

Thermische Charakterisierung selbstevakuierender Kryodämmmaterialien durch Ausfrieren von Kohlenstoffdioxid als Füllgas

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



vorgelegt von
Dipl. Phys. Matthias Geisler
geboren in Göttingen

Würzburg 2010

Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am:

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. V. Dyakonov
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fricke
3. Gutachter:

Prüfer des Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. V. Dyakonov
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Fricke
3. Prüfer: Prof. Dr. R. Kümmel

Tag des Promotionskolloquiums: 04. April 2011

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Prof. Cottrell concerning science:

“The general understanding is a form of extreme simplification in which the fine detail is smothered in order to reveal a general dominating feature.

Simplification is an art rather like that of the cartoonist who captures the key features of a familiar face in a few deft strokes to make it instantly recognizable.”

*Prof. Sir Alan Cottrell FRS FREng
University of Cambridge*

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die thermische Charakterisierung des Einflusses von ausfrierenden Füllgasen auf die Wärmeleitfähigkeit von Wärmedämmstoffen für kryogene Anwendungen am Beispiel von Kohlenstoffdioxid. Im Allgemeinen wird mit dem Wärmedämmmaterial der Wärmeverlust eines Gegenstandes herabgesetzt, der eine Temperaturdifferenz im Vergleich zur Umgebung aufweist. Um die Gesamtwärmeleitfähigkeit eines Dämmstoffes bei kryogenen Temperaturen, d.h. $< 200\text{ K}$, zu minimieren, wird das meist poröse Dämmmaterial in der Regel hinreichend evakuiert, um die Gaswärmeleitfähigkeit zu unterdrücken. Zur Evakuierung gibt es mehrere Möglichkeiten. Meist wird der Gasdruck durch Abpumpen der Füllgase abgesenkt. In dieser Arbeit wird jedoch das Evakuieren durch „Ausfrieren“ des Füllgases bei tiefen Temperaturen (Desublimations-Evakuierung) realisiert und untersucht. Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit bestand zum einen in der experimentellen Untersuchung des Wärmetransportes unter Berücksichtigung desublimierter Gase in porösen Dämmmaterialien mit verschiedensten Bulk-Strukturen und zum anderen in deren theoretischen Beschreibung.

Aus technischen Gründen wurde mit LN_2 als Kryogen und mit CO_2 als Füllgas gearbeitet. Die erreichbaren Temperaturen erlauben die Verwendung von CO_2 als Füllgas, da hier der Restgasdruck ausreichend niedrig ist, um bei den untersuchten Proben die Gaswärmeleitfähigkeit zu unterdrücken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Messmethode zur Charakterisierung des Einflusses von desublimierten Füllgasen auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit entwickelt, da die genaue Kenntnis der effektiven Wärmeleitfähigkeit für viele technische Anwendungen unerlässlich ist. Hierzu wurde einer bestehenden Platten-Apparatur zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung ein spezieller Probenbehälter implementiert, welcher die Untersuchung verschiedenster Probenmaterialien erlaubt. Dieser Probenbehälter ermöglicht die Injektion eines Gases in einen porösen Prüfkörper, welchem eine Temperatur von 77 K auf der kalten Seite und 293 K auf der warmen Seite aufgeprägt wurde. Dieses weiterentwickelte stationäre Messverfahren erlaubt neben der Bestimmung der Gesamtwärmeleitfähigkeit der gesamten Probe durch die Einbringung zusätzlicher Temperatursensoren in verschiedenen Positionen des porösen Materials auch die Bestimmung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit einzelner Schichten.

Um ein breites Spektrum an porösen Materialien in dieser Arbeit abzudecken und die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Theorien zu validieren, wurden verschiedene Materialklassen untersucht. Neben einem Melaminharz-Schaum mit Zellgrößen um $100\text{ }\mu\text{m}$ und einem Polyimid-Vlies mit einem effektiven Faserdurchmesser um $7\text{ }\mu\text{m}$ wurden zwei Pulverproben untersucht, zum einen eine Schüttung aus Vollglaskugeln mit Partikeldurchmessern zwischen 1 und $10\text{ }\mu\text{m}$ und eine Schüttung aus getrübler Kieselsäure mit wesentlich kleineren Primär-Partikeln ($<10\text{ nm}$). Die erarbeiteten theoretischen Modelle zur Berechnung der Festkörperwärmeleitfähigkeit lassen erwarten, dass die Empfindlichkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit gegenüber abgeschiedenen Gasen je nach Materialklasse unterschiedlich groß ausfällt. Als Hauptmerkmal wurde das Vorhandensein von Punktkontakten zwischen den einzelnen Partikeln bzw. Elementen des porösen Materials identifiziert, sowie die spezifische Wechselwirkung (CO_2 -phil/phob). Die Punktkontakte sind mit ihren großen thermischen Widerständen maßgeblich für die Wärmeleitfähigkeit der Festkörperstruktur verantwortlich. Durch Ausfrieren der Füllgase an diesen Punktkontakten werden die thermischen Kontaktwiderstände stark herabgesetzt, so dass ein Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit erfolgt. Dieser fällt abhängig vom jeweiligen Material unterschiedlich hoch aus.

Die bestehenden Festkörperwärmeleitfähigkeitsmodelle wurden um den Einfluß von desublimierten Füllgasen erweitert, um diese mit den Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu vergleichen und eine Aussage über den Abscheidemechanismus treffen zu können. Das erweiterte Festkörperwärmeleitfähigkeitsmodell für die Vollglaskugel-Schüttung hat z.B. eine sehr starke Abhängigkeit von der geometrischen Verteilung des abgeschiedenen Gases gezeigt. Eine Konzentration der im Mittel abgeschiedenen Füllgase am Kontaktpunkt zwischen zwei Partikeln einer einfachen kubischen Anordnung erhöht die Wärmeleitfähigkeit um mehr als 800%, wohingegen die homogene Abscheidung auf der Oberfläche nur zu einer moderaten Erhöhung um ca. 30% führt. Die experimentellen Versuche konnten die theoretisch erwarteten großen Anstiege der Festkörperwärmeleitfähigkeit für die Schüttungen mit einer großen Punktkontaktdichte bestätigen. Diesen folgt die Polyimid-Faser-Probe mit einer geringen Punktkontaktdichte. Der Melaminharz-Schaum hingegen besitzt keine Punktkontakte und ist CO₂-phob. Erwartungsgemäß zeigt dieser eine sehr geringe Abhängigkeit in der Festkörperwärmeleitfähigkeit von der injizierten Gasmenge. Absolute Zahlenwerte der mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeiten der untersuchten porösen Materialien lagen für die Randtemperaturen 77 K und 293 K für die Vollglaskugel-Schüttung bei ca. $12 \cdot 10^{-3}$ W/(mK), für die getrübe Kieselsäure bei ca. $1.7 \cdot 10^{-3}$ W/(mK), für die Polyimid-Fasern bei ca. $0.8 \cdot 10^{-3}$ W/(mK) und für den Melaminharz-Schaum bei ca. $4.5 \cdot 10^{-3}$ W/(mK). Im Rahmen der injizierten CO₂-Menge wurden die mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeiten bei der Vollglaskugel-Schüttung und der getrüben Kieselsäure um ca. 15% im Vergleich zum evakuierten Zustand (ohne desublimiertes Füllgas) erhöht. Die Polyimid-Fasern und der Melaminharz-Schaum wiesen eine Erhöhung um ca. 7% bzw. 2% auf. Die relative Vergrößerung der Gesamtwärmeleitfähigkeit im kältesten Viertel der Probe fiel prozentual wesentlich stärker aus: ca. 300% für die getrübe Kieselsäure, ca. 75% für die Vollglaskugel-Schüttung, ca. 40% für die Polyimid-Fasern und ca. 5% für den Melaminharz-Schaum.

Die Korrelation der erarbeiteten Festkörperwärmeleitfähigkeitsmodelle mit den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten bedurfte jedoch weiterer Eingangsparameter, um eine eindeutige Schlussfolgerung über den Anlagerungsmechanismus (Punktkontaktanlagerung oder homogene Oberflächenanlagerung oder eine Kombination aus beiden) treffen zu können. Die Bestimmung der zwingend benötigten absoluten CO₂-Verteilung innerhalb der Probe wurde dazu exemplarisch mittels Neutronen-Radiographie an der Vollglaskugelprobe in einem speziellen Probenbehälter am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) durchgeführt. Die so ermittelte CO₂-Verteilung innerhalb der Vollglaskugelprobe war in sehr gutem Einklang mit den durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen zum Desublimationsverhalten. Das erarbeitete Simulations-Programm beschreibt den molekularen Stofftransport innerhalb eines porösen Dämmmaterials mit ebenfalls 77 K auf der kalten Seite und 300 K auf der warmen Seite. Der Programm-Algorithmus berücksichtigt dabei die spezifischen Adsorptionsenergien, sowie die temperaturabhängige Frequenz mit der ein adsorbiertes Gasmolekül an der Oberfläche schwingt, welche umgekehrt proportional zur Haftzeit an einem Ort ist. Die Simulation liefert als Ergebnis die durchschnittliche Haftdauer eines Teilchens an einem Ort, welche wiederum proportional zur Verteilung vieler Gasmoleküle, in diesem Fall der injizierten und anschließend desublimierten Gasmenge, ist. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit der durchschnittlichen Haftzeit von der Temperatur und der Adsorptionsenergie. Weitere Informationen zur Wechselwirkung der CO₂-Moleküle mit den untersuchten Proben lieferten die Adsorptionsmessungen an den Proben mit CO₂ als Adsorptiv bzw. Adsorbens nach den Methoden von Brunauer, Emmett und Teller (BET) und der Methode nach Dubinin-Radushkevich (DR).

Durch Kombination bzw. Korrelation der verschiedenen Untersuchungsmethoden und den theoretischen Modellen konnte bestimmt werden, dass das CO₂ fast ausschließlich als

homogene Schicht auf der Oberfläche der Vollglaskugeln desublimiert, welche eine entsprechend geringe Temperatur aufweisen. Weiterhin stellte sich heraus, dass eine starke Konzentration an der kalten Seite stattfindet, die zur warmen Seite exponentiell abnimmt. Die Auswertung der Korrelation zeigt Tendenzen einer leicht bevorzugten Abscheidung am Kontaktpunkt bei weiteren injizierten CO₂-Mengen in die bereits mit CO₂ beladene Probe. Die Betrachtung und Diskussion der Messergebnisse und Festkörperwärmeleitfähigkeitsmodelle der Polyimid-Fasern und der getrübbten Kieselsäure lässt auf ein ähnliches Verhalten bei Desublimation der Füllgase innerhalb des porösen Probenkörpers schließen. Die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsanstiegs gegenüber weiteren Mengen an desublimiertem CO₂ nahm tendenziell zu. Eine Ausnahme stellte jedoch der Melaminharz-Schaum dar, welcher eine abnehmende Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsanstiegs gegenüber weiteren Mengen an desublimiertem CO₂ aufwies. Dafür verantwortlich sind das abstoßende Verhalten von CO₂ gegenüber Melaminharz und die Festkörperstruktur des Schaums.

Summary

The subject of this work is the thermal characterization of the influence of condensed filling gases (carbon dioxide) on the thermal conductivity of thermal insulation materials for cryogenic applications. Thermal insulation materials are generally used to decrease the heat loss of objects with different temperatures to their surroundings. In order to minimize the total thermal conductivity of a thermal insulation material for cryogenic applications (temperatures below 200 K), the porous media are evacuated to suppress the gaseous thermal conductivity. There are several methods of achieving this. Usually, the gas pressure is lowered by way of vacuum pumps. In this work, however, evacuation is realized by cryo-condensation (condensing the filling gas at low enough temperatures). The objective of this work was to experimentally investigate the effect of deposited filling gases on the thermal transfer in porous media of varying material classes as well as theoretical characterization.

Due to technical reasons, LN₂ was used as the cryogen and CO₂ as the filling gas. The attainable temperatures permit the use of CO₂ as the filling gas because the residual gas pressure is low enough to suppress the gaseous thermal conductivity.

A new method to thermally characterize the influence of frozen filling gases on the mean thermal conductivity was developed during the course of this work since being able to precisely determine the effective thermal conductivity is essential for many technical applications. A special sample holder was added to an existing guarded hot plate apparatus for measuring thermal conductivity, enabling diverse sample materials to be investigated. This sample holder allows the exact injection of gas into a porous insulation material kept at 77 K on the cold side and at 293 K on the warm side. This enhanced stationary measuring procedure enables the effective thermal conductivity of individual sample layers to be determined in addition to the total thermal conductivity over the entire sample. This is achieved by inserting additional temperature sensors into varyingly warm regions of the material.

Different material classes were examined in order to cover a broad spectrum of thermal insulation materials and to validate the developed theories. Melamine resin foam with cell sizes around 100 µm and polyimide fibre fleece with an effective fibre diameter of around 7 µm were examined. A packed bed of solid glass spheres with particle diameters between 1 and 10 µm as well as a packed bed of IR opacied silica with substantially smaller primary particles (<10 nm) were also investigated. The modified theoretical approaches for the computation of the thermal conductivity suggest that the sensitivity towards deposited gas depends upon the particular material class. The presence of contact points between individual particles of the insulation material was identified as the decisive factor. Contact points lead to a very large thermal resistance. These contact resistances are lowered by deposited filling gases, and a rise in the thermal conductivity can consequently be observed. The extent of this increase depends on the material used.

Existing thermal conductivity models were modified to include the influence of deposited gases in order to compare them with the thermal conductivity measurements and therefore to draw conclusions about the mechanism of deposition. The modified thermal conductivity model for the packed bed of solid glass spheres was, for example, very dependent on the geometrical distribution of the deposited gas. A concentration of the deposited gases within a unit cell at the contact point leads to an over 800% increase of the solid thermal conductivity,

whereas homogeneous deposition on the surface only leads to a moderate increase of around 30%. The experimental measurements confirmed the theoretical calculations with a greatly increased effective thermal conductivity for a packed bed with a high number of point contacts followed by the polyimide fiber sample with a smaller number of contact points. The melamine resin foam with a CO₂-phobic surface is only slightly dependent on the injected gas as expected. The mean thermal conductivity at 77 K on the cold side and 293 K on the warm side was determined to be $12 \cdot 10^{-3}$ W/(mK) for the solid glass spheres, around $1.7 \cdot 10^{-3}$ W/(mK) for the opacified silica, around $0.8 \cdot 10^{-3}$ W/(mK) for the polyimide fibres and around $4.5 \cdot 10^{-3}$ W/(mK) for the melamine resin foam. Within the injected amount of CO₂ the mean thermal conductivity of the solid glass spheres and the opacified silica was increased by around 15% compared to the evacuated state without CO₂. The polyimide fibres and the melamine resin foam had increases of approx. 7% and 2%, respectively. The relative increase in the total effective thermal conductivity in the coldest quarter of each sample was much greater: around 300% for the opacified silica, around 75% for the solid glass spheres, approx. 40% for the polyimide fibres and around 5% for the melamine resin.

Further initial parameters are required to correlate the enhanced thermal conductivity models with the thermal conductivity measurements, if a clear conclusion about the deposition mechanism (pure contact point deposition, homogeneous layer deposition or a combination) is to be drawn. The required CO₂ mass distribution within the sample was accomplished by means of neutron radiography and a special sample holder at the Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB). The determined CO₂ distribution within the sample of the solid glass spheres was in very good agreement with Monte Carlo simulations performed in this work. The developed simulation routine describes the molecular material transfer within a porous insulation material likewise with a large temperature difference (77 K on the cold side and 300 K on the warm side). It considers the specific adsorption energies, as well as the temperature-dependent oscillating frequency of an adsorbed gas molecule at the surface which is reversely proportional to the sticking time at one place. The average duration of a particle at one place is proportional to the distribution of many gas molecules, e.g. the injected amount of gas. The results show the dependence of the average duration time on the temperature and the adsorption energy. Further information for the interaction of the CO₂ molecules with the examined samples was supplied by adsorption measurements on the samples with CO₂ as the adsorbent with regard to the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET) and the method of Dubinin-Radushkevich (DR).

By combining the different analytical and research methods it was determined that the CO₂ (in the investigated quantities) deposits almost exclusively as a homogeneous layer on the surface of the solid glass spheres, if cold enough. In addition, it was determined that the deposited CO₂ is largely concentrated at the cold side of the sample and decreases exponentially to the warm side. The correlation showed tendencies of a slightly favoured point contact deposition for additional amounts of injected CO₂ into a sample already loaded with CO₂. The discussion of the measurements and thermal conductivity models suggests a similar behaviour for deposited gases within the porous media of the polyimide fibres and the opacified silica. The sensitivity of the effective thermal conductivity towards further amounts of injected CO₂ is accelerated. The only exception is represented by the melamine resin which has diminished sensitivity. The reason for this is the repellent behaviour of CO₂ towards melamine resin and the structure of the foam.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	10
2.1	Wärmetransport in dispersen Medien	10
2.1.1	Allgemeines	10
2.1.2	Wärmestrahlungstransport	12
2.1.3	Thermodynamische Eigenschaften von Gasen	14
2.1.4	Wärmetransport über das Festkörpergerüst	21
2.1.5	Mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit mit Füllgas-Abscheidung	31
2.2	Gassorption und Dynamik adsorbierter Gase	35
2.2.1	Gassorption	35
2.2.2	Monte-Carlo-Simulation für eine Dynamik-Analyse	37
3	Experimentelles	42
3.1	Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten mittels einer Plattenapparatur	42
3.1.1	Erweiterung der Plattenapparatur	42
3.1.2	Messprinzip	44
3.1.3	Beschreibung der Messprozedur (Methode: ECI und EIC)	45
3.1.4	Messunsicherheiten	47
3.2	Bestimmung der CO ₂ -Verteilung mittels Neutronen-Radiographie	51
3.2.1	Prinzip der Neutronennutzung zur Materialanalyse	51
3.2.2	Theorie der Neutronen-Radiographie	51
3.2.3	Aufbau und Umfang des Neutronen-Radiographie-Experimentes	53
3.2.4	Thermische Simulation des Probenbehälters	54
3.2.5	Messunsicherheiten	55
3.2.6	Signalkorrektur und Artefaktdiskussion zur Neutronen-Radiographie	57
3.3	Bestimmung des spezifischen Extinktionskoeffizienten der Wärmestrahlung	60
3.3.1	Optische Vermessung mittels eines FTIR-Spektrometers	60
3.3.2	Temperaturabhängige Messung der Gesamtwärmeleitfähigkeit für eine T ³ -Auftragung	61
4	Experimentelle Ergebnisse	62
4.1	Gemessene Temperaturverläufe zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung	62
4.2	Ergebnisse der Neutronen-Radiographie	65
4.3	Gassorptionsmessungen	71
5	Diskussion	75
5.1	Bestimmung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit	75
5.2	Ergebnisse des Kugelmodells: Festkörperwärmeleitfähigkeit mit CO ₂ -Kondensat	84
5.3	Bestimmung der CO ₂ -Verteilung mittels Neutronen-Radiographie	87
5.4	Korrelation von effektiver Wärmeleitfähigkeit, Kugelmodell und CO ₂ -Verteilung	88
5.5	Einflusses bereits ausgefrorener Gase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit	92
6	Ausblick	96

Literaturverzeichnis	99
Anhang	105
A. Konvektions-Pirani-Vakuumsensor	105
B. Bulk-Festkörperwärmeleitung	106
C. CO ₂ -spezifische Stoffdaten	107
D. Temperaturen der Einzelsensoren der Wärmeleitfähigkeitsmessungen	109
E. Stoffeigenschaften und externe Parameter für Wärmeleitfähigkeitssimulationen	110
F. Berechnete mittlere Wärmeleitfähigkeit	110
Publikationen und Tagungsteilnahmen	111
Danksagung	113
Lebenslauf	114
Ehrenwörtliche Erklärung	115

1 Einleitung

Der prognostizierte Energiemix der Zukunft (Abb. 1) wird sich voraussichtlich weltweit zu einem Großteil aus Erneuerbaren Energien (EE) zusammensetzen [2003 WBGU]. Dafür verantwortlich sind nicht nur CO₂-Emissionsgrenzen, welche durch das Kyoto-Protokoll vorgegeben werden, sondern auch die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen wie Kohle, Erdgas und Erdöl. Die Notwendigkeit einer intelligenten, unabhängigen, nachhaltigen und vor allem nicht-ideologie-geprägten Lösung der Energieversorgung begründet sich zusammenfassend aus den klimapolitischen Zielen und politischen Aspekten. Die absehbare Begrenztheit der Ressourcen ist nur ein vorgeschobenes Argument, was man daran erkennt, dass die Reichweiten verschiedener Energieträger statisch in die Zukunft verschoben werden. Aus klimapolitischen Zielen ist es somit von großem Vorteil, dass die EE ein großes Potential besitzen. Eine nachhaltige Planung der Energieversorgung erfordert primär Energieeffizienzsteigerung und sekundär z.B. den Ausbau der EE. Ein Verzicht auf Energie (längerfristiger rückläufiger globaler Primärenergieeinsatz) ist seit Beginn der Industrialisierung nicht zu registrieren und scheidet somit als unwahrscheinliches Szenario aus.

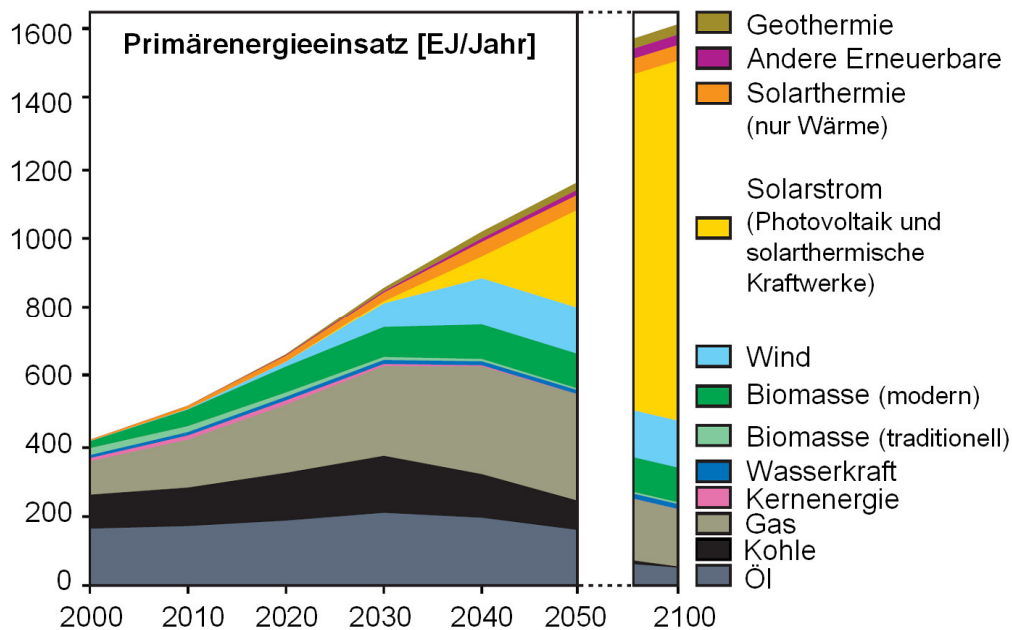


Abb. 1: Die Veränderung des globalen Energiemix im exemplarischen Pfad bis 2050/2100 [2003 WBGU].

Der Ausbau der EE schreitet in Deutschland schneller voran, als in vielen anderen Ländern, dennoch sind die EE nicht die alleinige Antwort auf die Energiefrage. Ein großer Nachteil der geförderten EE wie Solarthermie, Photovoltaik oder Windkraft (on- und offshore) ist ihre fluktuierende Verfügbarkeit. Es ist aufgrund ihres ständig steigenden Anteils unerlässlich, den Bedarf entsprechend zeitlich anzupassen (demand management), die Verteilernetze intelligent auszubauen (smart grids), und Speichermöglichkeiten (mobile Klein- und stationäre Großspeicheranlagen) auszubauen, um so die EE zu einer grundlastfähigen Energiequelle „Regelenergie“ zu erweitern. Eine Möglichkeit besteht in der Speicherung chemischer Energie mittels Wasserstoff. Zur Bewertung der volumen- und massenspezifischen Energiedichten, bevorzugt elektrochemischer Speichersysteme, seien hier ausgewählte Vergleichszahlen genannt (ohne Berücksichtigung von Umwandlungswirkungsgraden) für eine Speicherung von 10 kWh Energie [2006 Sauer]:

Wasserkraft:	Anhebung von 1 m ³ Wasser (1000 Liter) auf eine Höhe von 3600 m,
Bleibatterien:	rund 130 Liter (etwa 170 kg),
Li-Ionen-Akku:	rund 40 Liter (etwa 100 kg) [2003 Zinniker],
Wasserstoff:	gasförmig, 1 bar: etwa 3000 Liter, gasförmig, 800 bar: etwa 4 Liter, flüssig, 20 K: ca. 4 Liter (etwa 0.3 kg),
Diesel:	weniger als 1 Liter (etwa 0.9 kg).

Gerade im Bereich der Mobilität eröffnet Wasserstoff, welcher aus EE gewonnen wurde, vielversprechende umweltfreundliche Möglichkeiten. Mittels Brennstoffzellen-Technologie oder mittels modifizierten Verbrennungsmotoren lässt sich eine nahezu CO₂-neutrale Mobilität schaffen. Um ausreichend große Reichweiten zu garantieren, ist die Verwendung von Flüssig- oder Druckwasserstoff aufgrund der Energiedichten zwingend. Für noch größere Energiemengen eignet sich hiervon besonders die drucklose Speicherung mittels (tiefkalten) Flüssigwasserstoff, auch wenn dieser erst energieintensiv verdampft und erwärmt werden muss, bevor eine Weiterverarbeitung möglich ist.

Innerhalb der letzten Jahre entwickelte das Gebiet der kryogenen¹ Anwendungen einen rasant ansteigenden Bedarf an effizienten Wärmedämmsystemen [2002 Fesmire, 2004 Shu, 2006 Choi, 2008 Fesmire]. So beschäftigt sich z.B. eine Reihe von Groß-Projekten mit Hochenergie-Transportkabeln. Diese so genannten „power cables“ basieren auf Hochtemperatur-Supraleitern (HTS), z.B. das Projekt *Long Island HTS Power Cable* der LIPA (Long Island Power Authority's) [2008 LIPA]. Diese „power cables“ haben die spezielle Eigenschaft, über 10-mal soviel Strom zu leiten, wie es herkömmliche Kabel vermögen. Des Weiteren sind die Übertragungsverluste signifikant geringer als bei herkömmlichen Techniken. Die kompakten Bauformen dieser Kabel ermöglichen darüber hinaus die Erschließung und Nachrüstung von geballten urbanen Wohnräumen und kritischen Hochleistungsknoten auf einen leistungsfähigeren Standard. HTS werden außerdem in den verschiedensten großen internationalen Fusions-Projekten verwendet, welche hohe Energiedichten benötigen, z.B. JET (Joint European Torus) oder ITER (latin: iter = “der Weg”).

Alle diese Projekte haben gemein, dass der HTS-Bereich auf kryogene Temperaturen gekühlt und der Wärmeeintrag durch die Wärmedämmung reduziert werden muss. Die Kühlung geschieht in der Regel durch die Verwendung von Kryogenen (meistens LHe oder LN₂). Die Dämmung wird mit Superisolationen, z.B. den so genannten Multi-Layer-Isolationen (MLI) [1993a Degen], in einem evakuierten Ringspalt im Fall von Rohren oder Leitungen realisiert. Um deutlich zu machen, dass der Zusatzaufwand für HTS-Systeme (Verflüssigung des Kryogens, Rückkühlung der Wärmeeinträge durch die Vakuum-Superisolierung, ...) energetisch sinnvoll sein kann, betrachte man folgende Ergebnisse einer Studie [2007 Yamada]: Für ein 1000 km langes power-cable mit einer Leistung von 1 GW beträgt der Energieverbrauch 13.2%. Für die Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ) werden bei gleicher Leistung Verlustanteile im Bereich 3% bis 8% angegeben. Dieser Vergleich macht die Konkurrenzfähigkeit für diese Technologie aus energetischer Sicht deutlich, aber erst wenn man die zusätzlichen Möglichkeiten der Energiespeicherung und -transport in Form von LH₂ mit einbezieht. Die Option des LH₂-Transfers ermöglicht bei lokal begrenzten LH₂-Speicher-möglichkeiten überschüssige Energie in Form von LH₂ an anderen Orten zwischenzuspeichern. Dies kann die Energiebilanz der power-cables abhängig von den LH₂-Transferraten erheblich verbessern.

¹Der Begriff „kryogen“ setzt sich aus dem Griechischen: κρυος „Frost, Eis“ und dem Lateinischen *generare* „zeugen, erschaffen“ zusammen und ist ein Begriff für Stoffe, Prozesse und Eigenschaften im Zusammenhang mit extrem niedrigen Temperaturen. Eine offizielle Definition des kryogenen Temperaturbereiches existiert nicht. Meist wird diese Bezeichnung für Temperaturen unterhalb von 200 K verwendet.

Ein kürzlich durchgeführtes Forschungsprojekt, durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert, hatte die Entwicklung eines neuartigen multifunktionalen „power cables“ zum Ziel. Das „icefuel[®]-Projekt“ (FKZ 16SV2357) beabsichtigte den simultanen Transport von kryogenen Medien, Strom durch HTS und Informationen, vgl. Abb. 2. Ein Hauptschwerpunkt der am Bayerischen Zentrum für Energieforschung e.V. durchgeführten Arbeiten war die Entwicklung, thermische Charakterisierung und Optimierung einer neuartigen evakuierten Wärmedämmung [2010 icefuel].

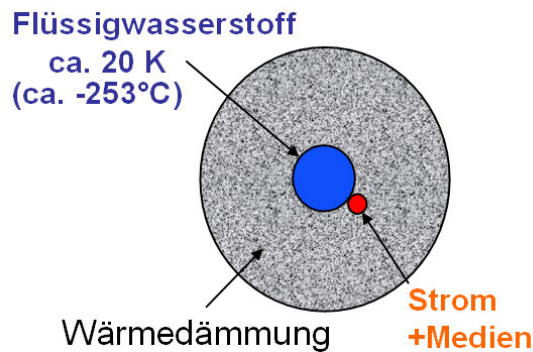


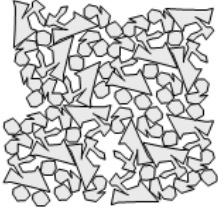
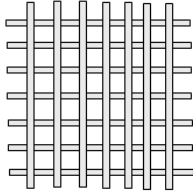
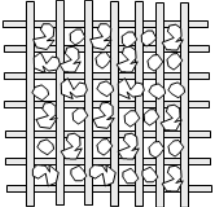
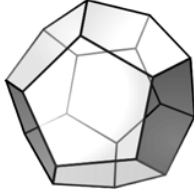
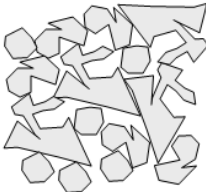
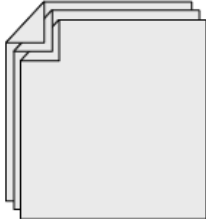
Abb. 2: Das icefuel-Kabel im Querschnitt für den simultanen Transport von kryogenen Medien, Strom durch HTS und Informationen [2010 icefuel].

