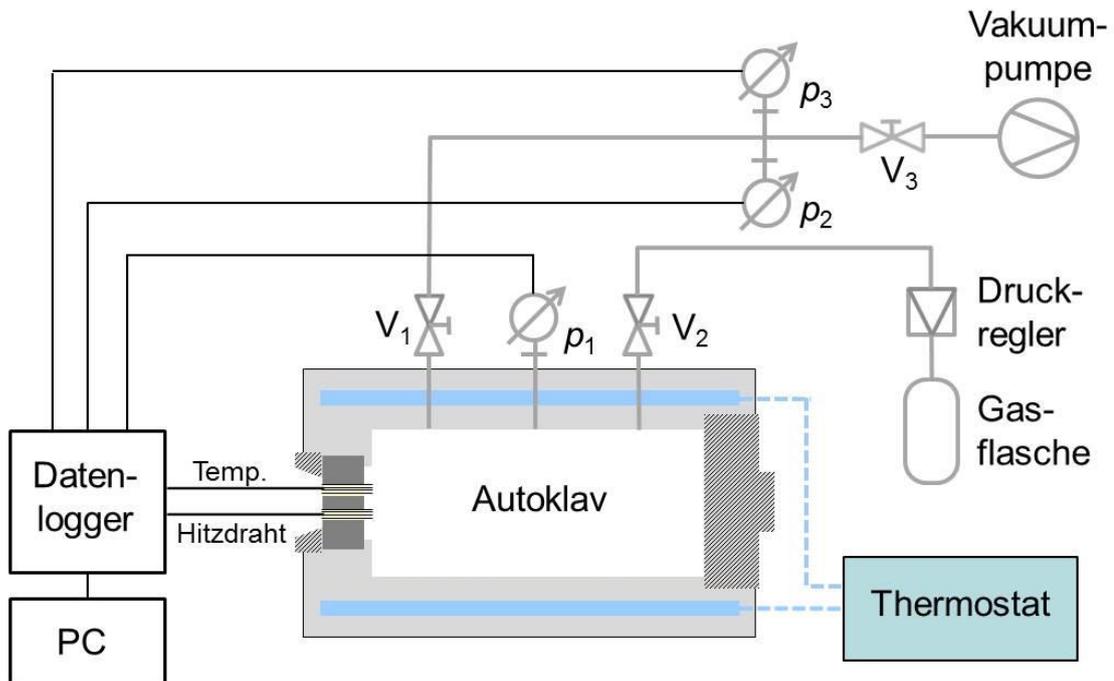


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des gesamten Versuchsaufbaus; p_1 , p_2 , p_3 : kapazitive Druckmessgeräte für verschiedene Druckbereiche, V_1 , V_2 , V_3 : Schraubventile.

Zum Einstellen eines bestimmten Gasdrucks in der Messzelle wurde an eines der beiden Ventile an der Oberseite des Autoklaven (V_2 in Abb. 5.5) eine Gasdruckflasche mit einem Fülldruck von 5,7 MPa bei CO_2 bzw. 20 MPa bei den übrigen Gasen angeschlossen. Hierfür wurden ein Hochdruckschlauch und ein stufenlos regelbarer Hochdruck-Flaschendruckminderer eingesetzt. Mit dem zweiten Schraubventil konnte der Autoklav entlüftet bzw. sogar evakuiert

werden. Zu diesem Zweck wurde ein spezieller Adapter angefertigt, mit dem Vakuumbauteile und somit eine Vakuumpumpe an das Entlüftungsventil angeschlossen werden können (siehe Abb. 5.3 rechts und V_1 in Abb. 5.5).

Die Bestimmung des Gasdrucks im Hochdruckbereich erfolgte innerhalb der Messzelle über einen kapazitiven Druckmessumformer der Firma WIKA (Messbereich: 0,1 bis 16 MPa, Genauigkeit: 0,5 % des Messwertes, Auflösung: 0,04 MPa). Im Unterdruckbereich wurde der Gasdruck mit Hilfe von zwei kapazitiven Druckmessgeräten der Firma MKS mit den Messbereichsobergrenzen 100 Pa und 0,1 MPa ermittelt (Genauigkeit: 0,5 % des Messwertes, Auflösung: 0,01 % vom Vollausschlag). Diese beiden Geräte können nicht direkt an die Hochdruckzelle angeschlossen werden, sondern nur an die Vakuumbauteile (siehe p_2 und p_3 in Abb. 5.5). Daher fand die Druckbestimmung im Vakuum außerhalb der Messzelle statt. Wenn der Gleichgewichtszustand abgewartet wird, treten im abgeschlossenen Volumen aber keine großen Druckdifferenzen auf.

5.1.3 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Die zylindrischen Proben wurden in zwei Hälften zersägt und anschließend jeweils ein Hitzdraht entlang der Zentralachsen der Zylinder dazwischen geklemmt. An zwei Stellen innerhalb der Probe, mit jeweils gleichem Abstand zum Probenrand, wurden die zwei Potentialdrähte an den Hitzdraht angeschweißt. Um axiale Wärmeverluste möglichst gering zu halten, sollte der Abstand der Potentialdrähte zum Probenrand ausreichend groß sein (mindestens 10 mm). Der Abstand zwischen den Potentialabgriffen bestimmt die Messstrecke. Für die RF-Aerogele konnte eine Messstrecke von ca. 50 mm gewählt werden, bei den C-Aerogelen musste diese aufgrund der kleineren Probengröße auf etwa 40 mm reduziert werden.

Da Kohlenstoff elektrisch leitfähig ist, mussten die C-Aerogele gegen den Platin-Draht elektrisch isoliert werden. Bei den Proben C 0.6/800 und C 7/800 wurde der Hitzdraht mit Chromglanzlack bestrichen. Für C 0.6/1800 war diese Lackschicht aufgrund der Härte der Probe jedoch nicht stabil genug, deshalb wurde zwischen Draht und Probenhälften jeweils eine dünne Kunststofffolie gespannt. Durch beide Maßnahmen wird nur der Kontaktwiderstand zwischen Draht und Probe beeinflusst, also der Kurvenbereich II in Abb. 5.2, aber nicht der für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit relevante Bereich III.

Vor Messbeginn wurden belüftete Proben erst für ca. 12 Stunden bei 60 °C ausgeheizt und währenddessen evakuiert, um an den Porenoberflächen adsorbierten Wasserdampf zu entfernen und dadurch einen definierten Ausgangszustand zu erzeugen. Danach wurde die Messzelle mit dem zu untersuchenden Messgas geflutet. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messwerte wurde die Druckskala bei allen Messreihen mehrmals in verschiedenen Richtungen durchlaufen. Bei jedem Start des Hitzdraht-Experimentes muss in der Messzelle thermisches Gleichgewicht vorherrschen. Dieses kann einerseits durch starke Druckänderungen und andererseits durch das Messverfahren selbst gestört werden. Daher musste eine entsprechende Wartezeit zwischen zwei Messpunkten einkalkuliert werden. Dies konnte kontrolliert werden,

indem die Temperatur im Probeninneren (direkt am Hitzdraht) jeweils mit der Temperatur am Pt100-Sensor außerhalb der Probe verglichen wurde.

In Abb. 5.6 sind beispielhaft für die Aerogel-Proben RF 0.6 und C 0.6/800 die mittleren Temperaturänderungen am Hitzdraht, die während der Messungen unter Stickstoff-Atmosphäre bei 1 MPa aufgezeichnet wurden, als Funktion der Zeit geplottet. Anhand solcher Datensätze wurden die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten bestimmt (siehe Kapitel 5.1.1). Beim C 0.6/800 ist ein höherer Kontaktwiderstand (Steigung in Bereich II) zu erkennen als beim RF 0.6. Die etwas geringere Steigung der Messkurve von C 0.6/800 im Bereich III weist auf eine höhere Wärmeleitfähigkeit dieser Probe im Vergleich zu RF 0.6 hin.

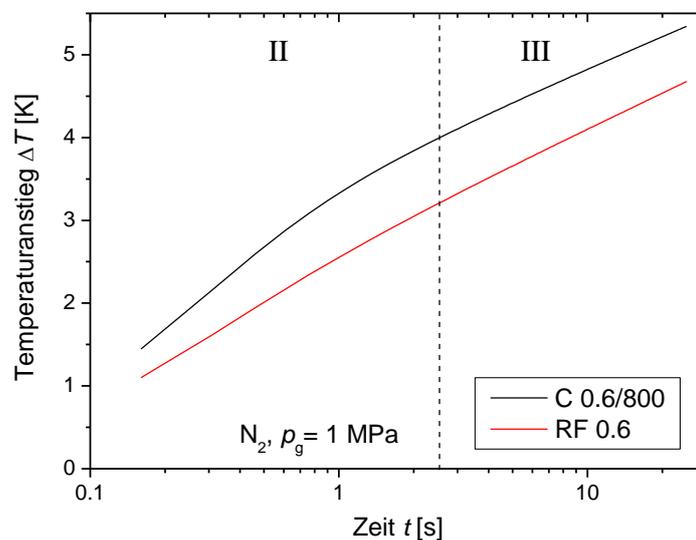


Abb. 5.6: Gemessene mittlere Temperaturänderungen am Hitzdraht während der Messungen an den Aerogel-Proben RF 0.6 und C 0.6/800 bei 1 MPa Stickstoff-Atmosphäre.

5.2 Evakuierbare Zwei-Plattenapparatur

Da die Melaminharzschäum-Probe eine geringe optische Dicke (siehe Kapitel 4.3) aufweist, ist sie für Hitzdraht-Messungen ungeeignet. Denn direkt vom Draht und der unmittelbaren Drahtumgebung abgestrahlte Wärme wechselwirkt mit tieferen Bereichen der Probe und beeinflusst somit die Messkurven [62]. Deshalb wurde die Melaminharzschäum-Probe in einer evakuierbaren Zwei-Plattenapparatur vermessen, wo die Wärmeabstrahlung der Probenumgebung durch die Apparatur-Platten klar definiert ist und in der Auswertung berücksichtigt werden kann. Es wurden gasdruckabhängige Messungen von etwa 1 mPa bis 0,1 MPa Stickstoff-Atmosphäre bei unterschiedlichen externen Belastungsdrücken durchgeführt.

5.2.1 Messprinzip und Versuchsaufbau

Der schematische Aufbau der verwendeten Zwei-Plattenapparatur ist in Abb. 5.7 zu sehen. Das Kernstück der Apparatur besteht aus drei übereinander angeordneten runden Aluminiumplatten mit einem Durchmesser von jeweils 280 mm. Zwischen den drei Platten befinden sich zwei identische Proben. Die Platten werden auf konstante Temperaturen gebracht, wobei die zentrale Platte die heiße Messplatte darstellt und die beiden äußeren Platten sind die sogenannten kalten Referenzplatten. Durch den Temperaturunterschied ΔT zwischen den beiden Plattenarten wird in den beiden Proben ein vertikaler stationärer Wärmestrom erzeugt. Über die Wärmesenken kann die Wärme mit Hilfe von durchströmender Flüssigkeit oder Luft nach außen abgeführt werden.

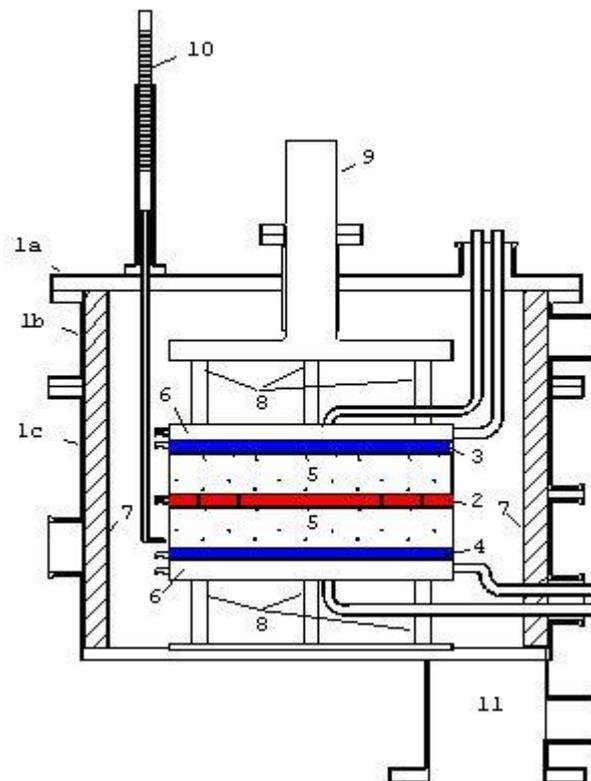


Abb. 5.7: Schematischer Aufbau einer evakuierbaren Zwei-Plattenapparatur; (1) Vakuumtopf, (2) heiße Platte bestehend aus einer zentralen Messfläche und zwei Schutzringen, (3) und (4) kalte Referenzplatten, (5) zwei identische Proben, (6) Wärmesenken, (7) Wärmedämmung, (8) Keramikstützen, (9) vakuumdicht geführter Stempel, (10) drei Dickenfühler, (11) Verbindung zum Vakuumpumpstand.

Aus der elektrischen Heizleistung P , die im stationären Zustand in die zentrale Messfläche A_{MF} gesteckt wird, kann der Wärmedurchlasskoeffizient Λ einer Probe folgendermaßen berechnet werden [63]:

$$\Lambda = \frac{P}{2 \cdot A_{\text{MF}} \cdot \Delta T} \quad (5.2)$$

Horizontal abfließende Wärme, die nicht senkrecht durch die Proben fließt, verfälscht das Messergebnis. Daher setzt sich die heiße Platte aus der zentralen Messfläche und zwei thermisch abgekoppelten Schutzringen zusammen. Die Schutzringe werden auf dasselbe Temperaturniveau gebracht wie das Zentrum, um die horizontalen Wärmeströme im Messbereich möglichst gering zu halten. Allerdings können in der Praxis diese parasitären Wärmeströme nie vollständig vermieden werden. Daher wird zusätzlich ein rechnerisches Korrekturverfahren auf die Messergebnisse angewendet, womit die relative Gesamtunsicherheit der Messwerte etwa 5 % beträgt [63].

Der gesamte Versuchsaufbau befindet sich in einem Vakuumtopf, so können die porösen Proben evakuiert werden und verschiedene Gasatmosphären eingestellt werden. Mit Hilfe eines Stempels kann zusätzlich ein von außen auf die Proben einwirkender mechanischer Druck simuliert werden. Die Stärke kann durch verschiedene Gewichte eingestellt werden. Eine Variation der Messbedingungen (eingestellter Gasdruck und externer Belastungsdruck) kann die Probendicke stark beeinflussen. Da in die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit die Probendicke direkt eingeht (siehe Gleichung (2.17)), ist eine regelmäßige Dickenbestimmung während der Messung nötig. Hierfür sind Dickenfühler in den Messaufbau integriert.

5.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Vor Beginn der Messreihen wurde der eingebaute Melaminharzschäum (MHS) bei einer Mitteltemperatur von 60 °C für mehrere Stunden ausgeheizt und evakuiert, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch adsorbierten Wasserdampf zu vermeiden. Alle Messpunkte wurden bei einer Mitteltemperatur von 20 °C aufgenommen. Ziel war es, mehrere *s*-Kurven für ein unterschiedlich stark komprimiertes Schaumgerüst aufzuzeichnen. Das heißt, mit Hilfe des Stempels und den entsprechenden Gewichten wurde der Belastungsdruck p_{ext} von 0 bis 0,076 MPa variiert und bei jedem eingestellten p_{ext} wurde wiederum der Gasdruck zwischen 1 mPa und 0,1 MPa verändert.

In Tab. 5.1 sind die verschiedenen Messreihen mit den zugehörigen Belastungsdrücken und den daraus resultierenden Probendicken, Probendichten bzw. Porositäten zusammengetragen. Um die weiche Schaumstruktur nicht durch das Eigengewicht der Messplatten und den auf den Stempel wirkenden Luftdruck zu komprimieren, wurden die beiden Schaum-Proben in Messreihe 1 zusammen mit jeweils drei Keramik-Stützen eingebaut, die in etwa dieselbe Höhe wie die Proben besitzen. Für die folgenden Messreihen wurden diese Stützen wieder entfernt.

Aus dem experimentell bestimmten Wärmedurchlasskoeffizienten Λ kann die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit folgendermaßen bestimmt werden:

$$\lambda_g = [\Lambda - (\Lambda_r + \Lambda_{FK})] \cdot s_{\text{Probe}} = [\Lambda - \Lambda_{\text{evac}}] \cdot s_{\text{Probe}} = \Lambda_g \cdot s_{\text{Probe}}. \quad (5.3)$$

Im vorliegenden Fall sind die Wärmedurchlasskoeffizienten für Strahlung (Λ_r) und für Festkörperwärmeleitung (Λ_{FK}) dickenunabhängig, da die MHS-Probe optisch dünn ist und trotz Kompression der Weg durch das Festkörpergerüst nahezu gleich bleibt. Das heißt, nur der Gasanteil Λ_g des Gesamtwärmedurchlasskoeffizienten ist dickenabhängig. Deshalb ist es wichtig, dass analog zu Gleichung (5.3) zuerst der dickenunabhängige Anteil des Wärmedurchlasskoeffizienten ($\Lambda_r + \Lambda_{FK} = \Lambda_{\text{evac}}$) vom gemessenen Wärmedurchlasskoeffizienten Λ subtrahiert wird, bevor mit der Probendicke multipliziert wird. Λ_{evac} entspricht dem Sockel der gasdruckabhängigen Λ -Kurve, wo die Gaswärmeleitfähigkeit unterdrückt ist.

Tab. 5.1: Variation des auf eine Melaminharzschäum-Probe wirkenden externen Belastungsdrucks p_{ext} in einer Zwei-Plattenapparatur. Zu jeder Messreihe ist die resultierende Probendicke s_{Probe} , die Probendichte ρ_{Probe} und die Porosität Φ angegeben.

Messreihe	p_{ext} [MPa]	s_{Probe} [mm]	s_{Probe} [%]	ρ_{Probe} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Φ [%]
MR 1	0 (Stützen)	14,96	100	10,0	99,4
MR 2	0,018	6,29	42	23,8	98,5
MR 3	0,047	3,06	20	48,9	96,9
MR 4	0,076	2,42	16	62,4	96,0

5.3 Laserflash-Verfahren

Als Ergänzung zum Hitzdraht-Verfahren wurden an einer Aerogel-Probe (C 7/800) zusätzlich Laserflash-Messungen in Argon für Gasdrücke von 5 Pa bis 0,1 MPa durchgeführt. Dies diente zur Kontrolle der Messergebnisse, die in der Hochdruckzelle für den Unterdruckbereich aufgenommen wurden.