Das Besondere an diesem gedämmten Kabel ist die Herstellung des Vakuums, welches für die niedrigen Wärmeleitfähigkeiten benötigt wird. Dazu wird der Effekt der Kryokondensation zum Evakuieren ausgenutzt. Dieser Effekt wird in großen Rezipienten mit hohen Vakuumanforderungen bereits seit langem verwendet und ist unter dem Begriff des „Kryopumpen“ bekannt [1969 Kaganer, 1999 Geng]. Neu hingegen ist, das Füllgas innerhalb des Dämmmaterials während der Abkühlphase des Kabels an kalten Oberflächen abzuscheiden, so den Gasdruck zu erniedrigen und dadurch eine sehr gute Wärmedämmwirkung zu erzielen. Bei porösen Dämmstoffen ist die Empfindlichkeit gegenüber Restgasdrücken im Vergleich zu den oft verwendeten MLI wesentlich geringer ausgeprägt, wodurch sich neue Möglichkeiten ergeben. Z.B. ist es möglich, kilometerlange Kryo-Kabel zu fertigen, welche einen geringeren Installations- und Wartungsaufwand benötigen, als es die bisherigen Systeme bedürfen. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten bietet diese Technik dadurch wesentliche Vorteile. Von Interesse ist der Effekt der Kryo-Evakuierung generell überall, wo Gase mit sehr kalten Flächen in Kontakt geraten, so z.B. bei zeitlich begrenzten Leckagen in Kryotanks und -leitungen oder in der Raumfahrt, so z.B. bei der Raketentechnik.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Kryokondensation von Kohlenstoffdioxid als Füllgas auf die Transportmechanismen der Wärmeleitfähigkeit innerhalb poröser Wärmedämmmaterialien durch experimentelle Untersuchungen zu quantifizieren, die bestimmenden Parameter und Abhängigkeiten zu identifizieren und mit physikalischen Modellen zu beschreiben.

In dieser Arbeit werden die Zusammenhänge der Wärmeleitfähigkeit nicht nur in Bezug auf den Gasdruck erklärt, sondern auch die Abhängigkeiten von der Temperatur und des externen Belastungsdrucks. Der Belastungsdruck auf eine Wärmedämmung ergibt sich aus der jeweiligen Installations- und Einsatzweise in einer Anwendung. So weisen z.B. druckstabile Dewars mit MLI im evakuierten Zwischenraum minimalste Belastungsdrücke auf die Wärmedämmung auf, wohingegen in Vakuumisulationspaneelen (VIPs) der gesamte äußere Atmosphärendruck auf den VIP-Kern übertragen wird. Da das charakteristische Verhalten der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Klassen von Wärmedämmstoffen in Bezug auf den Gasdruck durch die Porengröße der Struktur bestimmt wird, ist in Tab. 1 eine Übersicht der Strukturklassen und deren Strukturgröße gezeigt.

Tab. 1: Zusammenstellung der Dämmmaterialklassen samt Schemabild der Materialstruktur und Angabe typischer Porengrößen d_{pore} für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Materialien.

<p>mikroporöse Pulver:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 0.1 \mu\text{m}$</p>	<p>Fasern:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 100 \mu\text{m}$</p>
<p>Hybride*:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 1 \mu\text{m}$</p>	<p>konventionelle Schäume:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 200 \mu\text{m}$</p>
<p>grobporige Pulver:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 10 \mu\text{m}$</p>	<p>MLI:</p>  <p>$d_{\text{pore}} \approx 250 \mu\text{m}$</p>

* Hier am Beispiel von Fasern in Kombination mit mikroporösen Pulvern.

Ergänzend hierzu wird das charakteristische Verhalten der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Dämmstoffklassen in Abhängigkeit des Gasdrucks bei typischer Verwendung in Abb. 3 qualitativ dargestellt. Bei höheren Gasdrücken führen kleine Poren, sogenannte Mikroporen, zu einer Absenkung der Gaswärmeleitfähigkeit im Vergleich zu größeren Poren. Im evakuierten Zustand weisen die verschiedenen Materialien unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten aufgrund ihrer Struktur auf. Die Klasse der Hybride bezeichnet hierbei übergeordnet die Kombination zweier oder mehrerer Materialien miteinander; hier wurde als Beispiel die Kombination von mikroporösen Pulvern mit Fasern gewählt. Die Porengröße kann für jedes Materialsystem in einem gewissen Bereich eingestellt werden, weshalb nur typische Werte angegeben wurden. Typische effektive Wärmeleitfähigkeiten λ im evakuierten Zustand bei Raumtemperatur betragen für MLI¹ $\lambda \approx 10^{-5}$ - 10^{-4} W/(mK), für mikroporöse und grobporige Pulver, Hybride sowie Fasern gilt $\lambda \approx 10^{-3}$ - 10^{-2} W/(mK) und für Schäume gilt $\lambda \approx 10^{-2}$ W/(mK). Aufgrund der verschiedenen Materialstrukturen ist es zu erwarten, dass unterschiedliche Dämmstoffstrukturen ein unterschiedliches Verhalten bzgl. ausgefrorener CO₂-Mengen zeigen.

¹Für MLI stellt die effektive Wärmeleitfähigkeit einen reinen Rechenwert aus dem Produkt des Wärmedurchlasskoeffizienten und der MLI-Dicke dar.

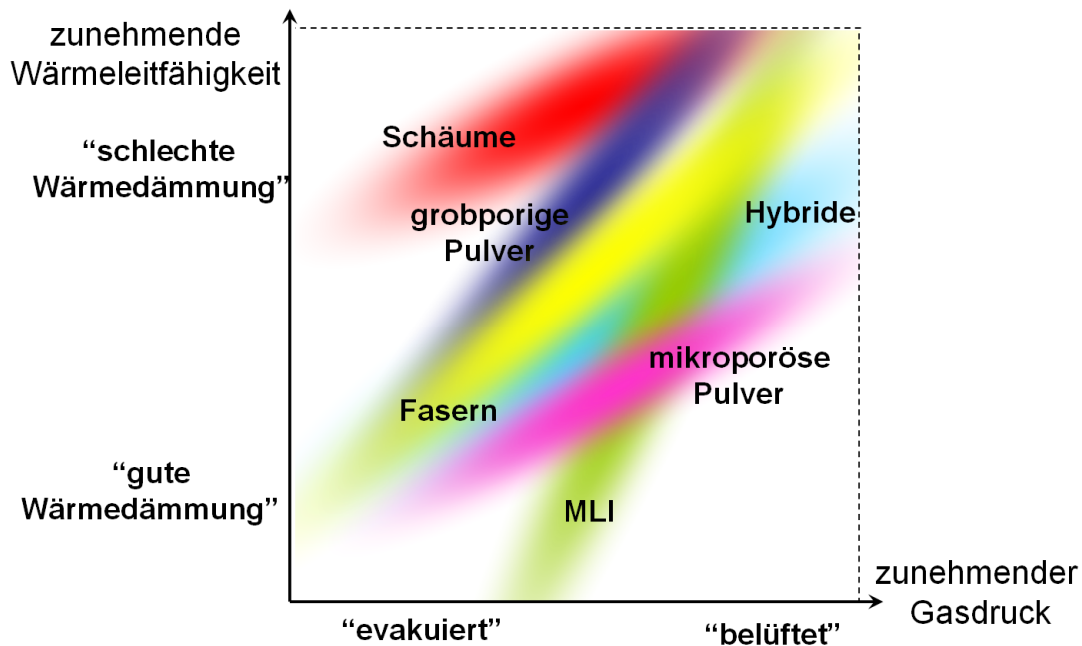


Abb. 3: Tendenzielles Verhalten von Dämmeigenschaften (gut / schlecht) in Abhängigkeit vom Gasdruck für verschiedene Dämmstoffklassen bei kryogenen Temperaturen, unter der Voraussetzung, dass sich der externe Belastungsdruck im jeweils optimalen Bereich befindet. So werden z.B. MLI als unbelastet betrachtet.

Neben der Entwicklung von theoretischen Modellen für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Gasmenge, der Temperatur, dem externen Belastungsdruck und dem Gasdruck wurden verschiedene neuartige Messungen durchgeführt und mit diesen Modellen verglichen. Außerdem wurden quantitative Wärmeleitfähigkeitsmessungen für verschiedene Dämmstoffklassen in Kombination mit der Kryo-Evakuiierung realisiert. Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses von ausfrierenden und sich abscheidenden Gasen auf die Wärmeleitung sind in der Literatur nur ansatzweise vorhanden [1977 Hingst, 2006a Fesmire]. Des Weiteren wird in dieser Arbeit erstmals die lokale Konzentration des abgeschiedenen Füllgases (CO_2) innerhalb eines Kryodämmstoffes unter einer realen Temperaturdifferenz mittels Neutronenradiographie aufgeklärt. Diese CO_2 -Verteilung ist ein entscheidender Eingangsparameter für eine abschließende modellgestützte Auswertung des Anlagerungsmechanismus von Füllgasen innerhalb eines porösen Wärmedämmstoffes.

Untersuchte poröse Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene poröse Materialien verschiedener Stoffklassen untersucht, weil ein charakteristisches Verhalten bzgl. abgeschiedener Füllgase erwartet wird. Zu den Stoffklassen zählen eine Schüttung aus Vollglaskugeln, eine Schüttung aus infrarotgetriebenen Kieselsäuren, eine Polyimid-Faser-Probe und ein Melaminharz-Schaum.

Die Vollglaskugel-Schüttung besteht aus kugelförmigen Vollpartikeln aus Kalk-Natron-Glas. Die Kugelgröße variiert dabei von einigen 100 nm bis hin zu einigen Dutzend μm . Die häufigste Größe liegt zwischen 1 bis 10 μm vor [2008 Potters]. Dieses Material wurde aufgrund der guten thermischen Modellierbarkeit der sphärischen Partikel ausgewählt [2008b Geisler].

Die Schüttung aus getriebenen Kieselsäuren besteht aus einem Gemisch von Kieselsäuren (AEROSIL®) [2010 Aerosil] und Ruß. Ähnliche Gemische wurden schon von Rettelbach untersucht [1995 Rettelbach]. Besonders für diese Schüttung sind zum einen die sehr große spezifische Oberfläche, die aus der sehr kleinen Primärpartikelgröße resultiert, welche wenige Nanometer misst, und zum anderen die große spezifische Strahlungsextinktion aufgrund des eingebrachten Rußes.

Die untersuchte Polyimid-Faser-Probe besteht aus Fasern, deren effektiver Faserradius $7\ \mu\text{m}$ (Titer = 2.2 dtex) beträgt [2008a Geisler]. Das besondere an diesen Fasern ist der meist trilobale Querschnitt, der durch den Herstellungsprozess entsteht [2008 Inspec]. „Trilobal“ ist mit „dreiarmig“ zu übersetzen. Polyimid ist ein polymerer Werkstoff, der für einen weiten Temperaturbereich eingesetzt wird [1969 Kaganer]. Wichtig für eine kryogene Anwendung ist, dass Polyimid als Faserdämmung keine Versprödung bei kryogenen Temperaturen aufweist, weshalb es auch in der Raumfahrt verwendet wird.

Der untersuchte Melaminharz-Schaum (Basotect®) ist ebenfalls für kryogene Anwendungen ausgelegt [2007 Basotect]. Der Schaum wird über ein Template-Verfahren hergestellt. Dazu wird in die Zwischenräume einer porösen Struktur, die als dreidimensionale Schablone (template) dient, das Melaminharz eingebracht. Nach der Bildung eines festen Gerüsts aus Melaminharz, wird die ehemals poröse Struktur chemisch entfernt. Der untersuchte Melaminharz-Schaum wird auf diese Weise mit einer sehr geringen Dichte hergestellt.

Die wichtigsten Stoffdaten der untersuchten porösen Materialien sind in Tab. 2 eingetragen. Die Stoffdaten bilden äußerst wichtige Eingangsparameter in den thermischen Wärmeleitfähigkeitsmodellen.

Tab. 2: Ausgewählte Stoffdaten der untersuchten Materialien.

	Vollglaskugeln	getriebene Kieselsäure	Polyimid- Fasern	Melaminharz- Schaum
spezifische Oberfläche, $[\text{m}^2/\text{g}]$	$1.6 - 3.0$ ¹	$200 - 300$ ¹	$0.3 - 0.6$ (berechnet)	$0.1 - 0.6$ (berechnet)
spezifische Extinktion e^* , $[\text{m}^2/\text{kg}]$	≈ 10 [2008b Geisler]	180 ¹	80 [2008a Geisler]	90 ¹
Punktkontaktdichte	hoch	sehr hoch	niedrig	keine
Bulk-Dichte ρ_0 , $[\text{kg}/\text{m}^3]$	2500 [2008 Potters]	≈ 2300 (berechnet)	1410 [2007 GoodF]	1570 [2007 Basotect]
Poisson-Zahl ν	0.21 [2008 Potters]	0.21 ²	0.4 [2007 GoodF]	-
E-Modul E_{mod} , $[\text{GPa}]$	68.9 [2008 Potters]	68.9 ²	3.0 [2007 GoodF]	-

¹ Gemessen.

² Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass die Kieselsäure analog zu den Vollglaskugeln im Wesentlichen aus SiO_2 -Molekülen besteht und somit ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen sollte.

In Abb. 4 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Bilder) der untersuchten Materialien gezeigt, um die mikroskopische Struktur der einzelnen Materialien und Materialklassen zu verdeutlichen.

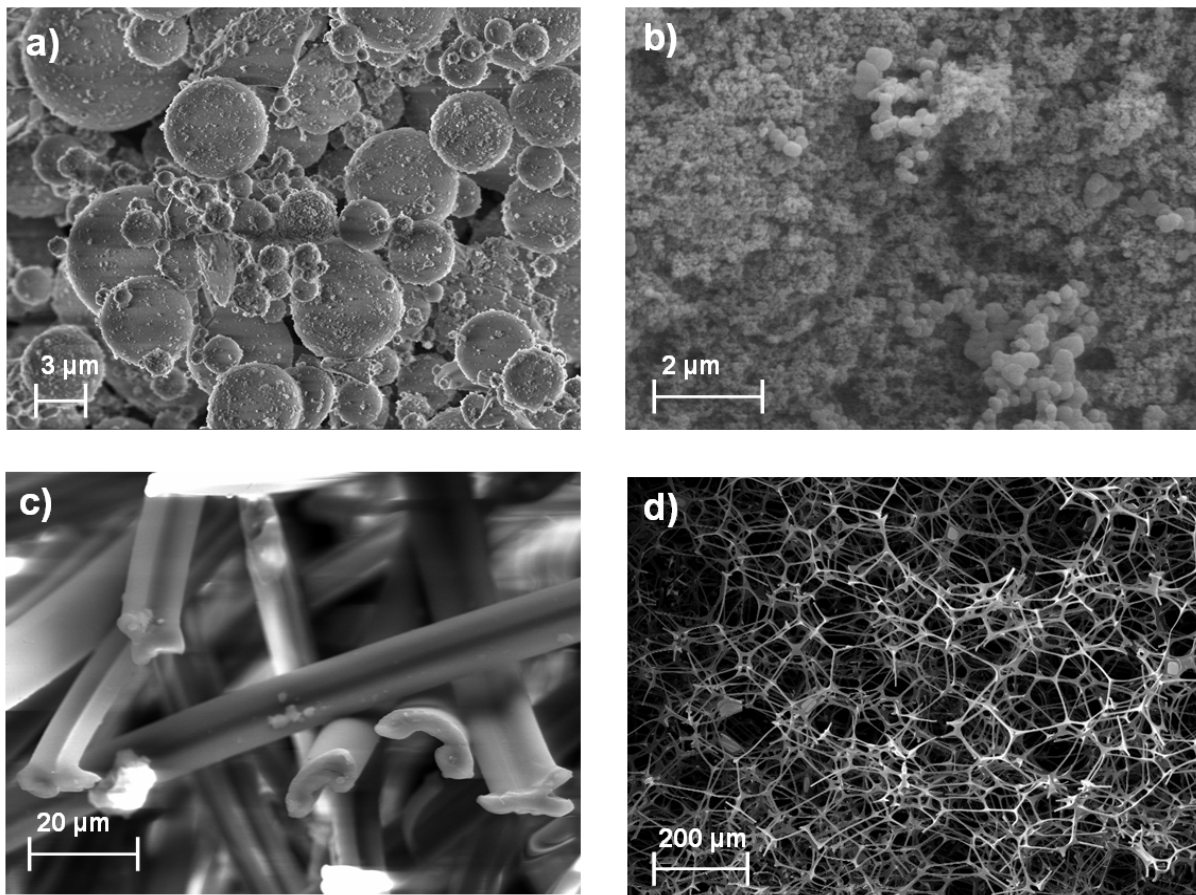


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) der untersuchten Materialien: a) Vollglaskugeln, b) getrübbte Kieselsäuren, c) Polyimid-Fasern und d) Melaminharz-Schaum.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine MLI hinsichtlich des Einflusses von kryo-gepumpten Füllgasen auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht, weil nur ein minimaler Effekt erwartet wird. Das Vorhandensein von Punktkontakten innerhalb des Dämmmaterials wird als Hauptkriterium für die Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeit gegenüber ausgefrorenen Gasen erwartet, weil diese den größten thermischen Widerstand innerhalb eines porösen Materials darstellen, insofern vorhanden. Da MLI nur eine geringe Anzahl an Punktkontakten und zugleich eine sehr geringe und schwer messbare Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand aufweisen, wurde auf eine Untersuchung verzichtet.

2 Grundlagen

2.1 Wärmetransport in dispersen Medien

2.1.1 Allgemeines

Der Wärmetransport in dispersen Medien findet im Allgemeinen durch Festkörper- und Gaswärmeleitung sowie durch Strahlung statt. Konvektion wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet, da dieser Wärmetransportmechanismus hier nicht auftritt. Im Falle eines optisch dicken isotropen Mediums lässt sich ein Wärmefluss definieren, der proportional zu einer Temperaturdifferenz ist. Dieser Zusammenhang ist der Fouriersche Erfahrungssatz:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \text{grad}T \quad . \quad \text{Gl. 1}$$

Hierbei ist \dot{q} die Wärmestromdichte und $\text{grad}T$ der Temperaturgradient. Dieser Zusammenhang sagt aus, dass ein Wärmestrom durch eine bestimmte Fläche in entgegengesetzter Richtung des Temperatur-Gradienten fließt. Die Proportionalität ist dabei durch die Wärmeleitfähigkeit λ gegeben.

Die Wärmeleitfähigkeit stellt im Realfall keine Konstante dar, sondern eine komplexe Eigenschaft eines Systems, welches von verschiedenen intrinsischen und extrinsischen Größen abhängig ist, so z.B. Temperatur, Gasdruck, Belastungsdruck, Dichte, Teilchenstruktur und chemische Zusammensetzung, und in unserem Fall der abgeschiedenen CO₂-Menge innerhalb des Materials.

Es hat sich gezeigt, dass die temperaturabhängige effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{total}}(T)$ näherungsweise als Summe aus einzelnen Bestandteilen beschrieben werden kann [1969 Kaganer]:

$$\lambda_{\text{total}}(T) = \lambda_{\text{solid}}(T) + \lambda_{\text{rad}}(T) + \lambda_{\text{gas}}(T) \quad . \quad \text{Gl. 2}$$

Hierbei beschreibt $\lambda_{\text{solid}}(T)$ den Anteil der Festkörperanteilwärmeleitfähigkeit durch das Festkörpergerüst, $\lambda_{\text{rad}}(T)$ den Anteil der Wärmeleitfähigkeit durch Strahlungstransport innerhalb des betrachteten Systems, und $\lambda_{\text{gas}}(T)$ für den Anteil der Gaswärmefähigkeit. Die einzelnen Summanden lassen sich in weiten Bereichen unabhängig voneinander beschreiben.

Für viele technische Anwendungen interessiert nicht der temperaturabhängige Gesamtwärmeleitfähigkeitsverlauf $\lambda_{\text{total}}(T)$, vielmehr wird eine integrale Größe über ein größeres Temperaturintervall verwendet. Diese Größe wird mittlere Wärmeleitfähigkeit λ_m genannt [2008 Baehr]:

$$\lambda_m = \frac{1}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \int_{T_{\text{kalt}}}^{T_{\text{warm}}} \lambda_{\text{total}}(T) \cdot dT \quad . \quad \text{Gl. 3}$$

Hierbei muss die temperaturabhängige Gesamtwärmeleitfähigkeit über die angelegte Temperaturdifferenz von der kalten Seite T_{kalt} und der warmen Seite T_{warm} integriert werden und durch die Temperaturdifferenz geteilt werden. Die Angabe der mittleren Wärmeleitfähigkeit λ_m ist nur zusammen mit den Randtemperaturen T_{kalt} und T_{warm} eindeutig.

Eine Anwendung und Herleitung der mittleren Wärmeleitfähigkeit λ_m soll am Beispiel einer Rohrdämmung aufgezeigt werden. Existierende Designtools zur Berechnung des Wärmeeintrags von Kryostaten mit gängigen Geometrien, z.B. Demko et. al. verwenden

ebenfalls diese integrale Größe der temperaturabhängigen Gesamtwärmeleitfähigkeit [2008 Demko]. Ausgehend vom den Fourierschen Erfahrungssatz mit der Wärmestromdichte $|\dot{q}| = \dot{Q} / A$, mit \dot{Q} der Wärmeleistung und A der durchströmten Fläche, folgt nach Trennung der Variablen:

$$\frac{\dot{Q}}{A(r)} \cdot dr = -\lambda(T) \cdot dT . \quad \text{Gl. 4}$$

Die Integration über die Randbedingungen (äußerer und inner Rohrradius r_a und r_i und der Temperaturdifferenz T_a und T_i) lautet:

$$\frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot l} \int_{r_i}^{r_a} \frac{1}{r} \cdot dr = - \int_{T_i}^{T_a} \lambda(T) \cdot dT . \quad \text{Gl. 5}$$

So erhält man mit der Definitionsgleichung Gl. 3 den Wärmeleistungseintrag pro Rohrlänge \dot{Q} / l , der nur noch die mittlere Wärmeleitfähigkeit λ_m als Materialkennwert benötigt:

$$\frac{\dot{Q}}{l} = -2\pi \cdot \frac{\lambda_m \cdot (T_a - T_i)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} . \quad \text{Gl. 6}$$

Die mittlere Wärmeleitfähigkeit eines Materials ist aber nur mit anderen Materialien vergleichbar, wenn alle Randbedingungen identisch sind, dies umfasst z.B. den externen Belastungsdruck, den Gasdruck, die Temperaturdifferenz und die Gasart. Eine Literaturrecherche zeigt die große Spreizung der mittleren Wärmeleitfähigkeiten sowohl innerhalb einer Materialklasse, als auch untereinander (Abb. 5). Die Unterschiede innerhalb einer Materialklasse sind sowohl auf verschiedene Grundmaterialien als auch auf verschiedene Randbedingungen zurückzuführen, die leider oft nicht veröffentlicht wurden oder nicht bekannt waren. Die Unterschiede der Klassen untereinander sind hingegen durch die verschiedenen Wärmeleitfähigkeitseigenschaften zu erklären.

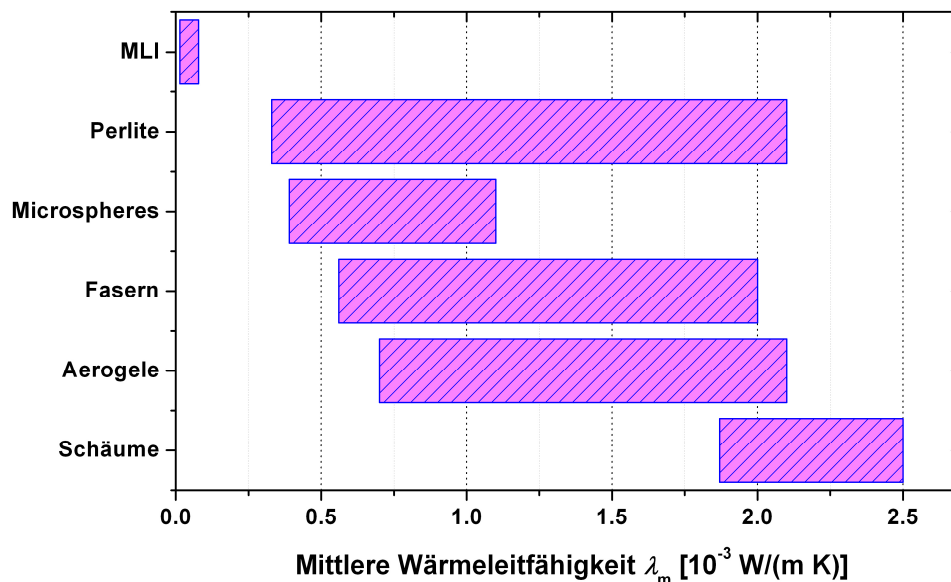


Abb. 5: Vergleich der mittleren Wärmeleitfähigkeit λ_m für verschiedene Dämmmaterialklassen im evakuierten Zustand für eine typische Temperaturdifferenz für kryogene Anwendungen von $T_{\text{kalt}} = 77$ K (LN_2) und $T_{\text{warm}} = 300$ K. Eine Bandbreite von Literaturwerten ist für die Materialklassen bei zusammengestellt [2008a Geisler]. In den Literaturquellen [1996 Rettelbach, 2003 Williams, 2005 Fesmire und 2006 Hofmann] sind leider kaum Angaben zur Probedichte oder dem externen Belastungsdruck gemacht worden, so dass auf eine Aufführung an dieser Stelle verzichtet wird.

2.1.2 Wärmestrahlungstransport

Bei der Berechnung des Strahlungstransportes zwischen zwei parallelen Wandflächen ohne ein streuendes oder absorbierendes Medium im Zwischenraum (z.B. evakuierte MLI) wird nur der direkte Strahlungsaustausch zwischen den Wänden bzw. den einzelnen Folien der MLI mit einem Abstand d_{spacer} berücksichtigt:

$$\lambda_{\text{rad}}(T) = \frac{4 \cdot \sigma \cdot T^3}{\frac{2}{\varepsilon} - 1} \cdot d_{\text{spacer}} \quad \text{Gl. 7}$$

Hierbei wurde angenommen, dass der Emissionsgrad ε für alle Flächen (Folien und Wände) identisch ist [1997 Caps]. Ein Einfluß des Strahlungsaustausches durch Wechselwirkungen der Strahlung mit dem Spacermaterial wurde in der ersten Näherung vernachlässigt. Weiterführende Untersuchungen zu diesem Einfluss sind in [1995 Heinemann] zu finden. Des Weiteren wird für genauere Berechnungen auf die Arbeiten [1993b Degen, 1994 VDI, 2008 Laa, 2009 Johnson] verwiesen.

Nach der Strahlungstransportgleichung kann die Strahlungswärmeleitfähigkeit im Fall „optisch dicker“ Medien durch einen Diffusionsprozess der Photonen beschrieben werden [1936 Rosseland, 1972 Siegel, 1967 Hottel]:

$$\lambda_{\text{rad}}(T) = \frac{16}{3} \cdot \frac{n^2 \cdot \sigma \cdot T^3}{e^*(T) \cdot \rho} \quad \text{Gl. 8}$$

Hierbei ist das Medium durch seinen effektiven Brechungsindex n , seinen temperaturabhängigen spezifischen Extinktionskoeffizienten $e^*(T)$ und seine Dichte ρ beschrieben. σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante. Eine Abschätzung für die Gültigkeit der Gl. 8 ist durch die Multiplikation des spezifischen Extinktionskoeffizienten e^* , der Dichte ρ und der Materialdicke d möglich. Ist dieses Produkt größer 15, so spricht man von einem „optisch-dicken“ Medium [1994 VDI].

Das Produkt des spezifischen Extinktionskoeffizienten e^* und der Dichte ρ der Probe wird Extinktionskoeffizient E^* ($= e^* \cdot \rho$) genannt, welcher dem Kehrwert der mittleren freien Weglänge $l_{\text{Phot}} (= 1/E^*(\lambda_{\text{opt}}))$ eines Photons entspricht. Die mittlere freie Weglänge l_{Phot} eines Photons ist wiederum wellenlängenabhängig aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung bei Streu- und Absorptionsprozessen. Der temperaturabhängige Extinktionskoeffizient $E^*(T)$ ergibt sich aus den Rosseland-gemittelten spektralen Werten der wellenlängenabhängigen Extinktion [1936 Rosseland]:

$$\frac{1}{E^*(T)} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{E^*(\lambda_{\text{opt}})} \cdot f_{\text{R}}(\lambda_{\text{opt}}, T) d\lambda_{\text{opt}}}{\int_0^{\infty} f_{\text{R}}(\lambda_{\text{opt}}, T) d\lambda} \quad \text{Gl. 9}$$

dabei ist die Rosseland-Gewichtungsfunktion $f_{\text{R}}(\lambda_{\text{opt}}, T)$ mit den Konstanten $C_4 = 5.9544 \cdot 10^{-17} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ und $C_5 = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}$ wie folgt definiert:

$$f_{\text{R}}(\lambda_{\text{opt}}, T) = \frac{\pi \cdot C_4 \cdot C_5}{2 \cdot \lambda_{\text{opt}}^6} \cdot \frac{1}{\sigma \cdot T^5} \cdot \frac{\exp\left(\frac{C_5}{\lambda_{\text{opt}} \cdot T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{C_5}{\lambda_{\text{opt}} \cdot T}\right) - 1\right)^2} \quad \text{Gl. 10}$$

Handelt es sich hingegen um „optisch dünne“ Materialien, so muss der Einfluss eines direkten Strahlungsaustausches zwischen den begrenzenden Wänden mit einem Abstand d_{Wand} und den Emissionsgraden ε_1 und ε_2 der Wände in Gl. 7 bzw. Gl. 8 erweitert werden [1985 Caps]:

$$\lambda_{\text{rad}}(T) = \frac{\frac{16}{3} \cdot n^2 \cdot \sigma \cdot T^3}{\frac{4}{3 \cdot d_{\text{Wand}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) + e^* \cdot \rho} \quad \text{Gl. 11}$$

Als „optisch dünn“ gelten Materialien, wenn für das Verhältnis des Wandabstands und der mittleren freien Weglänge der Photonen $d_{\text{Wand}}/l_{\text{Phot}} < 15$ gilt. Aufgrund der Abhängigkeit vom Wandabstand handelt es sich hierbei um eine systemabhängige Pseudo-Wärmeleitfähigkeit.

Die starke T^3 -Temperaturabhängigkeit der Strahlungswärmeleitfähigkeit ist eine Folge des Stefan-Boltzmann-Gesetz, welches besagt, dass die gesamt emittierte Leistung eines schwarzen Körpers proportional zu T^4 ist. Die spektrale Verteilung der Strahlungsdichte $L(\lambda, T)$ eines schwarzen Körpers in den Halbraum kann mittels des Planckschen Strahlungsgesetzes beschrieben werden:

$$L(\lambda, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_b \cdot T}\right) - 1} \quad \text{Gl. 12}$$

Hierbei sind h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und k_b die Boltzmannkonstante. Abb. 6 verdeutlicht, wie stark die emittierte Strahlung von der Temperatur und der Wellenlänge abhängt.

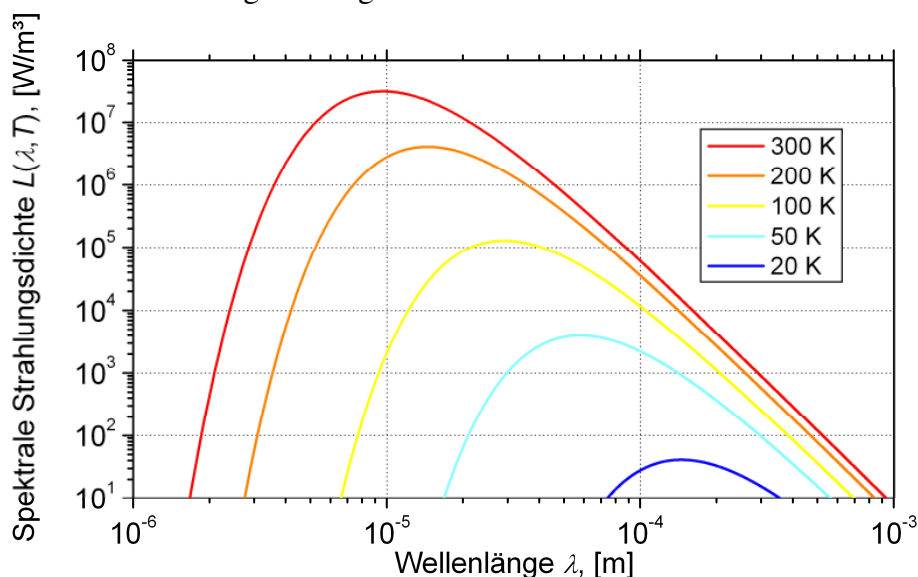


Abb. 6: Spektrale Verteilung der Strahlungsdichte $L(\lambda, T)$ eines schwarzen Körpers nach dem Planckschen Strahlungsgesetz für verschiedene Temperaturen.

Das Plancksche Strahlungsgesetz zeigt, dass die spektrale Strahlungsdichte zu kleineren Temperaturen stark abnimmt. Außerdem ist eine Verschiebung des Strahlungsmaximums zu größeren Wellenlängen zu beobachten, welche durch das Wiensche Verschiebungsgesetz beschrieben wird. Die starke Temperaturabhängigkeit führt zu einer Abnahme der Strahlungswärmeleitfähigkeit (vgl. Gl. 11) um den Faktor 8, wenn man die Temperatur halbiert. Weil der Anteil der Strahlung für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien an der Gesamtwärmeleitfähigkeit verhältnismäßig gering ist, verdeutlicht dieses Beispiel, dass Näherungen und Unsicherheiten der Stoffeigenschaften beim Strahlungsanteil für Kryodämmmaterialien tolerabel sind.

2.1.3 Thermodynamische Eigenschaften von Gasen

Freies Gas

Die Wärmeleitfähigkeit eines freien Gases wird durch Stöße der Gasteilchen untereinander verursacht. „Frei“ heißt hierbei, dass die Gasteilchen unbeeinflusst von den Behälterwänden sind. Mit zu Hilfenahme eines statistischen Ansatzes lässt sich die Wärmeleitfähigkeit eines freien Gases ebenfalls durch einen Diffusionsprozess beschreiben:

$$\lambda_{\text{gas,frei}} = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot l_{\text{gas}} \cdot \rho \cdot c_v \quad . \quad \text{Gl. 13}$$

Dabei ist \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen, l_{gas} ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen, bevor diese einen Stoß ausführen, ρ die Gasdichte und c_v die spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen. Abb. 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit des freien Gases für die Hauptbestandteile der Luft.

Für die meisten Gase ist ein sich abflachender Anstieg mit steigender Temperatur zu beobachten, da die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen \bar{v} proportional zu $T^{1/2}$ ist. Ausnahmen von diesem abflachenden Verhalten stellen Gasmoleküle mit mehreren Freiheitsgraden dar, wie z.B. CO_2 . Im Fall von CO_2 werden mit steigender Temperatur immer mehr Freiheitsgrade aktiviert, so dass diese zu einer stärker ansteigenden Wärmekapazität $c_v(T)$ im betrachteten Temperaturbereich führen [2000 Lüdecke]. Dies hat im betrachteten Temperaturbereich einen steiler werdenden Anstieg der Gaswärmeleitfähigkeit des freien CO_2 mit der Temperatur zur Folge. Für die späteren Berechnungen in dieser Arbeit ist es ausreichend genau, wenn die Wärmeleitfähigkeit von N_2 oder O_2 durch die von Luft beschrieben wird. Die Wärmeleitfähigkeit der freien Gase werden in dieser Arbeit jeweils mit einem Polynom 2. Grades beschrieben, siehe Tab. 3.

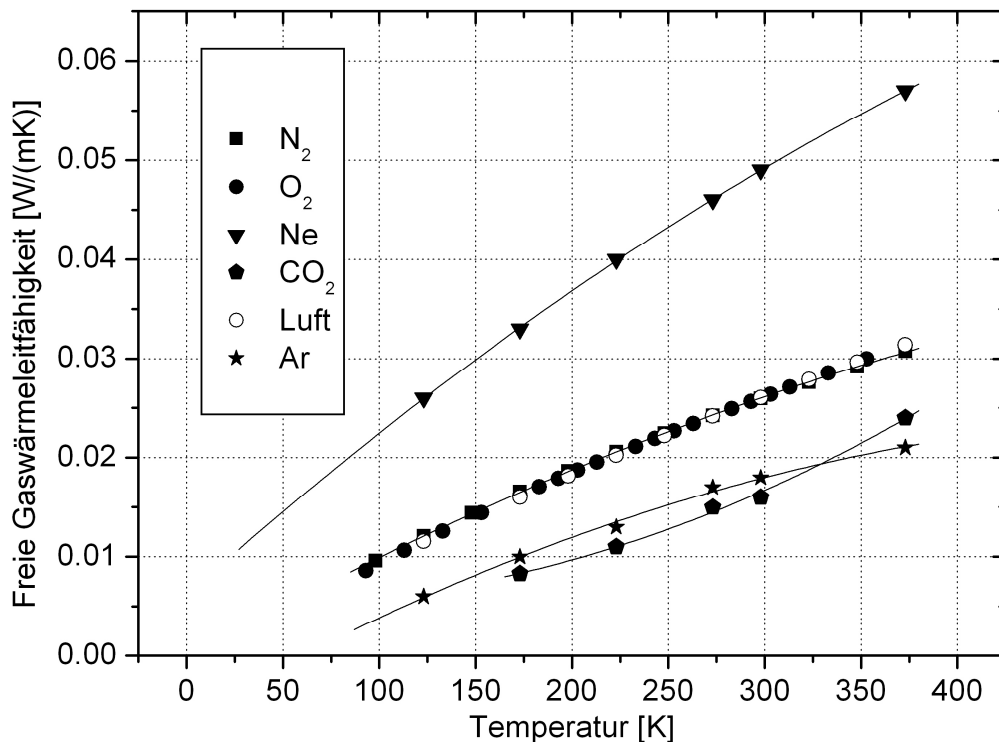


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des freien Gases für die Hauptbestandteile der Luft [1994 VDI]. Zusätzlich ist jeweils ein beschreibendes Polynom eingezeichnet, vgl. Tab. 3.

Tab. 3: Die Wärmeleitfähigkeit der freien Gase kann im Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes und bis ca. 375 K durch ein Polynom beschreiben werden, solange der Gasdruck wenige bar nicht überschreitet, die Temperatur T ist in K einzusetzen.

Gasart	Polynom 2.Grades für $\lambda_{\text{gas,frei}}(T)$ [W/(m K)]
CO ₂	$0.01449 + 7.78467 \cdot 10^{-5} \cdot (T-273) + 1.64273 \cdot 10^{-7} \cdot (T-273)^2$
Luft \approx N ₂ \approx O ₂ *	$0.02429 + 7.07187 \cdot 10^{-5} \cdot (T-273) - 7.11948 \cdot 10^{-8} \cdot (T-273)^2$
Ne	$0.04606 + 1.19275 \cdot 10^{-4} \cdot (T-273) - 9.87702 \cdot 10^{-8} \cdot (T-273)^2$
Ar	$0.01657 + 5.57218 \cdot 10^{-5} \cdot (T-273) - 1.02744 \cdot 10^{-7} \cdot (T-273)^2$

* Im Rahmen dieser Arbeit ist die Gleichbehandlung von dem Gemisch Luft und den reinen Gases N₂ und O₂ ausreichend.

Porengas

Die Gaswärmeleitung in einem porösen Dämmmaterial verhält sich aufgrund von Wechselwirkungen der Gasteilchen mit den Oberflächen des Dämmmaterials anders als bei einem freien Gas, wenn sich die mittlere freie Weglänge l der Gasteilchen in den Bereich der Porengröße d_{pore} des Dämmmaterials befindet. Die freie Weglänge l wird wie folgt beschrieben [2006 Engel]:

$$l = \frac{k_b \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \sigma_0 \cdot p_{\text{gas}}}, \quad \text{Gl. 14}$$

hierbei ist σ_0 der Stoßquerschnitt des Gasteilchens. Das Verhältnis der mittleren freien Weglänge l und der Porengröße d_{pore} wird Knudsen-Zahl Kn genannt und dient als Unterscheidung zwischen dem „Kontinuumsbereich“ ($Kn \ll 1$), in dem hauptsächlich Gasteilchen untereinander stoßen, und „molekularen Bereich“ ($Kn \gg 1$), in dem die Gasteilchen fast ausschließlich mit den begrenzenden Wänden stoßen:

$$Kn = \frac{l}{d_{\text{pore}}}. \quad \text{Gl. 15}$$

Durch die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge vom Gasdruck (Gl. 14) wird ersichtlich, dass der Übergang vom Kontinuumsbereich in den molekularen Bereich sowohl durch Verkleinerung der Poren, als auch durch Verringerung des Gasdrucks geschehen kann. Die Gaswärmeleitfähigkeit in einer Pore $\lambda_{\text{gas,p}}$ wird durch folgende Relation beschrieben [1969 Kaganer]:

$$\lambda_{\text{gas,p}} = \frac{\Pi \cdot \lambda_{\text{gas,frei}}}{1 + 2 \cdot \beta \cdot Kn}, \quad \text{Gl. 16}$$

wobei Π für die Porosität des Materials steht, und β eine gasartabhängige Größe darstellt, die den Adiabatenkoeffizienten γ , das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v , und den Akkomodationkoeffizienten α_k , ein Maß für die Wechselwirkung der Gasteilchen mit den Porenwänden, berücksichtigt.

Um die Gaswärmeleitung in einem porösen Dämmmaterial zu unterdrücken, muss dieses Dämmmaterial evakuiert werden und/oder dessen Porengröße sehr klein sein. Der benötigte Gasdruck, der so genannte Halbwertsdruck $p_{\text{gas},1/2}(T)$, um die Gaswärmeleitung auf die Hälfte zu reduzieren, wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben [1993 Fricke]:

$$p_{\text{gas},1/2}(T) = \frac{\sqrt{2} \cdot \beta \cdot k_b \cdot T}{\sigma_0 \cdot d_{\text{pore}}}. \quad \text{Gl. 17}$$

Dieser Zusammenhang ergibt sich, wenn man Gl. 14 und Gl. 15 in Gl. 16 einsetzt. Hierbei ist σ_0 der mittlere Stoßquerschnitt, der für CO₂ etwa $2.8 \cdot 10^{-19}$ m² [2002 Ulbricht] und für Stickstoff $4.3 \cdot 10^{-19}$ m² beträgt [2004 Schwab]. Der Parameter β ist meist nicht genau bekannt.

Eine Minimal- und Maximalabschätzung für N₂ und Glas zeigt, dass β bei Raumtemperatur zwischen 1.6 und 2.2 liegt. In dieser Arbeit wird β mit dem Wert 1.6 verwendet, weil der in die Berechnung einfließende Akkomodationskoeffizient mit sinkenden Temperaturen gegen Eins geht. Dieser Wert für β wird näherungsweise ebenfalls für die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Materialien und die Gase N₂ und CO₂ verwendet. Weiterführende Literatur ist unter Eucken und Wakao zu finden [1940 Eucken, 1971 Wakao, 1997 VDI].

Die Gaswärmeleitfähigkeit in einer Pore $\lambda_{\text{gas,p}}$ lässt sich somit beschrieben als:

$$\lambda_{\text{gas,p}} = \frac{\Pi \cdot \lambda_{\text{gas,frei}}}{1 + \frac{p_{\text{gas},1/2}}{p_{\text{gas}}}} \quad \text{Gl. 18}$$

Das Zusammenspiel der einzelnen Parameter bei der Berechnung der temperaturabhängigen Gaswärmeleitfähigkeit innerhalb eines porösen Dämmstoffes wird in Abb. 8 am Beispiel eines Materials mit einer Porengröße von 10 μm und N₂ als Füllgas verdeutlicht. Aus der Theorie (Gl. 13 und Gl. 17) ergibt sich, dass sinkende Temperaturen die absolute Höhe der freien Gaswärmeleitung erniedrigen, für N₂ gilt $\lambda_{\text{gas,frei}} \sim T^{1/2}$, und den Halbwertsdruck zu geringeren Gasdrücken verschieben, $p_{\text{gas},1/2} \sim T$. Des Weiteren werden in dieser halb-logarithmischen Auftragung die charakteristischen S-Kurven in der Gaswärmeleitung bei Variation des Gasdrucks beobachtet.

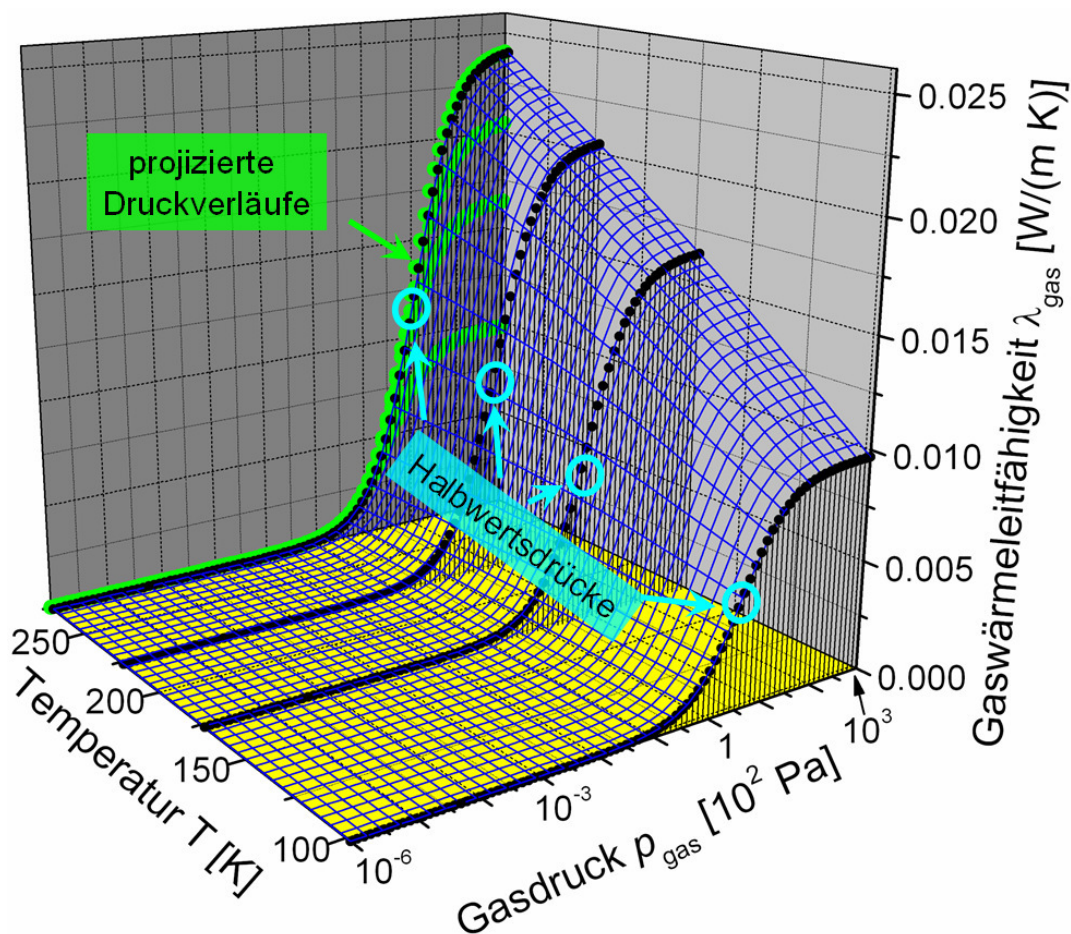


Abb. 8: Berechnete Temperatur- und Gasdruckabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{gas}}(T, p_{\text{gas}})$ für N₂ in einem Material mit der Porengröße $d_{\text{pore}} = 10 \mu\text{m}$. Die Porosität Π wurde 1 gesetzt. Zusätzlich wurden die Halbwertsdrücke bei ausgewählten Temperaturen exemplarisch herausgestellt (blau), sowie der projizierte Druckverlauf eingetragen (grün).

Phasendiagramm

Das Phasendiagramm eines Stoffes zeigt den jeweiligen thermodynamischen Zustand an, in welchem sich der Stoff bei gegebener Temperatur und Druck befindet. In Abb. 9 wird das CO₂-Phasendiagramm mit einigen spezifischen Fixpunkten gezeigt. Bei Normalbedingungen ist CO₂ gasförmig, erst bei Drücken über $67 \cdot 10^5$ Pa kann CO₂ bei Raumtemperatur (25 °C) verflüssigt werden. Festes CO₂ (Trockeneis) erhält man hingegen bei Atmosphärendruck bei Temperaturen unterhalb 194.7 K. Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunktes (T = 216.8 K) liegt CO₂ entweder im festen oder im gasförmigen Zustand vor. Der Phasenübergang von „fest“ nach „gasförmig“ wird mit „Sublimation“ bezeichnet, umgekehrt heißt dieser Vorgang „Resublimation bzw. auch Desublimation“.

Das Sublimieren von festem CO₂ ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Zur Überführung vom festen in den gasförmigen Zustand muss zusätzlich Energie in Form von latenter Wärme zugeführt werden, ohne dass es zu einer tatsächlichen Temperaturerhöhung kommt. Jeder Stoff nimmt bei seiner Sublimation die Sublimationswärme auf bzw. gibt diese bei seiner Resublimation wieder ab.

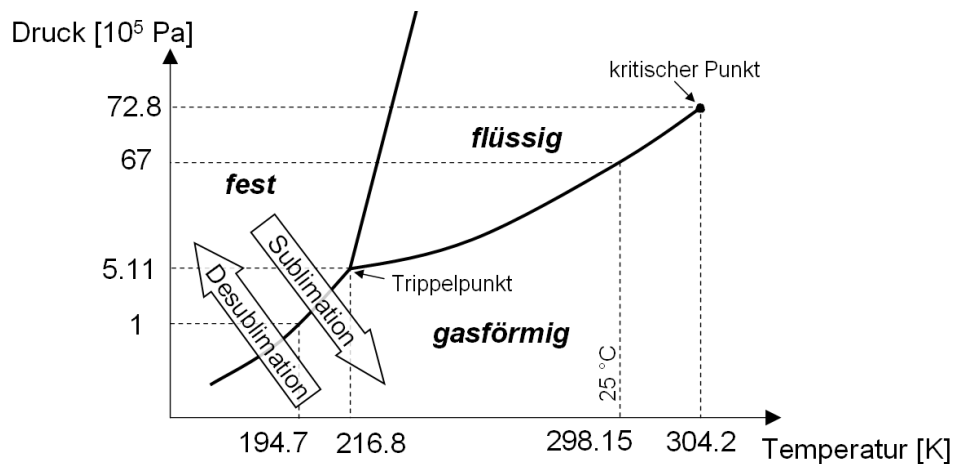


Abb. 9: Das CO₂-Phasendiagramm zeigt die jeweiligen Aggregatzustände und ihre Phasengrenzen. Zusätzlich sind spezifische Punkte (Tripelpunkt, kritischer Punkt und eine Sommertemperatur) eingetragen.

Betrachtet man ein gasdicht abgeschlossenes Volumen, so hängt der temperaturabhängige Gasdruck $p_{\text{gas}}(T)$ maßgeblich von der Konzentration und der Zusammensetzung des Füllgases ab. Der Gasdruck über einer Flüssigkeit oder einem Feststoff, der sich in einem abgeschlossenen Raum im Gleichgewicht bei einer festen Temperatur einstellt, wird Sättigungsdampfdruck $p_{\text{sat}}(T)$ genannt. Für die wesentlichen Luftbestandteile sind die temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruckkurven in Abb. 10 dargestellt [2003 Wutz]. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung, welche die Phasengrenzlinie zwischen gasförmiger und fester bzw. flüssiger Phase eines Phasendiagramms beschreibt, wurden entsprechende Fit-Funktionen für die Sättigungsdampfdrücke der wesentlichen Luftbestandteile unter der Annahme temperaturunabhängiger Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien ΔH erstellt:

$$\text{Clausius-Clapeyron-Gleichung: } \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow p_{\text{sat,Gasart}}(T) = a \cdot \exp\left[\frac{b}{T/\text{K}}\right] \text{ hPa}$$

Gl. 19

Hier bezeichnet R die universelle Gaskonstante. Die entsprechenden Fit-Parameter a und b sind für die wesentlichen Luftbestandteile in Tab. 4 aufgeführt.

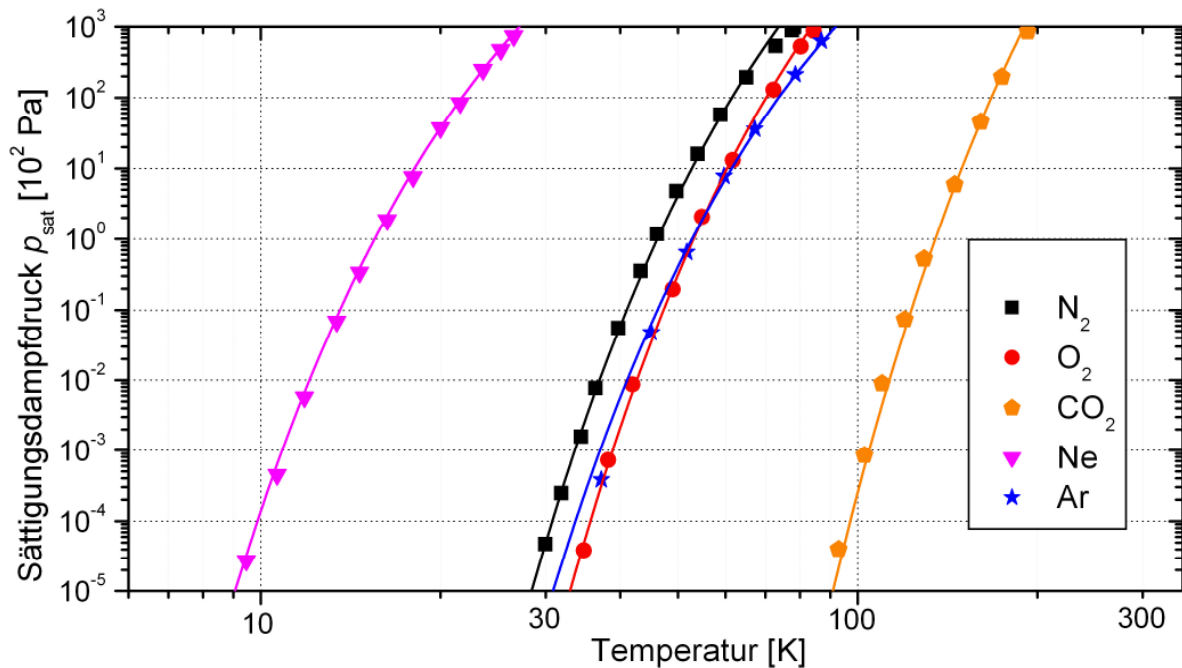


Abb. 10: Temperaturabhängige Sättigungsdampfdrücke der wesentlichen Luftbestandteile [2003 Wutz] samt Fit-Funktion nach Gl. 20 und Tab. 4.

In Abb. 10 ist zu erkennen, dass Neon (Ne) bei Atmosphärendruck bei Temperaturen unterhalb von ca. 27 K beginnt, ein Phasengleichgewicht zwischen der gasförmigen und in diesem Fall der flüssigen Phase einzugehen. Die Hauptluftbestandteile der Luft, N₂, O₂ und Ar (vgl. Tab. 4), kondensieren hingegen bei Atmosphärendruck bei Temperaturen unter 90 K. CO₂ hingegen friert bei Atmosphärendruck bei Temperaturen unter 200 K aus. Der qualitative Verlauf des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit der Temperatur ist für alle Gassorten ähnlich. Bei Temperaturen kleiner 90 K (d.h. $p_{\text{sat}} \approx 10^{-5}$ hPa) ist der Sättigungsdampfdruck von CO₂ nur noch erschwert messbar. Die niedrigen CO₂-Sättigungsdampfdrücke bei Temperaturen um 100 K und darunter werden in dieser Arbeit zur Unterdrückung der Gaswärmeleitung innerhalb der untersuchten Dämmmaterialien ausgenutzt.

Tab. 4: Fit-Parameter-Berechnung der Sättigungsdampfdrücke für die wesentlichen Luftbestandteile nach Gl. 19. Zusätzlich ist der Volumenanteil des jeweiligen Luftbestandteils angegeben.

Gasart	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	Rest
a	$1.00 \cdot 10^8$	$1.54 \cdot 10^8$	$1.68 \cdot 10^7$	$2.00 \cdot 10^{10}$	$1.00 \cdot 10^7$	
b	-850	-1000	-855	-3200	-250	
Vol-%	78.084	20.942	0.934	0.038	0.001818	0.000182

Im warmen Zustand befindet sich das Füllgas in der Regel in einem gasförmigen Zustand, welcher näherungsweise durch das ideale Gasgesetz beschrieben wird:

$$p_{\text{gas}} \cdot V = N \cdot k_b \cdot T \quad , \quad \text{Gl. 20}$$

wobei V das Volumen ist und N die Teilchenzahl angibt. Ein genauerer Ansatz zur Beschreibung wäre z.B. die Van-der-Waals-Gleichung, welche das Kovolumen und den Binnendruck berücksichtigt. Erst bei sinkenden Temperaturen tritt ein Phasengleichgewicht zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen bzw. festen Zustand auf.

Liegt ein Gasgemisch vor, so müssen die Gase einzeln behandelt werden und die Partialdrücke (auch Sättigungsdampfdrücke) addiert werden:

$$p_{\text{gas}}(T) = \sum_{\text{Gasart}} p_{\text{gas/sat, Gasart}}(T) \quad \text{Gl. 21}$$

Der Zusammenhang des resultierenden Restgasdruckes nach Gl. 21 in Abhängigkeit der Temperatur soll anhand eines reinen Gases (CO₂) und zweier Gasgemische (Luft und CO₂ der Reinheit 4.5, d.h. 99.995% CO₂ und 0.005% Restbestandteile) demonstriert werden, vgl. Abb. 11. Hier sollen die Restbestandteile als ein Luftgemisch angesehen werden.

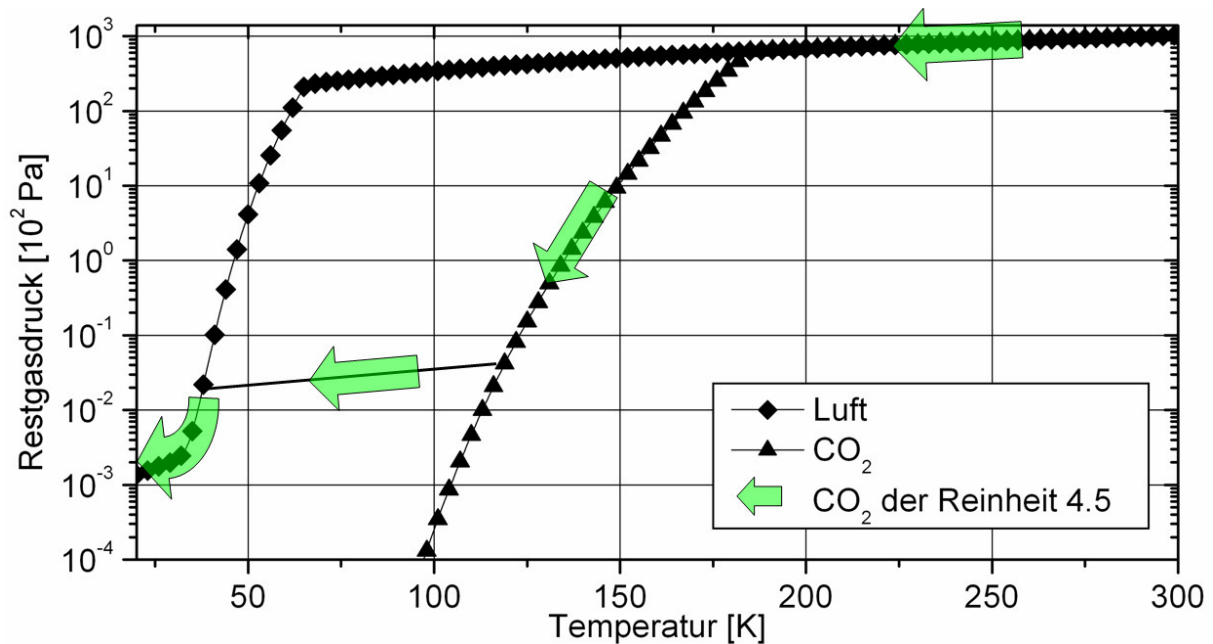


Abb. 11: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Restgasdruckes eines reinen Gases (CO₂) und zweier Gasgemische (Luft und CO₂ der Reinheit 4.5, wobei der Restgasanteil Luft entspricht). Das Verhalten des temperaturabhängigen Restgasdruckes von CO₂ der Reinheit 4.5 ist bei abnehmender Temperatur mit Pfeilen eingezeichnet.

Der Druckabfall geschieht ausgehend von 300 K und Atmosphärendruck zunächst nach dem idealen Gasgesetz, was nur einen langsamen linearen Druckabfall zur Folge hat. Erst bei Erreichen der Sättigungsdampfdruckkurve des CO₂ bei ungefähr 180 K ist bei niedrigeren Temperaturen ein exponentieller Druckabfall für das reine CO₂ und für das CO₂ der Reinheit 4.5 zu beobachten. Für CO₂ der Reinheit 4.5 folgt der resultierende Restgasdruck ab ungefähr 120 K bis ungefähr 40 K erneut dem idealen Gasgesetz aufgrund des luftähnlichen Restgasanteils (N₂, O₂ und Ar). Unterhalb von 40 K folgen die Gasgemische Luft und CO₂ der Reinheit 4.5 der Sättigungsdampfdruckkurve von Luft, und für Temperaturen unterhalb von ungefähr 35 K wiederum dem idealen Gasgesetz für die verbliebenen Restgase (im Wesentlichen Neon).