5.3.1 Messprinzip und Versuchsaufbau

Die Laserflash-Methode ist ein schnelles dynamisches Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit (thermisches Diffusionsvermögen) a makroskopisch homogener und isotroper Proben [64]. Dazu wird die Vorderseite einer planparallelen Probe durch einen kurzen Laserpuls erwärmt. Die so eingekoppelte Wärme breitet sich in der gesamten Probe aus. Da dieser Aufheizprozess ein Maß für die Temperaturleitfähigkeit der Probe ist, wird die Temperaturänderung an der Probenrückseite mit einem Infrarot-Detektor als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Temperatur-Zeit-Kurve wird dann mit Hilfe von numerischen Modellen mathematisch analysiert, um auf die Temperaturleitfähigkeit schließen zu können. Die Temperaturleitfähigkeit a ist über materialspezifische Größen eng mit der Wärmeleitfähigkeit λ verknüpft:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p. \quad (5.4)$$

Dabei ist ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität der Probe.

In Abb. 5.8 sind die wichtigsten Komponenten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserflash-Apparatur schematisch dargestellt. Der gepulste Nd:YAG-Laser besitzt eine Wellenlänge von 1064 nm. Die Pulslänge betrug bei den hier durchgeführten Messungen 0,2 ms. Zur Aufzeichnung der Infrarot-Abstrahlung der Probenrückseite wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor eingesetzt. Die Probe befand sich in einem evakuierbaren Rohrforn (nicht in der Skizze eingezeichnet). So war es möglich, Messungen bei verschiedenen Gasdrücken durchzuführen. Die relative Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Kohlenstoff-Aerogelen wird auf etwa 3 % abgeschätzt [65].

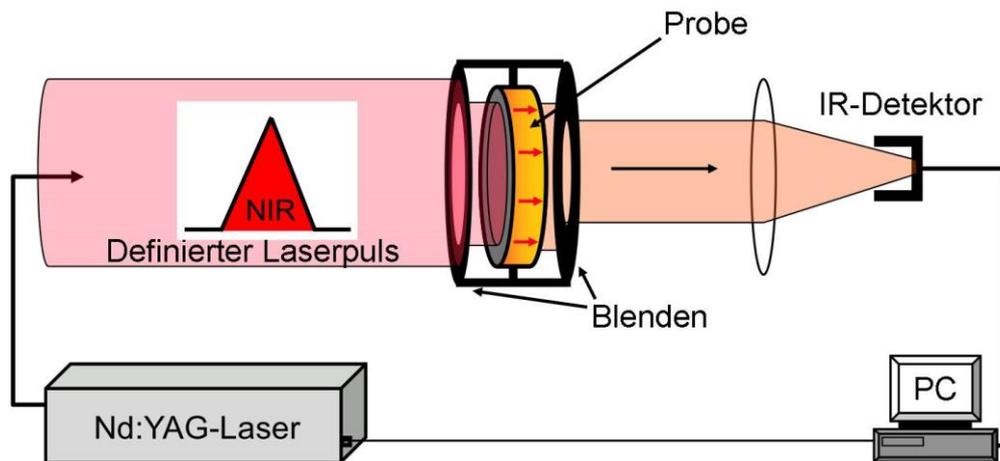


Abb. 5.8: Schematischer Aufbau der verwendeten Laserflash-Apparatur [65].

5.3.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Vom Kohlenstoff-Aerogel C 7/800 wurde ein kreisförmiges Probenstück mit einem Durchmesser von etwa 12 mm und einer Dicke von $(580 \pm 5) \mu\text{m}$ präpariert. Die Probenkammer des Rohrofens wurde nach dem Probeneinbau zunächst evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Danach wurde die Temperaturleitfähigkeit für unterschiedlich eingestellte Gasdrücke bestimmt.

Bei einem vorgegebenen Gasdruck wurden jeweils ca. 5 Einzelmessungen durchgeführt. Diese wurden anschließend gemittelt, um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zur Auswertung wurde ein dem Experiment entsprechendes theoretisches Modell an die gemittelte Messkurve angefügt [66]. Dieses theoretische Modell berücksichtigt die endliche Länge des Laserpulses und auftretende Wärmeverluste.

Aus den so ermittelten Temperaturleitfähigkeiten a konnten unter Anwendung von Gleichung (5.4) die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten errechnet werden. Dabei wurde die Proben-dichte ρ Tab. 4.2 entnommen und die spezifische Wärmekapazität c_p mit einer für C-Aerogele repräsentativen temperaturabhängigen Beziehung bestimmt [67]:

$$c_p(T) = -P_1 + P_2 \cdot [1 - \exp(-T/P_3)], \quad (5.5)$$

mit $P_1 = 1440 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $P_2 = 3528 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und $P_3 = 319 \text{ K}$. Die Temperatur in der Probenkammer betrug etwa $29 \text{ }^\circ\text{C}$. Die tatsächliche Proben-temperatur wird jedoch aufgrund einer Temperaturerhöhung durch den Laserpuls mit einer Pulsenergie von $1,7 \text{ J}$ auf $(41 \pm 12) \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschätzt, wobei Energieverluste durch eine Blende und mehrere Umlenkspiegel berücksichtigt wurden. Das ergibt gemäß Gleichung (5.5) eine spezifische Wärmekapazität von $(770 \pm 50) \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Schließlich erhält man für die Wärmeleitfähigkeit der mit dem Laserflash-Verfahren untersuchten Probe eine relative Messunsicherheit von 7% .

5.4 Messergebnisse

5.4.1 Variation der Gasart

In Abb. 5.9 und Abb. 5.10 sind die effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten der Aerogel-Proben RF 0.6 und RF 7 für verschiedene Poren-Gase gegen den Gasdruck aufgetragen. Die Daten stammen aus Hitzdraht-Messungen (siehe Kapitel 5.1) bei Raumtemperatur. Ein s -förmiger Kurvenverlauf ist in halblogarithmischer Darstellung zu erkennen, jedoch nicht so deutlich wie bei den theoretischen Kurven in Abb. 2.7. Das liegt daran, dass in Abb. 2.7 der Anstieg von $\lambda_{g,0}(p_g)$ bei hohen Gasdrücken (siehe Kapitel 2.5) nicht berücksichtigt wurde. Nach einem leicht angedeuteten Plateau steigen deshalb die gemessenen s -Kurven bei Gasdrücken $> 1 \text{ MPa}$ weiter an. Bei der CO_2 -Kurve in Abb. 5.10 findet dieser zweite Anstieg von λ_{eff} früher statt und ist etwas steiler als bei den anderen Kurven. Die gasdruckabhängigen Literaturdaten von $\lambda_{g,0}$ in Abb. 2.9 spiegeln dieses Verhalten wider.

Abgesehen vom zweiten Anstieg über 1 MPa ist der Verlauf der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit für die Gase CO_2 und Ar jedoch bei beiden Proben sehr ähnlich. Der etwas früher beginnende Übergangsbereich der CO_2 -Kurven kommt von der kleineren mittleren freien Weglänge der CO_2 -Moleküle; die übereinstimmenden Plateau-Höhen resultieren aus den fast identischen $\lambda_{g,0}$ -Werten (siehe Tab. 4.4). Die He- und die N_2 -Kurven besitzen deutlich höhere Plateaus bei hohen Gasdrücken; ihre $\lambda_{g,0}$ -Werte sind auch größer als die von CO_2 und Ar. Bei einem ca. 53% höheren $\lambda_{g,0}$ erreichen die N_2 -Kurven beispielsweise um etwa 30% höhere Plateaus. Freies Helium besitzt von den untersuchten Gasen mit Abstand die größte Wärmeleitfähigkeit, daher ist die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit mit He bei hohen Gasdrücken bis zu viermal höher als mit CO_2 bzw. Ar (siehe Abb. 5.10).

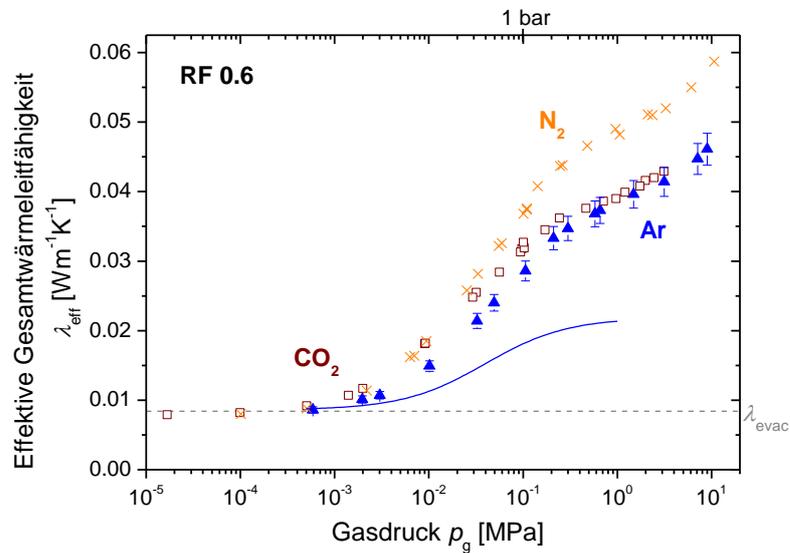


Abb. 5.9: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit des organischen Aerogels RF 0.6 in verschiedenen Gasatmosphären als Funktion des Gasdrucks bei 21 °C. Die für Hitzdraht-Messungen typischen Messunsicherheiten sind exemplarisch für die Argon-Daten dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist ein Plot der reinen Gaswärmeleitfähigkeit λ'_g (Gleichung (2.15)) in RF 0.6 mit Argon unter Berücksichtigung des Sockelwertes λ_{evac} der Messkurven.

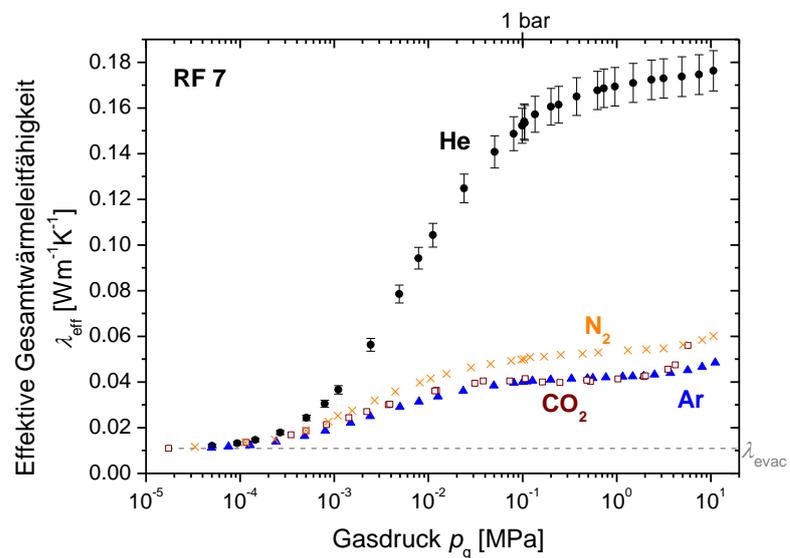


Abb. 5.10: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit des organischen Aerogels RF 7 in verschiedenen Gasatmosphären als Funktion des Gasdrucks bei 21 °C. Die für Hitzdraht-Messungen typischen Messunsicherheiten sind exemplarisch für die Helium-Daten dargestellt.

5.4.2 Variation der Porengröße

Der Einfluss der mittleren Porengröße auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{eff} ist anhand von RF-Aerogelen in Abb. 5.11 und anhand von C-Aerogelen in Abb. 5.12 in Abhängigkeit vom Gasdruck dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten von RF 7 und C 7/800 beginnen jeweils früher zu steigen als die von RF 0.6 und C 0.6/800, da durch die größeren Poren die Bedingung $l_g < D$ für freies Gas bei niedrigeren Gasdrücken erfüllt ist. Folglich sind bei RF 7 und C 7/800 die Plateaus der s -Kurven deutlich ausgeprägt. Bei RF 0.6 und C 0.6/800 hingegen steigt die Wärmeleitfähigkeit erst bei höheren Gasdrücken und die Plateaus gehen dadurch teilweise im Anstieg von $\lambda_{g,0}(p_g)$ unter. Der Porengrößenunterschied bei den RF-Aerogelen und bei den C-Aerogelen beträgt jeweils in etwa Faktor 10. Daher sind die Wendepunkte der entsprechenden Kurven jeweils um ca. eine Dekade gegeneinander verschoben.

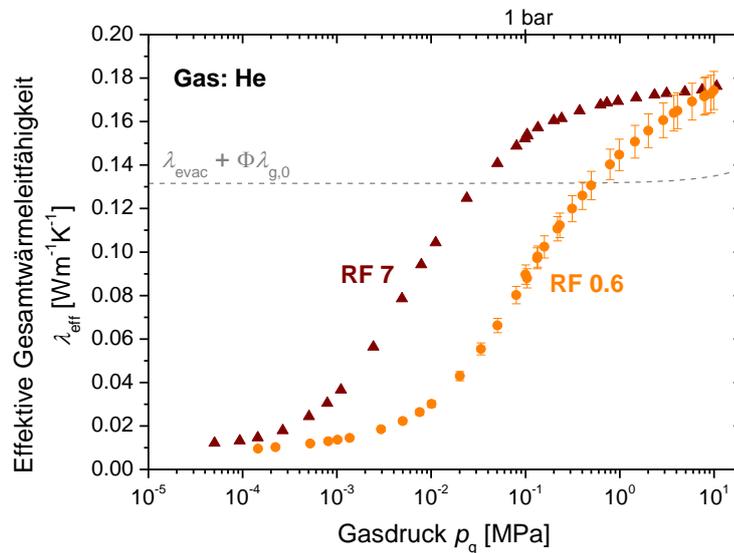


Abb. 5.11: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten der organischen Aerogele RF 0.6 und RF 7 im Vergleich. Gemessen wurde in Helium-Atmosphäre als Funktion des Gasdrucks bei 21 °C. Die für Hitzdraht-Messungen typischen Messunsicherheiten sind exemplarisch für die Probe RF 0.6 dargestellt. Die gestrichelte Hilfslinie markiert die theoretische Höhe der s -Kurven bei voll entwickelter Gaswärmeleitfähigkeit, wenn Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung vernachlässigt wird.

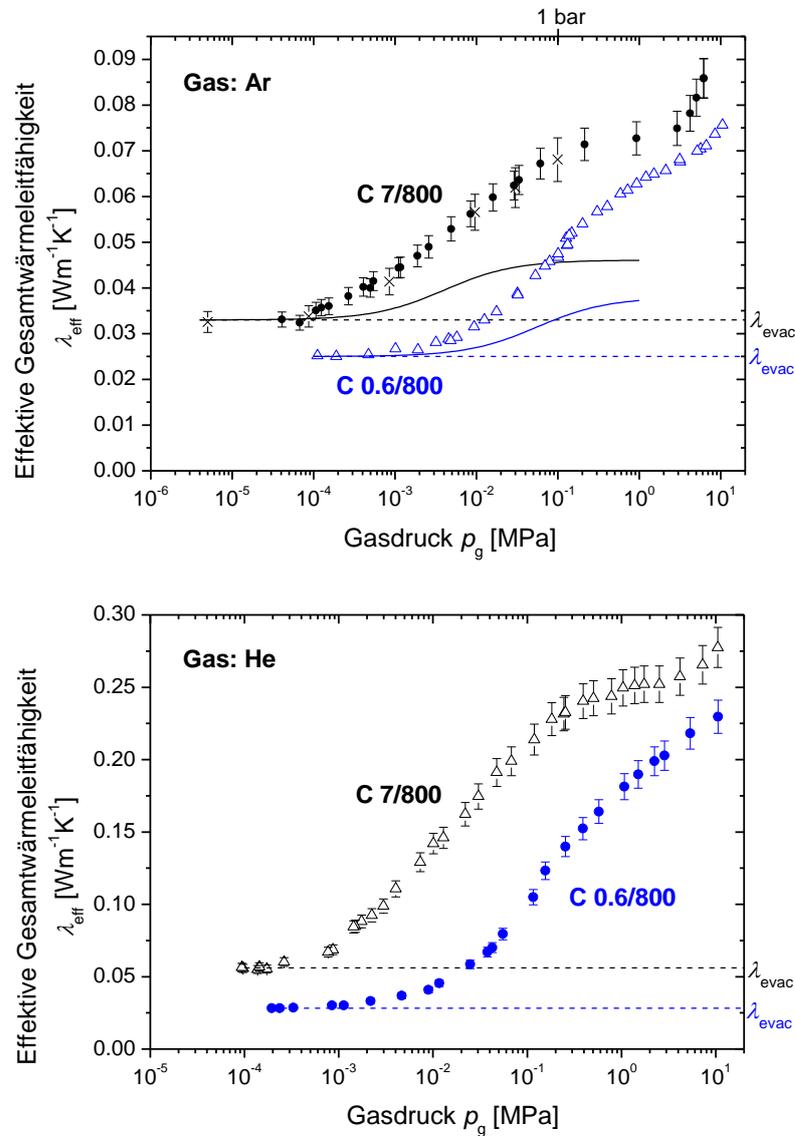


Abb. 5.12: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten der Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800 in Argon- und Helium-Atmosphäre als Funktion des Gasdrucks bei Raumtemperatur. Bei C 7/800 in Ar sind die Hitzdraht-Werte durch 6 Messpunkte aus Laserflash-Messungen (schwarze Kreuze) ergänzt worden. Die durchgezogenen Kurven sind Plots der reinen Gaswärmeleitfähigkeiten λ'_g (Gleichung (2.15)) in C 0.6/800 (blau) und C 7/800 (schwarz) mit Argon unter Berücksichtigung des Sockelwertes λ_{evac} der jeweiligen Messkurve.

5.4.3 Variation der Partikel-Wärmeleitfähigkeit

In Abb. 5.13 werden die effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten λ_{eff} der Aerogel-Probe RF 0.6 sowie der durch Pyrolyse abgeleiteten Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800 und C 0.6/1800 als Funktion des Gasdrucks miteinander verglichen. Gemessen wurde sowohl in Argon- als auch

in Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur. Sehr auffällig sind die unterschiedlichen Sockelwerte λ_{evac} der s -Kurven bei verschiedenen Proben. Die s -Kurven, die zu derselben Probe aber den beiden unterschiedlichen Gasen gehören, fallen bei niedrigen Gasdrücken, wo λ_g unterdrückt ist, in etwa zusammen. Mit steigendem Gasdruck laufen die Kurvenpaare allmählich auseinander. Der Unterschied zwischen den entsprechenden gasdruckabhängigen Kurven ist für alle Proben vergleichbar und kommt von den verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der freien Gase. Dies wurde bereits in Kapitel 5.4.1 erläutert.