Wärmeleitfähigkeit des Porengas unter Berücksichtigung des Sättigungsdampfdrucks

Die gasdruckabhängige Gaswärmeleitfähigkeit in einem porösen Dämmmaterial wird in Abhängigkeit des resultierenden Sättigungsdampfdrucks betrachtet, um das Prinzip der Unterdrückung der Gaswärmeleitung innerhalb eines Dämmmaterials mittels der Kryo-Evakuierung zu verdeutlichen. Bedient man sich der Möglichkeit, CO₂ als Füllgas zu

verwenden, so hängt die Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit sowohl von der Porengröße des verwendeten Dämmmaterials, als auch von der tiefsten Temperatur des Systems ab. Der Zusammenhang der Gaswärmeleitfähigkeit ist in Abb. 12 für verschiedene Porengrößen berechnet worden. Dazu wird die relative Gaswärmeleitfähigkeit betrachtet, die das Verhältnis der Gaswärmeleitfähigkeit in einer Pore zu der freien Gaswärmeleitfähigkeit bildet:

$$\text{relative Gaswärmeleitfähigkeit} = \frac{\lambda_{\text{gas}}(p_{\text{gas}}, T, d_{\text{pore}})}{\lambda_{\text{gas, frei}}(p_{\text{gas}}, T)} \quad \text{Gl. 22}$$

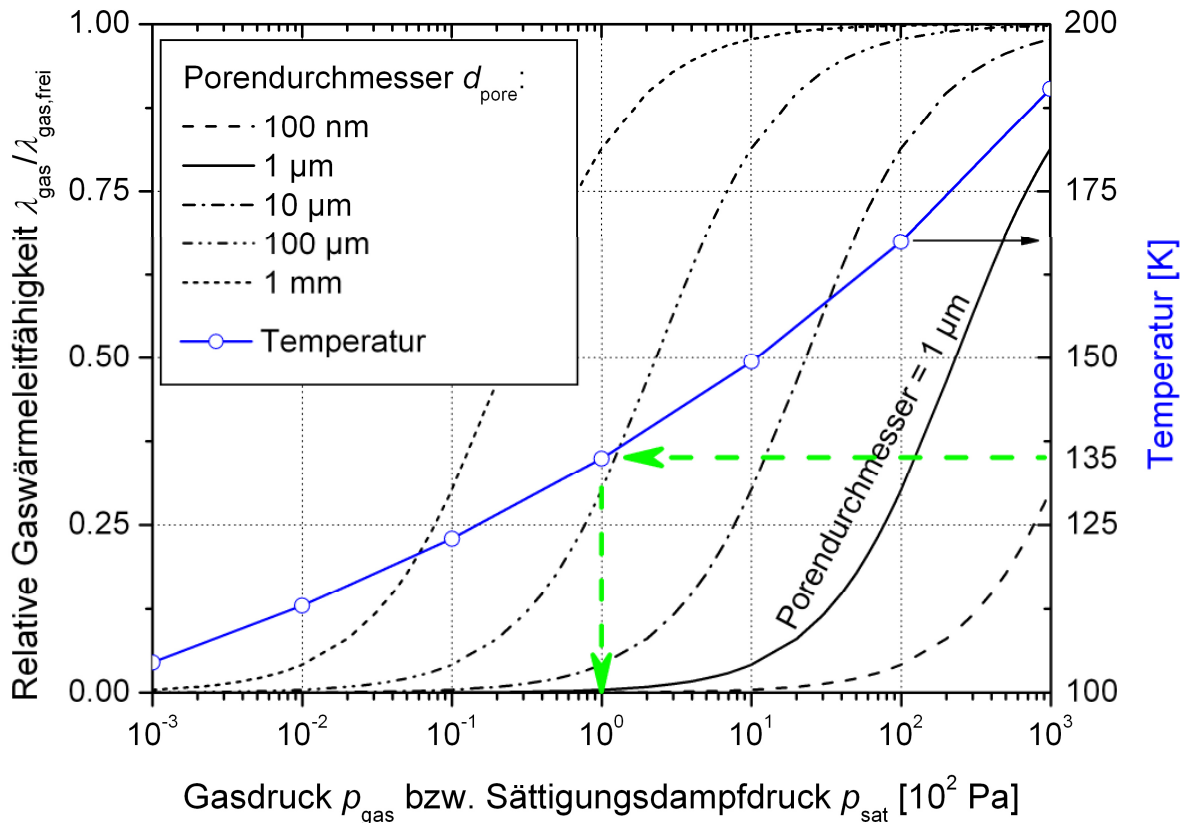


Abb. 12: Die relative Gaswärmeleitfähigkeit wurde für verschiedene Porengrößen berechnet. Zusätzlich ist der Sättigungsdampfdruck des CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur eingetragen. Für ein Material mit einer Porengröße von 1 μm und CO_2 als Füllgas ist die Gaswärmeleitung weitestgehend unterdrückt, wenn die Temperatur unterhalb von 135 K gehalten wird (grüne Pfeile) [2008b Geisler].

In Abb. 12 sind für verschiedene Porengrößen d_{pore} die berechneten Verläufe der relativen Gaswärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gasdrucks dargestellt. Je größer die Poren d_{pore} , desto niedriger sind die benötigten Gasdrücke, bis eine Unterdrückung der Gaswärmeleitung eintritt. Zusätzlich ist der Sättigungsdampfdruck eingezeichnet. Dieser fällt nach Gl. 19 mit sinkenden Temperaturen. Für ein Material mit einer Porengröße von 1 μm ist die Gaswärmeleitung weitestgehend unterdrückt, wenn die Temperatur unterhalb von 135 K gehalten wird, da hier der Sättigungsdampfdruck ca. 100 Pa beträgt. Bei der Verwendung eines grobporigen Materials sind entsprechend tiefere Temperaturen notwendig.

2.1.4 Wärmetransport über das Festkörpergerüst

In diesem Kapitel werden ausgewählte Modelle zur Berechnung der Festkörperwärmeleitfähigkeit vorgestellt, so dass alle Materialklassen im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden können. Um die CO₂-Abscheidung, die eine CO₂-Feststoffanlagerung an den Strukturen bedeutet, zu berücksichtigen sind entsprechende Modifikationen an den Modellen durchgeführt worden. Für die theoretische Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlichen Strukturen, eignet sich besonders der Einheitszellenformalismus [1969 Kaganer]. Die Einheitszelle (EHZ) muss dabei so gewählt werden, dass diese einen repräsentativen, sich wiederholenden und eindeutigen Ausschnitt aus dem Dämmmaterial umfasst.

Offenporige Schäume

Der in dieser Arbeit untersuchte Schaum kann näherungsweise mit einer Dodekaederförmigen Einheitszelle beschrieben werden. Das zugrunde liegende Schaummodell ist in Abb. 13 dargestellt. Besonders an dem Schaum ist, dass er keine Wände zwischen den im Querschnitt dreieckigen Struts (Stegen/Streben) aufweist und somit als „offenporig“ bezeichnet wird. Beschreibungen der Festkörperwärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Strukturparameter und der Wärmeleitfähigkeit des Gerüstmaterials finden sich bei [1992 Kuhn, 1997 Glicksmann und 2005 Placido]. Im Folgenden wird der erarbeitete Formalismus von Kuhn et al. entsprechend angepasst, um den Einfluss von abgeschiedenem CO₂ auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit beschreiben zu können.

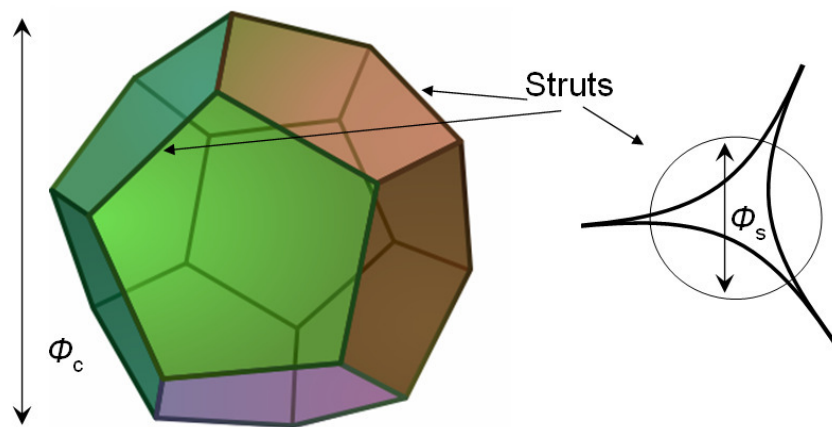


Abb. 13: Links: Dodekaeder-Modell für einen Schaum mit der Porengröße Φ_c . Rechts: Überführung eines typischerweise dreieckigen Struts (zu dt. Strebe) in einen äquivalente runde Querschnittsfläche mit dem Durchmesser Φ_s .

Aus der Porosität Π der Probe, welche sich aus der Probendichte ρ_{sample} und der Bulk-Dichte ρ_{bulk} ergibt, kann auf das Volumenverhältnis des Strut-Volumens V_{strut} und des Zellvolumens V_{cell} geschlossen werden:

$$\frac{\rho_{\text{sample}}}{\rho_{\text{bulk}}} = 1 - \Pi = \frac{V_{\text{strut}}}{V_{\text{cell}}} \quad \text{Gl. 23}$$

Mit Hilfe des Dodekaeder-Modells für einen Schaum mit der Porengröße Φ_c und der runden Äquivalent-Querschnittsfläche des Struts mit dem Durchmesser Φ_s kann ein direkter Zusammenhang zu den jeweiligen Volumen hergestellt werden [1997 Glicksmann]:

$$V_{\text{strut}} = 2.8 \cdot \Phi_s^2 \cdot \Phi_c - 3.93 \cdot \Phi_s^3 \quad \text{Gl. 24}$$

und

$$V_{\text{cell}} = 0.348 \cdot \Phi_c^3 \quad \text{Gl. 25}$$

In einem weiteren Schritt kann die Abhängigkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} zu diesen geometrischen Größen hergeleitet werden:

$$\lambda_{\text{solid}}(T) = \frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{sample}}}{\rho_{\text{bulk}}} \cdot \lambda_{\text{bulk}}(T) = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_{\text{strut}}}{V_{\text{cell}}} \cdot \lambda_{\text{bulk}}(T) \quad \text{Gl. 26}$$

Dabei ist $\lambda_{\text{bulk}}(T)$ die temperaturabhängige Bulk-Wärmeleitfähigkeit. Bei bekannter Porengröße Φ_c und bekannten Dichten kann der Durchmesser Φ_s mit Gl. 23 und Gl. 24 berechnet werden. So kann schließlich die temperaturabhängige Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{solid}}(T)$ unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Bulk-Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{bulk}}(T)$ in Zusammenhang mit der mikroskopischen Struktur beschrieben werden [1997 Glicksmann]:

$$\lambda_{\text{solid}}(T) = \frac{1}{3} \cdot \frac{2.8 \cdot \Phi_s^2 \cdot \Phi_c - 3.93 \cdot \Phi_s^3}{0.348 \cdot \Phi_c^3} \cdot \lambda_{\text{bulk}}(T) \quad \text{Gl. 27}$$

Abscheidung von Füllgasen in Schäumen

Betrachtet man nun den Fall der Abscheidung des Füllgases CO_2 auf dem eben beschriebenen offenporigen Schaumgerüst ohne Membranwände (!), so führt das abgeschiedene Füllgas zu einer effektiven Vergrößerung der Querschnittes der Struts und somit zu einer größeren Äquivalent-Querschnittsfläche der Struts mit dem Durchmesser Φ'_s , siehe Abb. 14. Diese Querschnittsflächenvergrößerung hat eine Erhöhung der effektiven Festkörperwärmeleitfähigkeit zur Folge.

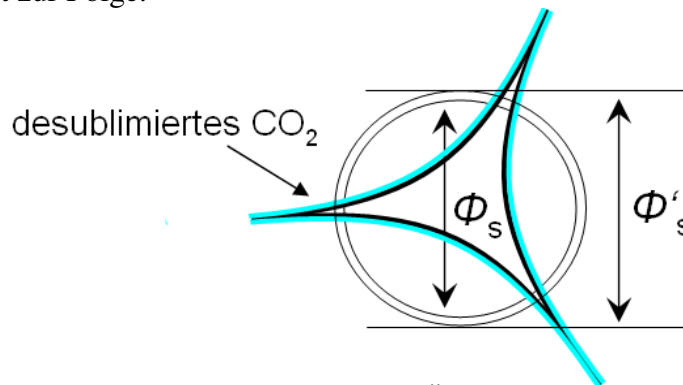


Abb. 14: Skizzierung der Vergrößerung der Äquivalent-Querschnittsfläche Φ_s der Struts durch abgeschiedenes CO_2 zu Φ'_s .

Für die Berechnung des Einflusses des abgeschiedenen CO_2 auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit muss das Dodekaeder-Modell für den Schaum entsprechend erweitert werden. Dazu wird das in der Zelle vorhandene Gasvolumen abgeschieden. Das entstehende Trockeneisvolumen $V_{\text{Trockeneis}}$ führt zum neuen Strut-Volumen V'_{strut} :

$$V'_{\text{strut}} = V_{\text{strut}} + \underbrace{V_{\text{cell}} \cdot \frac{\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{solid}}}}_{V_{\text{Trockeneis}}} \quad \text{Gl. 28}$$

Das Zellvolumen V_{cell} kann mit Gl. 23 ersetzt werden, daraus folgt:

$$V'_{\text{strut}} = V_{\text{strut}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{sample}}} \cdot \frac{\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{solid}}} \right) \quad \text{Gl. 29}$$

Das Verhältnis des neuen zum ursprünglichen Strut-Volumen $V'_{\text{strut}} / V_{\text{strut}}$ ist nach Gl. 26 proportional zur relativen Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit durch das abgeschiedene Füllgas, wenn in erster Näherung die Bulk-Wärmeleitfähigkeit von CO_2 mit der Bulk-Wärmeleitfähigkeit des Schaums gleichgesetzt wird.

Bei der Annahme einer Schaumdichte ρ_{sample} von 15 kg/m^3 und einer Bulk-Dichte des Schaums ρ_{bulk} von 1500 kg/m^3 , sowie einer CO_2 -Gasfüllung unter Normbedingungen (siehe Anhang C), d.h. einer Gasdichte $\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}} \approx 2 \text{ kg/m}^3$, und einer Dichte von festem CO_2 von $\rho_{\text{CO}_2, \text{solid}} \approx 1600 \text{ kg/m}^3$, folgt eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit um den Faktor des Strut-Volumen-Verhältnisses:

$$\frac{V'_{\text{strut}}}{V_{\text{strut}}} = 1 + \frac{1500}{15} \cdot \frac{2}{1600} = 1.125 \quad \text{Gl. 30}$$

Der Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit beträgt somit 12.5% im Vergleich zum evakuierten Zustand.

Pulverschüttungen

Pulverschüttungen bestehen aus einer Agglomeration von Pulverprimärteilchen. Diese können verschiedene Formen annehmen. In vielen Fällen stellt die Annahme einer Kugelsymmetrie der Pulverprimärteilchen eine gute Näherung zur Beschreibung des Wärmetransportes in einer Pulverschüttung dar.

Für die theoretische Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Kugelschüttungen muss die Einheitszelle dabei so gewählt werden, dass Sie einen repräsentativen, sich wiederholenden und eindeutigen Ausschnitt aus dem Dämmmaterial umfasst. Hierzu werden zwei Halbkugeln in einer würfelförmigen Einheitszelle betrachtet, die sich in der Mitte in einem Punktkontakt berühren, vgl. Abb. 15. Die verschiedenen Möglichkeiten eine Kugelschüttung anzuordnen und die sich daraus ergebenden neuen Punktkontakte und Wärmeleitungswege müssen entsprechend der jeweiligen Anordnung angepasst werden. Hier soll zunächst der einfachste Fall der einfachen Kugelpackung (simple cubic) betrachtet werden.

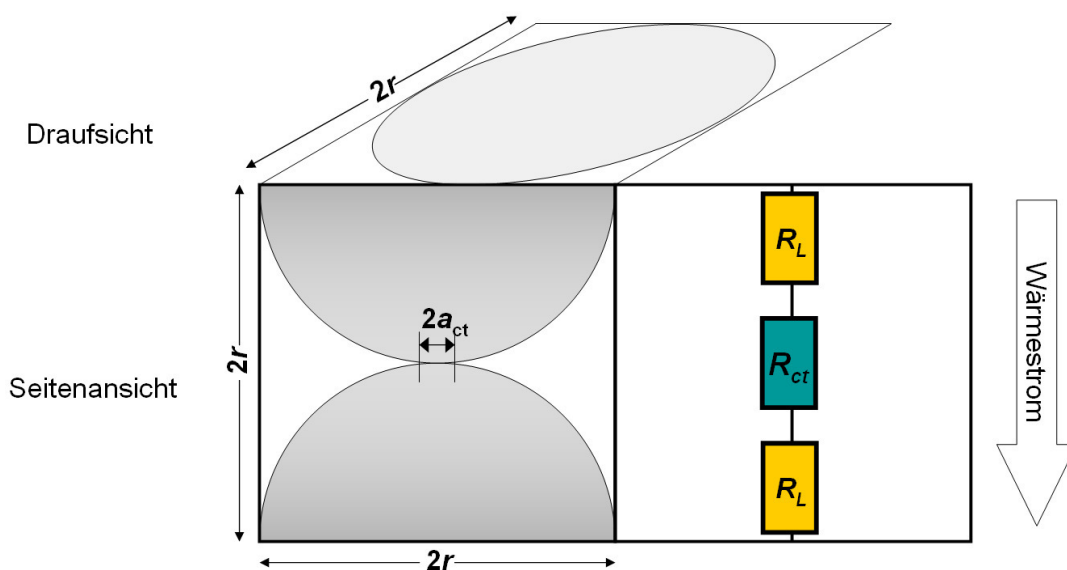


Abb. 15: Würfelförmige Einheitszelle in 2D-Darstellung zur Berechnung des Wärmestroms durch eine Kugelschüttung. Die Kantenlänge beträgt dabei den Kugeldurchmesser und der Kontaktpunkt zweier Halbkugeln hat eine endliche Größe. Rechts: Analoges Widerstandsmodell mit Kontakt- und Leitungswiderstand, R_L und R_{ct} .

Bei der einfachen, evakuierten Kugelpackung setzt sich der thermische Gesamtwärmeleitwiderstand aus zwei Bestandteilen zusammen, dem thermischen Leitungswiderstand R_L und dem thermischen Kontaktwiderstand R_{ct} . Bei Pulverschüttungen kann jedoch der Leitungswiderstand R_L gegenüber dem Kontaktwiderstand R_{ct} vernachlässigt werden, da die Einschnürung der Wärmestromlinien bei Querschnittsverringern nur einen sehr geringen Wärmewiderstand zur Folge hat ($R_L \ll R_{ct}$) [1969 Kaganer]. Der Gesamtwärmeleitwiderstand der Einheitszelle $R_{total,uc}$ ist somit gleich dem Kontaktwiderstand R_{ct} :

$$R_{ct} = \frac{1}{2 \cdot a_{ct} \cdot \lambda_{bulk}} \quad , \quad \text{Gl. 31}$$

mit a_{ct} dem Hertzschens Kontaktradius [Hertz 1881], der wiederum von den mechanischen Eigenschaften des Materials, der Poissonzahl ν und dem Elastizitätsmodul E_{mod} , dem Partikelradius r und der externen belastenden Kraft F (= externer Belastungsdruck p_{ext} · Fläche der Einheitszelle $A=4r^2$) abhängt:

$$a_{ct} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{1-\nu^2}{E_{mod}} \cdot F \cdot r} = r \cdot \sqrt[3]{3 \cdot \frac{1-\nu^2}{E_{mod}} \cdot p_{ext}} \quad . \quad \text{Gl. 32}$$

Da die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} mit dem Gesamtwärmeleitwiderstand $R_{total,uc}$, der Einheitszellenhöhe und -fläche wie folgt zusammenhängt:

$$\lambda_{solid}(T) = \frac{2 \cdot r}{(2 \cdot r)^2 \cdot R_{total,uc}} = \frac{a_{ct}}{4r} \lambda_{bulk}(T) \quad , \quad \text{Gl. 33}$$

ist die Festkörperwärmeleitfähigkeit einer solchen Kugelschüttung proportional zum Kontaktradius a_{ct} und umgekehrt proportional zum Kugelradius. Diese Darstellung ist allerdings irreführend, da der Kontaktradius a_{ct} selbst proportional zu r ist (vgl. Gl. 32), so dass die Festkörperwärmeleitung unabhängig von der Kugelgröße wird. Entscheidend für die reine Festkörperwärmeleitung sind die Materialeigenschaften und die externen Parameter wie Temperatur und Belastungsdruck. Für eine zufällig angeordnete Kugelschüttung wurde in guter Näherung folgender Zusammenhang hergeleitet [1967 Kaganer]:

$$\lambda_{solid}(T) = \frac{3.37 (1 - \Pi)^{4/3} \lambda_{bulk}(T) p_{ext}^{1/3}}{E_{mod}^{1/3}} \quad . \quad \text{Gl. 34}$$

Der Einfluß des externen Belastungsdrucks p_{ext} auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} nach Gl. 34 wird am Beispiel einer Kugelschüttung aus Kalk-Natron-Glas bei Raumtemperatur demonstriert, siehe Abb. 16. Aufgrund der Abhängigkeit, $p_{ext}^{1/3}$, steigt die Festkörperwärmeleitfähigkeit vom theoretisch möglichen „unbelasteten Zustand“, welcher keinen Wärmestrom über das Festkörpergerüst zur Folge hat, bei bereits kleinen Belastungsdrücken ($<100 \cdot 10^2$ Pa) stark an und flacht zu größeren Belastungsdrücken ab.

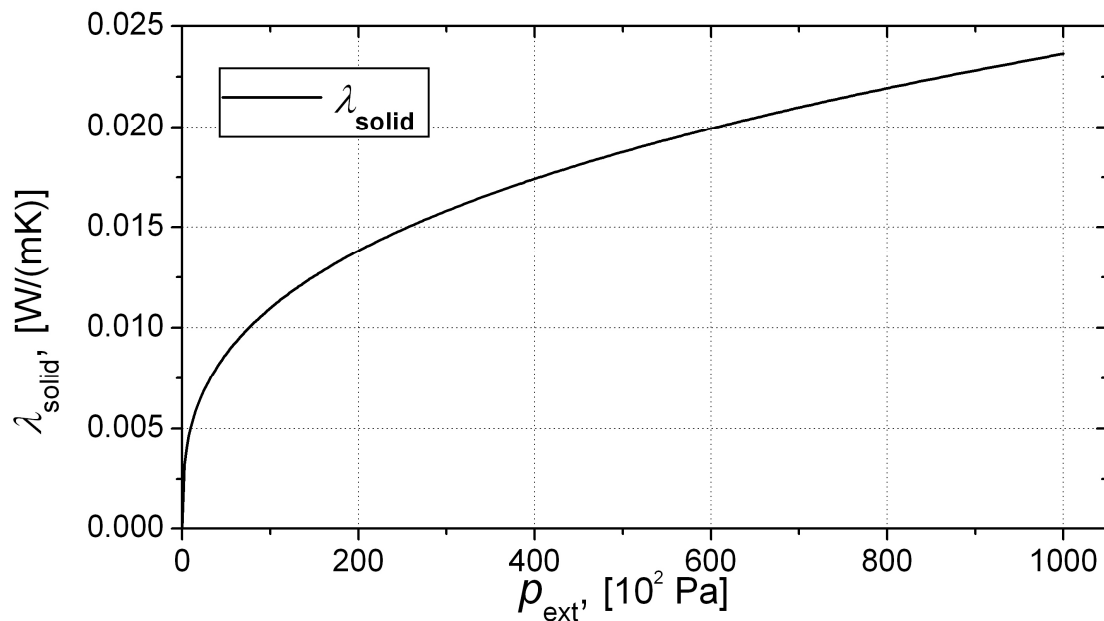


Abb. 16: Die Festkörperwärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des externen Belastungsdrucks nach Gl. 34 am Beispiel einer Kugelschüttung aus Kalk-Natron-Glas bei Raumtemperatur. $\lambda_{\text{bulk}}(20^\circ\text{C})$ beträgt 1.342 W/(mK), die Schüttdichte 1100 kg/m³ und die Bulkdichte 2500 kg/m³, woraus sich eine Porosität Π von 0.44 ergibt. Der Elastizitäts-Modul E_{mod} für das verwendete Kalk-Natron-Glas beträgt 68.9 GPa.

Abscheidung von Füllgasen in Kugelschüttungen

In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der Abscheidung des Füllgases die gute Modellierbarkeit der thermischen Wärmewiderstände bei Kugelschüttungen ausgenutzt. Ausgehend von dem Formalismus für eine Kugelpackung nach Kaganer wird nun ebenfalls im Einheitszellenformalismus der Einfluss des resublimierten Füllgases auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit dargestellt [2008b Geisler]. Es gibt zwei extreme Fälle, die unterschieden werden sollen:

- die homogene Ablagerung des Füllgases auf der Kugeloberfläche und
- die Konzentration des abgeschiedenen Füllgases am Punktkontakt (Punktkontakt-Abscheidung), siehe Abb. 17.

In beiden Fällen kann ein neuer, vergrößerter Kontaktradius a'_{ct} beobachtet werden, der nach Gl. 33 direkt proportional zur Festkörperleitfähigkeit ist. Die Verringerung des Wärmeleitwiderstandes R_L durch das Kugelmaterial aufgrund des vergrößerten Kugelradius ist im Vergleich zum Kontaktwiderstand R_{ct} für Kugeln größer einigen Dutzend Nanometer vernachlässigbar.

Die Annahme einer homogenen und kompakten Schicht ist auf Beobachtungen von Haefler zurückzuführen, welcher von trüben Kondensaten und reifähnlichen Strukturen abhängig von der Temperatur und der Schichtwachstumsgeschwindigkeit schreibt [1981 Haefler]. Haefler berichtet weiter von „Ausheil-Effekten der Sprünge und Fehlern (Rekristallisation)“. Die Annahme einer bevorzugten Ablagerung der Füllgase um die Kontaktpunkte ist in der Dampfdruckerniedrigung bei kleinen porenähnlichen Strukturen begründet [1982 Gregg].

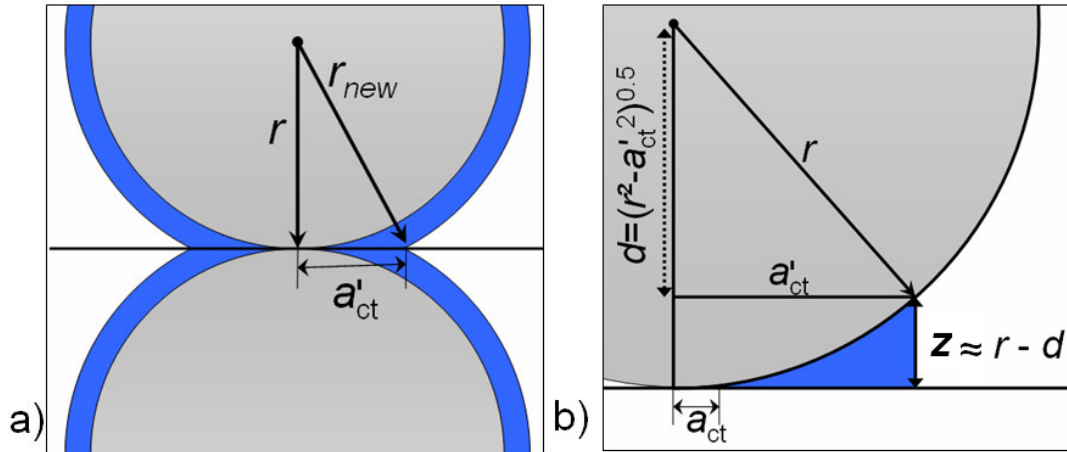


Abb. 17: Das Abscheideverhalten des Füllgases hat, abhängig vom Ort, verschieden große Kontakt radienvergrößerungen zur Folge: a) Homogene Ablagerung auf der Oberfläche. b) Punktkontakt-Ablagerung.

Das Produkt aus dem freien Volumen in der Einheitszelle des Kugelmodells und dem Gasdruck unter Normalbedingungen wird im Folgenden als „einfache Gasmenge“ bezeichnet.

Homogener Ablagerung

Für den Fall homogener Ablagerung dieser „einfachen Menge“ Füllgas V_{CO_2} wird aus der Summe V_{CO_2} und dem Kugelvolumen V_{Kugel} ein neuer Kugelradius r_{new} berechnet, wobei die Dichteunterschiede beim CO_2 berücksichtigt werden, vgl. Abb. 17:

$$V_{\text{new}} = V_{\text{Kugel}} + V_{\text{CO}_2} = 4\pi \cdot r^3 + \frac{(2r)^3 - \frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{\rho_{\text{solid,CO}_2} / \rho_{\text{gas,CO}_2}} = 4\pi \cdot r_{\text{new}}^3 \quad \text{Gl. 35}$$

Für die Berechnung wurde weiterhin angenommen, dass der Kontaktbereich der Kugel das zu verteilende abgeschiedene Füllgas (CO_2) nur unwesentlich beeinflusst wird. Für den resultierenden Kontakt radius a'_{ct} gilt dann:

$$a'_{\text{ct}} = \sqrt{r_{\text{new}}^2 - r^2} \quad \text{Gl. 36}$$

Punktkontakt-Ablagerung

Für den Fall der Punktkontakt-Abscheidung wird das Volumen eines Zylinders V_{Zyl} betrachtet, welches der Summe einer darin liegenden Kugelkalotte V_{Kal} (beide Volumina mit dem neuen Kontakt-Radius a'_{ct} und der Höhe z) und dem Volumen des abgeschiedenen Füllgases V_{CO_2} entspricht. Die Anzahl der Kontaktpunkte pro Einheitszelle beträgt 3 für eine einfache Kugelpackung und wird ebenfalls berücksichtigt:

$$V_{\text{Zyl}} = V_{\text{Kal}} + V_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}\pi \cdot z^2 \cdot (3r - z) + \frac{(2r)^3 - \frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{3 \cdot \rho_{\text{solid,CO}_2} / \rho_{\text{gas,CO}_2}}, \quad \text{Gl. 37}$$

hierbei sind die Strecken z und r in Abb. 17 definiert und lassen sich mit dem resultierenden Kontakt radius verknüpfen über:

$$(r - z)^2 + a_{ct}'^2 = r^2 \quad . \quad \text{Gl. 38}$$

Außerdem wird die doppelte Wegstrecke von z im Folgenden mit z' bezeichnet und stellt annähernd eine Porengröße dar.

Zusätzlich wird in Gl. 39 der Abscheide-Parameter β eingeführt, welcher von 0 bis 1 variiert. Wenn der Parameter $\beta = 0$ ist, wird von homogener Ablagerung ausgegangen. Ist $\beta = 1$ wird von reiner Punktkontakt-Abscheidung gesprochen. Für Werte für β zwischen 0 und 1 wird der Anteil des abgeschiedenen Volumens $V_{CO_2, fest}$ entsprechend gewichtet auf beide Fälle aufgeteilt. Das Volumen des ausgefrorenem CO_2 auf der Oberfläche $V_{CO_2, Oberfläche}$ ist definiert zu:

$$V_{CO_2, Oberfläche} = V_{CO_2, fest} \cdot (1 - \beta), \quad \text{Gl. 39}$$

und das Volumen des ausgefrorenem CO_2 am Punktkontakt $V_{CO_2, Punktkontakt}$ ist definiert zu:

$$V_{CO_2, Punktkontakt} = V_{CO_2, fest} \cdot \beta. \quad \text{Gl. 40}$$

Eine quantitative Berechnung erfolgt in der Diskussion (Kap. 5.2). Bei reiner Punktkontakt-Ablagerung weist eine Pulverschüttung leicht einen Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit von mehreren 100 % auf, wohingegen reine Oberflächenablagerung nur zu einem Anstieg von wenigen Dutzend Prozent führt.

Runde Fasern

Die dritte Stoffklasse behandelt den Wärmefluss in einer Faserdämmung. Um eine möglichst große Wärmedämmwirkung zu erzielen, müssen möglichst alle Fasern in einer Ebene äquidistant zueinander, senkrecht zur nächsten Ebene und senkrecht zum äußeren Temperaturgradienten ausgerichtet sein [1969 Kaganer, 1984 Büttner, 1991 Stark]. Unter dieser Idealvorstellung kann erneut der Einheitszellenformalismus angewendet werden, um ein repräsentatives, sich wiederholendes Element thermisch zu beschreiben, vgl. Abb. 18. Diese Herleitung gilt jedoch nur für runde Fasern.

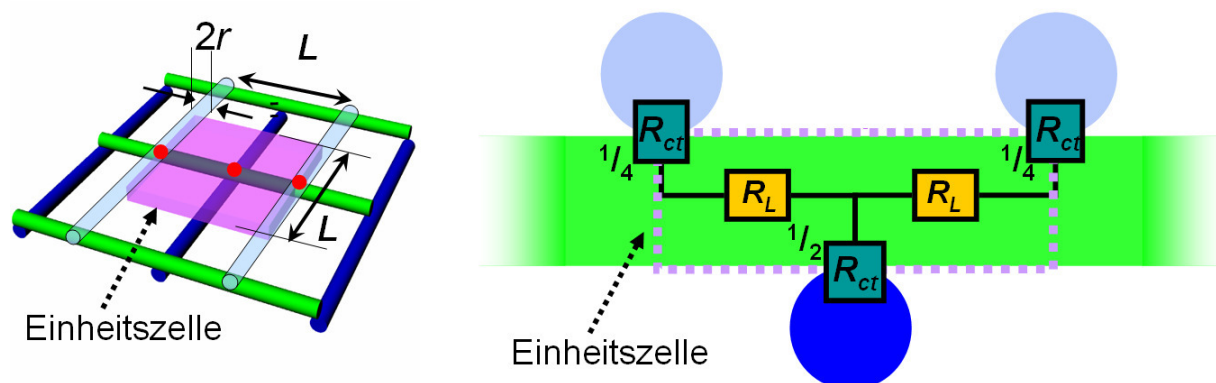


Abb. 18: Einheitszellenmodell für eine ideale Anordnung von Fasern mit der Einheitszellenlänge und Faserabstand in der Ebene L und der Einheitszellehöhe des Faserdurchmessers. Links: 3-D-Skizze der optimalen Faseranordnung mit Einheitszelle. Die roten Punkte verdeutlichen die Kontaktpunkte. Rechts: analoge 2-D-Skizze des thermischen Widerstandsnetzwerkes der Einheitszelle zur Illustration der Leitungs- und Kontaktwiderstände, R_{ct} und R_L . Eine Gewichtung der Kontaktwiderstände abhängig ihres geometrischen Anteils innerhalb der Einheitszelle wurde ebenfalls vorgenommen [2008a Geisler].

Die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} wird beschrieben durch [1969 Kaganer]:

$$\lambda_{\text{solid}}(T) = \frac{2 \cdot r}{L^2 \cdot R_{\text{total,uc}}} \quad , \quad \text{Gl. 41}$$

wobei r der Faserradius, L der Abstand der Fasern und $R_{\text{total,uc}}$ der Gesamtwärmewiderstand innerhalb dieser Einheitszelle. Letzterer lässt sich nach den Regeln der Reihen- und Parallelschaltung von Widerständen aus den Kontakt- und Leitungswiderständen errechnen. Bei entsprechender Gewichtung der Kontaktwiderstände R_{ct} entsprechend ihrem Anteil innerhalb der Einheitszelle (vgl. Abb. 18 rechts) folgt für den Gesamtwärmewiderstand:

$$R_{\text{total,uc}} = \frac{1}{2} \cdot R_{\text{L}} + \frac{5}{8} \cdot R_{\text{ct}} \quad . \quad \text{Gl. 42}$$

Im Gegensatz zur Kugelschüttung darf der Leitungswiderstand bei einer Faserdämmung nicht vernachlässigt werden. Bei Polymer-Faserdämmungen mit einer Dichte um 100 kg/m^3 sind bei Raumtemperatur und externen Belastungsdrücken um 10^4 Pa die Leitungs- und Kontaktwiderstände ähnlich groß. Der Leitungswiderstand R_{L} ist gegeben durch:

$$R_{\text{L}} = \frac{L/2}{\pi \cdot r^2 \cdot \lambda_{\text{bulk}}} \quad , \quad \text{Gl. 43}$$

Bei der Berechnung des Kontaktwiderstandes R_{ct} nach Gl. 31 gilt für den Kontaktradius a_{ct} bei sich kreuzenden Fasern [1969 Kaganer]:

$$a_{\text{ct}} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} \cdot \frac{1-\nu^2}{E_{\text{mod}}} \cdot F \cdot r} \quad . \quad \text{Gl. 44}$$

Weiterhin kann über das Dichteverhältnis und dem Volumenverhältnis der Faser V_{fibre} und der Einheitszelle V_{uc} eine Beziehung zum Faserradius und dem Faserabstand hergestellt werden:

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{sample}}} = \frac{V_{\text{uc}}}{V_{\text{fibre}}} = \frac{2 \cdot r \cdot L \cdot L}{\pi \cdot r^2 \cdot L} = \frac{2 \cdot L}{\pi \cdot r} \quad . \quad \text{Gl. 45}$$

Trilobale Fasern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fasern mit einem trilobalen Querschnitt untersucht, weil diese eine größere Wärmedämmwirkung versprechen. Bei der Verwendung von Fasern mit trilobalem Faserquerschnitt, welcher im Herstellungsprozess entsteht, mussten verschiedene Modifikationen in dem Einheitszellenmodell zur Beschreibung der Wärmeleitung vorgenommen werden [2008a Geisler]. Eine Illustration der trilobalen Faser ist in Abb. 19 zu sehen. Für diese Modifikation wurden zum Faserradius zusätzliche Radii definiert: r_{small} gibt dabei die Krümmung des Faserarms wieder und r_{middle} den Radius einer äquivalenten Querschnittsfläche. Aus verschiedenen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurde folgende Größenverhältnisse der Radii ermittelt: $r_{\text{middle}} = 3/5 r$ und $r_{\text{small}} = 1/5 r$.

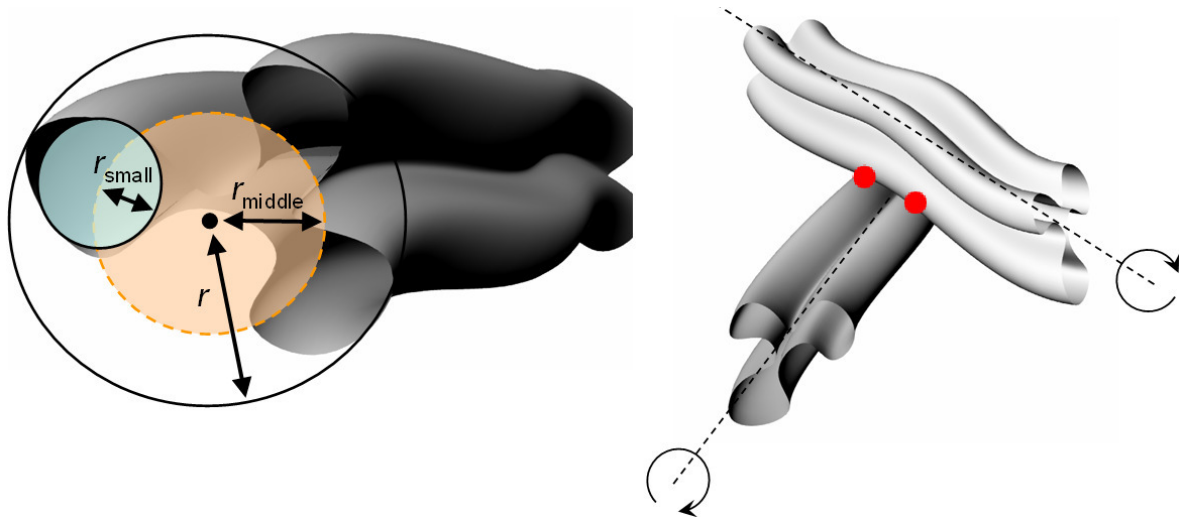


Abb. 19: Links: Skizze des trilobalen Faserquerschnitts und der Ersatzradii zur Überführung in eine thermisch beschreibbare Form. Rechts: Trilobale Fasern weisen unterschiedlich viele Kontaktpunkte an Faserkreuzungen auf abhängig von der jeweiligen Rotation zueinander. Die roten Punkte verdeutlichen die in dieser Orientierung vorliegenden Kontaktpunkte [2008a Geisler].

Unter Berücksichtigung der trilobalen Struktur kann Gl. 45 entsprechend angepasst werden:

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{sample}}} = \frac{V_{\text{uc}}}{V_{\text{fibre}}} = \frac{2 \cdot r \cdot L}{\pi \cdot r_{\text{middle}}^2} \quad \text{Gl. 46}$$

Die Rotation der trilobalen Fasern zueinander wird berücksichtigt, da unterschiedlich viele Kontaktpunkte an den Einheitszellengrenzen entstehen, siehe Abb. 19 rechts und Tab. 5. Die durchschnittliche Kraft pro Faserkreuzung teilt sich somit entsprechend der Kontaktpunktzahl auf und muss bei der Berechnung der einzelnen Kontaktwiderstände R_{ct} nach Gl. 31 berücksichtigt werden.

Tab. 5: Die Rotation der trilobalen Fasern zueinander ergibt unterschiedlich viele Kontaktpunkte an den Einheitszellengrenzen.

Anzahl der Faserarme die orientiert sind ...				
zum Boden der oberen EHZ	1	2	1	2
zur Decke der unteren EHZ	1	1	2	2
resultierende Kontaktpunktzahl	1	2	2	4

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Möglichkeiten der Faserorientierungen zueinander kann ein neuer Gesamtwärmeleitfähigkeit $R_{\text{total,uc-mean}}$ aus den Einzelwiderständen $R_{\text{total,uc}}^i$ errechnet werden, wobei der Index i für die Anzahl der Kontaktpunkte steht:

$$R_{\text{total,uc-mean}} = \frac{R_{\text{uc}}^{1ct} + 2 \cdot R_{\text{uc}}^{2ct} + R_{\text{uc}}^{4ct}}{4} \quad \text{Gl. 47}$$

Ein expliziter Vergleich der trilobalen Fasern mit den runden Fasern offenbart einen reinen Geometriefaktor beim Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von Fasern mit demselben Faserquerschnitt. Durch die trilobale Form erhält man einen danach prinzipiell um den Faktor 1.6 kleineren Wärmestrom durch eine Faserdämmung gegenüber der Verwendung von runden Fasern [2008a Geisler].

Abscheidung von Füllgasen auf Fasern

Bei Abscheidung von Füllgasen innerhalb einer Faserdämmung kommt es ebenfalls zu einer Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit. Ein exaktes Modell zur Beschreibung des Einflusses abgeschiedener Füllgase auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit von Fasern wurde in dieser Arbeit nicht ausgeführt. Geeignete Abschätzungen und Vergleiche zu Kugelschüttungen und Schäumen lassen ausreichend Rückschlüsse auf den Einfluss abgeschiedener Gase auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit zu.

Der quantitative Vergleich des thermischen Widerstandsmodells einer Faserdämmung mit runden Fasern zu einer Kugelschüttung zeigt, dass der Leitungswiderstand R_L durch das Primärteilchen (im Fall von Fasern) nicht mehr vernachlässigbar klein im Vergleich zum Kontaktwiderstand R_{ct} ist. Der Leitungswiderstand R_L nimmt eine zum Kontaktwiderstand R_{ct} vergleichbare Größe ein. Zusätzlich ist die Gewichtung beider Widerstände bei der Berechnung des Gesamtwiderstandes ungefähr gleich, vgl. Gl. 42. Diese Begebenheiten lassen eine Abschätzung für den maximalen Einfluß auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit durch das abgeschiedene Füllgas zu. Unter der Annahme, dass das gesamte zur Verfügung stehende CO_2 an den Kontaktpunkt abgeschieden wird und den Kontaktwiderstand damit verschwindend gering werden lässt, resultiert ein um 50% kleinerer Gesamtwiderstand. Das bedeutet, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit maximal doppelt so groß im Vergleich zum mechanisch evakuierten Zustand sein kann.

Für den zweiten Fall, homogene Abscheidung des CO_2 auf der Faseroberfläche und unter Vernachlässigung einer Kontaktpunktvergrößerung, kann ein zu Schäumen analoger funktionaler Zusammenhang, vgl. Gl. 29, zwischen der abgeschiedenen Gasmenge und der Vergrößerung des Faserquerschnittes aufgestellt werden. Zuerst wird das resultierende Faservolumen V'_{fibre} berechnet, dies entspricht der Summe des Volumens der ursprünglichen Faser V_{fibre} und Volumen der abgeschiedenen CO_2 -Menge V_{CO_2} :

$$V'_{fibre} = V_{fibre} + V_{CO_2} \quad . \quad \text{Gl. 48}$$

Durch weitere Umformungen erhält man schließlich den folgenden Zusammenhang für das resultierende Faservolumen:

$$V'_{fibre} = V_{fibre} \cdot \left(1 + \left(\frac{\rho_{bulk}}{\rho_{sample}} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_{CO_2,gas}}{\rho_{CO_2,solid}} \right) \quad . \quad \text{Gl. 49}$$

Bei der Annahme einer Faserdichte ρ_{sample} von 250 kg/m^3 und einer Bulk-Dichte des Fasermaterials ρ_{bulk} von 2500 kg/m^3 , sowie der Abscheidung der „einfachen CO_2 -Menge“, folgt die relative Vergrößerung des Faservolumens zu:

$$\frac{V'_{fiber}}{V_{fiber}} = 1.011 \quad . \quad \text{Gl. 50}$$

Nach der Definition des thermischen Leitungswiderstand R_L (Gl. 43) ist dieser indirekt proportional zum Faserquerschnitt $A'_{fiber} = V'_{fibre} / L$. Daraus folgt, dass der thermische Leitungswiderstand im Falle homogener Ablagerung der genannten Gasmenge nur um ungefähr 1% verringert wird und der thermische Gesamtwiderstand näherungsweise unverändert bleibt.

Fazit:

Eine modellgestützte Auswertung der resultierenden Festkörperwärmeleitfähigkeit bei Abscheidung der unter Normbedingungen in der Einheitszelle vorhandenen Gasmenge zeigt im Vergleich zum evakuierten Zustand (ohne abgeschiedene Gase), dass selbst ein hochporöser Schaum unter den getroffenen Annahmen bei homogener Ablagerung am unempfindlichsten reagiert; Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit um ~10%. Eine Schüttung von 10 μm großen Kugeln weist hingegen bei atmosphärischen Belastungsdruck eine Erhöhung von ~30 % auf. Fasern weisen bei Vernachlässigung einer Kontaktpunktvergrößerung eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit um weniger als 1 % auf. Es ist davon auszugehen, dass unter Berücksichtigung einer Kontaktpunktvergrößerung, die resultierende Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit aufgrund der Struktur (Kontakt- und Leitungswiderstand) zwischen der eines Schaums und einer Kugelschüttung liegt.

Bei reiner Punktkontakt-Ablagerung weist die betrachtete Pulverschüttung einen Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit von ~800 % auf. Fasern weisen maximal ~50 % Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit auf. Schäume besitzen keine Punktkontakte.

Somit wird deutlich, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit von Schüttungen am empfindlichsten auf Abscheidung von Füllgasen reagiert. Diese werden gefolgt von den Fasern, welche auf das Volumen bezogen weniger Punktkontakte aufweisen. Und am unempfindlichsten ist die Gruppe der Schäume, welche keine Punktkontakte besitzen.

Des Weiteren ist aufgrund der Umlagerung von ausgefrorenem CO_2 ein zeitlicher Effekt der effektiven Festkörperwärmeleitfähigkeit zu erwarten, da eine bevorzugte Abscheidung im Kontaktpunktbereich im Gleichgewichtszustand zu erwarten ist. Die Größe dieser Zeitskala ist jedoch nicht bekannt. Eine Abschätzung erfolgt später durch theoretische Ansätze und durch einen Vergleich mit den Messungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Für technische Anwendungen ist ein Zeitraum von bis zu 20 Jahren von Interesse. Eine beschleunigte Alterung wäre z.B. mit erhöhten Temperaturen auf der kalten Seite denkbar (Zeitraffer).

2.1.5 Mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit mit Füllgas-Abscheidung

Um den Einfluß des (Rest-)Gasdruckes von Füllgasen auf die mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_m(T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}})$ eines Kryodämmstoffes aufzuzeigen (Gl. 3), wurde zunächst ein geschlossener analytischer Ausdruck zur Beschreibung der temperaturabhängigen Gaswärmeleitfähigkeit entwickelt. Die Beschreibung berücksichtigt die zwei verschiedenen Bereiche, in denen sich ein Gas befinden kann: 1. Bereich des „Idealen Gases“ und 2. Sättigungsdampfdruck-Regime, vgl. Kap.2.1.3. Der Übergang von einem in das andere Regime ist durch die Übergangstemperatur T_{int} des Systems gekennzeichnet und wird bei deren Kenntnis mittels Sprung-Funktionen θ (Theta-Funktionen) beschrieben. Die tiefste Temperatur T_{kalt} in dem System bestimmt den (Rest-)Gasdruck des Systems. Sollte diese Temperatur unterhalb der Übergangstemperatur T_{int} liegen, so befindet man sich im Sättigungsdampfdruck-Regime, ansonst im Idealen Gas-Bereich. Im Falle von Gasgemischen, z.B. Luft, setzt sich der Gesamtgasdruck aus der Summe der Einzelkomponenten zusammen. Auf diese Weise kann aus Gl. 18 ein geschlossener Ausdruck für die Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{gas}}(T, T_{\text{kalt}})$ in Abhängigkeit der lokalen Temperatur T und der kältesten Temperatur im

System T_{kalt} erstellt werden, der näherungsweise ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der freien Gaswärmeleitung berücksichtigt. [2010c Geisler, 2010d Geisler]:

$$\lambda_{\text{gas}}(T, T_{\text{kalt}}) = \frac{\Pi \cdot \lambda_{\text{gas, frei}}(T)}{1 + \frac{\sqrt{2} \cdot \beta \cdot k_b \cdot T}{\sigma_0 \cdot d_{\text{pore}} \cdot p_{\text{gas}}}}, \quad \text{Gl. 51}$$

mit $p_{\text{gas}} = \sum_{\text{gas}} \vartheta(-T_{\text{kalt}} + T_{\text{int, gas}}) \cdot p_{\text{sat, gas}}(T_{\text{kalt}}) + \vartheta(T_{\text{kalt}} - T_{\text{int, gas}}) \cdot p_{\text{ideal, gas}}(T_{\text{kalt}})$,

hierbei wurde näherungsweise angenommen, dass der mittlere Stoßquerschnitt σ_0 und der gasartspezifische Parameter β gasartunabhängig sind.

Dies ermöglicht erstmals die Berechnung der mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_m(T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}})$ für nicht evakuierte Systeme über einen großen Temperaturbereich. Dazu wurde Gl. 3 entsprechend erweitert [2010c Geisler]:

$$\lambda_m(T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}}) = \frac{1}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \int_{T_{\text{kalt}}}^{T_{\text{warm}}} (\lambda_{\text{solid}}(T) + \lambda_{\text{rad}}(T) + \lambda_{\text{gas}}(T, T_{\text{kalt}})) \cdot dT. \quad \text{Gl. 52}$$

Für die nachfolgenden Berechnungen der temperaturabhängigen Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{total}}(T)$ und der mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_m wurden folgende Vereinfachungen für die exemplarischen Füllgase Luft und CO_2 getroffen:

- Die temperaturabhängige Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{gas, frei}}(T)$, der mittlere Stoßquerschnitt σ_0 und der gasartspezifische Parameter β der freien Luft und deren Bestandteile werden näherungsweise durch die von Stickstoff N_2 beschrieben. Die temperaturabhängige Gaswärmeleitfähigkeit von Gasgemischen wurde weiterführend von [1904 Wassiljewa] untersucht.
- Die betrachtete Gasmenge füllt das jeweils betrachtete poröse Medium in einem abgeschlossenen Volumen bei 20°C mit einem Druck von 10^5 Pa.
- Der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck von Luft besteht aus zwei Gruppen:
 - Die erste Gruppe (N_2 , O_2 und Ar) wird für Temperaturen kleiner $T_{\text{int, N}_2} = 65$ K durch den Sättigungsdampfdruck von N_2 beschrieben. Die Temperatur T_{int} wird durch die Ausgangskonzentrationen und -drücke bestimmt, vgl. Abb. 11.
 - Die zweite Gruppe umfasst Neon und die restlichen Spurengase. Bei Raumtemperatur führt dieser Anteil zu einem Gasdruck von weniger als 0.02 hPa (vgl. Tab. 4) und verhält sich im untersuchten Temperaturbereich wie ein Ideales Gas.
- Für reines CO_2 als Füllgas wird der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck von CO_2 für Temperaturen unter $T_{\text{int, CO}_2} = 185$ K verwendet.

Des Weiteren wurde vorausgesetzt:

- Keine Wechselwirkung der einzelnen Wärmeleitfähigkeitsbestandteile.
- Keine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit durch abgeschiedenes Gas.

Abb. 20 zeigt die berechnete Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{total}}(T)$ für Luft und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dämmstoffklassen exemplarisch an konkreten Materialien. Hierzu muss noch in Gl. 51 T_{kalt} mit T ersetzt werden, weil das System bei einer Temperatur T betrachtet wird. Die für die Berechnung verwendeten Stoffeigenschaften und externen Parameter sind im Anhang E in Tab. 16 aufgeführt [2010d Geisler]. Für die temperaturabhängige Bulk-Wärmeleitfähigkeit wurden exemplarisch zwei Materialien verwendet: Polyimid und Kalk-Natron-Glas.

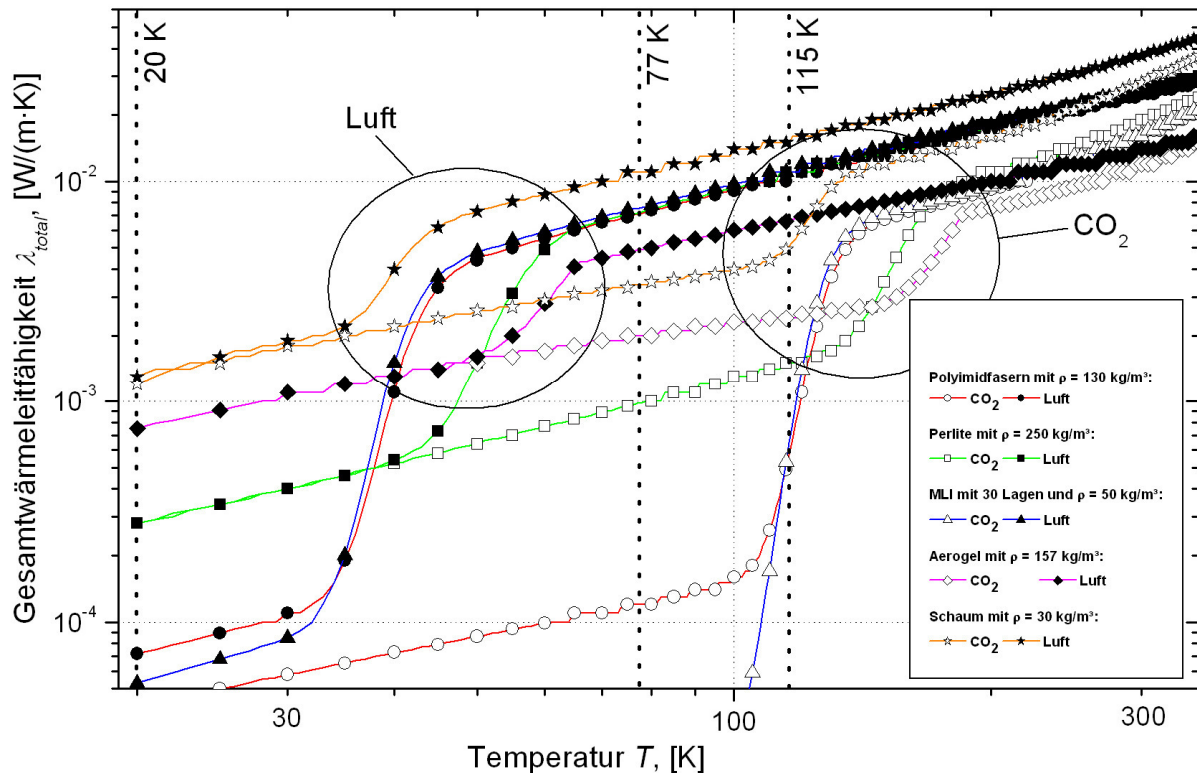


Abb. 20: Berechnete Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{total}}(T)$ für Luft und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Reihe typischer Dämmstoffe [2010d Geisler]. Zusätzlich sind Temperaturen typischer kryogener Anwendungen eingezeichnet: 20 K entspricht ungefähr LH_2 , 77 K entspricht ungefähr LN_2 und 115 K steht stellvertretend für LNG (liquefied natural gas).

In dieser doppel-logarithmischen Auftragung ist ein stetiges Sinken der Gesamtwärmeleitfähigkeit mit kleiner werdenden Temperaturen im betrachteten Temperaturbereich festzustellen, welches in der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Komponenten, die zur Gesamtwärmeleitfähigkeit beitragen, begründet ist. Abhängig vom betrachteten Füllgas sind zwei charakteristische Temperaturbereiche zu beobachten, in denen die Gaswärmeleitfähigkeit mit abnehmenden Temperaturen nach Gl. 51 weitestgehend unterdrückt wird. Für CO_2 befindet sich dieser Bereich zwischen ca. 100 K und 180 K. Für Luft befindet sich dieser Bereich hingegen zwischen ca. 30 K und 70 K. Die Spreizung der Temperaturen bei einem Füllgas, bei denen zuerst ein sichtbares Abfallen der Gaswärmeleitfähigkeit auftritt, folgt aus den verschiedenen Porengrößen der betrachteten Materialien. In dieser Rechnung weist z.B. der Schaum zusammen mit den MLI die größten Poren auf, so dass eine Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit erst bei niedrigeren Temperaturen bzw. resultierenden Gasdrücken auftritt. Das Aerogel mit sehr kleinen Poren weist bei sinkenden Temperaturen als erstes Material eine Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit auf.

Zusätzlich sind in Abb. 20 typische Temperaturen von technischen Anwendungen aufgeführt: 20 K entspricht ungefähr LH_2 , 77 K entspricht ungefähr LN_2 und 115 K steht stellvertretend für LNG (liquid natural gas). Dies verdeutlicht, dass die Kryo-Evakuierung nicht für jeden porösen Dämmstoff und jedes Füllgas zu einer vollständigen Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit führt. Bei der Verwendung von Luft als Füllgas kommen folglich nur LH_2 -Anwendungen in Frage. Bei der Verwendung von CO_2 als Füllgas kommen zusätzlich LN_2 -Anwendungen und teilweise LNG-Anwendungen in Betracht.

Für die Auslegung einer technischen Anwendung hingegen ist die mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_m(T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}})$ (Gl. 52) von Interesse. Abb. 21 zeigt die berechnete mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit für die Füllgase Luft und CO₂ in Abhängigkeit von den typischen Randtemperaturen. Zusätzlich sind noch zwei weitere Materialien (Glasfasern und Vollglaskugeln) aufgeführt, um die großen Unterschiede innerhalb einer Materialklasse zu verdeutlichen. Im Anhang F in Tab. 17 befinden sich die expliziten Zahlenwerte der berechneten mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeiten.

In Abb. 21 ist anhand der berechneten mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeit ersichtlich, welche Materialien bei Verwendung von wahlweise Luft oder CO₂ als Füllgas zu einer effektiven Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der jeweils typischen Temperatur verschiedener technischer Kryo-Anwendungen führen. Alle betrachteten porösen Materialien zeigen eine signifikant höhere mittlere Wärmeleitfähigkeit bei Verwendung von Luft als Füllgas im Vergleich zum evakuierten Fall für 77 K und 115 K auf der kalten Seite. Für die Verwendung von CO₂ als Füllgas und 115 K auf der kalten Seite ist nur bei grobporigen Materialien (z.B. Fasern, MLI und Schaum) ein kleiner Unterschied im Vergleich zum evakuierten Fall zu erkennen ist. Dieser Unterschied verschwindet nahezu ganz, wenn T_{kalt} auf 20 K gesenkt wird.

Außerdem wird die Bandbreite der mittleren Wärmeleitfähigkeit, vgl. Abb. 5, innerhalb einer Stoffklasse deutlich, z.B. Glas- und Polyimid-Fasern, oder Vollglaskugeln und Perlit weisen sehr unterschiedliche mittlere Wärmeleitfähigkeiten im evakuierten Zustand auf. Für eine Beschreibung der Wechselwirkung einzelner Bestandteile der Gesamtwärmeleitfähigkeit miteinander, auch oft „Kopplung“ genannt, wird für MLI auf [1993b Degen] und [1995 Hetfleisch], für Pulvern auf [1996 Rettelbach], und für Fasern auf [1991 Stark] verwiesen.

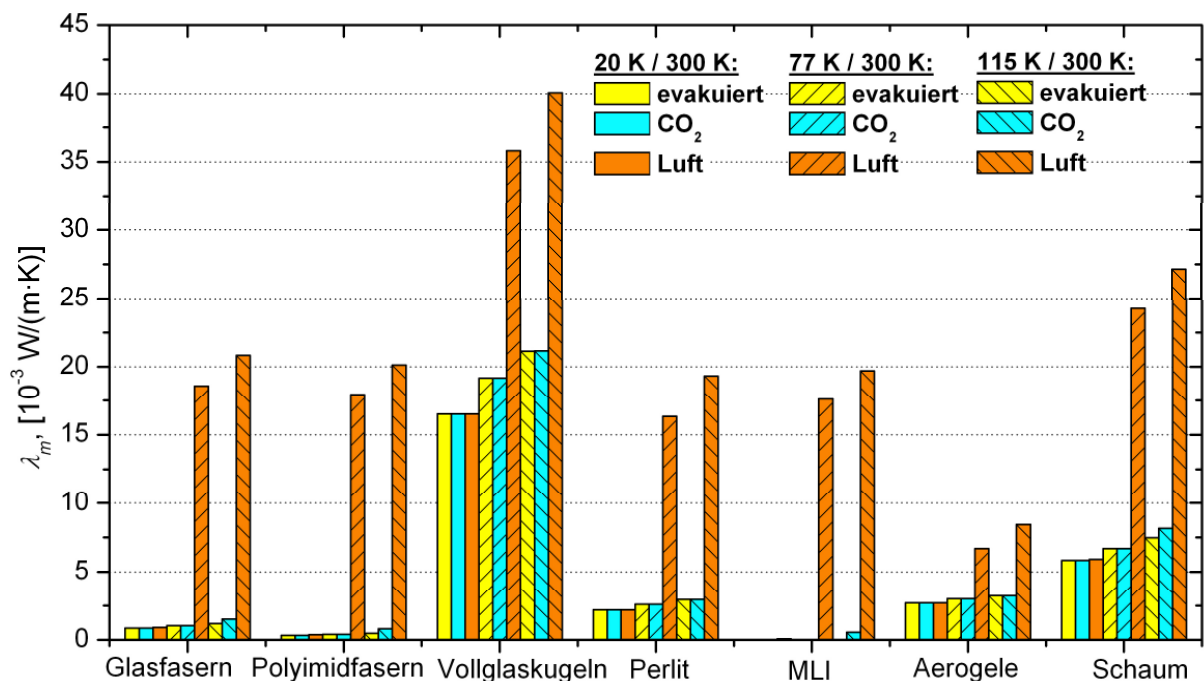


Abb. 21: Berechnete mittlere Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_m(T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}})$ verschiedener poröser Wärmedämmstoffe für Luft und CO₂ als Füllgas in Abhängigkeit von den Randtemperaturen typischer technischer Kryo-Anwendungen [2010d Geisler].

2.2 Gassorption und Dynamik adsorbierter Gase

2.2.1 Gassorption

Wesentlich bei dem Vorgang der Abscheidung ist das Sorptionsverhalten der Gaskomponenten im jeweiligen porösen Festkörper. Zur Klärung dieses Verhaltens wird auf klassische Methoden der Strukturcharakterisierung zurückgegriffen. In dieser Arbeit werden zur Charakterisierung der porösen Materialien Gassorptionmessungen mit Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt. So können z.B. Aussagen über die spezifische Oberfläche S oder die spezifischen Adsorptionseenthalpien/-energien E_{Ads} getroffen werden. Des Weiteren erlaubt diese Untersuchungsmethode Aussagen über die Probenstruktur zu treffen, so z.B. über die Porengrößenverteilung. Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (zw. 2 nm und 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterschieden [1995 IUPAC].