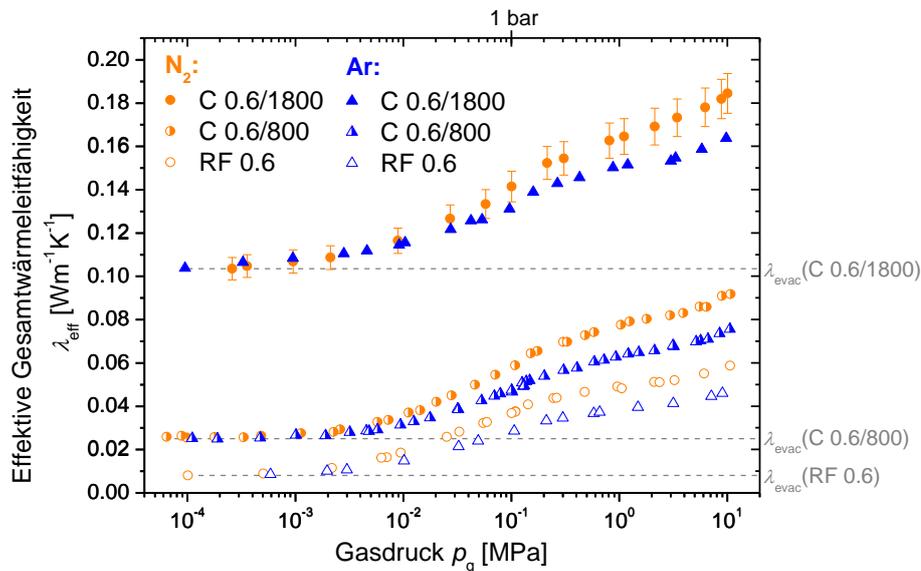


Abb. 5.13: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten der Aerogele RF 0.6, C 0.6/800 und C 0.6/1800 als Funktion des Gasdrucks im Vergleich. Alle Daten stammen aus Hitzdraht-Messungen in Argon- bzw. Stickstoff-Atmosphäre bei 21 °C. Die Messunsicherheiten sind exemplarisch für das Kohlenstoff-Aerogel C 0.6/1800 in N_2 dargestellt.

5.4.4 Variation der Makrostruktur

Aerogele:

In Abb. 5.14 sind zum Vergleich die Gesamtwärmeleitfähigkeiten aller drei RF-Aerogele in Stickstoff-Atmosphäre gegen den Gasdruck aufgetragen. Auch für RF 1 ist in der halblogarithmischen Darstellung eine für Aerogel typische s -Kurve mit weiterem Anstieg bei hohen Gasdrücken zu erkennen; sie liegt jedoch insgesamt höher als die der beiden anderen RF-Aerogele.

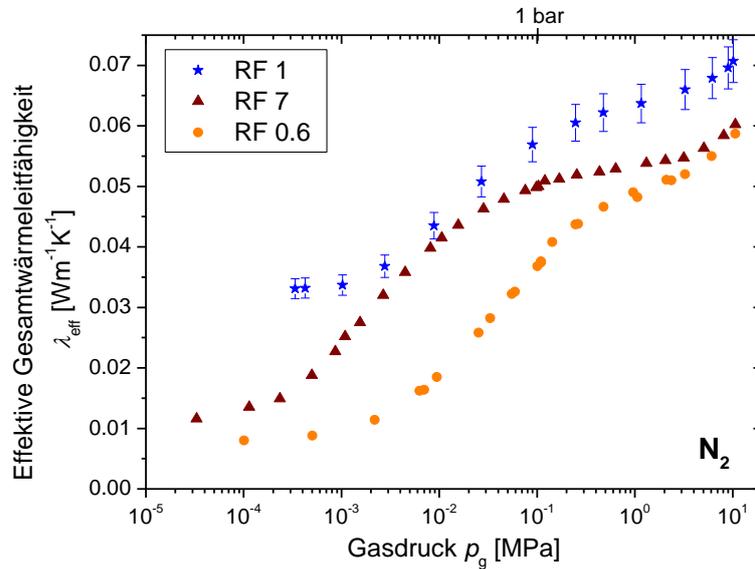


Abb. 5.14: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeiten der organischen Aerogele RF 0.6, RF 1 und RF 7 als Funktion des Gasdrucks im Vergleich. Alle Daten stammen aus Hitzdraht-Messungen in Stickstoff-Atmosphäre bei 21 °C. Die Messunsicherheiten sind exemplarisch für die Probe RF 1 dargestellt.

Melaminharzschaum:

In Abb. 5.15 sind die gemessenen Wärmedurchlasskoeffizienten Λ für die Melaminharzschaum-Probe in Stickstoff-Atmosphäre bei einer Mitteltemperatur von 20 °C dargestellt. Bei den einzelnen Messreihen wurden die Proben mit unterschiedlichen externen Belastungsdrücken p_{ext} in der Zwei-Plattenapparatur belastet (siehe Kapitel 5.2). Abb. 5.16 zeigt die entsprechenden gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten λ_g , welche anhand Gleichung (5.3) von den Wärmedurchlasskoeffizienten abgeleitet wurden. In dieser halblogarithmischen Darstellung sind typische s -Kurven-Verläufe zu erkennen. Ein zweiter Anstieg bei hohen Gasdrücken ist hier noch nicht sichtbar, da aufgrund der größeren Poren nur bis 0,1 MPa gemessen werden musste, um die komplette s -Kurve zu erfassen; bis dahin bleibt $\lambda_{g,0}(p_g)$ konstant.

Der Übergangsbereich von unterdrückter zu voll entwickelter Gaswärmeleitfähigkeit befindet sich bei der Messkurve des unbelasteten Schaumes (MR 1) in etwa zwischen 10^{-6} MPa und 10^{-3} MPa. Für höhere externe Belastungsdrücke sind die Übergangsbereiche der gemessenen s -Kurven zu leicht höheren Gasdrücken verschoben, da bei den komprimierten Proben die Porengrößen in vertikaler Richtung verringert sind.

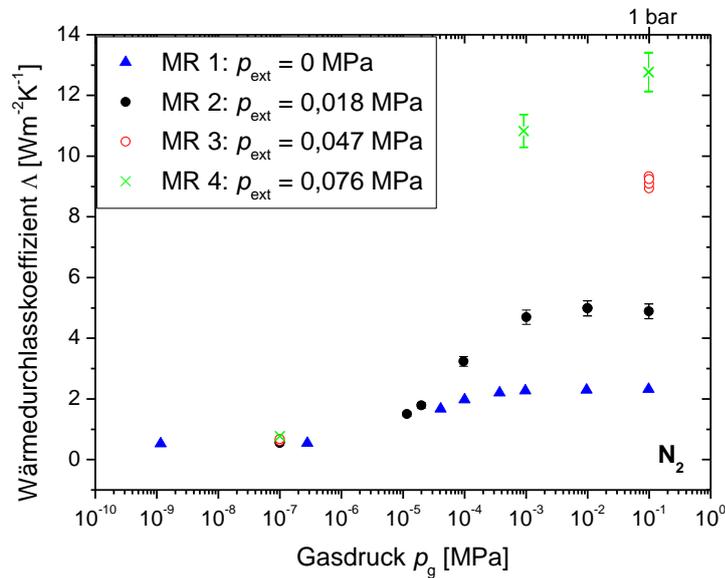


Abb. 5.15: In einer evakuierbaren Zwei-Plattenapparatur bestimmte Wärmedurchlasskoeffizienten Δ der Melaminharzschäum-Probens unter Stickstoff-Atmosphäre. Bei einer Mitteltemperatur von 20 °C wurde für verschiedene externe Belastungsdrücke p_{ext} jeweils der Gasdruck variiert. Die Messunsicherheiten der Apparatur werden exemplarisch für die Messreihen 2 und 4 gezeigt.

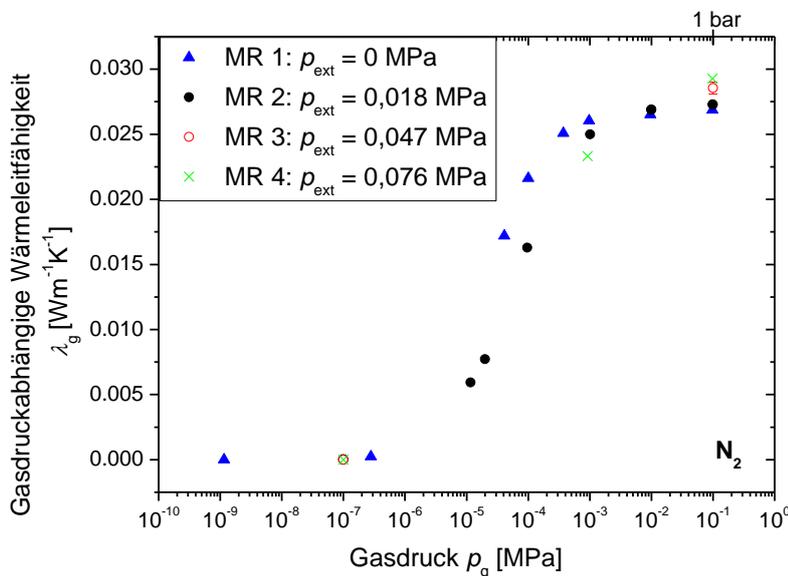


Abb. 5.16: Gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten λ_g der Melaminharzschäum-Probens für verschiedene externe Belastungsdrücke p_{ext} bei Raumtemperatur. Die Daten wurden durch Anwendung von Gleichung (5.3) von den Wärmedurchlasskoeffizienten Δ in Abb. 5.15 abgeleitet. Der rote Fehlerbalken stellt die statistische Streuung mehrerer Messwiederholungen dar.

6 Diskussion

6.1 Sockelwerte der gasdruckabhängigen Messkurven

Für $p_g \rightarrow 0$ konvergieren die gasdruckabhängigen Messkurven gegen konstante Sockelwerte λ_{evac} . Diese Werte spiegeln die thermischen Eigenschaften des Festkörpergerüsts und dessen Strahlungseigenschaften wider (siehe Kapitel 2.4). Daher sollten die λ_{evac} -Werte der mit unterschiedlichen Porengasen vermessenen Proben jeweils unabhängig von der Gasart und folglich gleich groß sein. Das ist anhand der verschiedenen Messkurven zu den Proben RF 0.6 und RF 7 (Abb. 5.9 und Abb. 5.10) sowie C 0.6/800 und C 0.6/1800 (Abb. 5.13) deutlich zu erkennen. Teilweise wurde jedoch beobachtet, dass Gasmoleküle direkt mit dem Festkörpergerüst wechselwirken und damit den Sockelwert einer s -Kurve beeinflussen können. Solche Effekte haben allerdings keinen Einfluss auf die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g und die spätere Interpretation der Messdaten bezüglich des Kopplungseffektes zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitfähigkeit.

Zum einen kann die Löslichkeit von CO_2 im organischen Festkörpergerüst von RF-Aerogelen und die damit verbundene Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} signifikant sein. Da es sich um einen Diffusionsprozess handelt, hängt die gelöste Gasmenge von der Proben-Vorgeschichte (z.B. Verweildauer im Gas) und, wenn der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist, auch von den Strukturgrößen ab. So wird beispielsweise bei RF 0.6 in CO_2 eine Verschiebung des λ_{evac} -Wertes um ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ zu höheren Wärmeleitfähigkeiten beobachtet, wenn die Messreihe im Hochdruckbereich anstatt im Vakuum begonnen wurde (siehe Abb. A.1 im Anhang). In einem vergleichbaren RF-Aerogel wurde bei einem Gasdruck von 10^{-3} MPa eine gelöste CO_2 -Menge von ca. 0,4 Massenprozent ermittelt [68]. Bei der Probe RF 7 in CO_2 ist der Effekt der Löslichkeit weniger kritisch, denn aufgrund der ca. zehnfach größeren Partikel ist der Diffusionsprozess etwa um Faktor 100 verlangsamt („ r^2 -Gesetz“).

Des Weiteren werden höhere λ_{evac} -Werte bei den beiden Kohlenstoff-Aerogelen C 0.6/800 und C 7/800 unter He-Atmosphäre im Vergleich zu anderen Gas-Atmosphären beobachtet: Beim C 0.6/800 beträgt λ_{evac} $(0,025 \pm 0,001) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in Ar und N_2 (siehe Abb. 5.13), sowie $(0,028 \pm 0,001) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in He (siehe Abb. 5.12, unten). Bei C 7/800 sind die entsprechenden Werte $(0,033 \pm 0,002) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in Ar und $(0,055 \pm 0,003) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in He (siehe Abb. 5.12), d.h. bei diesem Kohlenstoff-Aerogel ist der Unterschied größer als beim anderen. Die Abweichung der Sockelwerte der He-Kurven von C-Aerogelen wird vermutlich durch eine

erhöhte Wärmeleitfähigkeit des Festkörpermaterials aufgrund von He-Atomen, die innerhalb der Mikroporen der C-Partikel gefangen sind, verursacht. Darauf weist beim Durchführen der Messungen ein verzögertes Auffüllen und Entleeren der Kohlenstoff-Aerogel-Proben mit He-Atomen hin, wenn ein neuer Gasdruck eingestellt wird; im Gegensatz zu RF-Aerogelen dauert es mehrere Stunden, bis unterhalb von 10 Pa ein konstanter Gasdruck erreicht wird. Darüber hinaus wurde ein solcher „Sorptionseffekt“ für Helium in Kontakt mit mikroporösem Kohlenstoff, selbst bei niedrigen Gasdrücken und hohen Temperaturen, bereits in der Literatur [69] beschrieben. Allerdings müssen der physikalische Hintergrund und der Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit noch genauer untersucht werden.

Vergleicht man die Sockel der s -Kurven von verschiedenen RF-Aerogelen bei einer Gassorte miteinander, so fällt auf, dass die λ_{evac} -Werte von RF 0.6 und RF 7 nur geringfügig voneinander abweichen (siehe Abb. 5.11 und Abb. 5.14). Das ist aufgrund von sehr ähnlichen Dichten (siehe Tab. 4.1) und hohen optischen Dicken (siehe Kapitel 4.1), d.h. ähnlichen λ_{FK} - und λ_{r} -Werten, zu erwarten. Der Sockelwert der RF 1-Kurve ist jedoch mehr als dreimal so hoch (Abb. 5.14). Das kommt einerseits daher, dass die Aerogel-Dichte von RF 1 höher ist als die der anderen Proben (siehe Tab. 4.1) und andererseits eine größere Vernetzung durch stärker verwachsene Primärpartikel (siehe Abb. 4.2) vorliegt; beides erhöht λ_{FK} .

Obwohl die C-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800 direkt von den RF-Aerogelen RF 0.6 und RF 7 abgeleitet wurden und ebenfalls ähnliche Dichten (siehe Tab. 4.2) und hohe optische Dicken (siehe Kapitel 4.2) aufweisen, unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten der beiden evakuierten C-Aerogele für beide Gassorten in Abb. 5.12 stärker voneinander als die der evakuierten RF-Vorstufen: C 7/800 verursacht deutlich höhere λ_{evac} -Werte als C 0.6/800. Dieser Unterschied kann von dem mehr als doppelt so großen Wert für die elastische Konstante c_{11} von C 7/800 im Vergleich zu C 0.6/800 kommen. Da die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpergerüsts von Aerogelen bekanntlich mit $(c_{11})^{1/1,8}$ [57] skaliert, wird ein Faktor von etwa 1,5 zwischen den λ_{evac} -Werten der beiden Proben bei einer Gassorte erwartet. Unter He-Atmosphäre kann dieser Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der evakuierten Proben noch durch den oben beschriebenen „Sorptionseffekt“ für Helium in Kontakt mit mikroporösem Kohlenstoff verstärkt werden, denn die Probe C 7/800 besitzt ein größeres zugängliches Mikroporen-Volumen als C 0.6/800 (siehe Tab. 4.2).

Nun werden die λ_{evac} -Werte der Aerogele miteinander verglichen, die durch Pyrolyse direkt voneinander abgeleitet wurden, d.h. RF 0.6, C 0.6/800 und C 0.6/1800. Abb. 5.13 zeigt, dass die Sockelwerte ihrer s -Kurven jeweils sehr unterschiedlich sind. Anhand der grauen Balken in Abb. 6.1 erfolgt eine genaue Gegenüberstellung der entsprechenden λ_{evac} -Werte, welche Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} und Strahlungswärmeleitfähigkeit λ_{r} beinhalten. Bei der RF-Probe ist λ_{evac} am niedrigsten und wächst quasi mit zunehmender Pyrolyse-Temperatur der C-Aerogele an. Beispielsweise ist λ_{evac} von C 0.6/1800 in etwa um Faktor 4 höher als λ_{evac} von C 0.6/800. Diese relative Zunahme von λ_{evac} stimmt mit Literaturdaten bei den entsprechenden Pyrolysetemperaturen überein [31].

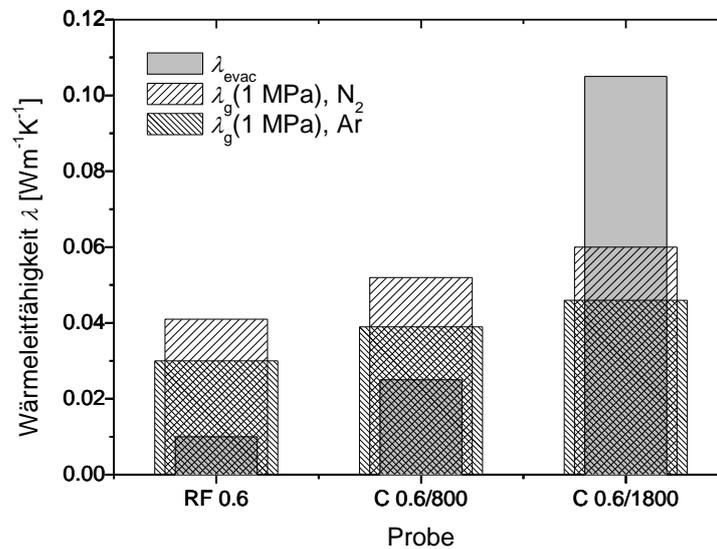


Abb. 6.1: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten λ_{evac} der evakuierten Aerogele mit den entsprechenden Wärmeleitfähigkeitsbeiträgen λ_g durch die Gase Argon und Stickstoff bei etwa 1 MPa. Die Werte wurden dem Graphen in Abb. 5.13 entnommen.

Einerseits ist der Einfluss von λ_r vernachlässigbar, da insbesondere die C-Aerogele sehr hohe Extinktionskoeffizienten besitzen (siehe Kapitel 4.2), d.h. $\lambda_{\text{evac}} \approx \lambda_{\text{FK}}$. Andererseits sind die Dichten dieser Proben sehr ähnlich (siehe Tab. 4.1 und Tab. 4.2) und durch die Pyrolyse wird die Makro- bzw. Mesostruktur von Aerogelen nicht verändert (siehe Kapitel 2.1.3). Demzufolge werden die unterschiedlichen λ_{evac} -Werte der drei Proben in Abb. 6.1 nur durch die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten λ_s der jeweiligen Primärpartikel (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) verursacht, d.h. $\lambda_{\text{evac}} \propto \lambda_s$.