Die Analyse erfolgte mit einer kommerziellen Apparatur (ASAP 2000, Micromeritics, Atlanta, GA, USA). Die Gassorption wird bei einer konstanten Temperatur durchgeführt. In einzelnen Dosierungsschritten wird das Messgas eingebracht, welches bei jeder Dosierung zum Teil von der Probe adsorbiert wird. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichtsdrucks p wird in jedem Schritt die adsorbierte Gasmenge bestimmt. Dies führt zur Adsorptionisotherme, welche die adsorbierte Menge als Funktion des relativen Drucks p/p_0 bei konstanter Temperatur angibt. Bei einer Temperatur von 77 K bei N_2 und 273 K bei CO_2 liegt der Sättigungsdampfdruck p_0 bei 1 bar bzw. 34.8 bar. In vielen Fällen ist es sinnvoll, neben der Adsorption auch den Desorptionsast einer Isothermen zu bestimmen; hierzu wird nach abgeschlossener Adsorption der Probe in einzelnen Schritten Adsorbat über die Gasphase wieder entzogen. Der Verlauf der Sorptionsisotherme ist charakteristisch für die in der Probe vorhandenen und für das Messgas zugänglichen Porenstrukturen und liefert somit auch Informationen über die spezifischen Oberflächen [1999 Rouquerol].

Die Standardmethode zur Bestimmung der spezifischen Gesamtoberfläche von porösen Materialien basiert auf der von Brunauer et al. hergeleiteten Gleichung, welche die statistische Adsorption von Gasmolekülen in mehreren Lagen berücksichtigt [1938 Brunauer, 1985 Sing]. Die sogenannte BET-Gleichung in der linearisierten Form lautet:

$$\underbrace{\frac{p/p_0}{V_{\text{Ads}} \cdot (1 - p/p_0)}}_{y\text{-Wert}} = \underbrace{\frac{1}{V_m \cdot C}}_a + \underbrace{\frac{C-1}{V_m \cdot C}}_b \cdot \underbrace{\frac{p/p_0}{x\text{-Wert}}}_{x\text{-Wert}} ; \quad \text{Gl. 53}$$

hierbei ist C ein Parameter, der die Wechselwirkung des Gases mit dem Adsorbens beschreibt, V_{ads} ist das adsorbierte Volumen pro Probenmasse, und V_m das spezifische Gasvolumen, welches bei einer Monolagenbedeckung der gesamten Oberfläche entspricht. Gl. 53 stellt eine Geradengleichung dar, mit a als Achsenabschnitt und b als Steigung in der Einheit $\text{g/cm}^3\text{STP}$, die es aus dem linearem Fit zu ermitteln gilt. Durch Umformungen erhält man schließlich die Parameter C und V_m . Rechnet man nun V_m in die spezifische Stoffmenge v_m um, so erhält man die spezifische Gesamtoberfläche S_{BET} der Probe:

$$S_{\text{BET}} = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} \cdot N_A \cdot S_m = v_m \cdot N_A \cdot S_m \quad . \quad \text{Gl. 54}$$

Die Volumina V_m und V_{Ads} sind in $\text{cm}^3\text{STP/g}$ ($1 \text{ cm}^3\text{STP}$ bei $T_n = 273.15 \text{ K}$ und Normdruck $p_n = 1000 \text{ hPa}$) gegeben. Weiterhin sind N_A die Avogadro-Zahl und S_m die Fläche, die ein adsorbiertes Gasteilchen im Mittel an der Grenzfläche belegt (für CO_2 gilt $S_m = 0.17 \text{ nm}^2$ und für N_2 gilt $S_m = 0.162 \text{ nm}^2$ [1982 Gregg]).

Bei den Adsorptionseenthalpien E_{Ads} wird zwischen Physisorption ($E_{\text{Ads}} < 40 \text{ kJ/mol}$) und Chemisorption ($E_{\text{Ads}} > 40 \text{ kJ/mol}$) unterschieden. Die Abscheidung von Gasen stellt in dieser Arbeit immer eine Physisorption dar, da keinerlei chemische Reaktion mit dem Substrat auftritt. Um mittels Adsorptionsisothermen Aussagen über die Adsorptionsenergien treffen zu können, wird die Auswertemethode nach Dubinin-Radushkevich (DR) angewendet [1947 Dubinin]. Diese setzt ebenfalls die Messgrößen der Adsorptionsisothermen miteinander in Relation. Als Geradengleichung geschrieben hat die DR-Gleichung folgende Form:

$$\underbrace{\ln(V_{\text{Ads}})}_{y\text{-Wert}} = \underbrace{\ln(V_{\text{mic}})}_a - \underbrace{\left(\frac{R \cdot T}{E_{\text{Ads}} \cdot \beta}\right)^2}_b \cdot \underbrace{[\ln(p/p_0)]^2}_{x\text{-Wert}} . \quad \text{Gl. 55}$$

Hierbei ist V_{mic} das spezifische Mikroporenvolumen, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur bei Messdurchführung (für CO_2 ist $T = 273.15 \text{ K}$) und β ein Affinitätskoeffizient, welcher aus den Adsorptionspotentialen und dem potentiellen Bezugsadsorptiv (meist Benzen) folgt. Für CO_2 ist $\beta = 0.35$ [1975 Cadenberg]. So folgt aus der ermittelten Steigung b (in der Einheit mol) im Fall eines auswertbaren (linearen) Bereichs die Adsorptionseenthalpie E_{Ads} :

$$E_{\text{Ads}} = \frac{R \cdot T}{\beta \cdot \sqrt{b}} = \frac{8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273.15 \text{ K}}{0.35 \cdot \sqrt{b}} . \quad \text{Gl. 56}$$

2.2.2 Monte-Carlo-Simulation für eine Dynamik-Analyse

Es wurde ein Monte-Carlo-Simulations-Programm entwickelt, um das dynamische Verhalten adsorbierter Gase in einem porösen Wärmedämmstoff besser zu verstehen. Damit ist es möglich, die Haftzeiten einzelner Moleküle an kalten Oberflächen zu berechnen und Aussagen über die Beweglichkeit innerhalb eines Kryowärmedämmstoffes zu treffen. Analoge Ansätze wurden z.B. auch von Baglin entwickelt und angewendet [2007 Baglin].

Für die Simulation wurde eine zylinderförmige Pore mit der Länge L und dem Porendurchmesser d innerhalb eines porösen Materials angenommen, welche einem äußeren Temperaturgradienten (T_{kalt} und T_{warm}) ausgesetzt ist. Zu Beginn ist ein Gasteilchen innerhalb der Pore am Ort x_{old} an der Wand gebunden. Dieses Gasteilchen besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit sich von dieser Wand zu lösen und eine gewisse Wegstrecke l_m nach dem „Kosinus-Gesetz“ in eine zufällige Richtung innerhalb der Pore zu fliegen, bis es die nächste Wand am Ort x_{new} erreicht, siehe Abb. 22. Dort haftet das Teilchen wieder eine gewisse Zeit, um erneut zufällig loszufiegen, anschließend beginnt diese Prozedur von vorne.

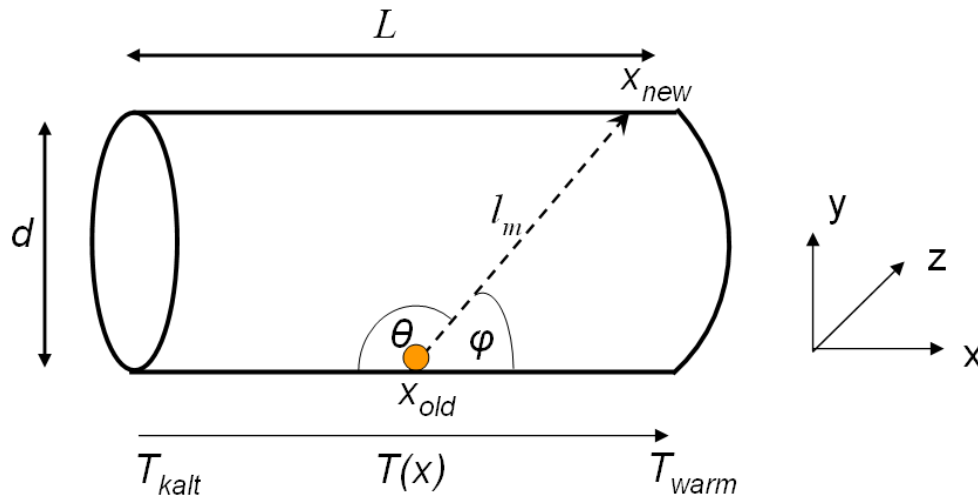


Abb. 22: Skizze der zylinderförmigen Modell-Pore mit der Länge L und dem Porendurchmesser d innerhalb eines äußeren Temperaturgradienten. Zusätzlich ist ein adsorbiertes Gasteilchen (orange) am Ort x_{old} eingezeichnet, bevor sich dieses in eine zufällige Richtung (durch φ und θ bestimmt) löst und am Ort x_{new} an der Porenwand adsorbiert.

Die Berechnung des neuen Ortes geschieht analytisch unter Verwendung der gängigen algebraischen Geometrie. Die Haftzeit t hängt von der Desorptions- bzw. Adsorptionsenergie E_{Ads} (Bindungsenergie) des Moleküls bzgl. des jeweiligen Substrats ab und kann mittels des pre-exponentiellen Vorfaktors ν_0 , der typischerweise im Bereich $6 \cdot 10^{14 \pm 1}$ Hz liegt, berechnet werden [1987 Böhm, 2006 Ulbricht]:

$$t = \left(\nu_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_{\text{Ads}}}{k_b \cdot T} \right] \right)^{-1}. \quad \text{Gl. 57}$$

Eine Rauheit der Oberfläche wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, kann aber über einen kleineren Porenradius näherungsweise berücksichtigt werden. Die Haftwahrscheinlichkeit s , oft auch Kondensationskoeffizient genannt, der CO_2 -Moleküle kann in dem betrachteten Temperaturbereich mit 1 angenommen werden, vgl. [1981 Haefner]. Der pre-exponentielle

Vorfaktor v_0 ist bei genauerer Betrachtung kein konstanter Wert, sondern eine Funktion der Temperatur und natürlich der Gaseigenschaften:

$$v_0 = \frac{s \cdot q \cdot \sigma}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_b \cdot T}} \quad \text{Gl. 58}$$

Hierbei stellt q eine Konstante dar ($q_{\text{CO}_2} = 5.80 \cdot 10^{10}$ Pa), σ ist die Querschnittsfläche des Adsorbats ($\sigma_{\text{CO}_2} \approx 2.8 \cdot 10^{-19}$ m²), und m ist die Masse eines Gasmoleküls ($m_{\text{CO}_2} = 44$ g/mol) [2002 Ulbricht, 2006 Ulbricht]. Der Vergleich der Querschnittsfläche nach Ulbricht et al. und der im Mittel belegten Grenzfläche für CO₂ $\approx 1.7 \cdot 10^{-19}$ m² nach Gregg et al. [1982 Gregg] zeigt einen leichten Unterschied, der in der jeweiligen Herleitung begründet ist. In dieser Arbeit werden daher der Literaturwert von Gregg für die Auswertung der Sorptionsmessungen und der Literaturwert von Ulbricht für die Monte-Carlo-Simulationen verwendet.

Das „Kosinus-Gesetz“ besagt, dass die Wahrscheinlichkeit der Desorption mit dem Kosinus des Winkels von der Senkrechten zur Substratfläche abnimmt. Dies wird mit den Winkeln φ und θ in der Simulation unter Verwendung von Kugelkoordinaten dadurch zum Ausdruck gebracht, dass φ in der y/z Ebene von 0 bis 90° und θ der x/y-Ebene von 0 bis 180° zufällig erzeugt und entsprechend mit dem Kosinus gewichtet werden.

Desorbierte Gasteilchen in einem realen, porösen Material können nicht nur entlang einer Pore von warm nach kalt bzw. umgekehrt propagieren, sondern sich mit der gleichen Wahrscheinlichkeit bei der Betrachtung eines eindimensionalen Wärmeflusses auch in der Ebene einer Temperatur fortbewegen. Die reale Bewegung in drei Raumrichtungen wird mit einem Zeitfaktor von 3 in der berechneten Verweilzeit berücksichtigt.

Theoretisch ist es möglich, dass sich ein Teilchen sehr flach ablöst und von der kalten zur warmen Seite fliegt. Dies ist aber im realen porösen Dämmstoff auszuschließen, so dass eine maximale Propagationslänge l_m von dem 5-fachen des Porendurchmessers als Obergrenze zugelassen wird.

In dieser 3D-Monte-Carlo-Simulation wird weiterhin angenommen, dass die Teilchen lediglich Wandstöße ausführen. Innerhalb der Dämmung liegen also kein Druckgefälle und keine treibende Kraft vor. Es wird jeweils die Bewegung eines Teilchens mit der Zeit innerhalb der Modellpore betrachtet. Diese Annahme, einzelne Teilchen zu betrachten und Teilchenstöße untereinander zu vernachlässigen, ist bei Gasdrücken berechtigt, bei denen die Knudsenzahl $Kn \gg 1$ ist (Gl. 15). Diese Schwelle stellt den Übergang vom Kontinuum zum molekularen Bereich dar. Bei einer Porengröße von 50 (10) μm und einer Temperatur von 100 K entspricht der dazugehörige Gasdruck ~ 0.7 (3.5) hPa. Die Teilchenbewegung ähnelt somit einem eindimensionalen random-walk oder einem „Hopping“-Modell. Zur Auswertung wird nacheinander eine ausreichend große Anzahl Teilchen (z.B. 100) simuliert und anschließend über die erhaltenen Werte gemittelt. So können Aussagen über die Verweilhäufigkeit und die jeweilige akkumulierte Verweilzeit je Ort, oder die durchschnittliche Zeit getroffen werden, welche ein Teilchen benötigt, um von der kalten Seite zur warmen Seite zu gelangen. Am wichtigsten für diese Arbeit ist jedoch die Verweilzeit an einem Ort $\tau(x)$, da diese proportional zur Massenverteilung $m(x)$ innerhalb des Dämmstoffes bei Abscheidung von Füllgasen ist: $m(x) \sim \tau(x)$.

MC-Simulationsergebnisse

Ein typischer Verlauf der Verweilzeiten in Abhängigkeit des Ortes ist in Abb. 23 gezeigt. Dazu wird eine Materialstärke des porösen Mediums $L = 25$ mm betrachtet, welchem ein lineares Temperaturprofil aufgeprägt wird mit 100 K auf der kalten Seite (T_{kalt}) und 300 K auf der warmen Seite (T_{warm}). Zur Auswertung wird die Materialstärke des porösen Mediums in 1000 gleichgroße Einzelparzellen zu je 25 μm Länge aufgeteilt. Die Desorptions- bzw. Adsorptionsenergie E_{Ads} (Bindungsenergie) des Moleküls wird zunächst auf 24 kJ/mol festgesetzt. Dies entspricht einem typischen Literaturwert für die Adsorptionsenergie von CO_2 nach Ulbricht et. al. [2006 Ulbricht].

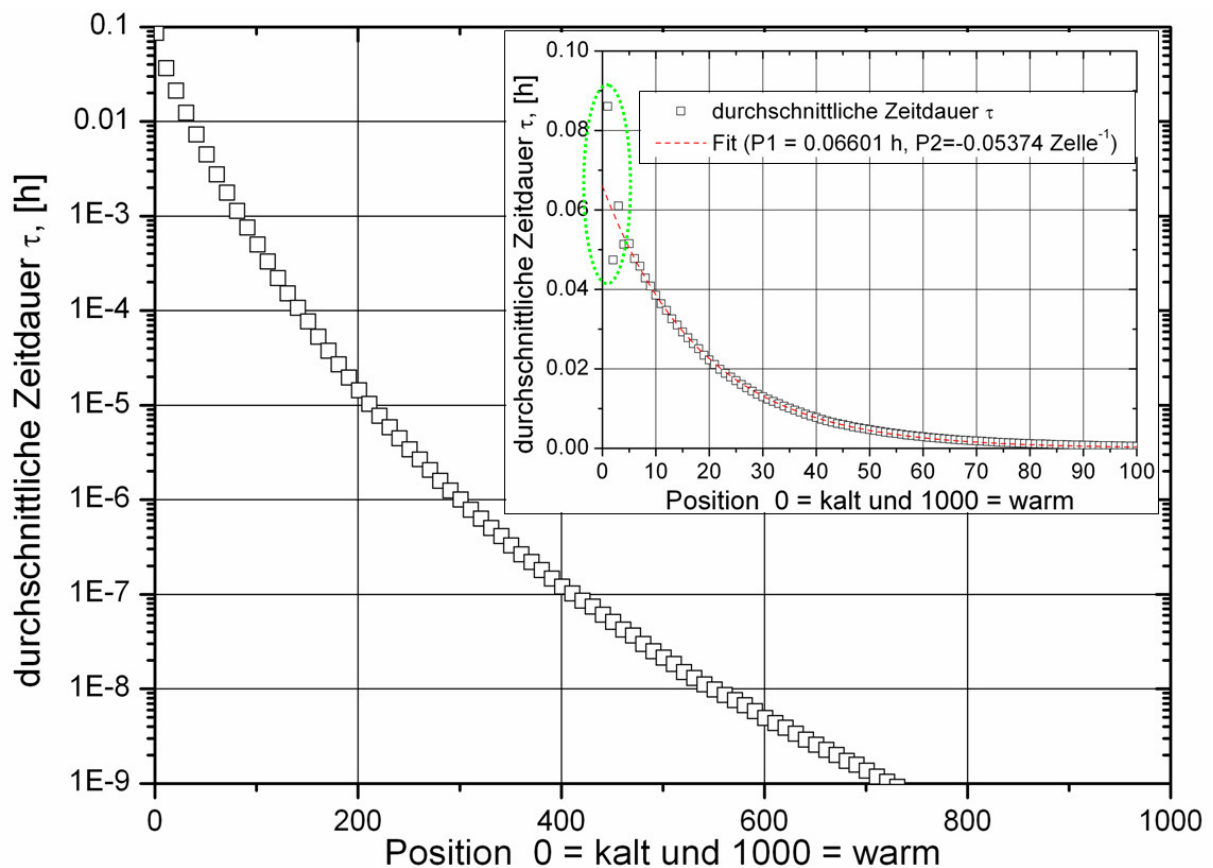


Abb. 23: Großer Graph: halb-logarithmische Auftragung der gemittelten Verweilzeiten in Abhängigkeit des Ortes für einen Porendurchmesser $d = 10$ μm , $T_{\text{kalt}} = 100$ K und $T_{\text{warm}} = 300$ K. Die aufsummierten Verweilzeiten ergeben eine mittlere Zeitdauer von ungefähr 1.1 Stunden, die ein Teilchen durchschnittlich benötigt, um von der kalten Seite durch das Material zur warmen Seite zu gelangen. Kleiner Graph: lineare Auftragung des kalten Bereiches. Zusätzlich wurde der Verlauf im relevanten Bereich angefitet nach Gl. 59. Hierbei stellt P1 einen Proportionalitätsfaktor und P2 einen Faktor im Argument eines Arrhenius-Ansatzes dar. Der kälteste Bereich (grün) weist aufgrund des verwendeten Algorithmus und der Randbedingungen leichte Abweichungen vom Fit auf.

Um die statistische Genauigkeit in einem ausreichenden Maß zu gewährleisten und die Rechenzeit zu begrenzen, wurde die betrachtete Teilchenanzahl auf 100 beschränkt, da durch Hochsetzen der Teilchenzahl (1000) keine merkliche Änderung in den Simulationsergebnissen festgestellt wurde. Außerdem wird die maximale Stoßanzahl eines Teilchens abhängig von den Parametern auf eine bestimmte Anzahl (10^9) begrenzt. Betrachtet

man kleine Poren, so kann es vorkommen, dass ein Teilchen die warme Seite nicht in akzeptabler Rechenzeit erreicht – sogenannte „statistische Ausreißer“, vgl. Abb. 24. Des Weiteren wird angenommen, dass sich die Teilchen unendlich schnell bewegen. Diese Annahme ist im relevanten Bereich durchaus gerechtfertigt, wenn man die tatsächliche Flugzeit mit der durchschnittlichen Haftzeit in Relation setzt. Bei 100 K beträgt die mittlere Geschwindigkeit $= (3 \cdot k_B \cdot T/m)^{(1/2)} = 237$ m/s, was bei einer Flugstrecke von 100 μm eine Flugzeit von ca. 4 ns entspricht. Die Haftzeiten bei 100 K hingegen sind um viele Größenordnungen größer. Variiert werden im Folgenden die Temperatur auf der kalten Seite T_{kalt} und die Porengröße d . Die warme Seite wird auf 300 K belassen.

Die Massenverteilung $m(x)$ kann mit einem Proportionalitätsfaktor (P1) und mit einem Faktor (P2) in einem Arrhenius-Ansatz angefitet werden, da die mittlere Verweilzeit τ proportional zur Massenverteilung des abgeschiedenen Füllgases ist [2007 Baglin]. Die entsprechende Fit-Funktion der Massenverteilung $m(x)$ in Abhängigkeit des Ortes x lautet:

$$\tau(x) \sim m(x) = P1 \cdot \exp(P2 \cdot x) \quad . \quad \text{Gl. 59}$$

An der kalten Seite (bei Position 0) kann ein Abweichen von der Fit-Kurve registriert werden, Abb. 23 kleiner Graph. Dies ist auf den verwendeten Algorithmus in Kombination mit Begrenzung des maximalen Flugstrecke l_m zurückzuführen, der am Rand für leichte Artefakte sorgt, welche aber bereits nach wenigen Teilschritten vernachlässigbar sind.

Die Ergebnisse des relevanten Parameterfeldes sind in Tab. 6 dargestellt. Hier wurden sowohl die Temperatur auf der kalten Seite, als auch die Porengröße variiert, um Aussagen über verschiedene Temperaturbereiche innerhalb einer Dämmung und verschiedene Materialklassen (Strukturgrößen) treffen zu können.

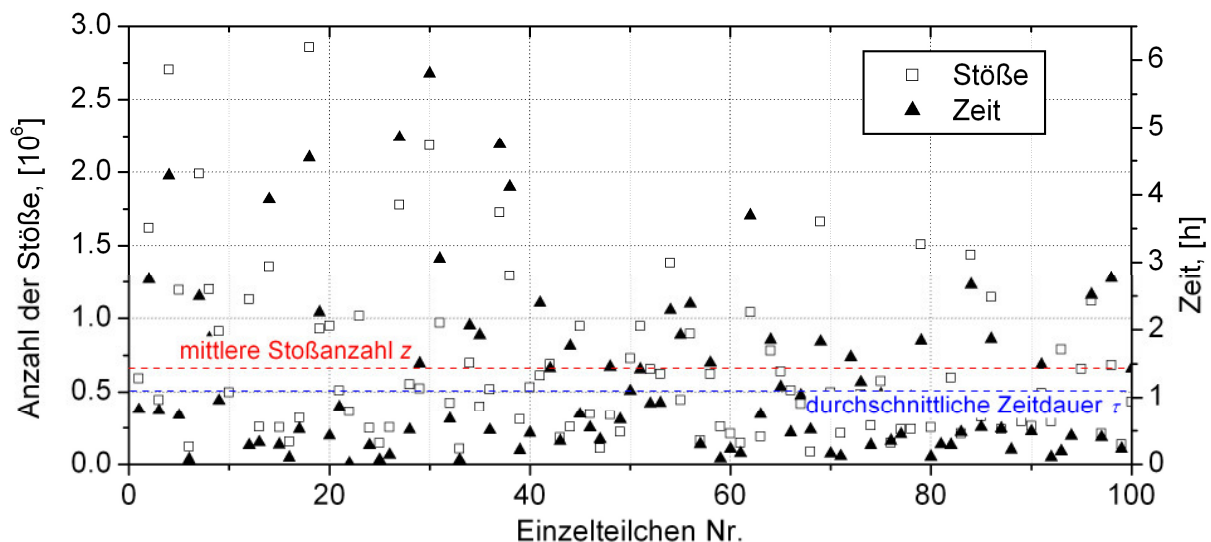


Abb. 24: Betrachtung der simulierten Einzelteilchen aus Abb. 23: Anzahl der Stöße mit der Porenwand und die benötigte Zeit. Zusätzlich sind noch die durchschnittliche Zeitdauer τ und die mittlere Stoßanzahl z angegeben.

Tab. 6: Parameterfeld zur Verdeutlichung der Empfindlichkeit auf die durchschnittliche Zeitdauer τ , die ein Teilchen benötigt, um von der kalten zur warmen Seite $T_{\text{warm}} = 300 \text{ K}$ innerhalb eines porösen Mediums zu wandern. Parameter sind die Temperatur auf der kalten Seite T_{kalt} und die Porengröße d . Zusätzlich wird die mittlere Stoßanzahl z angegeben. Für die Berechnung wurde eine Bindungsenthalpie von 24 kJ/mol verwendet.

$T_{\text{kalt}}, [\text{K}]$	$d, [\mu\text{m}]$	$\tau, [\text{Std.}]$	z
80	1	81000	$6.1 \cdot 10^7$
	10	910	$6.4 \cdot 10^5$
	50	36	$2.4 \cdot 10^4$
	100	14	6300
100	1	86	$5.6 \cdot 10^7$
	10	1.1	$6.4 \cdot 10^5$
	50	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^4$
	100	$1.3 \cdot 10^{-2}$	5600
120	1	1.6	$6.0 \cdot 10^7$
	10	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^5$
	50	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^4$
	100	$2.0 \cdot 10^{-4}$	6500

Da die Adsorptionsenergie E_{Ads} nicht genau bekannt ist, soll an dieser Stelle deren Einfluß verdeutlicht werden. Wählt man eine Auftragung der durchschnittliche Zeitdauer τ gegenüber der Adsorptionsenergie E_{Ads} , so kann man einen exponentiellen Zusammenhang feststellen, siehe Abb. 25. Für jede Erhöhung der Adsorptionsenergie um 2 kJ/mol kann man einen Faktor 7 bis 8 in der Zeitdauer verzeichnen. Dieser Arrhenius-Zusammenhang ist mit der Gl. 57 erklärbar und kann im Folgenden für Umskalierungen im Fall anderer Adsorptionsenergien für CO_2 verwendet werden.

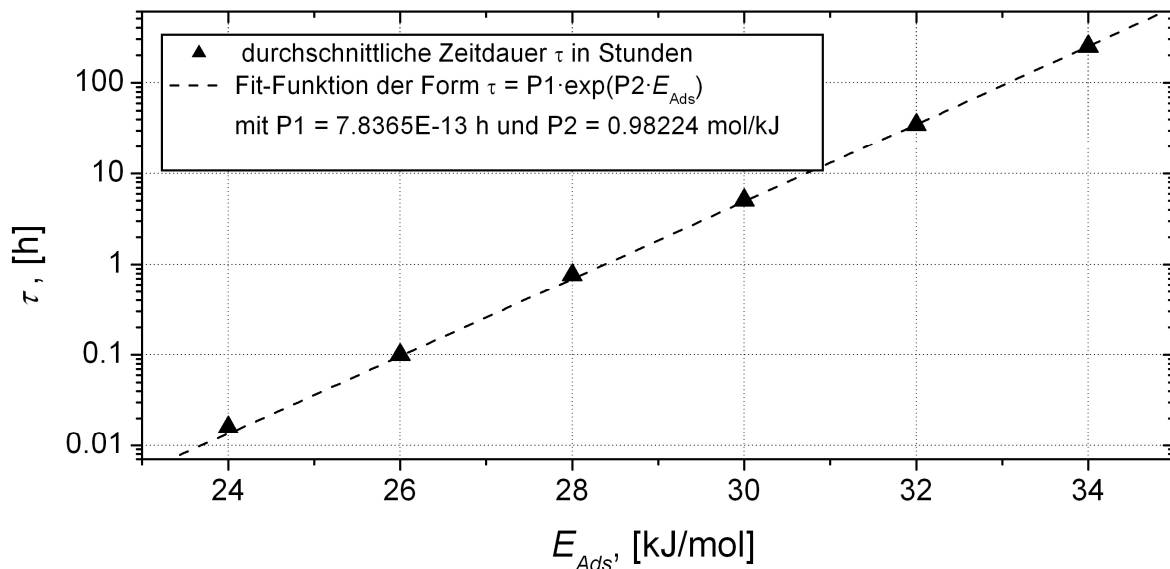


Abb. 25: Auftragung der durchschnittlichen Zeitdauer τ in Abhängigkeit von der Adsorptionsenergie E_{Ads} bei fester Temperatur auf der kalten Seite ($T_{\text{kalt}} = 120 \text{ K}$) und fester Porengröße ($d = 10 \mu\text{m}$). Zusätzlich ist ein Fit nach der Form der Gl. 57 durchgeführt worden.

3 Experimentelles

3.1 Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten mittels einer Plattenapparatur

Zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten wurde die Plattenapparatur Lola 4 verwendet, die ursprünglich ihren Namen durch das Wortspiel „**low lambda**“ (niedrige Wärmeleitfähigkeit) und der 4. Generation ihrer Art erhalten hat [1995 Heinemann]. Dabei handelt es sich um ein stationäres Messverfahren, bei welchem der zu untersuchenden Probe ein stationärer Temperaturgradient aufgeprägt wird. Dazu werden die zentrale Heizplatte (warme Platte), die Referenzplatten (kalte Platte) und die jeweiligen Schutzringe durch elektrische Widerstands-Heizungen und Kühlmittel auf die gewünschten Temperaturen geregelt. Eine Messung ist abgeschlossen, wenn die Kriterien der „Stationarität“ erfüllt sind.

Mit dieser Zweiplattenapparatur lassen sich Wärmeleitfähigkeiten über 5 Größenordnungen bestimmen, angefangen bei ungefähr 10^{-5} W/(mK) bis zu 1 W/(mK), in einem Temperaturbereich von -200°C bis 300°C . Der Gasdruck kann von 10^{-3} Pa bis 10^5 Pa in unterschiedlichen Atmosphären variiert werden. Zusätzlich kann ein externer Belastungsdruck aufgeprägt werden, um z.B. Dichteabhängigkeiten eines Dämmmaterials zu untersuchen. Befindet sich die Apparatur in einem stationären Zustand, kann die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T_m)$ bei einer Mitteltemperatur T_m wie folgt bestimmt werden:

$$\lambda(T_m) = \frac{P_{\text{el}} \cdot d}{2 \cdot A \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})}. \quad \text{Gl. 60}$$

Hierbei sind P_{el} die elektrische Leistung der zentralen Platte, d die Probendicke, A die Fläche der Probe und T_{warm} und T_{kalt} die Temperaturen der warmen Platte und der Referenzplatte. Die Mitteltemperatur kann für kleine Temperaturdifferenzen durch das arithmetische Mittel genähert werden: So ist z.B. für $T_{\text{kalt}} = 100$ K und $T_{\text{warm}} = 300$ K die arithmetische Mitteltemperatur 200 K, wohingegen die exakte Mitteltemperatur 215.4 K beträgt [2005 Fricke]:

$$T_m = ((T_{\text{kalt}}^2 + T_{\text{warm}}^2)(T_{\text{kalt}} + T_{\text{warm}})/4)^{1/3}. \quad \text{Gl. 61}$$

Ist hingegen $T_{\text{warm}} = 200$ K, beträgt die arithmetische Mitteltemperatur 150 K und die exakte Mitteltemperatur 155.4 K.