6.2 Überhöhung der gemessenen s-Kurven

Teilweise übersteigen die Plateauhöhen der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen s-Kurven die effektive Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen freien Gases. Wie bereits beschrieben, ist diese Überhöhung auf thermische Kopplung von Gasphase und Festkörpergerüst zurückzuführen.

6.2.1 Einfluss der Struktur bzw. Vernetzung des Festkörpergerüsts

Melaminharzschaum (MHS):

Da die Porosität Φ der Melaminharzschaum-Probe mit den verschiedenen Kompressionsstufen variiert (siehe Tab. 5.1), wurden in Abb. 6.2 die Messkurven $\lambda_g(p_g)$ aus Abb. 5.16 auf $\Phi = 1$ skaliert, um sie direkt vergleichbar zu machen. Die Plateauhöhe der skalierten s-Kurve von

unbelastetem MHS (MR 1) entspricht in etwa der Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff bei Raumbedingungen in Höhe von $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (siehe Tab. 4.4), d.h. die s -Kurve ist kaum überhöht und es tritt keine Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung auf. Einerseits kommt dies von der regelmäßigen Zellenstruktur von MHS (siehe Abb. 6.3, links), die weder tote Enden noch Unregelmäßigkeiten im Festkörpergerüst mit erhöhtem thermischem Widerstand aufweist. Die geraden Stege sind also immer mit maximalem Abstand zueinander platziert und der Pfad mit dem niedrigsten thermischen Widerstand führt allein durch das Festkörpergerüst. Andererseits ist aufgrund der extrem dünnen Stege auch die Bedingung $s_s/s_g < 0,1$ für einen vernachlässigbaren Kopplungsbeitrag erfüllt (siehe Tab. 4.3). Dieses Streckenverhältnis hat einen entscheidenden Einfluss auf das Auftreten von thermischer Kopplung, wie bereits in Kapitel 3.1 anhand des Widerstandsmodells und in Kapitel 3.5.4 anhand der HEAT2-Simulationen gezeigt wurde.

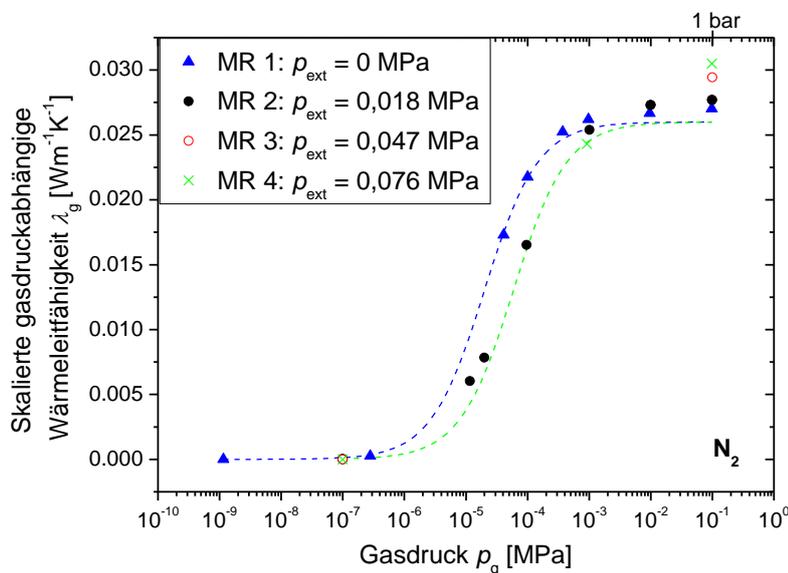


Abb. 6.2: Skalierte gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten λ_g der Melaminharzschäum-Probe in Stickstoff für verschiedene externe Belastungsdrücke p_{ext} bei Raumtemperatur. Um die Messkurven aus Abb. 5.16 direkt vergleichbar zu machen, wurden diese Kurven hier auf eine Porosität von 1 skaliert. Die gestrichelten Kurven wurden unter Verwendung von Gleichung (2.15) an die Daten von MR 1 (blau) und MR 4 (grün) gefittet.

Mit zunehmender externer Belastung der MHS-Probe wird die zweite Krümmung der s -Kurven schwächer und ihre Plateaus werden höher (siehe Abb. 6.2). Bei einer Kompression um 84 % (MR 4) ist λ_g bei voll entwickelter Gaswärmeleitfähigkeit um ca. 17 % gegenüber $\lambda_{g,0}$ erhöht. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch das Pressen des Schaumes sich seine Struktur verändert, wodurch Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung begünstigt wird. Einerseits hat sich durch die Kompression das Verhältnis s_s/s_g auf Werte von etwas mehr als 0,1 vergrößert. Andererseits wird die regelmäßige Zellenstruktur von MHS zerstört und in den ursprünglich geraden Stegen treten Verbiegungen bzw. Knicke auf (siehe REM-Bilder in Abb. 6.3), d. h. der Umwegfaktor γ sinkt (siehe Kapitel 2.3). In Bereichen, wo sich zwei Stege nahe kommen, kann ein Kurzschluss über die Gasphase stattfinden.

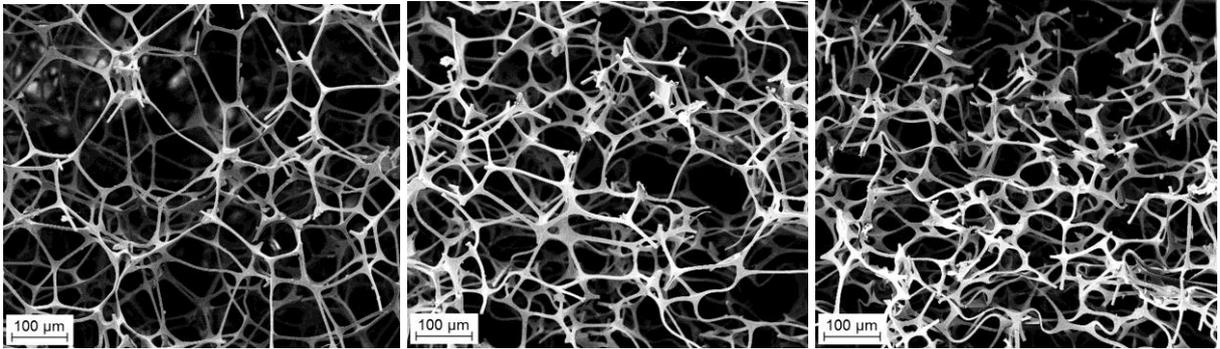


Abb. 6.3: REM-Bilder von Melaminharzschäum-Proben; links: unbelasteter Schaum; Mitte: Kompression um 58 %; rechts: Kompression um 81 %.

Aerogele:

Bei allen Aerogel-Proben übersteigt die gemessene gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g deutlich die theoretische reine Gaswärmeleitfähigkeit λ'_g des entsprechenden Gases bei mittleren und hohen Gasdrücken. Dies wird in Abb. 5.9 und Abb. 5.12 durch Plots von $\lambda'_g(p_g)$ mit Gleichung (2.15) (durchgezogene Kurven) und in Abb. 5.11 durch die gestrichelte Hilfslinie ($\lambda_{\text{vac}} + \Phi \cdot \lambda_{g,0}$) verdeutlicht. Die Messergebnisse weisen somit auf eine stark ausgeprägte Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung im Aerogel hin. Der Grund dafür ist einerseits die komplexe, unregelmäßige Struktur des Aerogelgerüsts, wie es in Abb. 2.8 bereits illustriert wurde. Zusätzlich ist die Bedingung $s_s/s_g > 0,1$ für einen merkbaren Koppungseffekt bei allen untersuchten Aerogel-Proben im Allgemeinen erfüllt. Laut Tab. 4.1 und Tab. 4.2 liegt das Streckenverhältnis $s_s/s_g \approx d/D$ für alle untersuchten Aerogele zwischen 0,4 und 0,7.

Nun werden die Messkurven der drei RF-Aerogele in Stickstoff (siehe Abb. 5.14) genauer analysiert. Um die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten λ_g besser untereinander vergleichen zu können, wurden die konstanten Sockel aller drei Kurven entfernt; anschließend wurden die entstandenen λ_g -Kurven auf eine Porosität von 1 skaliert (siehe Abb. 6.4). Alle drei Kurven übersteigen bei hohen Gasdrücken deutlich die Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff unter Raumbedingungen (gestrichelte Linie). Die „Plateauhöhen“ der s-Kurven bei Gasdrücken zwischen 1 MPa und 3 MPa sind für RF 0.6 und RF 7 gleich; bei RF 1 fällt diese „Plateauhöhe“ deutlich niedriger aus. Die theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3 haben gezeigt, dass der Betrag der Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung mit dem Streckenverhältnis s_s/s_g der beiden Phasen zunimmt. Anhand von RF 0.6 und RF 7 wird diese Regel somit experimentell bestätigt, denn bei beiden beträgt das Verhältnis $s_s/s_g \approx d/D$ in etwa 0,4 (siehe Tab. 4.1). Jedoch müsste gemäß dieser Regel die zu RF 1 gehörende s-Kurve höher ausfallen als die der beiden anderen Proben, denn für RF 1 gilt $d/D = 0,68$. Auf den ersten Blick steht dieses experimentelle Verhalten somit im Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen.

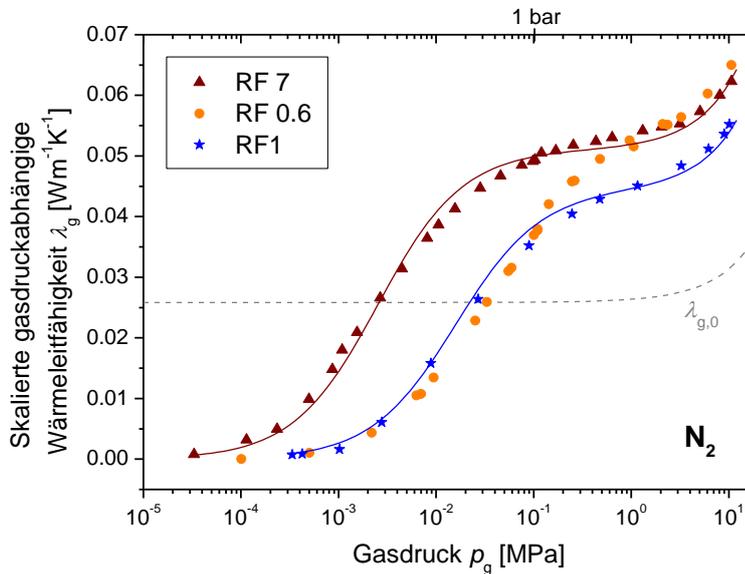


Abb. 6.4: Skalierte gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten λ_g für die organischen Aerogele RF 0.6, RF 1 und RF 7 in Stickstoff-Atmosphäre. Die Daten wurden entsprechend der Definition $\lambda_g = (\lambda_{\text{eff}} - \lambda_{\text{evac}}) / \Phi$ von den Messkurven in Abb. 5.14 abgeleitet. Die gestrichelte Kurve zeigt die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von freiem Stickstoff bei Raumtemperatur (Gleichung (A 1.1)). Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als freiem Parameter.

Von den Untersuchungen am Melaminharzschaum wissen wir jedoch, dass der Betrag der Kopplung auch von weiteren Struktureigenschaften abhängt. Daher werden im Folgenden die Makrostrukturen der drei RF-Aerogele genauer betrachtet, und zwar anhand der sogenannten Vernetzung des Festkörpergerüsts. Gemäß Kapitel 2.3 ist das Produkt $(\mu \cdot \gamma)$ ein Maß für die Vernetzung eines Festkörpergerüsts und kann qualitativ durch die Verhältnisse mechanischer Größen, \sqrt{E} / ρ bzw. $\sqrt{c_{11}} / \rho$, beschrieben werden. Um die Vernetzungsgrade der Proben RF 0.6, RF 1 und RF 7 vergleichbar zu machen, wurden daher die entsprechenden Werte für $\sqrt{c_{11}} / \rho$ in Abb. 6.5 dargestellt. Für ihre Berechnung wurden die jeweiligen elastischen Konstanten c_{11} und Probendichten ρ der Tab. 4.1 entnommen. Offensichtlich ist der $\sqrt{c_{11}} / \rho$ -Wert von RF 1 entsprechend doppelt bzw. dreimal so hoch wie die Werte von RF 7 bzw. RF 0.6. Das bedeutet, dass das Festkörpergerüst von RF 1 viel besser vernetzt ist. Wenn man die REM-Aufnahmen in Abb. 4.2 genauer betrachtet, erkennt man, dass die weniger stark ausgeprägten kugelförmigen Primärpartikel von RF 1 untereinander mehr und stärkere Verbindungen einzugehen scheinen.

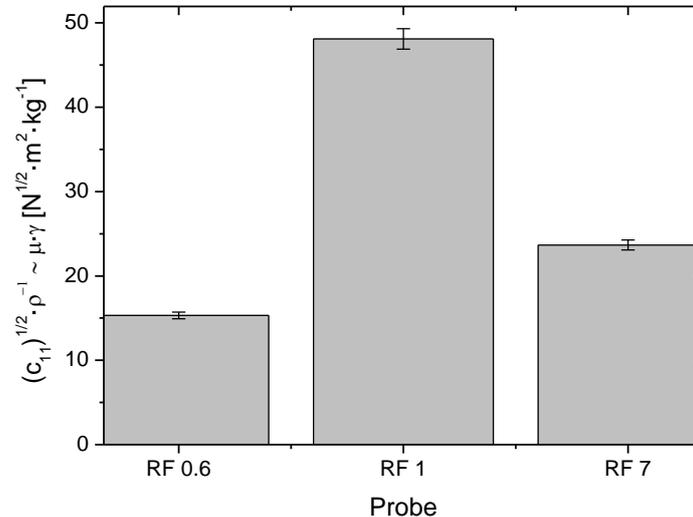


Abb. 6.5: Vernetzung der untersuchten RF-Aerogele; der Grad der Vernetzung wird jeweils durch den Term $\sqrt{c_{11}} / \rho$ ausgedrückt.

Die hohe Vernetzung der Probe RF 1 verursacht einerseits eine hohe Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} und somit den erhöhten Sockelwert der zugehörigen s-Kurve gegenüber den beiden anderen Kurven in Abb. 5.14. Andererseits kommen aufgrund der hohen Vernetzung weniger kleine Abstände bzw. Lücken in der Festkörperstruktur von RF 1 vor. Dadurch treten hier weniger thermische Kurzschlüsse über die Gasphase auf als bei den beiden anderen Proben, wodurch wiederum die Plateauhöhe der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit in Abb. 6.4 bzw. der Betrag der Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung bei RF 1 niedriger ausfällt als bei RF 0.6 und RF 7.

Das heißt im Allgemeinen, dass der Kopplungsbeitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit eines porösen Stoffes umso geringer ausfällt, je höher der Grad der Vernetzung seines Festkörpergerüsts ist. Anhand der Plateauhöhen der s-Kurven in Abb. 3.10 kann man sehen, dass die HE-AT2-Simulationen dieses experimentelle Ergebnis bestätigen: Das tote Ende, das keine feste Verbindung in vertikaler Richtung besitzt, erzeugt von allen untersuchten Strukturen am meisten thermische Kopplung. Im Gegensatz dazu verursacht die Struktur mit der höchsten vertikalen Vernetzung, nämlich der Steg, den geringsten Kopplungsbeitrag.

Betrachtet man die effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten in Abb. 3.15 und Abb. 5.14, so erkennt man dass die λ_{eff} -Werte der geringer vernetzten Proben bzw. Strukturen meist im gesamten Druckbereich unter den Werten mit höherer Vernetzung liegen. Thermisch gesehen sollte also eine niedrige Vernetzung des Festkörpergerüsts bevorzugt werden, selbst bei hohen Gasdrücken, wo Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung hinzukommt. Allerdings leidet die mechanische Stabilität eines porösen Materials stark unter einer schwachen Vernetzung [70]. Folglich muss ein Kompromiss zwischen den beiden Extremen – niedrige Vernetzung und hohe Stabilität – gefunden werden.

Die Simulationsergebnisse in Abb. 3.16 haben gezeigt, dass ab einem bestimmten Verhältnis von Gas- zu Festkörperwärmeleitfähigkeit die Struktur bei gleichbleibender Porosität keinen bedeutenden Einfluss mehr auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit hat. Übersteigt also das Verhältnis λ_{Kn}/λ_s einen bestimmten Wert (etwa 0,5 im Beispiel von Abb. 3.16), so kann bei der Synthese eines Stoffes mit bestimmter Porosität der Schwerpunkt auf die mechanische Stabilität gelegt werden, ohne die Dämmwirkung zu beeinträchtigen. Dies wäre beispielsweise bei RF-Aerogelen in Kombination mit Helium oder Wasserstoff der Fall ($\lambda_{Kn}/\lambda_s > 0,6$). Insgesamt sollte somit beim Maßschneidern von mechanisch und thermisch optimierten porösen Festkörpern auch die Gassorte innerhalb der Poren berücksichtigt werden, falls λ_{Kn} nicht unterdrückt ist, d.h. $l_g \leq D$.

6.2.2 Einfluss der Wärmeleitfähigkeiten in den Phasen

Im Folgenden wird bei konstanter Gaswärmeleitfähigkeit der Einfluss der Partikel-Wärmeleitfähigkeit λ_s auf die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g untersucht. Hierfür wurde von allen λ_{eff} -Werten in Abb. 5.13 der jeweilige Sockelwert λ_{evac} subtrahiert. Die resultierenden λ_g -Plots in Abb. 6.6 zeigen, dass λ_g bei hohen Gasdrücken umso höher ist, je größer λ_{evac} bzw. – gemäß Kapitel 6.1 – λ_s ist. Das bedeutet, dass sich der Betrag der Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung mit zunehmender Partikel-Wärmeleitfähigkeit erhöht. Die relativen Zunahmen sind für beide Gassorten vergleichbar.

Für genauere Analysen wurden die λ_g -Werte bei 1 MPa zu den entsprechenden Proben in Abb. 6.1 eingetragen (gestreifte Balken). Daran lässt sich erkennen, dass λ_g bei beiden Gasen näherungsweise linear mit den verschiedenen Proben anwächst, während für $\lambda_{evac} \approx \lambda_{FK}$ und entsprechend für λ_s die Zunahme von C 0.6/800 zu C 0.6/1800 viel größer ist (Faktor 4) als von RF 0.6 zu C 0.6/800 (Faktor 2,5). Dieses Verhalten kann durch die theoretische Betrachtung des Kopplungsterms λ_c anhand einer Serienschaltung der thermischen Widerstände R_s^{th} und R_g^{th} (siehe Kapitel 3.1) erklärt werden. Abb. 3.1 zeigt, dass mit zunehmender Festkörperwärmeleitfähigkeit (λ_s/λ_{Kn}) die Auswirkung auf den Kopplungsterm bei gegebenem Verhältnis s_s/s_g immer geringer wird. Somit stimmen die experimentellen Ergebnisse qualitativ mit den theoretischen Betrachtungen überein.

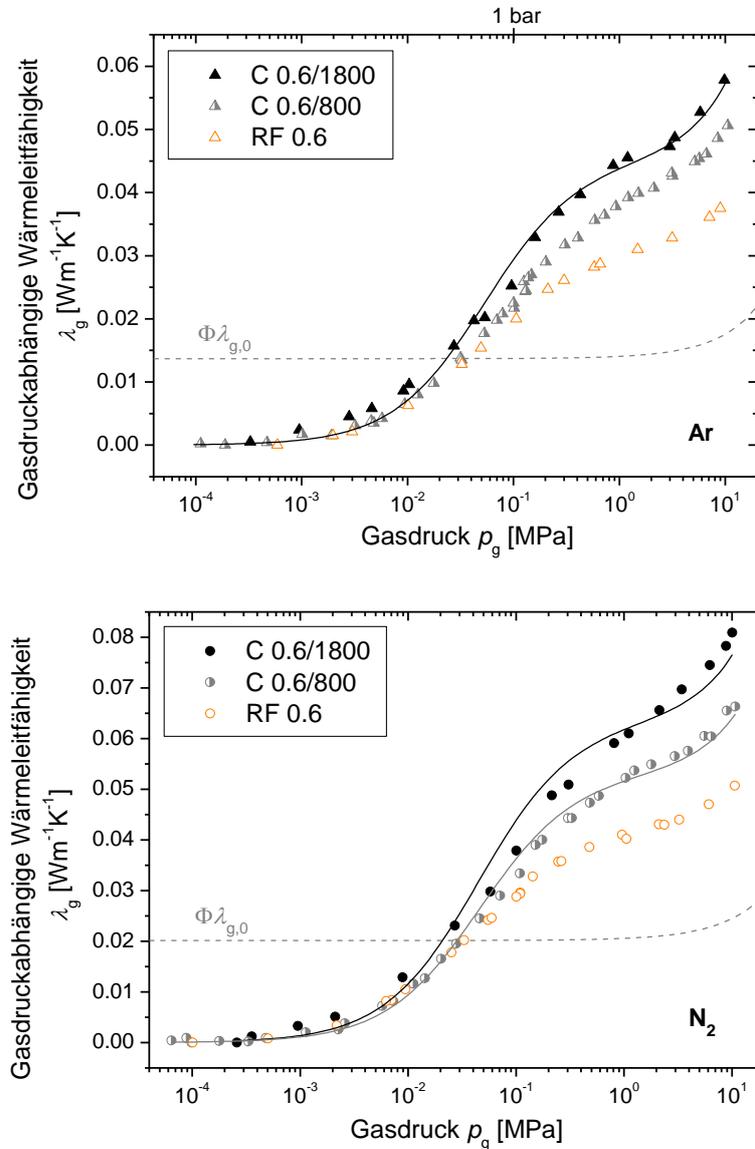


Abb. 6.6: Experimentelle gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeiten λ_g für die Gase Argon und Stickstoff in RF 0.6 und den davon abgeleiteten Kohlenstoff-Aerogelen. Die Daten wurden anhand der Definition $\lambda_g = \lambda_{\text{eff}} - \lambda_{\text{evac}}$ aus den Messkurven in Abb. 5.13 berechnet. Die gestrichelten Kurven zeigen die effektiven gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten von freiem Argon und Stickstoff bei Raumtemperatur (Gleichung (A 1.1)). Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als freiem Parameter.

6.3 Vergleich von Modell und Messung

6.3.1 Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung

Melaminharzschaum (MHS):

Fittet man das Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung (Gleichung (2.15)) an die Messdaten zum unbelasteten Melaminharzschaum (siehe MR 1 und gestrichelte blaue Linie in Abb. 6.2), so wird eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Fitkurve und experimenteller Kurve erzielt. Außerdem resultiert aus der Kurvenanpassung ein mittlerer Porendurchmesser D von $(980 \pm 80) \mu\text{m}$; er stimmt gut mit dem Wert aus SAXS-Messungen in Höhe von $(810 \pm 270) \mu\text{m}$ überein (siehe Tab. 4.3), wenn man die Messungenauigkeiten in Betracht zieht. Insgesamt bedeutet das Fitergebnis mit dem Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung, dass in MHS der Wärmetransport in den beiden Phasen Festkörper und Gas hauptsächlich von zwei getrennten Transport-Mechanismen gebildet wird, die unabhängig voneinander ablaufen. Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung ist vernachlässigbar.

Wenn der MHS durch eine externe Belastung gepresst wird, weichen die Messkurven insbesondere bei hohen Gasdrücken deutlich von den Fitkurven mit dem Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung (Gleichung (2.15)) ab; dies ist für die Kurve MR 4 in Abb. 6.2 illustriert. Die Abweichung kommt daher, dass durch das Komprimieren des Schaumes eine verdichtete unregelmäßige Skelettstruktur entsteht, wodurch Festkörper- und Gaswärmeleitung nicht mehr ausschließlich parallel ablaufen, sondern miteinander koppeln (siehe Kapitel 6.2.1). Folglich ist das Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung als Fitfunktion für komprimierten Melaminharzschaum nicht mehr anwendbar.

Aerogele:

Wie bereits in Kapitel 6.2.1 diskutiert wurde, tritt auch bei allen Aerogel-Proben Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung auf. Das Knudsen-Modell (Gleichung (2.15)), welches nur reine Gaswärmeleitung in der Gasphase darstellt, ist somit zu einfach, um die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von Aerogel zu beschreiben und erzielt schlechte Fitergebnisse. Diese können sogar unbemerkt bleiben und zu großen Fehlern führen [10, 13, 14], wenn die Messdaten nur den Beginn der s -Kurve zeigen; das ist zum Beispiel der Fall, wenn bei geringer Porengröße der Messbereich auf Gasdrücke bis 0,1 MPa begrenzt ist. Diese Problemstellung wird auf die hier untersuchten Aerogele mit relativ großen Poren übertragen, indem beim Fit mit Gleichung (2.15) nur jeweils die ersten Messpunkte bis 0,01 MPa bzw. 0,02 MPa berücksichtigt werden. Die entsprechenden Fitkurven sind in Abb. 6.7 anhand der gestrichelten Linien dargestellt und die daraus erhaltenen mittleren Porengrößen D betragen $1,9 \mu\text{m}$ bei RF 0.6 in Argon und $2,3 \mu\text{m}$ bei C 0.6/800 in Argon. Diese Werte sind um die Faktoren 3,2 bzw. 5,5 höher als die aus anderen Strukturanalyse-Methoden (siehe Tab. 4.1 und Tab. 4.2). Im Fitbereich passen die Fitkurven jedoch gut zu den Messpunkten, wodurch das schlechte Fitergebnis eventuell unerkant bleibt.

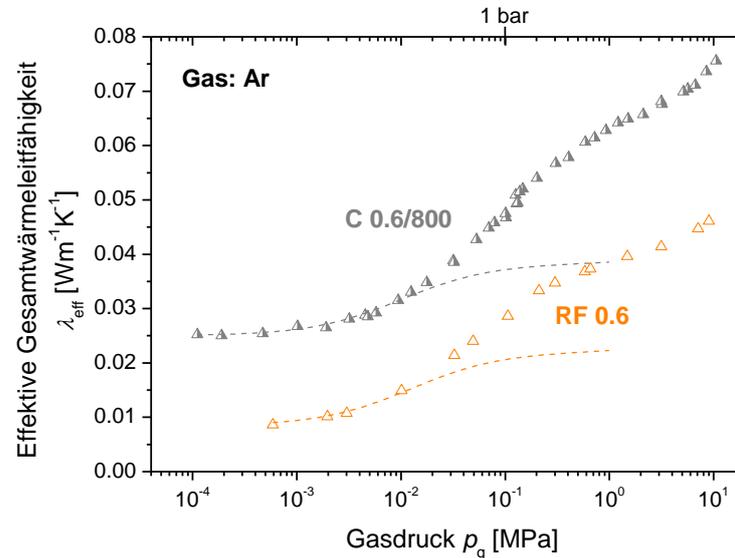


Abb. 6.7: Anwendung des Knudsen-Modells für reine Gaswärmeleitung auf die gasdruckabhängigen Messdaten für die Aerogel-Proben RF 0.6 und C 0.6/800 in Argon-Atmosphäre. Bei den Kurvenanpassungen mit Gleichung (2.15) (gestrichelte Kurven) wurden jeweils nur die ersten Messpunkte bis 0,01 MPa (RF 0.6) bzw. 0,02 MPa (C 0.6/800) berücksichtigt; freier Parameter war die mittlere Porengröße D .

Im Folgenden wird untersucht, ob die Kopplungsmodelle aus Kapitel 3 die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten von Aerogelen besser beschreiben als das einfache Knudsen-Modell.

6.3.2 Skalierungsmodell

Gleichung (3.1) in Kapitel 3.2 zeigt, dass der Kopplungsterm $\lambda_c(p_g)$ eines einfachen Schichtsystems aus Festkörper und Gas näherungsweise durch Streckung (Skalierung) der s -Kurve für reine Gaswärmeleitung gebildet werden kann. Dass diese Näherung im Allgemeinen auch für die etwas komplexeren simulierten Modellstrukturen gilt, wurde in Kapitel 3.5.5 anhand von Abb. 3.10 diskutiert. Um zu überprüfen, ob dieses einfache Skalierungsmodell auch bei sehr komplexen porösen Strukturen wie Aerogel angewendet werden kann, wurde Gleichung (3.1) an verschiedene gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeits-Messkurven in Abb. 6.4, Abb. 6.6, Abb. 6.8 und Abb. 6.9 angepasst. Als einziger freier Parameter wurde jeweils der Skalierungsfaktor F gewählt; die restlichen gas- bzw. probenspezifischen Parameter, welche gemäß Gleichung (2.15) in λ'_g enthalten sind, wurden Tab. 4.1 bzw. Tab. 4.2 sowie Tab. 4.4 entnommen. Die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit des freien Gases, $\lambda_{g,0}(p_g)$, wurde anhand Gleichung (A 1.1) bzw. (A 1.2) beschrieben.

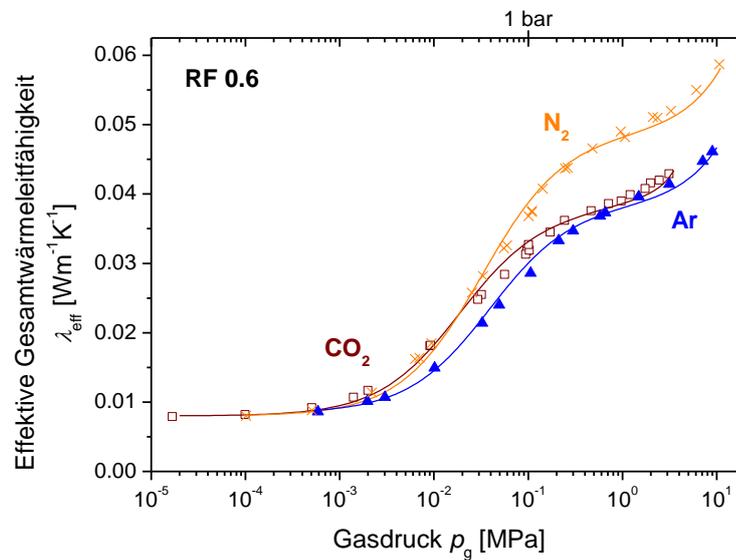


Abb. 6.8: Anwendung des Skalierungsmodells auf die gasdruckabhängigen Messdaten für das organische Aerogel RF 0.6 in verschiedenen Gasatmosphären. Bei den Kurvenanpassungen mit Gleichung (3.1) (durchgezogene Kurven) war der Skalierungsfaktor F jeweils der einzige freie Parameter.

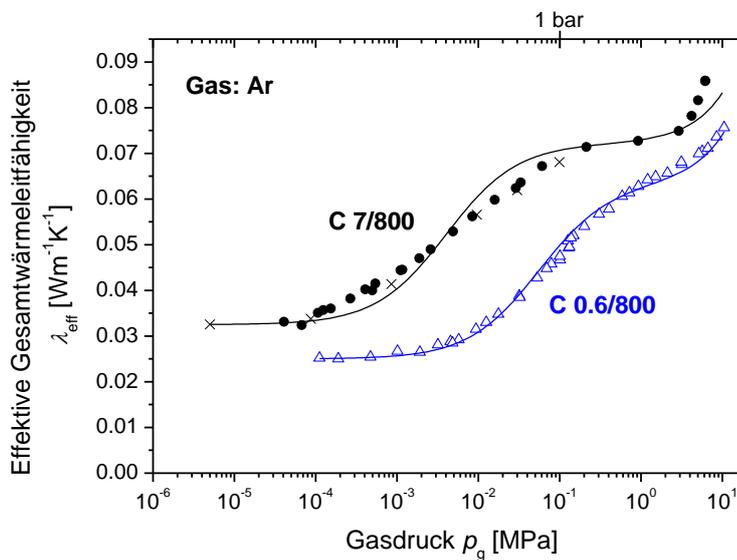


Abb. 6.9: Anwendung des Skalierungsmodells auf die gasdruckabhängigen Messdaten für die Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800 in Argon-Atmosphäre. Bei den Kurvenanpassungen mit Gleichung (3.1) (durchgezogene Kurven) war der Skalierungsfaktor F jeweils der einzige freie Parameter.

Die erhaltenen Fitkurven beschreiben die Messkurven für die Gase Argon, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid relativ gut (Helium wird später betrachtet), jedoch verläuft die s -Form der Fitkurven im Allgemeinen etwas steiler als die der Messkurven. Diese Tendenz ist auch in Abb. 3.10 bei der simulierten Kurve für das tote Ende (pink) zu erkennen. Darüber hinaus

nimmt sowohl bei den simulierten als auch bei den experimentellen Kurven die Abweichung zwischen Fitkurve und Datenpunkten mit wachsendem Betrag der Kopplung zu. Dieses Verhalten spiegeln auch die Messkurven vom komprimierten Melaminharzschaum wider (Abb. 6.2): Je höher der Grad der Stauchung und entsprechend der Kopplungseffekt ausfallen, umso schräger und breiter werden die Übergangsbereiche der s -Kurven, insbesondere bei hohen Gasdrücken ab 10^{-3} MPa, und umso größer wird somit die Abweichung von der Form der ursprünglichen s -Kurve (Gleichung (2.13)).

Die Ursache für dieses „Abschrägen“ der s -Kurven ist das Auftreten vieler verschiedener Abstände in der Gasphase von inhomogenen Materialien wie Aerogel und komprimiertem Schaum. Das bedeutet, dass die reine Gaswärmeleitfähigkeit solcher Systeme eine Superposition vieler verschiedener s -Kurven mit Anstiegsbereichen bei leicht unterschiedlichen Gasdrücken darstellt. Dadurch wird das Festkörpergerüst wiederum bei unterschiedlichen Gasdrücken kurzgeschlossen und der Kopplungsbeitrag fächert sich zusätzlich entlang der Druckachse auf. Folglich entsteht insgesamt ein breiterer und flacherer Übergangsbereich in den s -Kurven von inhomogenen Materialien als in den s -Kurven zu einer einzigen definierten Porengröße.

Die Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) beinhalten nur eine einzige mittlere Porengröße und stellen daher nur eine einfache Näherung für komplexe Systeme dar. Trotzdem reicht die Qualität der Fitergebnisse aber aus, um inhomogene poröse Proben grob zu charakterisieren. Der Grund dafür ist, dass der Anteil von kleinen Lücken bzw. Engstellen volumenbezogen meist sehr gering ist, obwohl diese einen sehr hohen Kopplungsbeitrag liefern und die s -Kurven stark in vertikaler Richtung strecken (überhöhen). Die HEAT2-Simulationen in Kapitel 3.5.6 haben bereits gezeigt, dass der Volumenanteil einer kleinen Lücke mehr als 3 % betragen muss, um die effektive Porengröße aus einem Daten-Fit mit Gleichung (3.1) drastisch zu reduzieren. Der Fitparameter D fällt beispielsweise bei C-Aerogelen weniger als 37 % und bei RF-Aerogelen weniger als 16 % kleiner aus als die mittlere Porengröße aus anderen Strukturanalysemethoden, wenn die mittlere Porengröße D zusätzlich zum Skalierungsfaktor F bei der Kurvenanpassung variiert wird.

Akkommodationskoeffizient von Helium in Aerogel

Bei den Messungen in Helium-Atmosphäre stellt man fest, dass eine sehr große Abweichung zwischen dem Skalierungsmodell und den experimentellen Daten besteht: Alle Fitkurven nach Gleichung (3.1) mit dem Skalierungsfaktor F als einzigem Fitparameter sind im Vergleich zu den Messkurven zu höheren Gasdrücken hin verschoben (siehe durchgezogene Linien in Abb. 6.10 und Abb. 6.11). Wenn jedoch der gasartabhängige Faktor β , welcher laut Gleichung (2.14) den Akkommodationskoeffizienten α beinhaltet, als zusätzlicher Fitparameter gewählt wird, stimmen die theoretischen und experimentellen Kurven von Helium genauso gut überein wie bei den übrigen Gasen. Das zeigen die Strich-Punkt-Kurven in Abb. 6.10 und Abb. 6.11.

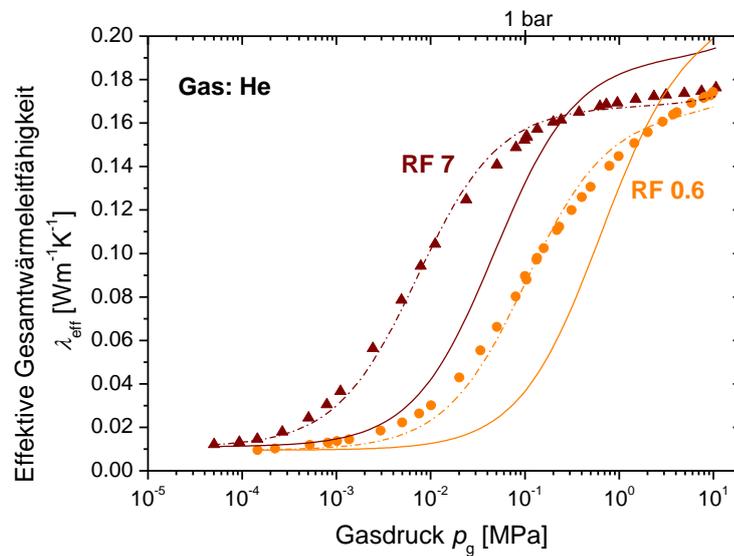


Abb. 6.10: Anwendung des Skalierungsmodells auf die gasdruckabhängigen Messdaten für die organischen Aerogele RF 0.6 und RF 7 in Helium-Atmosphäre. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als einzigem Fitparameter. Die Strich-Punkt-Linien wurden ebenfalls mit Gleichung (3.1) entwickelt, jedoch mit dem zusätzlichen Fitparameter β , der in $\lambda'_g(p_g)$ enthalten ist (siehe Gleichung (2.15)).