3.1.1 Erweiterung der Plattenapparatur

Zu Beginn dieser Arbeit bestand die bislang ungelöste Problemstellung der Entwicklung einer Messmöglichkeit zur Untersuchung des Einflusses von abgeschiedenem CO_2 auf die Wärmeleitfähigkeit von porösen Dämmmaterialien und die Bestimmung der dafür verantwortlichen Mechanismen. Es musste sichergestellt werden, dass die Neuentwicklung folgende Punkte ermöglicht bzw. gewährleistet:

- Flexibilität (aufgrund mechanische Belastungsdrücke und kompressibler Proben),
- Injektion einer definierten Gasmenge in die Probe,
- Gasdruckdifferenzen (Vakuum/Atmosphärendruck),
- Gasdichtigkeit,
- Kühlung auf kryogene Temperaturen,
- eine korrekte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zulässt.

Die erarbeitete Lösung bestand in der Erweiterung der bestehenden Plattenapparatur Lola 4 zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Materialien mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten mittels eines Spezial-Membranbalges, der als gasdichter Probenbehälter diente.

Da es aus Sicherheitsgründen nicht möglich war, mit flüssigem Wasserstoff LH_2 (20 K) oder aus Kostengründen mit flüssigem Helium LHe (4 K) zu arbeiten, wurde flüssiger Stickstoff LN_2 (77 K) zur Kühlung auf der kalten Seite verwendet. Die warme Platte, auf der auch das Gas injiziert wurde, wurde auf Raumtemperatur (293 K) gehalten.

Zum Aufbau [2008b Geisler, 2009 Hoffmann]: Die obere Referenzplatte wurde entfernt, damit T_{kalt} möglichst gering war. Aus Platz- und Effizienzgründen musste das Messverfahren außerdem auf eine Ein-Platten-Messung umgeschrieben und umgebaut werden. Dazu wurde die untere Referenzplatte auf die gleiche Temperatur wie die warme Platte geregelt, zusätzlich wird zwischen ihnen ein Dämmmaterial eingebracht, so dass aufgrund von kleinen Temperaturdifferenzen ein eventueller Wärmestrom vernachlässigbar war. Die große Temperaturdifferenz, ungefähr 200 K, zwischen warmer und kalter Seite war aus verschiedenen Gründen zwingend zu realisieren. Zum einen entspricht dies am ehesten dem späteren Anwendungsfall, und zum anderen musste vermieden werden, dass CO_2 vor Eintritt in den Membranbalg abscheidet, oder es zu einer inhomogenen Abscheidung innerhalb der Probe kommt. Des Weiteren wurden durch die große Temperaturdifferenz radiale Wärmeströme minimiert. In der Regel (beim Standard-Betrieb) wird lediglich ein Temperaturgradient von 10 bis 20 K appliziert, bei dem ein Korrekturverfahren erforderlich ist [1995 Heinemann].

Die Erweiterung durch den Spezial-Membranbalg und die Peripherie (Drucksensoren, Ventile, Temperatursensoren, CO_2 -Druckgasflasche) ermöglicht das separate Evakuieren und Befüllen (Injektion) mit CO_2 des Rezipienten der Plattenapparatur und des Membranbalgs. Zusätzlich werden die Temperaturen und der Gasdruck innerhalb der Probe erfasst, siehe Abb. 26. Der verwendete Gasdrucksensor p_2 ist ein gasartabhängiger Konvektions-Pirani-Vakuumsensor, der den benötigte Druckbereich von 10^{-2} - 10^5 Pa abdeckt, siehe auch Anhang A.

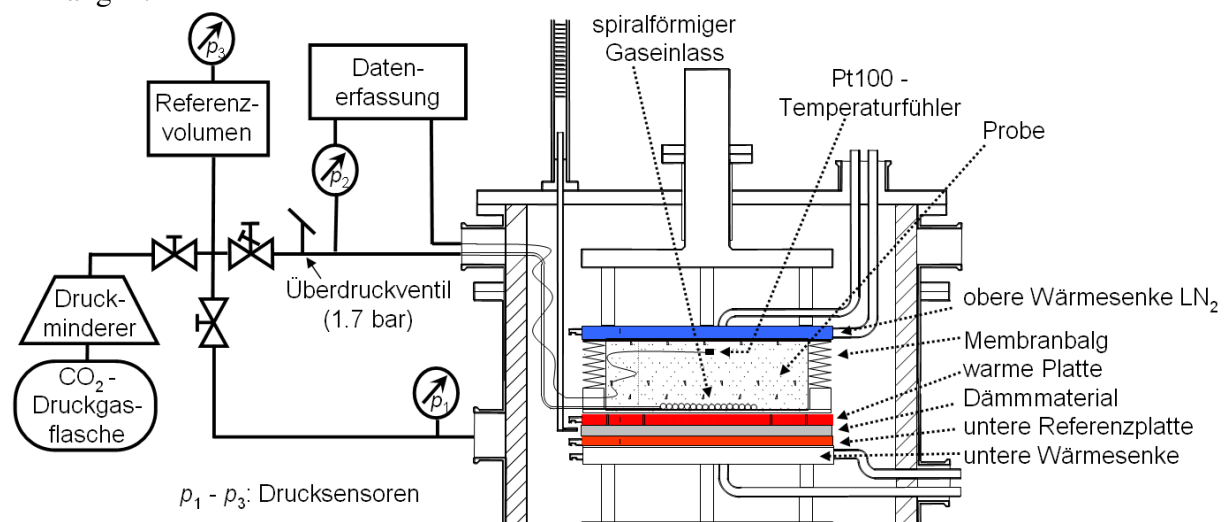


Abb. 26: Versuchsaufbau der erweiterten Plattenapparatur Lola 4. Zur quantitativen CO_2 -Injektion wurde die Apparatur mit einem Spezial-Membranbalg als Probenbehälter kombiniert. Die Peripherie ermöglicht das separate Evakuieren und Befüllen mit Gas des Rezipienten und des Membranbalgs, sowie die Erfassung der Temperaturen innerhalb der Probe und des Gasdrucks.

3.1.2 Messprinzip

Eine genauere Darstellung des Membranbalgs ist in Abb. 27 gegeben. Durch das Einbringen von fünf Pt100-Tempersensoren wird die Messung der Temperaturschichtung innerhalb der Probe ermöglicht. Somit kann simultan sowohl ein integraler Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ_{total} als auch die Wärmeleitfähigkeit der Einzelschichten λ_i aus den Temperaturen T_i und den Einzelschichtdicken d_i bestimmt werden.

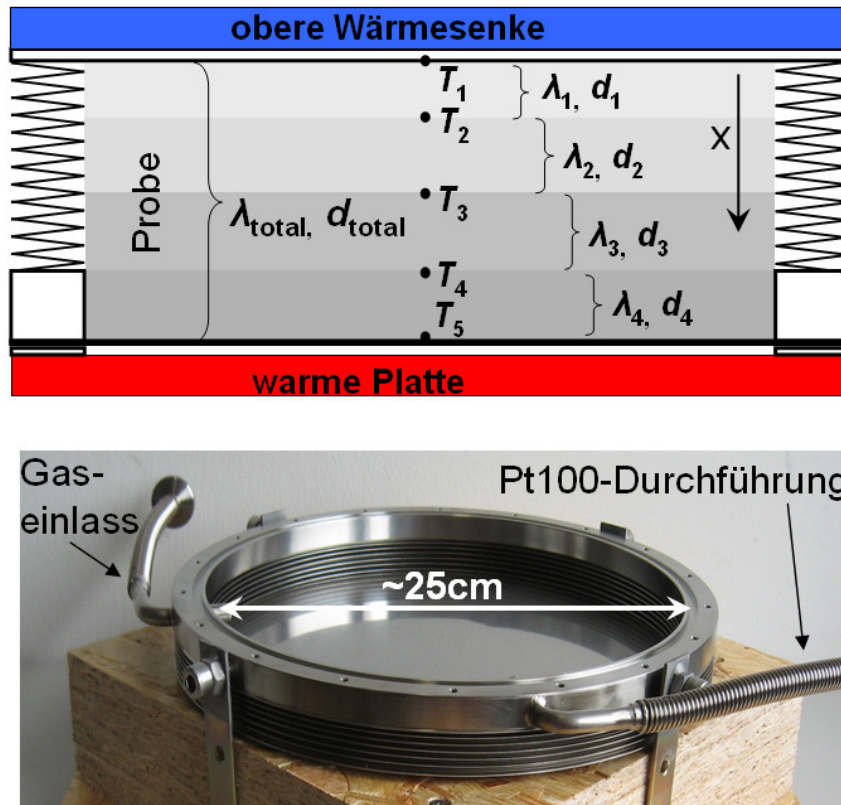


Abb. 27: Oben: Schematische Skizze des Membranbalgs im Schnitt und der zusätzlichen Temperatursensoren T_i innerhalb der Probe im Abstand d_i zueinander. Unten: Foto des geöffneten Membranbalgs.

Für die Bestimmung der einzelnen Wärmeleitfähigkeiten λ_i muss auch hier ein stationärer Zustand vorliegen. Dann kann aus den Temperaturen T_i , der elektrischen Leistung P_{el} und der Größe der Probenfläche $A \approx 0.0154 \text{ m}^2$ die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_i für eine bestimmte Mitteltemperatur bestimmt werden:

$$\lambda_i(T_m) = \frac{P_{\text{el}} \cdot d_i}{A \cdot (T_{i+1} - T_i)} \quad \text{Gl. 62}$$

3.1.3 Beschreibung der Messprozedur (Methode: ECI und EIC)

Um den Einfluss des Füllgases und das Abscheideverhalten auf die Wärmetransportmechanismen mit Messungen zu quantifizieren, wurden die bestimmenden Parameter variiert, um so ihren Einfluß zu identifizieren. Die wesentlichen Parameter umfassen dabei die injizierte CO₂-Menge, die Temperaturen und das Abkühlverfahren. Um den späteren Anwendungsfall nachzustellen, wurden die Proben zusammen mit dem Füllgas auf kryogene Temperaturen (auf der kalten Seite) abgekühlt (EIC-Methode: Acronym für **E**vacuation, **I**njection und **C**ooling). Da diese Methode aber nur wenig Aussagen über die Empfindlichkeit der verschiedenen Systeme gegenüber der absoluten CO₂-Menge liefert, wurde eine alternative Messprozedur entwickelt. Dazu wurden die evakuierten Proben zuerst abgekühlt und anschließend mit verschiedenen definierten Mengen Füllgas sukzessiv beladen (ECI - Methode). Das Schaubild Abb. 28 gibt eine Übersicht über die Einzelschritte der zwei Methoden.

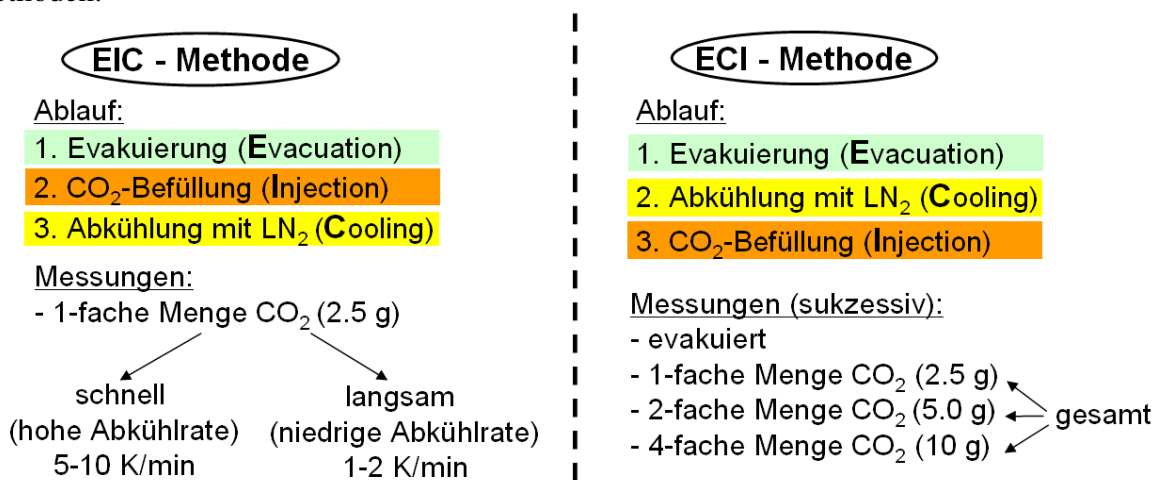


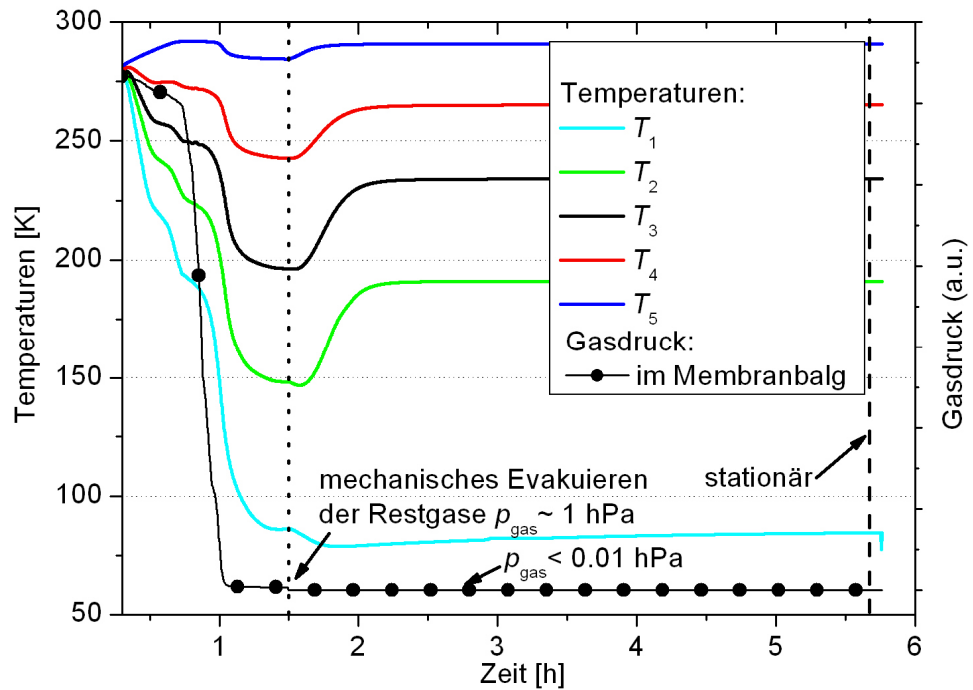
Abb. 28: Schaudiagramm der entwickelten Messmethoden zur Parametervariation, um den Einfluss und das Abscheideverhalten des Füllgases auf die Transportmechanismen der Wärmeleitfähigkeit mit Messungen zu quantifizieren. Die EIC- und die ECI-Methode unterscheiden sich leicht im Ablauf (farblich markiert), aus dem sich der Name der Methode ergibt.

Zur Auswertung der einzelnen Messungen muss sich das System in einem stationären Zustand befinden. Erst wenn die eingebrachte Leistung P_{el} eine zeitliche Abweichung kleiner dem folgenden Grenzwert unterschreitet:

$$\frac{P_{el}(t) - P_{el}(t - 50 \text{ min})}{P_{el}(t)} \leq 0.2\% , \quad \text{Gl. 63}$$

und die zeitliche Abweichung der Soll-Temperaturen durch PI-Reglung bis auf einige 10^{-3} K konstant gehalten werden können, gilt die Messung als stationär und kann nach Gl. 62 ausgewertet werden. Die Auswirkungen dieser Kriterien werden bei der Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten entsprechend bei der resultierenden Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Ist das System thermisch stationär, gilt dies nicht zwingend bzgl. der Massenverteilung der abgeschiedenen Gase. Umlagerungen an energetisch günstigere Orte z.B. aufgrund eines geringeren Dampfdrucks in Porenstrukturen (Kelvin-Gleichung) können weiterhin auftreten. Eine Abschätzung der Zeitkonstanten wurde in Kap. 2.2.2 durchgeführt. In Abb. 29 ist jeweils ein typischer zeitlicher Verlauf einer Messung nach der EIC- und der ECI-Methode dargestellt.

EIC-Methode:



ECI-Methode:

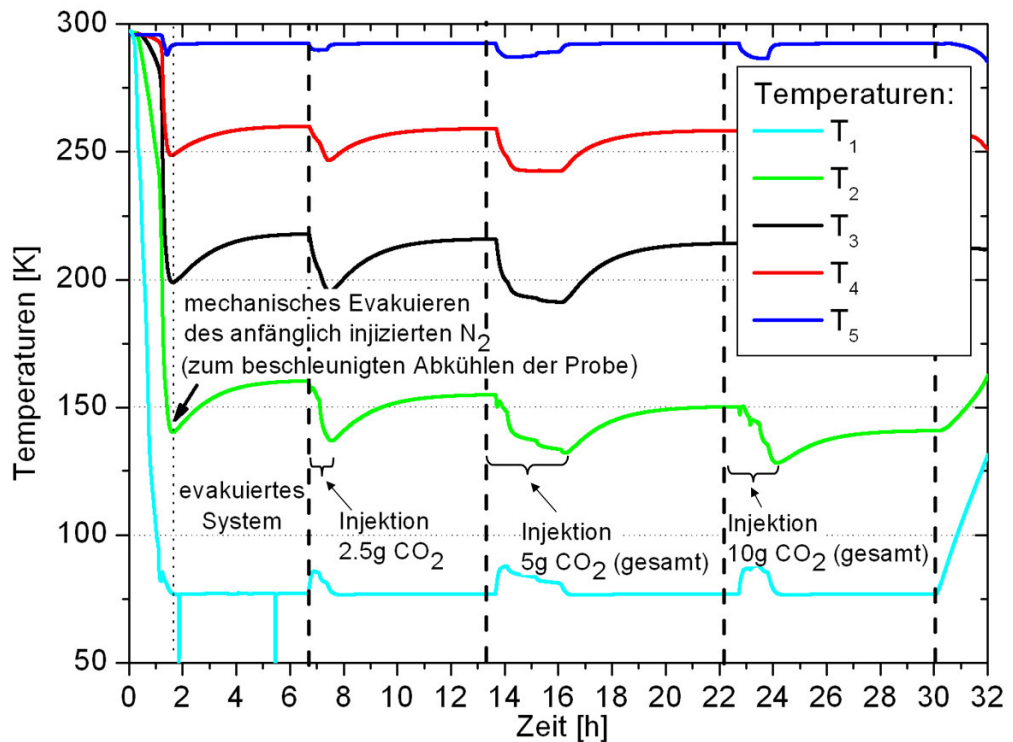


Abb. 29: Oben: Typischer zeitlicher Verlauf der eingebrachten Temperatursensoren und des Gasdruckes innerhalb der Probe entsprechend der EIC-Methode. Zusätzlich ist das Abpumpen der Restgase dargestellt (kurze Striche bei 1.5 h). Hierbei durchlaufen die Temperaturen ein Minimum vor Erreichen des stationären Zustandes (lange Striche bei ca. 5.5 h). Dieses Minimum wird durch zwei sich teilweise überlagernde Effekte hervorgerufen: Zum einen durch eine erhöhte Gesamtwärmeleitfähigkeit in Folge der injizierten Gase, welche das Temperaturprofil zu tieferen Temperaturen verschiebt, und anschließend durch die Gasdruckerniedrigung (Abpumpen der Restgase). Hierbei wird dem System Verdampfungswärme entzogen, weil ein kleiner Teil der adsorbierten Gase in die Gasphase wechseln. Diese hat eine weitere Abkühlung zur Folge (vgl. T_1 bis T_4). Anschließend relaxiert das System.

Unten: Typischer zeitlicher Verlauf bei der ECI-Methode. Hier wird ebenfalls ein Relaxieren nach vollständiger Injektion und Abscheidung des CO_2 zum neuen stationären Zustand beobachtet. Bei Sensor T_1 tritt neben der erhöhten Gesamtwärmeleitfähigkeit während der Injektion der Effekt freierwerdender Kristallisationswärme auf, welches sich in einem Anstieg der gemessenen Temperatur äußert.

3.1.4 Messunsicherheiten

Positionsbestimmung der Temperatursensoren

Die Einbringung der Temperatursensoren erfolgte jeweils schichtweise in möglichst äquidistanten Abständen während der Probenpräparation. Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die verwendeten Pt100-Sensoren innerhalb der Probe in der Höhe verrutschen oder verkippen. Um eine möglichst genaue Position des Sensors in der Probe zu erhalten, wurde die gesamte Probe mit N₂ belüftet und bei einer kleinen Temperaturdifferenz von 5 K vermessen. Dies bietet den Vorteil, dass die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{belüftet}}$ in diesem Zustand in der gesamten Probe sehr hoch ist, und dass diese eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Der Temperaturgradient in der Probe ist somit annähernd linear. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Umformung von Gl. 62 zum Berechnen der einzelnen Schichtdicken d_i und damit der Positionen der Temperatursensoren:

$$d_i = \frac{A(T_{i+1} - T_i)}{P_{\text{el}}} \lambda_{\text{belüftet}} \quad \text{Gl. 64}$$

Mit Hilfe dieses Vorgehens kann die Ortsbestimmung mit einer relativen Unsicherheit kleiner 5 % durchgeführt werden.

Thermische Simulationen

Das verwendete Messverfahren beruht auf dem idealerweise eindimensionalen Wärmestrom von der warmen Platte zur kalten Platte. Schon durch leichte Temperaturgradienten in radialer Richtung können unerwünschte Wärmezu- oder -abströme auftreten und so die Messung verfälschen. Um den Einfluss des Edelstahlmembranbalgs und der eingebrachten Temperatursensoren zu quantifizieren wurden thermische Simulationen mit dem Programm „Flex PDE“ durchgeführt [2010 FlexPDE]. In das Programm wurde der 3-dimensionale Aufbau des Membranbalgs und der begrenzenden Platten (warm und kalt) eingearbeitet. Außerdem wurden den einzelnen Materialien die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten zugewiesen.

Simuliert wurde die Auswirkung der maximalen Temperaturschwankungen von $\pm 10 \cdot 10^{-3}$ K zwischen der zentralen warmen Platte und den dazugehörigen Schutzringen, welche durch die Kalibrationsungenauigkeit und äußere Einflüsse hervorgerufen wurden. Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatursensoren und der elektrischen Verkabelung (4-Pol-Messung mit Phosphor-Bronze-Kabel jeweils $\varnothing = 0.127$ mm) innerhalb einer Probe mit einer angenommenen Gesamtwärmeleitfähigkeit von 0.001 W/(mK) untersucht.

Die Simulationen haben gezeigt, dass der Wärmestrom durch die Probe, der zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen wird, durch den Messaufbau nur minimal (<5%) verfälscht wird. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Temperaturmessung mit den Pt100 in der Probe unverändert bleibt. Da es sich um eine Simulation handelt, wird die Realität nur annähernd wiedergegeben, so dass mögliche Abweichungen, wie z.B. thermische Kontaktwiderstände, zu leichten Änderungen führen können. Eine signifikante Beeinflussung wird jedoch ausgeschlossen [2009 Hoffmann].

Auswirkung des Membranbalgs auf den Belastungsdruck

Die Verwendung eines flexiblen und gasdichten Edelstahl-Membranbalgs als Probenbehälter war zur genauen Untersuchung des Einflusses der Gasabscheidung auf die Wärmeleitfähigkeit erforderlich. Dieser kann große Gasdruckdifferenzen von 0.1 MPa, wie sie bei der Kryoevakuiertung auftreten, aufgrund der Membraneigenschaften in radialer Richtung aushalten und ist gleichzeitig in der Symmetrieachse flexibel.

Um eine gute thermische Ankopplung der Proben und des Membranbalgs an die Plattenapparatur zu gewährleisten, wurde das Gesamtsystem mit einer entsprechenden Kraft belastet und dadurch komprimiert. Die externe Kraft teilt sich aufgrund der Parallelschaltung der Federelemente (Probe und Membranbalg) folglich zum einen auf die Probe p_{ext} und zum anderen auf den Membranbalg auf. Wie Abb. 30 veranschaulicht, nimmt für eine Komprimierung der Probe die benötigte Kraft immer stärker zu, je dichter diese gepresst wird. Beim Membranbalg hingegen liegt bis zur „minimalen Dicke“ eine kleine und konstante Federstärke von ca. 30 N/mm vor. Danach bedarf eine weitere Komprimierung eines sehr großen Kraftaufwandes (> 3000 N/mm). Um eine Korrektur für den Belastungsdruck auf die Probe p_{ext} durchführen zu können, wurde der Membranbalg ohne Probe in einer externen Zug-Druck-Prüfmaschine untersucht [2010 ZWICK]. Aus der Auswertung folgt die Unsicherheit bzgl. des externen Belastungsdrucks p_{ext} auf die Proben. Aufgrund der unterschiedlichen Probeneigenschaften der untersuchten Proben und der daraus resultierenden unterschiedlichen Komprimierungsgrade des Membranbalgs, bedurfte es jeweils einer separaten Auswertung. Die ermittelten maximalen und minimalen Belastungsdrücke lagen somit bis zu einem Faktor zwei auseinander.

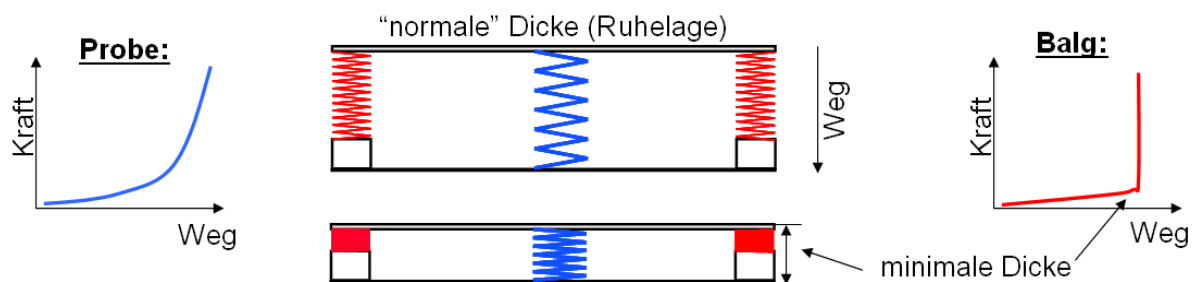


Abb. 30: Außen: Kraftaufwand zur Komprimierung der Probe (blau) und des Membranbalgs (rot). Mitte: Unterschiedliches Federverhalten der Probe sowie des Membranbalgs in Abhängigkeit von der Probendicke.

Restgasdrücke

Während der Messungen ist der Gasdruck nicht auf die theoretisch zu erwartenden Restgasdrücke für CO_2 abgefallen, vgl. Abb. 11. Die Restgasdrücke für die ECI-Methode lagen im Bereich $(0.03-1.65) \cdot 10^2$ Pa, für die EIC-Methode im Bereich $(0.2 \text{ bis } 0.8) \cdot 10^2$ Pa. Im Falle von Fasern als Probenmaterial lag der Restgasdruck sogar im Bereich $(6-11) \cdot 10^2$ Pa. Dieser Gasdruck führt für alle verwendeten Materialien zu einer signifikanten Gaswärmeleitfähigkeit und verhindert somit ein eindeutiges Trennen der Festkörperwärmeleitfähigkeit vom bekannten Strahlungsanteil. Aus diesen Gründen wurden die verbliebenen Gase nachträglich

abgepumpt. Es wurden folgende Ursachen als mögliche Quellen für das Vorhandensein von Restgasen untersucht, welche im Folgenden kurz diskutiert werden sollen:

1. Unreinheiten des CO₂-Gases,
2. Ausgasen der Proben,
3. Leckagen.

1. Unreinheiten des CO₂-Gases:

Die Nebenbestandteile des verwendeten Gases und der danach zu erwartende Restgasdruck sind in Tab. 7 gezeigt. Unreinheiten im Injektions-Gas scheiden somit als Ursache aus. Hierbei ist noch keine Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes eingerechnet, welches den Restgasdruck noch weiter verringern würde.

Tab. 7: Erwarteter Restgasdruck aufgrund der CO₂-Reinheit und in Anbetracht, dass KW (Kohlenwasserstoffe), CO und H₂O frühzeitig ausgefroren werden [2008 Linde].

Typ	Reinheit in %	Nebenbestandteile [ppm]					Restgasdruck [10 ² Pa]
		O ₂	N ₂	KW	CO	H ₂ O	
5.3	99.9993	2	3	1	0.5	1	0.0050

2. Ausgasen der Proben:

Ein Ausgasen der Proben kann ausgeschlossen werden, da die Proben vorm Präparieren und nach dem Einbau in die Messzelle für mindestens einen Tag bei ca. 60°C ausgeheizt und gleichzeitig evakuiert wurden. Ein anschließendes Ausschalten der Vakuumpumpen führte bei 20°C zu keinem nennenswerten Druckanstieg ($\Delta p_{\text{gas}} < 1 \text{ Pa}$ innerhalb einer Stunde).

3. Leckagen:

Leckagen waren aufgrund des zur Verfügung gestandenen Equipments für den Aufbau der benötigten Peripherie (vgl. Versuchsaufbau Abb. 26) trotz He-Lecksuche nicht komplett zu vermeiden. Es existierten drei (a-c) mögliche Leckagebereiche, die für die Restgasdrücke verantwortlich sind:

- a.) Labor ↔ Referenzvolumen
- b.) Lola-Rezipient ↔ Probenbehälter
- c.) Labor ↔ Probenbehälter (bis Feinventil)

a.) Die Leckagerate für die Vakuumkomponenten, welche mit dem Probenbehälter verbunden sind und außerhalb des Lola-Rezipient bis zum Feinventil reichen, wurde zu ungefähr $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ bestimmt. Diese Leckage ist folglich nicht für die gemessenen Restgasdrücke verantwortlich.

b.) Beim Befüllen des zuvor evakuierten Referenzvolumens mit CO₂ ist zusätzlich Luft in dieses eingetreten. Um eine möglichst gute Reinheit des CO₂ zu erreichen, wurde das Referenz-Volumen zuerst evakuiert, um anschließend mit $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ absolut CO₂, entsprechend

5g CO₂, befüllt zu werden. Auf diese Weise wurde der Zeitraum, welchen das Referenzvolumen Unterdruck im Vergleich zur Umgebung aufwies, minimiert. Der unvermeidbare, kurze Zeitraum zwischen Evakuieren und Befüllen ist somit eine Erklärung für die gemessenen Restgasdrücke für die ECI- und EIC-Methode. Anschließend wurde die Hälfte des CO₂ im Referenzvolumen durch manuelles Regeln eines Feinventils mit einem Druck von ca. 20 hPa in die evakuierte Probe eingelassen; solange bis der Überdruck im Referenzvolumen im Vergleich zum Atmosphärendruck abgebaut war. Dieser Vorgang dauerte ca. 20 bis 30 Minuten.

c.) Die Leckagerate zwischen Lola-Rezipient und Probenbehälter (durch in der Deckeldichtung befindliche Fasern) wurde für kleine Druckdifferenzen ($< 2 \cdot 10^3$ Pa) maximal zu $5 \cdot 10^{-2}$ mbar·l/s bestimmt. Dies führte bei der ECI-Methode beim Injizieren der CO₂-Menge zu einem geringen Gasanteil, der in den evakuierten Rezipienten abgesaugt wurde und scheidet somit als Ursache für die Restgasdrücke aus.

Bei der EIC-Methode hingegen ist der Differenzdruck zwischen dem Lola-Rezipient p_1 und dem Membranbalg p_2 nicht konstant und weist alternierende Vorzeichen auf. Ursache hierfür ist, dass das manuelle Nachregeln des Gasdrucks im Rezipienten während des Abkühlprozesses nicht optimal durchzuführen war. Somit lag der Überdruck beim Abkühlen abwechselnd in der Probe und dem Lola-Rezipient vor. Der größte Überdruck im Lola-Rezipienten ($> 10^4$ Pa) lag kurzzeitig vor, als beim Abkühlen die Sättigungsdampfdruckkurve von CO₂ erreicht wurde und der Gasdruck p_2 im Membranbalg sehr schnell sank. Um N₂ und andere Fremdgase in der Probe möglichst gering zu halten, wurde versucht, einen leichten CO₂-Gasüberdruck p_2 in der Probe einzustellen, so dass das Füllgas in der Probe tendenziell abgepumpt wird.