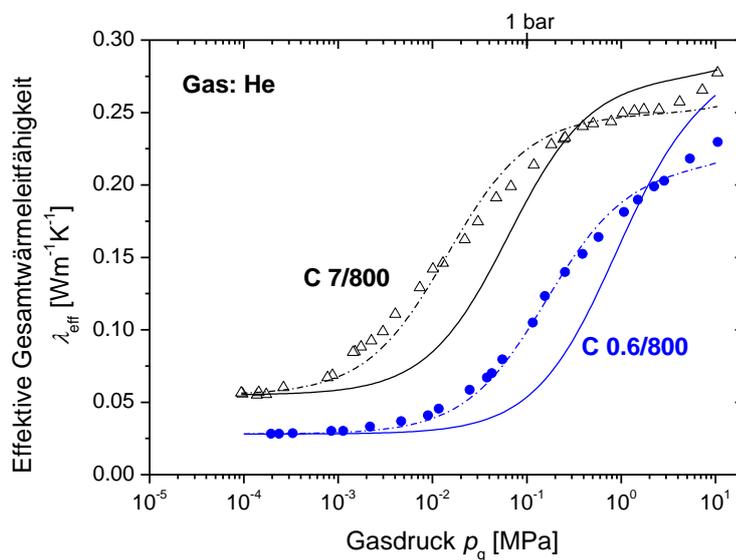


Abb. 6.11: Anwendung des Skalierungsmodells auf die gasdruckabhängigen Messdaten für die Kohlenstoff-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800 in Helium-Atmosphäre. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als einzigem Fitparameter. Die Strich-Punkt-Linien wurden ebenfalls mit Gleichung (3.1) entwickelt, jedoch mit dem zusätzlichen Fitparameter β , der in $\lambda'_g(p_g)$ enthalten ist (siehe Gleichung (2.15)).

Die Akkommodationskoeffizienten α , die von den so erhaltenen β -Werten abgeleitet wurden, betragen für RF-Aerogele etwa 1 und für C-Aerogele 0,9 bis 1,0 (siehe Tab. 6.1). Dass die tatsächlichen Akkommodationskoeffizienten von Helium in Kontakt mit Aerogel größer sind als die Literaturwerte um 0,3 [12, 38], welche für Helium in Kontakt mit reinen Metallen genannt werden, ist sehr plausibel, da die Porenoberfläche von Aerogel viel rauer ist als die Oberfläche von Metallen; deshalb kann durch Mehrfachstöße ein größerer Energieaustausch stattfinden. Die gefundenen α -Werte für Helium scheinen in Bezug auf Aerogel also eher der Realität zu entsprechen als die Literaturwerte. Berücksichtigt man dies beim Vergleich von Modell- und Messkurven, so können die oben diskutierten Punkte auf alle Helium-Kurven übertragen werden.

Tab. 6.1: Fitergebnisse für den gasartabhängigen Faktor β (Gleichung (2.14)) und die daraus berechneten Akkommodationskoeffizienten α von Helium in verschiedenen Aerogelen. Hierfür wurde das Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) an die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitskurven in Abb. 6.10 und Abb. 6.11 angepasst (siehe Strich-Punkt-Kurven). Dass der für RF 7 bestimmte α -Wert den Maximalwert von 1 leicht überschreitet, liegt vermutlich an der großen Ungenauigkeit bei der mittleren Porengröße (siehe Tab. 4.1), die im Fit verwendet wurde.

Probe	Gas	β	α
RF 0.6	He	1,7	1,0
RF 7	He	1,6	1,1
C 0.6/800	He	1,9	1,0
C 7/800	He	2,3	0,9

Besonderheit beim Kohlenstoff-Aerogel C 7/800

Vergleicht man die Messkurven zu den Kohlenstoff-Aerogelen jeweils mit dem Skalierungsmodell ab Gasdrücken von etwa 5 MPa, so beobachtet man beim C 7/800 in diesem Druckbereich eine deutlich stärkere Abweichung der entsprechenden Modellkurven als bei C 0.6/800 (siehe Abb. 6.9 und Abb. 6.11). Das bedeutet, dass die Messkurven zum C 7/800 bei hohen Gasdrücken stärker ansteigen, als die charakteristische Zunahme der Wärmeleitfähigkeit von freiem Argon bzw. Helium (siehe Kapitel 2.5) verursachen kann. Adsorptionseffekte an der Makroporenoberfläche können als Ursache ausgeschlossen werden, da sich bei Raumtemperatur und den betrachteten Gasdrücken beide Gasarten im überkritischen Bereich befinden [32], wo keine signifikante Kondensation stattfindet. Zusätzlich lagert sich Helium generell sehr schlecht an die Partikeloberfläche an. Gegen eine plötzliche Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit durch weiteres Auffüllen der Mikroporen spricht die Tatsache, dass bei C 0.6/800 keine vergleichbare Zunahme der Wärmeleitfähigkeit ab ca. 5 MPa beobachtet wird. Die wahrscheinlichste Ursache liegt in der Makrostruktur der Probe C 7/800 (siehe REM-Aufnahmen in Abb. 4.3), denn C 7/800 enthält im Gegensatz zu C 0.6/800 viele lose Primärpartikel. Dadurch entstehen sehr kleine Lücken im Festkörpergerüst der Probe C 7/800, welche mittels Gasphase überbrückt werden können, wenn die Wärmeleitfähigkeit innerhalb die-

ser Lücken nicht mehr unterdrückt ist, d.h. bei sehr hohen Gasdrücken (siehe Gleichung (2.13)). Somit scheint die Probe C 7/800, zusätzliche Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung ab Gasdrücken von etwa 5 MPa zu begünstigen.

6.3.3 Aerogelmodell mit Kopplung im Lückenbereich

Bei der Überprüfung des Aerogelmodells mit Kopplung im Lückenbereich der Primärpartikel (siehe Kapitel 3.3) anhand experimenteller Daten zeigt sich eine sehr große Abweichung zwischen den Modell- und Messkurven. Dies wird für die in Argon vermessene Probe RF 0.6 durch die schwarze Kurve in Abb. 6.12 verdeutlicht; weitere Beispiele sind bei Swimm et al. [49] zu finden. Insgesamt sind alle erzeugten Modellkurven im Vergleich zu den Messkurven um etwa Faktor 10 zu höheren Gasdrücken verschoben. Es wurde zunächst vermutet, dass die charakteristischen Längen von porösen Strukturen, die aus Stickstoff-Sorption stammen, um etwa Faktor 10 kleiner sind als die effektiven Porengrößen, die für den Wärmetransport in porösen Materialien relevant sind [49] – zumal zwei völlig unterschiedliche Mechanismen betrachtet werden.

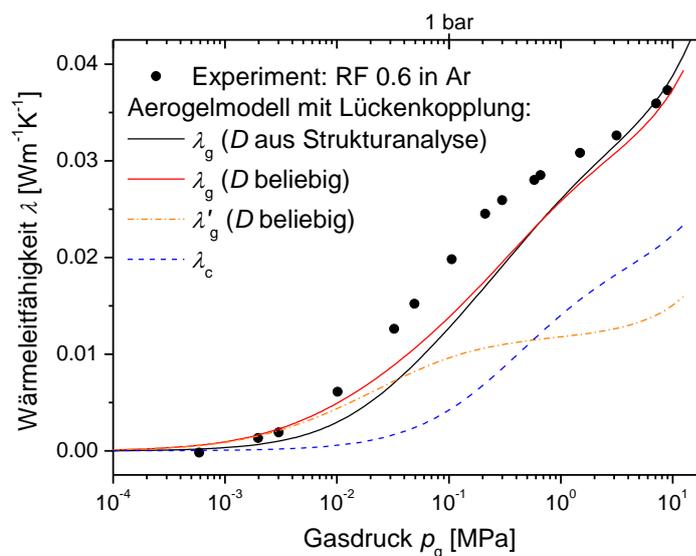


Abb. 6.12: Vergleich der gasdruckabhängigen Messdaten von RF 0.6 in Argon mit dem Aerogelmodell aus Kapitel 3.3, wobei $N = 10.000$ gewählt wurde. Schwarze Kurve: gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g mit D aus Strukturanalysemethoden (Tab. 4.1); rote Kurve: gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit mit beliebig gewählter Porengrößenverteilung, um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen ($D_1 = 0,6 \mu\text{m}$, $\Phi_1 = 0,4$, $D_2 = 1 \mu\text{m}$, $\Phi_2 = 0,3$, $D_3 = 5 \mu\text{m}$, $\Phi_3 = 0,3$). Die rote Kurve ist eine Superposition der beiden gestrichelten Kurven, d.h. der ungestörten Gaswärmeleitung (λ'_g) und der Kopplung (λ_c) von Festkörper- und Gaswärmeleitung im Lückenbereich benachbarter Partikel.

Genauere Untersuchungen zeigen jedoch Folgendes: Bei der roten Modellkurve in Abb. 6.12 wurde eine beliebige Porengrößenverteilung gewählt, um die bestmögliche Übereinstimmung

zwischen Theorie und Experiment zu erhalten. Trotzdem ist die Abweichung zwischen Modell- und Messkurve bei mittleren Gasdrücken (von ca. 0,02 MPa bis 2 MPa) noch sehr groß; nur bei niedrigen und ganz hohen Gasdrücken stimmen beide Kurven überein. Laut Kapitel 3.3 wird die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit λ_g bei diesem Modell durch Superposition der Einzelbeiträge λ'_g und λ_c gebildet. Für die rote Kurve sind in Abb. 6.12 diese beiden Beiträge separat dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Kurve der reinen Gaswärmeleitfähigkeit λ'_g (Strich-Punkt-Linie) das obere Plateau im mittleren Druckbereich etwa zwischen 0,2 MPa und 2 MPa erreicht, d.h. größere Porengrößen würden λ_g hier nicht erhöhen. Folglich wird die Diskrepanz zwischen den Modell- und Messkurven nicht durch fehlerhafte Porengrößen sondern durch einen bei niedrigen und mittleren Gasdrücken unterschätzten Kopplungsterm λ_c (gestrichelte Linie) verursacht. Letztendlich bedeutet dies, dass beim Wärmetransport im Aerogel neben der Kopplung im Lückenbereich zweier Primärpartikel auch thermische Kurzschlüsse über größere Abstände in der Gasphase, d.h. von einem Partikelstrang zum nächsten, signifikant sind, welche im vorliegenden Modell nicht betrachtet werden.

6.3.4 Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle

Das in Kapitel 3.4 beschriebene Modell von Wei [18] und Zeng [50] („ursprüngliches Wei-Modell“) berücksichtigt thermische Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Partikelsträngen über das Gas in den großen Poren („Porenkopplung“). Versucht man, die Modellkurve (Gleichung (A 2.4)) an verschiedene Messkurven $\lambda_g(p_g)$ anzupassen, so ist dies mit dem Halsdurchmesser als einzigem freien Parameter stets gut möglich (siehe Abb. 6.13); zudem erhält man realistische Werte für die Strukturgrößen (siehe Tab. 6.2). Allerdings fällt beim genaueren Betrachten auf, dass die mit diesem Modell ermittelten Strukturgrößen für ein bestimmtes Aerogel nicht unabhängig von der Gassorte sind, d.h. Messungen mit unterschiedlichen Gasen liefern widersprüchliche Strukturgrößen für ein und dasselbe Aerogel. Diese Problematik wird in Abb. 6.13 zusätzlich durch die gestrichelte Modellkurve zu RF 7 in Helium verdeutlicht: Hierfür wurden im ursprünglichen Wei-Modell die Strukturgrößen verwendet, die zuvor bei der Anpassung desselben Modells an die Messdaten für RF 7 in Argon gefunden wurden. Die Abweichung von der entsprechenden Messkurve mit Helium ist jedoch signifikant.

Tab. 6.2: Mit dem ursprünglichen Wei-Modell (Gleichung (A 2.4)) gefundene Strukturgrößen für die Proben RF 0.6 und RF 7. Der Halsdurchmesser b war der einzige freie Parameter bei der Kurvenanpassung; der Partikeldurchmesser d und die Länge einer Partikelkette D (\approx Porengröße) wurden mit den Gleichungen (A 2.5) bis (A 2.7) und den entsprechenden Proben-Parametern aus Tab. 4.1 berechnet.

Probe	Gas	b [μm]	d [μm]	D [μm]
	N ₂	0,13	0,21	0,55
	He	0,17	0,17	0,54
	Ar	1,30	2,73	6,90
	He	2,00	2,07	6,67

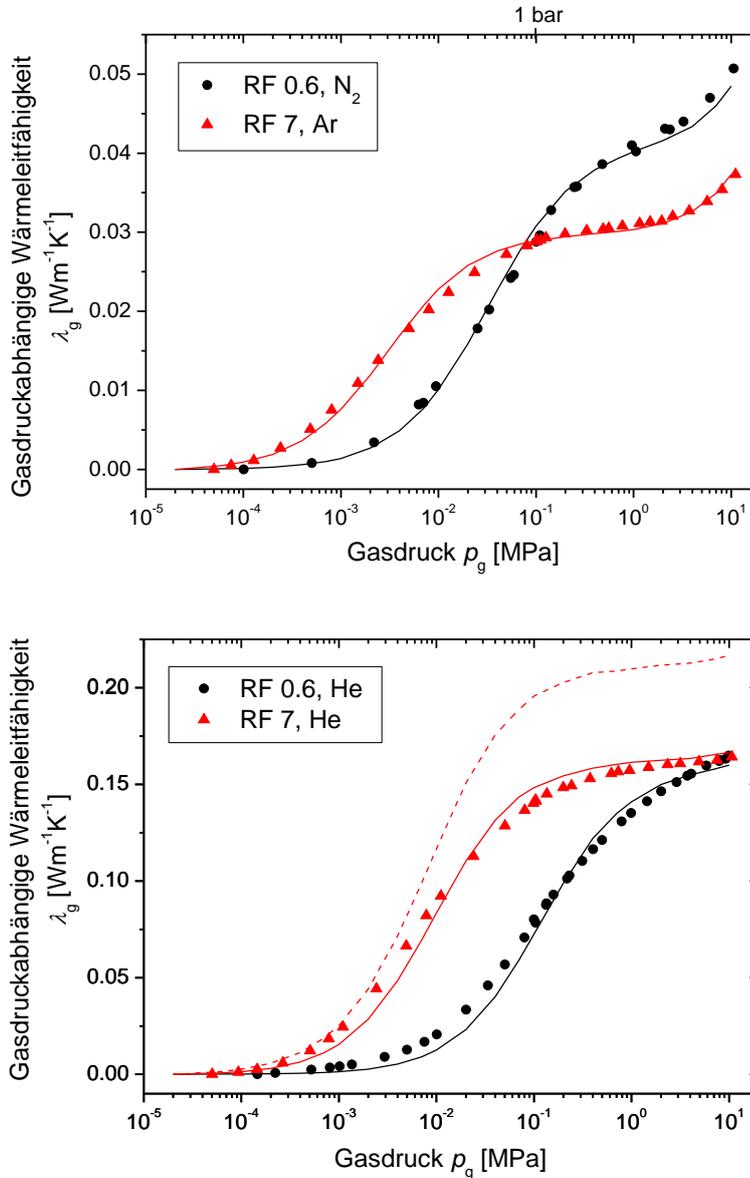


Abb. 6.13: Vergleich des ursprünglichen Wei-Modells (Gleichung (A 2.4)) mit gemessenen gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten für die Proben RF 0.6 und RF 7 in verschiedenen Gasatmosphären. Die Kurvenanpassung erfolgte durch Variation des Halsdurchmessers b (durchgezogene Kurven). Die so gefundenen Halsdurchmesser und die daraus ermittelten Partikeldurchmesser und Längen der Partikelketten (Gleichungen (A 2.5) bis (A 2.7)) sind in Tab. 6.2 zusammengetragen. Bei der gestrichelten Kurve wurden die für RF 7 in Ar gefundenen Strukturgrößen für RF 7 in He angewendet. Die zugrundeliegenden Gas-Parameter sind in Tab. 4.4 zu finden; für He wurde jedoch der Akkommodationskoeffizient $\alpha = 1$ angenommen (siehe Kapitel 6.3.2). Für die Festkörperwärmeleitfähigkeit wurde $\lambda_s = 0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ verwendet.

Aus diesem Grund wurde das ursprüngliche Wei-Modell genauer analysiert, wobei festgestellt wurde, dass bei der Lückenkopplung Q_1 für alle Lückenabstände pauschal ein λ_{Kn} verwendet

wird, welches sich auf die mittlere Porengröße D bezieht. Beim modifizierten Wei-Modell, das ebenfalls in Kapitel 3.4 beschrieben wird, wird stattdessen eine detaillierte Kopplung im Lückenbereich mit $\lambda_{Kn,i}$ – analog zu Kapitel 3.3 – berechnet, jedoch werden hier auch Hälse berücksichtigt. Abb. 6.14 zeigt beispielhaft, dass die neuen Modellkurven (rot) stark von den ursprünglichen Modellkurven (schwarz) und damit auch von den Messpunkten abweichen. Wenn im modifizierten Wei-Modell alle $\lambda_{Kn,i}$ durch $\lambda_{Kn}(D)$ ersetzt werden, dann fallen beide Modellkurven zusammen; das beweist, dass allein die Wahl der Wärmeleitfähigkeit in den Lücken die Modellkurven stark beeinflusst und zu der großen Abweichung führt. Somit ist $\lambda_{Kn}(D)$ für die Lückenbereiche viel zu ungenau und insbesondere bei niedrigen Gasdrücken viel zu hoch.

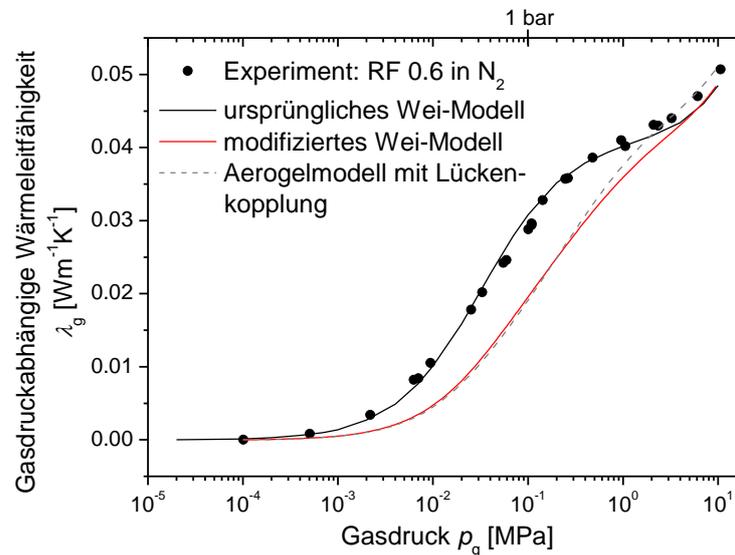


Abb. 6.14: Die experimentelle gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von RF 0.6 bei Raumtemperatur in Stickstoff-Atmosphäre wird mit verschiedenen Modellkurven verglichen. Schwarze Kurve: ursprüngliches Wei-Modell mit ungenauer Lückenkopplung (Gleichung (A 2.4)) entsprechend Abb. 6.13; rote Kurve: modifiziertes Wei-Modell mit genauer Lückenkopplung gemäß Kapitel 3.4; graue gestrichelte Kurve: Aerogelmodell mit Lückenkopplung gemäß Kapitel 3.3 (ohne Hals und ohne Porenkopplung). Die bei den Modellkurven angenommenen proben- und gasspezifischen Parameter sind in Tab. 4.1, Tab. 4.4 und Tab. 6.2 zu finden. Für die Festkörperwärmeleitfähigkeit wurde $\lambda_s = 0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ verwendet.

Mit dem modifizierten, genauen Wei-Modell ist eine geeignete Kurvenpassung an die Messdaten also nicht mehr möglich, selbst wenn beliebige Strukturgrößen gewählt werden. Das liegt daran, dass der Kopplungsbeitrag bei niedrigen Gasdrücken – genau wie beim Aerogelmodell mit ausschließlich Kopplung im Lückenbereich (Kapitel 6.3.3) – zu niedrig ausfällt, obwohl diesmal Porenkopplung berücksichtigt wurde. Zum Vergleich sind die verschiedenen Kopplungsbeiträge in Abb. 6.15 gasdruckabhängig dargestellt. In Abb. 6.14 kann man zusätzlich sehen, dass die Kurven des modifizierten Wei-Modells (rot) und des Aerogelmodells mit Lückenkopplung (grau gestrichelt) bei niedrigen und mittleren Gasdrücken nahezu identisch sind. Das bedeutet, dass die Porenkopplung Q_3 des Wei-Modells also kaum ins Gewicht fällt.

Der Unterschied zwischen beiden Kurven bei hohen Gasdrücken kommt daher, dass beim Aerogelmodell mit Lückenkopplung keine Hälse berücksichtigt wurden.

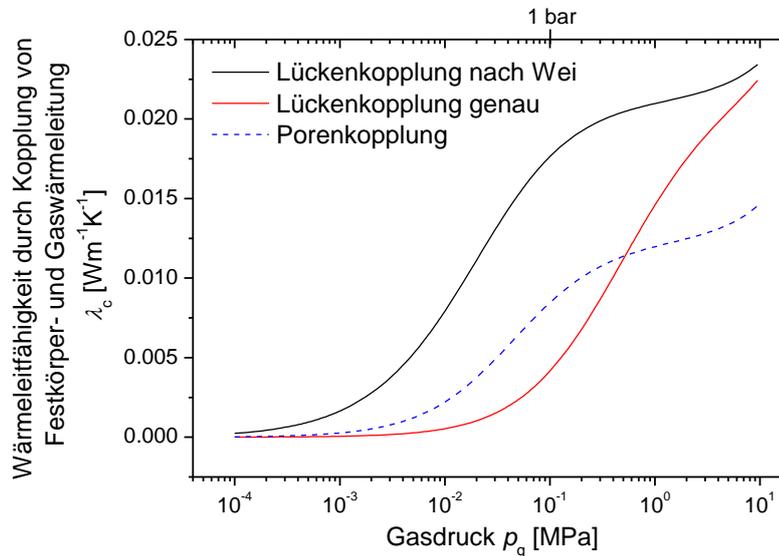


Abb. 6.15: Verschiedene gasdruckabhängige Kopplungsbeiträge berechnet für die Probe RF 0.6 unter Stickstoff-Atmosphäre. Durchgezogene Kurven: Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung im Lückenbereich zweier benachbarter Partikel mit Hals (schwarz: Gleichung (A 2.1); rot: Gleichung (3.6)); gestrichelte Kurve: thermischer Kurzschluss zweier Partikelstränge über das Gas in den großen Poren (Porenkopplung gemäß Gleichung (A 2.2)).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das ursprüngliche Wei-Modell scheinbar gute Fitergebnisse liefert, jedoch wird die Aerogelstruktur nicht physikalisch sondern rein mathematisch beschrieben. Die gute Anpassung an die Messkurven wird nur durch die ungenaue Wahl von λ_{Kn} in den Lücken ermöglicht, wodurch der Kopplungsbeitrag der Lücken bei niedrigen Gasdrücken stark überbewertet wird. Beim modifizierten Wei-Modell fällt diese Überbewertung durch die detaillierte Berechnung der Lückenkopplung weg. Dies führt wieder zu einer großen Abweichung zwischen Mess- und Modellkurven wie bereits beim Aerogelmodell ohne Porenkopplung (Kapitel 6.3.3). Folglich liefert die bei beiden Wei-Modellen identisch berechnete Porenkopplung einen zu niedrigen Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit. Das bedeutet, dass die von Zeng und Wei gewählte regelmäßige, kubische Struktur für Aerogel viel zu ungenau ist. Durch diese einfache Modellvorstellung werden nämlich tote Enden und starke Windungen in den Partikelketten vernachlässigt, obwohl sie scheinbar einen sehr großen Einfluss auf die thermische Kopplung von Festkörper und Gasphase haben. Dies haben sowohl theoretische Betrachtungen anhand von HEAT2-Simulationen (siehe Abb. 3.10) als auch die experimentellen Daten in Abb. 6.4 gezeigt.

6.4 Höhe des Kopplungsbeitrages

Abschließend soll der Kopplungsbeitrag aller Aerogel-Proben direkt miteinander verglichen werden. Als Maß für die Höhe des Kopplungsbeitrages wurden die jeweiligen Fitergebnisse für den Skalierungsfaktor F gewählt; sie sind in Tab. 6.3 zusammengetragen. Die gefundenen Werte für F entsprechen jeweils dem unteren Grenzwert F_{\min} der Skalierungsfunktion bei hohen Gasdrücken (siehe Kapitel 3.2) Dieses Ergebnis stimmt mit dem theoretischen Beispiel in Abb. 3.5 überein.

Tab. 6.3: Vergleich der Skalierungsfaktoren F für alle Aerogel-Proben und alle Messgase. Die Daten stammen aus Kurvenanpassungen mit Gleichung (3.1) an die jeweils gemessenen gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten.

Probe	Skalierungsfaktor F			
	CO ₂	Ar	N ₂	He
RF 0.6	2,3	2,2	2,0	1,3
RF 7	2,2	2,2	2,0	1,3
RF 1	-	-	1,7	-
C 0.6/800	3,1	2,9	2,7	1,6
C 7/800	-	2,9	-	1,6
C 0.6/1800	-	3,3	3,2	-

Die Skalierungsfaktoren der RF-Aerogele RF 0.6 und RF 7 sind bei allen Gasen nahezu identisch. Das liegt daran, dass die Proben aus demselben Festkörpermaterial bestehen und abgesehen vom R/C-Verhältnis unter absolut gleichen Bedingungen synthetisiert wurden (siehe Kapitel 4.1), d.h. sowohl die Verhältnisse von Partikeldurchmesser zu Porendurchmesser als auch die Vernetzungen beider Festkörperskelette sind sehr ähnlich; somit ist RF 7 ein hochskaliertes RF 0.6. Wie in Kapitel 6.2.1 bereits diskutiert wurde, liegt bei der Probe RF 1 eine andere Makrostruktur mit höherer Vernetzung vor. Dementsprechend fällt der Kopplungsbeitrag bzw. F -Wert dieser Probe niedriger aus als bei den anderen beiden RF-Aerogelen.

Die F -Werte der beiden C-Aerogele C 0.6/800 und C 7/800 sind für die zwei untersuchten Gase identisch – genau wie bei den Vorstufen RF 0.6 und RF 7. Das liegt nahe, denn sie wurden direkt von RF 0.6 und RF 7 durch Pyrolyse bei 800 °C abgeleitet. Also besitzen auch sie sehr ähnliche Struktureigenschaften und die gleiche Partikel-Wärmeleitfähigkeit. Die Skalierungsfaktoren der eben genannten C-Aerogele fallen jedoch im Vergleich zu ihren RF-Vorstufen um 23 % bis 35 % höher aus; beim C-Aerogel, das bei 1800 °C pyrolysiert wurde, wird sogar ein bis zu 60 % höherer Kopplungsbeitrag als bei RF 0.6 erreicht. Das kommt von den unterschiedlichen Partikel-Wärmeleitfähigkeiten λ_s dieser Aerogel-Typen, denn der Kopp-

lungsbeitrag erhöht sich bei gleichbleibender Gaswärmeleitfähigkeit λ_{Kn} mit zunehmendem λ_s . Dies wurde in den Kapiteln 3.1 und 6.2.2 bereits ausführlich diskutiert.

Auf der anderen Seite zeigt Tab. 6.3, dass der Skalierungsfaktor F mit zunehmender Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{g,0}$ (von links nach rechts) bei allen Proben abnimmt. Dieses experimentelle Ergebnis lässt sich gut anhand Gleichung (2.18) erklären, denn die Gaswärmeleitfähigkeit erscheint im Nenner der Skalierungsfunktion f und die restlichen Größen sind bei einer Probe konstant. Darüber hinaus kann dieses Verhalten auch in Abb. 3.1 beobachtet werden: Der relative Kopplungsterm λ_c/λ_{Kn} , der quasi dem Skalierungsfaktor entspricht (siehe Gleichung (3.1)), sinkt mit zunehmendem λ_{Kn} , wenn man beachtet, dass λ_s und s_s/s_g konstant bleiben, da man jeweils nur eine Probe betrachtet.

7 Resümee und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden meines Wissens die ersten Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Aerogelen mit Gasatmosphären im Hochdruckbereich durchgeführt. Die somit für große Druckskalen (10 Pa bis 10 MPa) erhaltenen Messdaten zeigen, dass bei allen untersuchten Aerogelen Festkörper- und Gaswärmeleitung einen deutlichen Kopplungsbeitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit liefern. Das bedeutet, dass das Knudsen-Modell für reine Gaswärmeleitung die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen nicht ausreichend beschreiben kann. Daher bilden die erhaltenen Messkurven eine wichtige Grundlage für die Kontrolle und Weiterentwicklung von theoretischen Modellen [16, 17, 18, 19, 49] zur Beschreibung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen.

Genauere Analysen der Messdaten zu Aerogel und Melaminharzschaum und zusätzliche theoretische Betrachtungen liefern einen guten Überblick darüber, welche Systemparameter die Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung in porösen Strukturen wie qualitativ beeinflussen: Insgesamt wird ein großer Kopplungseffekt verursacht durch ein hohes Verhältnis von Festkörper- zu Gaswärmeleitfähigkeit, ein großes Streckenverhältnis von Festkörper- zu Gasphase und eine schlechte Vernetzung der festen Phase. Die experimentell und theoretisch gefundenen Ergebnisse stimmen dabei sehr gut überein. Allerdings bestehen aber insbesondere für Aerogel noch große Unsicherheiten darin, die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit quantitativ zu berechnen.

Die beiden Widerstandsmodelle (Kapitel 3.3 und 3.4), die für Aerogel angepasst wurden, liefern schlechte Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Das liegt vor allem daran, dass die Makrostruktur (Vernetzung) des Festkörpergerüsts einen starken Einfluss auf den Kopplungsbeitrag hat. Diese kann bei Aerogel durch die unregelmäßige Struktur jedoch nur schwer quantitativ erfasst werden. Anhaltspunkte liefern REM-Aufnahmen und der Elastizitäts-Modul. Mit Hilfe dieser Hintergrundinformationen kann man versuchen, das modifizierte Aerogelmodell mit kubischer Einheitszelle zu verbessern. Beispielsweise muss eine entsprechende Einheitszelle in Abhängigkeit vom Grad der Vernetzung einer Probe konstruiert werden. Das erfordert viele Referenzproben und viele Anläufe zur Anpassung der Einheitszellen.

Andererseits erzielt das Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) für alle untersuchten Proben und Gase eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Messkurven. Dieses einfache Modell ist daher ausreichend, um die mittlere Porengröße einer Probe mit Hilfe von gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen grob zu ermitteln. Es scheitert aber ebenfalls daran, die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit einer beliebigen porösen Probe in einer bestimmten Gasatmosphäre abzuschätzen, auch wenn die mittlere Porengröße und die Wärmeleitfähigkeit im Vakuum bekannt sind. Das liegt daran, dass der Betrag der Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung nur durch den Skalierungsfaktor F ausgedrückt wird, d.h.

die quantitativen Einflüsse der verschiedenen Systemparameter (Dichte, Mesostruktur, Wärmeleitfähigkeiten der Phasen) werden bisher nicht direkt berücksichtigt. Weil das Skalierungsmodell trotz seiner Einfachheit gute Fitergebnisse liefert, ist es dennoch sehr wertvoll. Daher sollten an weiteren Aerogelen und anderen porösen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften Referenzmessungen durchgeführt werden, um in Zukunft mit diesem einfachen Modell auch die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit grob abschätzen zu können. Für präzise Berechnungen der Gesamtwärmeleitfähigkeit von beliebigen Aerogelen ist es jedoch unerlässlich, ein komplexes numerisches Wärmetransport-Modell für dreidimensionale und statistisch isotrope Aggregat-Strukturen analog zu Zhao et al. [21] aufzustellen.

Bei der Vermessung weiterer Referenzproben sollte künftig eine konsequente Messroutine eingehalten werden, da die Vorgeschichte einer Probe (z.B. Einwirkung anderer Gase, eventuelle Wartezeiten) die Sockelwerte der gasdruckabhängigen Messkurven stark beeinflussen kann. Es empfiehlt sich, die Messreihen immer im Vakuum zu starten, von da aus den Druck stufenweise bis 10 MPa zu erhöhen und anschließend die Druckskala noch einmal rückwärts zu durchlaufen. So können Sorptionseffekte zuverlässig identifiziert und die im RF-Polymer gelöste CO₂-Menge gering gehalten werden. Darüber hinaus ist es sinnvoll, den Hochdruck-Messstand des Hitzdraht-Verfahrens zu modifizieren, um ein Ausheizen der porösen Proben bei mehr als 100 °C zu ermöglichen. Dadurch können Restgasmoleküle und daraus resultierende Artefakte insgesamt besser eliminiert werden.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

Variable	Bedeutung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
A	Fläche	m^2
b	Kontaktdurchmesser zweier Partikel (Halsdurchmesser)	m
c	spezifische Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_{11}	elastische Konstante	Pa
d	(Partikel-)Durchmesser/Strebendicke	m
D	mittlere Porengröße	m
e	massenspezifische Extinktion	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
E	Elastizitätsmodul (Young's Modulus)	Pa
f	Skalierungsfunktion abhängig von p_g und T bzw. konstanter Skalierungsfaktor inklusive Porosität Φ	
F	konstanter Skalierungsfaktor ohne Porosität Φ	
g	prozentualer Längenanteil	%
G	Wärmeleitwert	$\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$
H	Höhe	m
i	Nummer des Hohlzylinders	
Kn	Knudsenzahl	
l	mittlere freie Weglänge	m
L	minimaler Pfad entlang eines Festkörpergerüsts	m
m	Masse	kg
M	Massenverhältnis	
n	Brechungsindex	
N	Anzahl der Hohlzylinder	
p	Druck	Pa
P	(Heiz-)Leistung	W
q	Leistung pro Drahtlänge	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$

Q	Wärmestrom	W
r	Radius	m
R^{th}	thermischer Widerstand, Wärmeleitwiderstand	$\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$
s	Strecke, geometrischer Abstand, Dicke	m
S	Oberfläche	m^2
S_{ext}	massenspezifische externe Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K, °C
ΔT	Temperaturunterschied	K, °C
v	(Schall-)Geschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
α	Akkommodationskoeffizient	
β	gasartabhängiger Parameter	
γ	Umfangfaktor, Tortuosität	
κ	Adiabatexponent	
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Λ	Wärmedurchlasskoeffizient	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
μ	zusammenhängender Masseanteil	
ν	Stoffmenge	mol
Π	korrigierte Porosität	%
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_0	Streu-, Stoßquerschnitt	m^2
τ	optische Dicke	
Φ	Porosität	%
Index	Bedeutung	
a	Aerogel	
c	Kopplung, Kopplungs...	
C	Katalysator	

D	Draht
eff	effektiv
evac	evakuiert
fit	aus einem Kurvenfit
FK	Festkörper(gerüst)
g	Gas(teilchen)/gasdruckabhängig
g,0	freies Gas
gap	Lücke
ges	Gesamt...
H	Hals
i	bezogen auf den <i>i</i> -ten Hohlzylinder
id	ideal
Kn	Knudsen
L	longitudinal
lin	linear, längengewichtet
M	Molekül/molekular
max	maximal
MF	Messfläche
min	minimal
mic	Mikroporen
mol	molar
p	bei konstantem Druck
part	Partikel
pore	Pore(n)
Probe	Probe(n)
R	Resorcin
r	Strahlung, Strahlungs...
s	Festkörper(material)
V	bei konstantem Volumen
w	Wand

Abkürzung	Bedeutung
C	Katalysator
F	Formaldehyd
MHS	Melaminharzschaum
R	Resorcin
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
LK	Lückenkopplung

Konstante	Name	Wert
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
π	Kreiszahl	3,14159...
R	allgemeine Gaskonstante	$8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

Literaturverzeichnis

1. Deutscher Wetterdienst (Jan. 2016):
http://www.dwd.de/DE/klimaumwelt/klimawandel/klimawandel_node.html.
2. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Apr. 2014):
<http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/kurzinfo/>.
3. J. Fricke, Materials research for the optimization of thermal insulations. *High Temp. – High Press.* **25**, 379-390 (1993).
4. A. Cunningham, G. M. F. Jeffs, I. D. Rosbotham, D. J. Sparrow, Recent advances in development of rigid polyurethane foams of improved thermal insulation efficiency. *Polyurethanes World Congress*, 104-110 (1987).
5. T. W. Clyne, I. O. Golosnoy, J. C. Tan, A. E. Markaki, Porous materials for thermal management under extreme conditions, *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 125-146 (2006).
6. G. Reichenauer, H.-P. Ebert, Sol-gel derived porous materials. *NanoS* **01.08**, 17-22 (2008).
7. A. V. Luikov, A. G. Shashkov, L. L. Vasiliev, Y. E. Fraiman, Thermal conductivity of porous systems. *Int. J. Heat Mass Transfer* **11**, 117-140 (1968).
8. R. Caps, J. Hetfleisch, T. Rettelbach, J. Fricke, Thermal conductivity of spun glass fibers as filler material for vacuum insulations. *Thermal Conductivity* **23**, 373-382 (1996).
9. G. Reichenauer, U. Heinemann, H.-P. Ebert, Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **300**, 204-210 (2007).
10. M. Kaganer, *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering* (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1969).
11. P. Zehner, E. U. Schlünder, Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen. *Chemie-Ing.-Techn.* **44**, 1303-1308 (1972).
12. N. Wakao, D. Vortmeyer, Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds. *Chemical Engineering Science* **26**, 1753-1765 (1971).
13. O.-J. Lee, K.-H. Lee, T. J. Yim, S. Y. Kim, K.-P. Yoo, Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *J. Non-Cryst. Solids* **298**, 287-292 (2002).

14. K. Raed, G. Barth, R. Wulf, U. Gross, Gas atmosphere and pore size distribution effects on the effective thermal conductivity of nano-scaled insulations, in *Proceedings of 17th European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava (2005).
15. S. Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, Transport properties of gas in silica aerogel. *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 264-270 (1995).
16. C. Bi, G. H. Tang, W. Q. Tao, Prediction of the gaseous thermal conductivity in aerogels with non-uniform pore-size distribution. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 3124-3128 (2012).
17. C. Bi, G. H. Tang, Z. J. Hu, Heat conduction modeling in 3-D ordered structures for prediction of aerogel thermal conductivity. *Int. J. Heat and Mass Transf.* **73**, 103-109 (2014).
18. G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, F. Yu, X. Du, Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. *Int. J. Heat and Mass Transf.* **54**, 2355-2366 (2011).
19. J.-J. Zhao, Y.-Y. Duan, X.-D. Wang, B.-X. Wang, Effects of solid-gas coupling and pore and particle microstructures on the effective gaseous thermal conductivity in aerogels. *J. Nanopart. Res.* **14**, 1024-1038 (2012).
20. R. Coquard, D. Baillis, V. Grigorova, F. Enguehard, D. Quenard, P. Levitz, Modelling of the conductive heat transfer through nano-structured porous silica materials. *J. Non-Cryst. Solids* **363**, 103-115 (2013).
21. J.-J. Zhao, Y.-Y. Duan, X.-D. Wang, B.-X. Wang, A 3-D numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1287-1297 (2012).
22. J. Fricke, A. Emmerling, *Aerogels – Preparation, Properties, Applications* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992).
23. M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, *Aerogels Handbook* (Springer Science+Business Media, New York, 2011).
24. X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 226-234 (1995).
25. J. Fricke, R. Petricevic, Carbon aerogels, in *Handbook of Porous Solids* **3**, 2037-2062 (Wiley VCH, 2002).
26. R. W. Pekala, F. M. Kong, A synthetic route to organic aerogels – mechanism, structure and properties, in *Proceedings of 2nd Int. Symp. on Aerogels*, C4-33-C4-40 (1989).
27. M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke, Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors. *J. Non-Cryst. Solids* **350**, 126-130 (2004).
28. R. Brandt, Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele. Dissertation, Universität Würzburg (2004).

29. U. Klett, Herstellung und Charakterisierung von Vanadiumoxid-dotierten Silica-Aerogelen. Dissertation, Universität Würzburg (1999).
30. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.* **66/8**, 1739-1758 (1994).
31. M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, Thermal conductivity of carbon aerogels as a function of pyrolysis temperature. *Int. J. Thermophys.* **27/6**, 1826-1843 (2006).
32. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1984-1985).
33. A. Emmerling, J. Fricke, Scaling properties and structure of aerogels. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 781-788 (1997).
34. J. Groß, Die Schallgeschwindigkeit von Aerogelen und ihre Variation mit Dichte, Gasdruck und elastischer Vorspannung. Dissertation, Universität Würzburg (1992).
35. H.-P. Ebert, W. Eberle, O. Nilsson, J. Fricke, Errors from radiative heat transfer in the determination of the thermal conductivity in semi-transparent media using the hot-wire method. in *Proceedings of the Eurotherm Seminar* **21**, 273-283 (1993).
36. M. Knudsen, Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient. *Annalen der Physik* **339**, 593-656 (1911).
37. F. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (de Gruyter, Berlin, New York, 1987).
38. S. C. Saxena, R. K. Joshi, *CINDAS Data Series on Material Properties, Volume II-1: Thermal Accommodation and Adsorption Coefficients of Gases* (Hemisphere Publishing Corporation, 1989).
39. W. Wagner, *Wärmeübertragung* (Vogel-Verlag, Würzburg, 4. Auflage, 1993).
40. D. Winkler, Untersuchung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit von nanoporösen Materialien bis 100 bar. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2009).
41. S. Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of non-uniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970).
42. H. Reiss, *VDI-Wärmeatlas* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997).
43. J. Kestin, R. Paul, A. A. Clifford, W. A. Wakeham, Absolute determination of the thermal conductivity of the noble gases at room temperature up to 35 MPa, *Physica* **100 A**, 349-369 (1980).
44. B. J. Bailey, K. Kellner, The thermal conductivity of liquid and gaseous argon, *Physica* **39**, 444-462 (1968).

45. J. Millat, M. Mustafa, M. Ross, W. A. Wakeham, M. Zalaf, The thermal conductivity of argon, carbon dioxide and nitrous oxide, *Physica* **145 A**, 461-497, (1987).
46. A. A. Clifford, J. Kestin, W. A. Wakeham, Thermal conductivity of N₂, CH₄ and CO₂ at room temperature and at pressures up to 35 MPa, *Physica* **97 A**, 287-295 (1979).
47. *1x1 der Gase* (Air Liquide Deutschland GmbH, Mönchengladbach, 2007).
48. E. Washburn, *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (MacGraw-Hill Book Company, New York, 1928).
49. K. Swimm, G. Reichenauer, S. Vidi, H.-P. Ebert, Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than 10 µm. *Int. J. Thermophys.* **30**, 1329-1342 (2009).
50. S. Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. *ASME J. Heat Transfer* **117/4**, 1055-1058 (1995).
51. A. D. Brailsford, K. G. Major, The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials. *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 313-319 (1964).
52. Wikipedia (Okt. 2015): <https://de.wikipedia.org/wiki/Bakelit>.
53. H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik* (Fachbuchverlag Leipzig, München, Wien, 1999).
54. G. Reichenauer, C. Stumpf, J. Fricke, Characterization of SiO₂, RF and carbon aerogels by dynamic gas expansion. *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 334 (1995).
55. X. Lu, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke, W. Pekala, Thermal conductivity of monolithic organic aerogels, *Science* **255**, 971-972 (1992).
56. G. Reichenauer, Micropore adsorption dynamics in synthetic hard carbons. *Adsorption* **11**, 467-471 (2005).
57. X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala, Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels. *J. Appl. Phys.* **73/2**, 581-584 (1993).
58. Kern GmbH, Technische Kunststoffteile (2014): <http://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2721&lng=1>.
59. W. Umrath, *Fundamentals of Vacuum Technology* (Leybold AG, Cologne, 1998).
60. A. Eucken, H. Englert, Die experimentelle Bestimmung des Wärmeleitvermögens einiger verfestigter Gase und Flüssigkeiten. *Ztschr. f. d. ges. Kälte-Industrie* **45**, 109-118 (1938).
61. H.-P. Ebert, V. Bock, O. Nilsson, J. Fricke, The hot-wire method applied to porous materials of low thermal conductivity. *High Temp. - High Press.* **25**, 391-402 (1993).
62. H.-P. Ebert, Die dynamische Hitzdraht-Methode: Anwendung auf poröse Medien mit geringen Wärmeleitfähigkeiten. Dissertation, Universität Würzburg (1995).

63. U. Heinemann, J. Hetfleisch, R. Caps, J. Kuhn, J. Fricke, Evacuatable guarded hot plate for thermal conductivity measurements between -200°C and 800°C. in *Proceedings of the Eurotherm Seminar* **44**, 155-164 (1995).
64. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* **32/9**, 1679-1684 (1961).
65. S. Weis, Technische Wärmedämmung mit Kohlenstoffaerogel. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2007).
66. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
67. M. Wiener, Synthese und Charakterisierung Sol-Gel-basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung. Dissertation, Universität Würzburg (2009).
68. M. Schormayer, Aufbau einer Gaspermeationsapparatur zur Charakterisierung von Aerogelen. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2009).
69. J. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria – Experimental Methods and Adsorption Isotherms* (Springer Science + Business Media, Boston, 2005).
70. L. Weigold, Ermittlung des Zusammenhangs zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien. Dissertation, Universität Würzburg (2015).

Anhang

A 1 Gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit des freien Gases

Die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten von freiem Argon, Stickstoff und Helium bei hohen Gasdrücken ($> 0,1$ MPa) lassen sich mit der folgenden Funktion darstellen:

$$\lambda_{g,0}(p_g) = a \cdot \left(1 + \frac{a-b}{b} \cdot \exp(-4 \cdot c \cdot p_g \cdot 10^4 / a) \right)^{-1} W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}, \quad (\text{A 1.1})$$

wobei für die entsprechenden Gase bei Raumtemperatur folgende Parameter-Werte gelten:

- **Ar:** $a = 0,075;$ $b = 0,018;$ $c = 6,36 \cdot 10^{-8}$
- **N₂:** $a = 0,104;$ $b = 0,026;$ $c = 6,95 \cdot 10^{-8}$
- **He:** $a = 0,216;$ $b = 0,156;$ $c = 5,52 \cdot 10^{-8}$

Der Parameter b entspricht jeweils der konstanten Wärmeleitfähigkeit des freien Gases bei niedrigen Drücken.

Die Gasdruckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von freiem Kohlenstoffdioxid wurde mit einem Polynom 3. Grades dargestellt:

$$\lambda_{g,0}(p_g) = (0,01674 + 0,00101 \cdot p_g - 0,00023 \cdot p_g^2 + 0,00006 \cdot p_g^3) W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \quad (\text{A 1.2})$$

Alle angegebenen Parameter-Werte stammen aus Kurvenanpassungen der Funktionen (A 1.1) und (A 1.2) an geeignete experimentelle Literaturdaten [42 - 47]. Für den Gasdruck p_g gilt die Einheit MPa.

A 2 Gleichungen zum kubischen Aerogelmodell von Wei

Die im Folgenden aufgeführten Gleichungen aus Wei et al. [18] wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet.

Wärmestrom durch Kopplung von Festkörper- und Gaswärmeleitung in der Lücke zwischen zwei benachbarten Partikeln mit Hals:

$$Q_1 = \frac{\pi \cdot \Delta T \cdot d \cdot \lambda_{\text{Kn}}}{2n\beta_2} \left[\frac{D}{nd\beta_2} \ln \left(1 - \frac{nd\beta_2}{D} \sqrt{1 - \left(\frac{b}{d}\right)^2} \right) + \sqrt{1 - \left(\frac{b}{d}\right)^2} \right] \quad (\text{A 2.1})$$

Wärmestrom von einer Aerogelkette zur nächsten über das Gas in den Poren („Porenkopplung“):

$$Q_3 = \frac{\pi(n-1)\Delta T \cdot d}{\beta_2} \lambda_{\text{Kn}} \left(\frac{b}{d} + \frac{D}{d\beta_2} \ln \frac{1 - \beta_2 b/D}{1 - \beta_2 d/D} - 1 \right) \quad (\text{A 2.2})$$

Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit als Parallelschaltung der einzelnen Wärmeströme:

$$\lambda_a = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{\Delta T \cdot D} \quad (\text{A 2.3})$$

Resultierende effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit von Aerogel:

$$\lambda_a = \left\{ \frac{\pi \cdot a_1^2 a_2^2}{4(1 - \beta_2)} + (1 - a_1^2) - \frac{\pi \cdot a_1^2 (1 - a_2^2)}{2\beta_2^2} [\beta_2 + \ln(1 - \beta_2)] \right. \\ \left. + \frac{\pi}{\beta_2} \left(1/\sqrt{1 - a_2^2} - a_1 \right) \cdot \left[\frac{1}{\beta_2 a_1} \ln \frac{1 - \beta_2 a_1 a_2}{1 - \beta_2 a_1} - (1 - a_2) \right] \right\} \cdot \lambda_{\text{Kn}}, \quad (\text{A 2.4})$$

mit $a_1 = d/D$; $a_2 = b/d$ und $\beta_2 = 1 - \lambda_{\text{Kn}}/\lambda_s$.

Aus der Struktur der Einheitszelle resultieren für die geometrischen Parameter d und D folgende Zusammenhänge:

$$d = \sqrt{b^2 + (D/n)^2}, \quad (\text{A 2.5})$$

$$d = \frac{12(1 - \Phi_a)}{(2 + a_2^2)\rho_a S_{\text{ext}}}, \quad (\text{A 2.6})$$

$$D^3 - \frac{3\pi \cdot d}{\rho_a S_{\text{ext}}} D + \frac{2\pi \sqrt{1 - a_2^2} \cdot d^2}{\rho_a S_{\text{ext}}} = 0. \quad (\text{A 2.7})$$

Symbole:

- b Kontaktdurchmesser zweier benachbarter Partikel [m]
 d Partikeldurchmesser [m]

D	Länge eines Partikelstrangs in der Einheitszelle (\approx Porengröße) [m]
Φ_a	Porosität von Aerogel [%]
λ_a	Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit von Aerogel [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_{Kn}	Gaswärmeleitfähigkeit in den Poren nach Knudsen [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
λ_s	Wärmeleitfähigkeit im Festkörpermateriale [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
n	Anzahl der Partikel in jeder Säule der Einheitszelle
π	Kreiszahl (3,14159...)
Q	Wärmestrom [W]
ρ_a	Aerogeldichte [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
S_{ext}	massenspezifische externe Oberfläche [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
ΔT	Temperaturunterschied zw. oberem und unterem Rand der Einheitszelle [K]

A 3 Ergänzende Messdaten

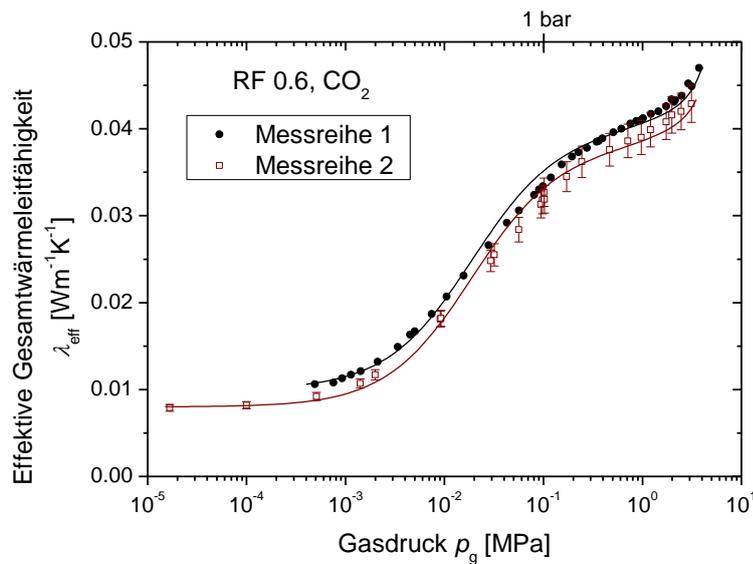


Abb. A.1: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit des organischen Aerogels RF 0.6 unter CO_2 -Atmosphäre als Funktion des Gasdrucks. Die Daten stammen aus Hitzdraht-Messungen bei $21\text{ }^\circ\text{C}$. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als Fitparameter. Bei Messreihe 1 wurde die Messung im Hochdruckbereich begonnen, bei Messreihe 2 wurde ausgehend vom evakuierten Zustand der Druck schrittweise erhöht. Es liegt nahe, dass bei Messreihe 1 der erhöhte Sockel durch gelöstes CO_2 im organischen Festkörpergerüst verursacht wird. Auf die gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeit hat dies keinen Einfluss; der Skalierungsfaktor beider Fitkurven liegt bei 2,3.

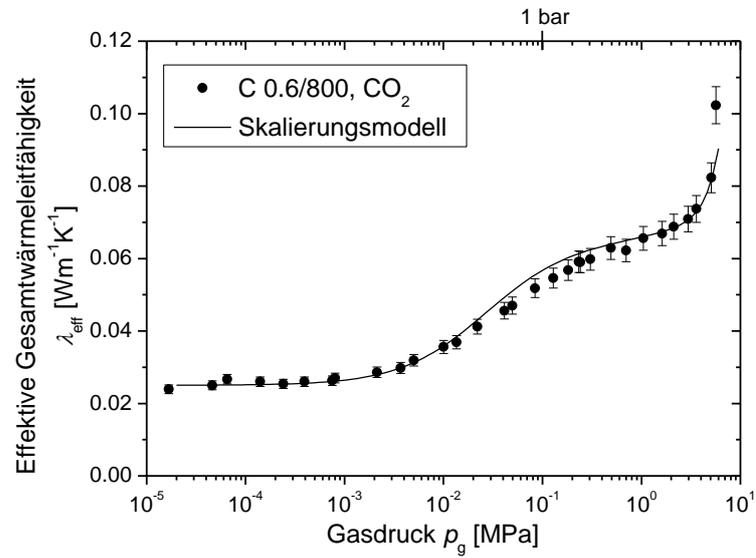


Abb. A.2: Effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit des Kohlenstoff-Aerogels C 0.6/800 unter CO_2 -Atmosphäre als Funktion des Gasdrucks. Die Daten stammen aus Hitzdraht-Messungen bei 21 °C. Die durchgezogene Linie ist eine Fitkurve mit dem Skalierungsmodell (Gleichung (3.1)) und dem Skalierungsfaktor F als Fitparameter.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ZAE Bayern und der Universität Würzburg für die gute Zusammenarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gebührt dabei

- Herrn Prof. Dr. Dyakonov für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu dürfen,
- Herrn Prof. Dr. Fricke, dass er sich bereitwillig als Gutachter dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat,
- Herrn Dr. Hans-Peter Ebert, Herrn Stephan Vidi und Frau Dr. Gudrun Reichenauer für die gute Betreuung und die vielen konstruktiven Anregungen,
- der Arbeitsgruppe Thermische Analyse, insbesondere Frank Hemberger, Johannes Wachtel und Thomas Will für sämtliche praktische Ratschläge und Hilfestellungen,
- der Nano-Arbeitsgruppe für die Herstellung und Charakterisierung der Aerogel-Proben, insbesondere Dr. Matthias Wiener, Dr. Christian Scherdel, Stephan Braxmeier und Christian Balzer,
- Dorothea Winkler, Esther Langholf und Patrick Ponath für die produktive Bearbeitung ihrer Studienarbeiten im Rahmen meiner Promotion.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Mann und meinen Eltern für die große Hilfe zu Hause und die Motivation während schlechter Phasen bedanken. Ohne eure Unterstützung wäre das Abschließen dieser Arbeit nicht möglich gewesen!