Fazit

Die Leckagen „Lola-Rezipient ↔ Probenbehälter“ und „Labor ↔ Probenbehälter“ sind für die gemessenen Restgasdrücke hauptverantwortlich und werden durch nachträgliches Abpumpen beseitigt, um eine signifikante Gaswärmeleitung zu unterdrücken.

CO₂-Menge

Die Unsicherheit der absoluten CO₂-Menge konnte unter Berücksichtigung der verschiedenen Leckagen der Ablesegenauigkeit des Manometers p_3 sowie der Unsicherheit der Größe des Referenzvolumens zu 10% bestimmt werden.

3.2 Bestimmung der CO₂-Verteilung mittels Neutronen-Radiographie

3.2.1 Prinzip der Neutronennutzung zur Materialanalyse

Die Neutronen-Radiographie stellt neben der Neutronen-Streuung eine bekannte Variante der wissenschaftlichen Nutzung von Neutronen dar. Die Neutronenstreuung wurde bereits 1946 von Clifford Shull entdeckt und später von Bertram Brockhouse weiterentwickelt [1947 Shull, 1952 Brockhouse]. Seit den 50er Jahren sind die Neutronen-Streuung und die -Radiographie als physikalische Untersuchungsmethode weltweit etabliert. Aufgrund der Wechselwirkung von Neutronen mit Atomkernen und den magnetischen Momenten von Elektronen dienen Neutronen zur Untersuchung der Struktur, der Dynamik sowie der magnetischen Ordnung kondensierter Materie in der atomaren Größenordnung. Da die freie Weglänge thermischer Neutronen in kondensierter Materie von der Größenordnung Millimeter ist, können Neutronen im Vergleich zu Elektronen tief in Materie eindringen und ermöglichen so die Untersuchung der Volumeneigenschaften.

Für diese Arbeit ist die direkte Abschwächung der Neutronen nach Transmission von Interesse, d.h. um welchen Anteil sich der einfallende Neutronenstrom beim Durchqueren der Probe abgeschwächt hat. Die Auswertung einer Radiographie erlaubt bei gezielter Variation eines Bestandteils der Probe mittels einer Referenzmessung den Rückschluss auf eine quantitative Veränderung innerhalb der Probe. Um eine quantitative Aussage bzgl. der Konzentrationsverteilung von abgeschiedenem CO₂ zu treffen, wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) Neutronentransmissionsmessungen an der Vollglaskugelschüttung durchgeführt [2006 Hilger]. Teilergebnisse sind im Jahresbericht der HZB [2010 HZB] veröffentlicht. Eine genauere Darstellung erfolgte ebenfalls [2010a Geisler]. Im Folgenden werden die verwendete Methode und deren Theorie dargestellt.

3.2.2 Theorie der Neutronen-Radiographie

Bei der Radiographie ist die Abschwächung der Neutronen in Vorwärtsrichtung von Interesse. Die Abschwächung der Neutronen wird im Wesentlichen durch den Streuquerschnitt der streuenden Atomkerne bestimmt und hängt von den Eigenschaften der Atomkerne ab, d.h. sowohl verschiedene Nuklide als auch Isotope führen zu einer charakteristischen Änderung.

Zur Auswertung von Radiographien wird in der Literatur oft das Lambert-Beersche Gesetz als Näherung verwendet [2005 Hassanein, 2008 IAEA]. Dieses beschreibt die Abschwächung einer Strahlung mit einem exponentiellen Zusammenhang zwischen der Anfangsintensität I_0 und der resultierenden Intensität I , wobei α der spezifische Abschwächungskoeffizient und d die jeweilige zu durchquerende Dicke der Probe bezeichnet:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad . \quad \text{Gl. 65}$$

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt streng genommen nur für Absorption, kann jedoch in erster Näherung für optisch dünne und streuende Proben verwendet werden. Im Bereich der untersuchten Probendicken betragen die Abweichungen der beiden Gesetzmäßigkeiten weniger als 1%.

Zusammen mit der Intensität I_0 ohne Probe wird die Transmission T berechnet:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d} \quad . \quad \text{Gl. 66}$$

Aus der Literatur können effektive Werte für die Neutronenabschwächung für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Dichte für Berechnungen herangezogen werden. Eine charakteristische Größe ist die 1/e-Weglänge, bis die Anfangsintensität I_0

bis auf $\approx 36.8\%$ abgefallen ist, vgl. Tab. 8. Der Kehrwert dieser Wegstrecke l_n von Neutronen wird als Abschwächungskoeffizient α bezeichnet:

$$\frac{I\left(l_n = \frac{1}{\alpha}\right)}{I_0} = \frac{1}{e} \quad . \quad \text{Gl. 67}$$

Tab. 8: Charakteristische Wegstrecke l_n von Neutronen für ausgewählte Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Dichte [2009 Nist]. Hierbei steht SiO_2 stellvertretend für Silicaglas und CF_2 für das Polymer Teflon (PTFE).

Material	Dichte g/cm ³	Wellenlänge			
		3 Å	4 Å	5 Å	6 Å
		Abfall auf 1/e nach			
		cm	cm	cm	cm
SiO₂	2.6	3.515	3.4585	3.456	3.426
SiO₂	1.0	9.140	9.061	8.980	8.907
CO₂	1.9	2.743	2.743	2.742	2.742
B	2.5	0.054	0.040	0.033	0.027
Al	2.7	8.789	8.230	7.738	7.300
Fe	7.9	0.741	0.680	0.629	0.584
CF₂	2.2	2.777	2.777	2.777	2.777
H₂O	1.0	0.177	0.177	0.177	0.177

Für einen Verbund i homogen verteilter Komponenten oder ein in i Schichten angeordnetes System, werden die einzelnen Transmissionen T_i miteinander multipliziert, um zu einer Gesamttransmission T_{Ges} des Systems zu gelangen:

$$T_{\text{Ges}} = T_1 \cdot T_2 \cdot T_3 \cdots T_i = \prod_{k=1}^i T_k \quad . \quad \text{Gl. 68}$$

So ist es möglich, aus einer lokal begrenzten Referenzmessung $I_{\text{Ges,Ref}}(x,y)$ - in der x/y -Ebene und z als Transmissionsrichtung - des evakuierten Systems und einer Messung, bei der CO_2 in der Probe kondensiert ist $I_{\text{Ges,CO}_2}(x,y)$, aus dem Signalverhältnis beider Messungen auf die CO_2 -Verteilung bzw. deren lokale Abschwächung am Ort (x,y) zurückzurechnen. Diese Auswertung wird im Folgenden „Quotientenverfahren“ genannt:

$$T_{\text{CO}_2}(x,y) = \frac{I_{\text{Ges,CO}_2}(x,y)}{I_{\text{Ges,Ref}}(x,y)} \quad . \quad \text{Gl. 69}$$

Hierbei bedeuten Werte kleiner „1“ Abschwächung der Neutronen durch abgeschiedenes CO_2 . Dieser Ausdruck ist gleichbedeutend mit:

$$T_{\text{CO}_2}(x,y) = e^{(-\alpha_{\text{CO}_2} \cdot d_{\text{CO}_2})} \quad . \quad \text{Gl. 70}$$

Aus einer Abschwächung kann auf die jeweilige CO_2 -Dicke d_{CO_2} innerhalb der Probe zurückgerechnet werden:

$$d_{\text{CO}_2} = -\frac{\ln(T_{\text{CO}_2})}{\alpha_{\text{CO}_2}} \quad . \quad \text{Gl. 71}$$

3.2.3 Aufbau und Umfang des Neutronen-Radiographie-Experimentes

Bei der Konstruktion des Probenbehälters sind aufgrund der starken Abschwächung keine Materialien zu verwenden, die Eisen oder Bor enthalten, da ansonsten die Signalstärke zu gering geworden wäre. Des Weiteren ist die Kondensation und das Ausfrieren von Wasser unbedingt zu vermeiden, vgl. Tab. 8. Der konzipierte Probenhalter musste zusätzlich zur minimalen Neutronenschwächung (ausreichende Signalstärke) mehrere Bedingungen erfüllen. Es war zwingend notwendig, dass eine möglichst identische Temperaturdifferenz zu den thermischen Messungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (Kap. 3.1) auf die Probe aufgeprägt wird. Dazu wurde die Unterseite des Probenhalters ebenfalls mit LN₂ gekühlt und die Oberseite wird elektrisch auf Raumtemperatur geheizt. Dabei war darauf zu achten, dass trotz der anderen Probendimensionen möglichst parallele Isothermen in der Probe vorliegen. Dies schränkte die mögliche Materialauswahl weiter ein. Außerdem war eine Vakuum-Schutzatmosphäre zur Vermeidung von Eisbildung auf dem Probenhalter zwingend notwendig. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurde ein großes T-Stück (DN100) als Vakuumkammer verwendet, siehe Abb. 31. Die zwei parallel gegenüberliegenden Blindflansche sind aus einer speziellen Aluminium-Legierung (AlMg3) gefertigt, damit der Neutronenstrom nur minimal abgeschwächt wird. Sämtliche Durchführungen (Zuleitung der Temperaturmessfühler, LN₂-Zuleitung und Vakuumanschluss) werden durch einen Spezial-Flansch am verbleibenden Schenkel realisiert. Im Inneren befindet sich der eigentliche Probenhalter aus PTFE (Teflon) mit 2 Sichtfenstern aus Silicaglas. Diese Sichtfenster sind aufgrund mechanischer und thermischer Belastbarkeit sowie der geringen Signalabschwächung erforderlich. PTFE wurde aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit und ebenfalls aus mechanischen und thermischen Konstruktionsgründen gewählt.

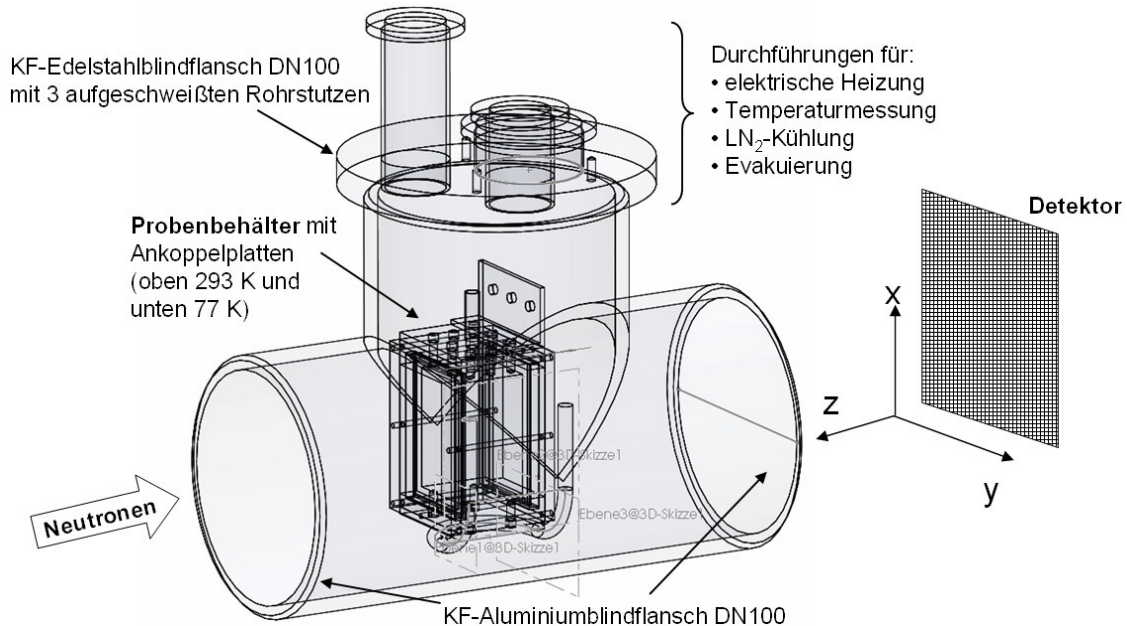


Abb. 31: Halbtransparente CAD-Zeichnung des Probenbehälters und der Vakuumkammer (T-Stück) für Neutronenradiographie-Untersuchungen. Zusätzlich ist der Detektor skizziert.

Der Versuchsaufbau samt Peripherie (externe Anschlüsse, Ventile und Drucksensoren) ist in Abb. 32 skizziert. Dieser Aufbau ermöglicht CO₂-Kryokondensations-Experimente analog zu den Messungen in der erweiterten Plattenapparatur durchzuführen. Die spezifische abgeschiedene CO₂-Menge ist vergleichbar zu den Wärmeleitfähigkeitsmessungen an der Vollglaskugelschüttung nach der ECI-Methode.

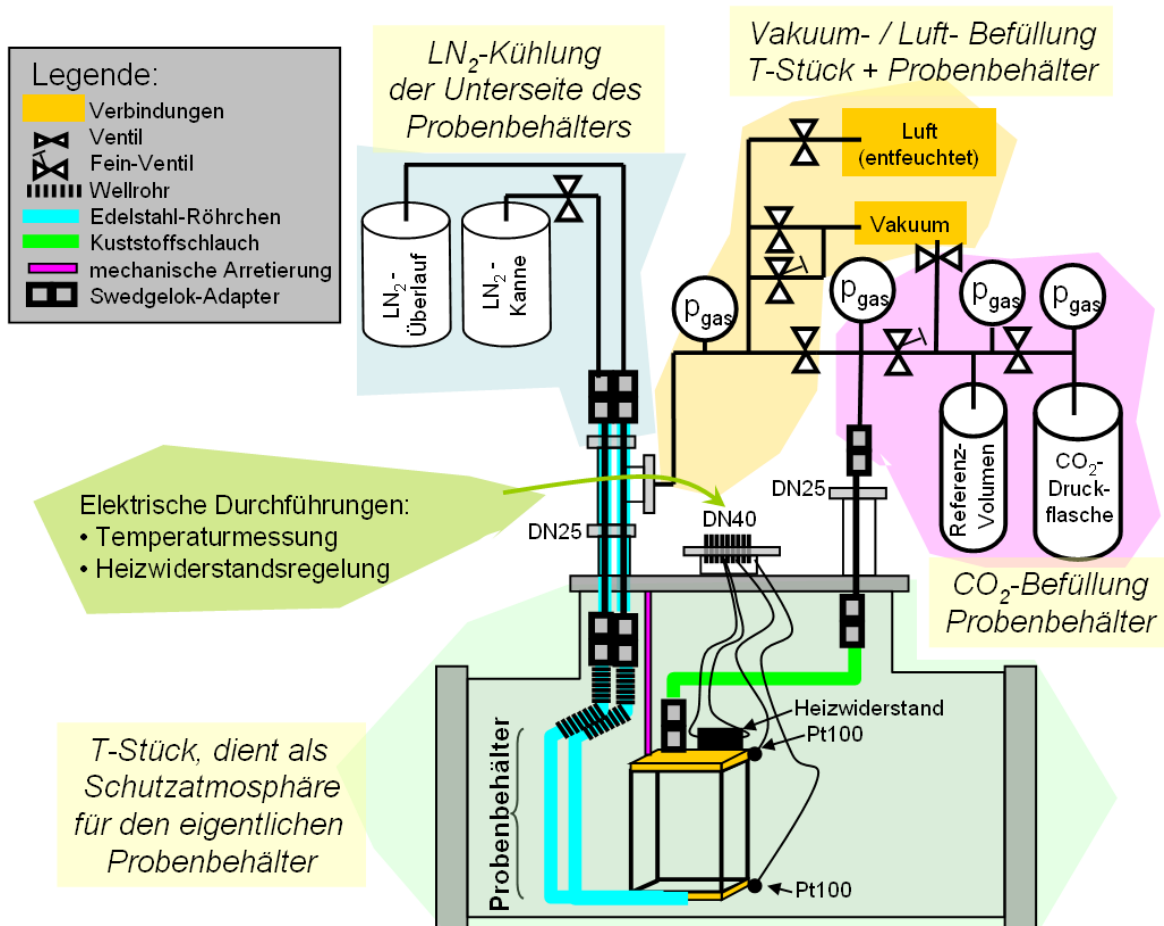


Abb. 32: Versuchsaufbau für das Neutronen-Radiographie-Experiment am HZB. Zentrale Einheit bildet das T-Stück samt Probenbehälter. Die Peripherie umfasst sämtliche Zuführungen zur Datenerfassung, Gas-Injektion, Evakuierung und Temperierung.

3.2.4 Thermische Simulation des Probenbehälters

Bei der Konzeption des Probenbehälters stand vor allem die thermische Vergleichbarkeit zu den Messungen in der erweiterten Plattenapparatur im Mittelpunkt. Damit der Kurzschlusswärmestrom von warmer zu kalter Seite über die Probenbehälterberandung nicht zu groß wird, wurde PTFE als Wandmaterial verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit von PTFE ist bei Raumtemperatur $\lambda_{\text{bulk,PTFE}} \approx 0.2 \text{ W/(mK)}$. Aufgrund mechanischer Stabilitätsgründe und weil PTFE stärker Neutronen-abschwächend ist, wurde Silicaglas als Sichtfenstermaterial verwendet ($\lambda_{\text{bulk,SiO}_2} \approx 1.0 \text{ W/(mK)}$), siehe dazu auch Abb. 67 im Anhang B. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Probe (evakuierte Vollglaskugelschüttung) wurde auf $\lambda_{\text{probe}} = 0.01 \text{ W/(mK)}$ gesetzt. Ein Aluminium-Probenbehälter bzw.- Sichtfenster ($\lambda_{\text{bulk,Aluminium}} \approx 200 \text{ W/(mK)}$) hätte bei gleicher Dimensionierung einen ca. 1000-fach bzw. 200-fach größeren Wärmestrom zur Folge gehabt und schied somit aus. Simulationen mit FlexPDE haben für den gewählten Aufbau einen Wärmestrom von ungefähr 1 W durch den Probenbehälter samt Probe und Sichtfenstern ergeben. Dies stellt einen sehr geringen Anspruch an die Heizungsregelung und an die Kühlleistung, obwohl eine sehr große Temperaturdifferenz angelegt wurde (293 K auf der warmen Seite und 77 K auf der kalten Seite). In Abb. 33 ist der vereinfachte Aufbau des Probenbehälters sowie die Ergebnisse der Isothermenberechnung im Inneren gezeigt. Bis auf kleine Abweichungen am Probenbehälterrand sind die Isothermen annähernd parallel. Bei der späteren Auswertung der

Neutronenströme wird deshalb das Signal in der mittleren Achse verwendet, mit den Temperaturen korreliert und anschließend mit der thermischen Charakterisierung in der erweiterten Plattenapparatur verglichen.

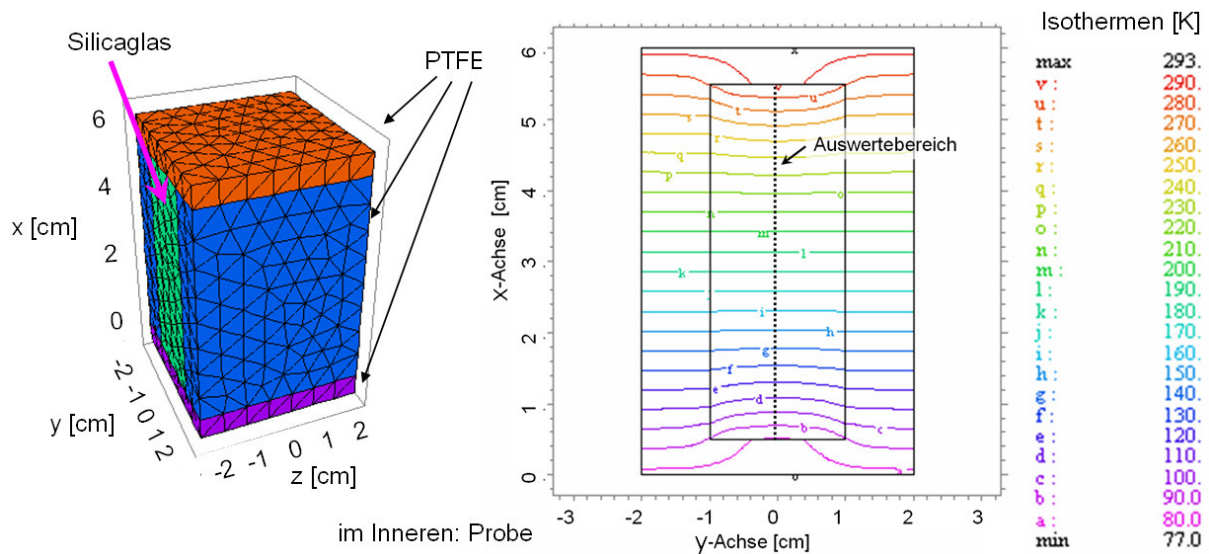


Abb. 33: Links: vereinfachter Aufbau des Probenbehälters: PTFE-Gehäuse mit Silicaglas-Sichtfenstern und Probe im Inneren. Rechts: Simulation der Isothermen innerhalb des Probenbehälters samt Probe bei $z=0$. Zusätzlich ist der Auswertebereich entlang der vertikalen Mittelachse eingezeichnet.

3.2.5 Messunsicherheiten

Zählraten:

Der benutzte Messplatz am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin ist mit einem $(10 \times 10) \text{ cm}^2$ großen LiZnS-Szintillator ausgestattet, dessen Erregung mittels eines gekühlten 16-bit IR-Detektors (CCD-Kamera: Andor DW436N-BV) mit 2048×2048 Pixel erfasst wird. Der an der Anlage zur Verfügung stehende Neutronenstrom beträgt ca. 10^6 Neutronen/(s·cm²). Dabei handelt es sich um einen „weißen“ Strahl (großer Wellenlängenbereich) mit dem Maximum bei 3.5 \AA (0.35 nm). Somit fallen bei der Radiographie pro Pixel ca. 25 Neutronen pro Sekunde auf.

Die Belichtungszeit je Aufnahme betrug 5 min und somit ca. 7.000 Neutronen pro Pixel bei einer Leermessung. Durch Abschwächung der Probe und durch Intensitätsinhomogenitäten kann von einer durchschnittlichen Neutronenanzahl von ca. 5.000 ausgegangen werden. Diese Anzahl weist eine statistische Schwankung von ~ 70 Neutronen auf, was einem relativen Anteil von ca. 1.4% entspricht. Bei der späteren Auswertung wurde über einen Streifen der Breite 300 Pixel gemittelt, so dass sich die statistische Unsicherheit auf ca. 0.08% verringert. Intensitätsinhomogenitäten, wie sie im Folgenden diskutiert werden, übertreffen diesen Wert jedoch. Eine Korrektur diesbezüglich ist nur schwer möglich. Deshalb wird das ausgewertete Signal pauschal mit einer relativen Unsicherheit von 0.2% belegt.

CO₂-Menge:

Das Gesamtvolumen des leeren Probenbehälters beträgt $(3 \times 3 \times 5) = 45 \text{ cm}^3$. Die Größe des Referenzvolumens wurde auf 112.5 cm^3 eingestellt, vgl. Abb. 33. Dies entspricht dem 5-fachen Volumen des freien Volumens in der Probe (Vollglaskugeln mit der Porosität $\Pi = 0.5$). Die injizierte CO₂-Menge betrug jeweils ca. das 2.5-fache des freien Volumens bei

1 bar, was umgerechnet 0.13 g bzw. 0.3 Vol-% (Verhältnis des Volumens des festen CO₂ zum Probenvolumen) entspricht. Apparativ bedingt und durch die Ablesunsicherheit des Drucksensors und dessen absoluten Genauigkeit kann die Unsicherheit in der CO₂-Menge auf 20% zusammengefasst werden. Die injizierte Gasmenge stellt eine gute Vergleichbarkeit zu den thermischen Messungen mit der modifizierten Plattenapparatur und einen Kompromiss zur erwarteten Signalabschwächung und -auflösung für das Neutronenexperiment dar.

Temperatur-Messung:

Die Messung der Temperaturen erfolgte mittels Pt100-Sensoren auf der Ober- und Unterseite des Probenbehälters. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt bei Raumtemperatur ± 0.3 K. Bei 77 K beträgt die Messungenauigkeit der Pt100 ca. ± 2.3 K. Da die Temperatur auf der kalten Seite aufgrund des Phasenübergangs des LN₂ sehr genau bekannt ist, wird diese auf 77 K gesetzt. Der Temperatursensor auf der kalten Seite war an der Bodenplatte des Probenbehälters angebracht und maß jedoch eine Temperatur von lediglich 116 K (-177 °C). Dies ist wahrscheinlich auf eine mangelhafte thermische Ankopplung der LN₂-Kühlung zurückzuführen. Dies konnte innerhalb der zur Verfügung stehenden kurzen Messzeit am HZB nicht behoben werden, sollte jedoch bei Nachfolgeuntersuchungen nachgebessert werden. Die auf der kalten Seite erreichte Temperatur hat auf die Aussagekraft der Messergebnisse keine negativen Auswirkungen. Der Temperatursensor auf der warmen Seite war am Deckel des Probenbehälters angebracht und maß eine Temperatur von 300 K. Berücksichtigt man den Temperaturhub von jeweils 3 K durch die Probenbehälterwände, welcher mittels den Wärmeleitfähigkeiten bestimmt wurde, und nimmt den Temperaturgradient in erster Näherung als linear an, dann beträgt dieser etwa 3.6 K/mm.

Signal-Verschmierung:

Im Wesentlichen treten zwei Verschmierungsquellen auf. Der größte Anteil der Verschmierung des Signals wird durch die Divergenz des Neutronenstrahls hervorgerufen [2009 Kardjilov]. Diese beträgt bei diesem Versuchsaufbau aufgrund des großen apparativ bedingten Abstandes zum Detektor ≈ 16 Pixel bzw. ≈ 800 μm , vgl. Abb. 34.

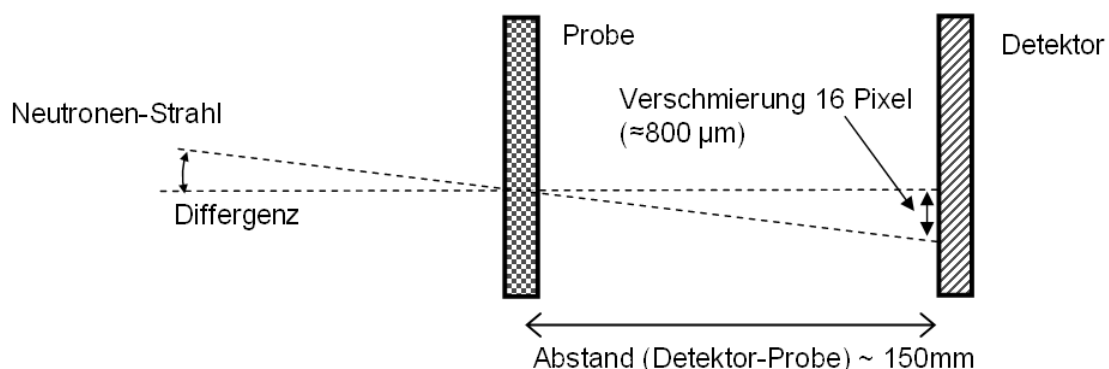


Abb. 34: Skizze des Versuchsaufbaus (nicht proportional): Verschmierungseffekt aufgrund der Divergenz des Neutronenstrahls.

Eine weitere Verschmierung wird durch die Größe der verwendeten Blende verursacht. Die Blende begrenzt die Auflösung auf ≈ 300 μm bzw. ≈ 6 Pixel [2006 Hilger]. Diese Verschmierung kann im Vergleich vernachlässigt werden. Die maximale Gesamtverschmierung beträgt somit 16 Pixel auf dem Detektor.

3.2.6 Signalkorrektur und Artefaktdiskussion zur Neutronen-Radiographie

Der Neutronenstrahl („beam“) weist ein klares Intensitätsmaximum in der räumlichen Verteilung (in der x/y-Ebene) auf. Dieses Maximum wurde möglichst auf den interessanten kalten Bereich des Probenbehälters ausgerichtet, in dessen Bereich die Abscheidung von CO₂ erwartet wurde, siehe Abb. 35.

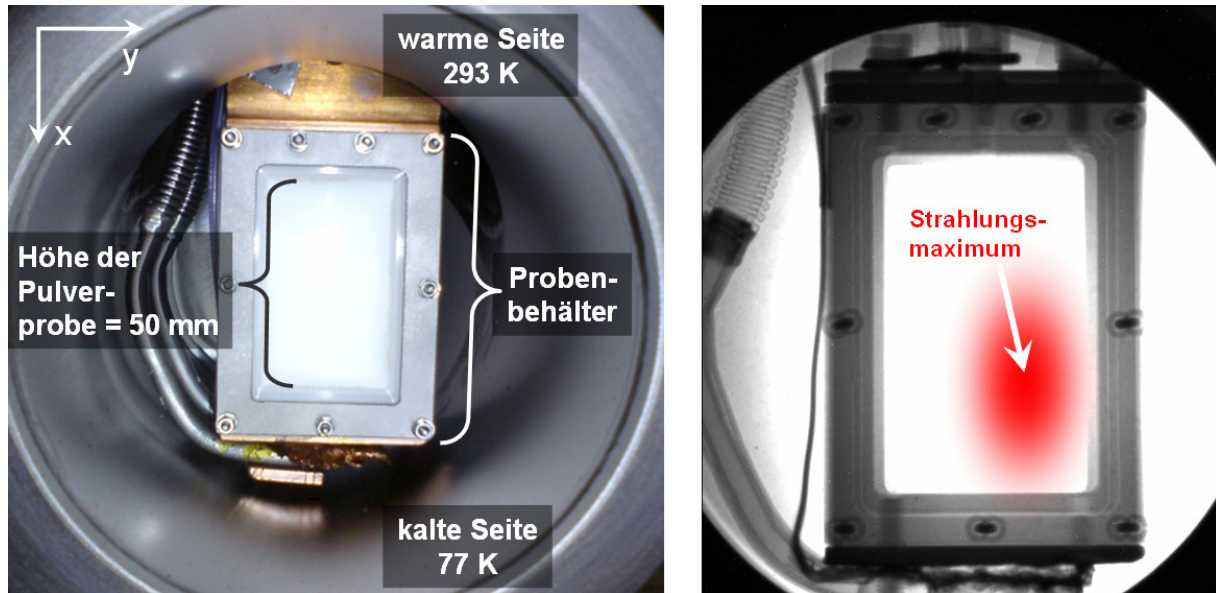


Abb. 35: Links: Foto des Probenbehälters im Vakuumbehälter. Rechts: Radiographie des Probenbehälters mit eingezeichnetem qualitativen Intensitätsverlauf des Neutronenstrahls (rot).

Das verwendete Quotienten-Verfahren bildet pixelweise ein Intensitätsverhältnis zweier Radiographien (Gl. 69) und macht so bereits kleinste Änderungen sichtbar. So kommt es, dass kleinste Verrückungen um wenige 100 μm (entspricht ca. 2 Pixel) bereits sichtbare Pseudo-Abschwächungen und -Überhöhungen liefern. Dies soll am theoretischen Beispiel einer angenommenen Gaußglocken-förmigen Abschwächung auf 60% der Ausgangsintensität im Maximum (Kurve 1) gezeigt werden, welche in der zweiten Messung (Kurve 2) um eine gewisse Strecke (acht Wegeinheiten) verschoben wurde, siehe Abb. 36. Werden nun beide

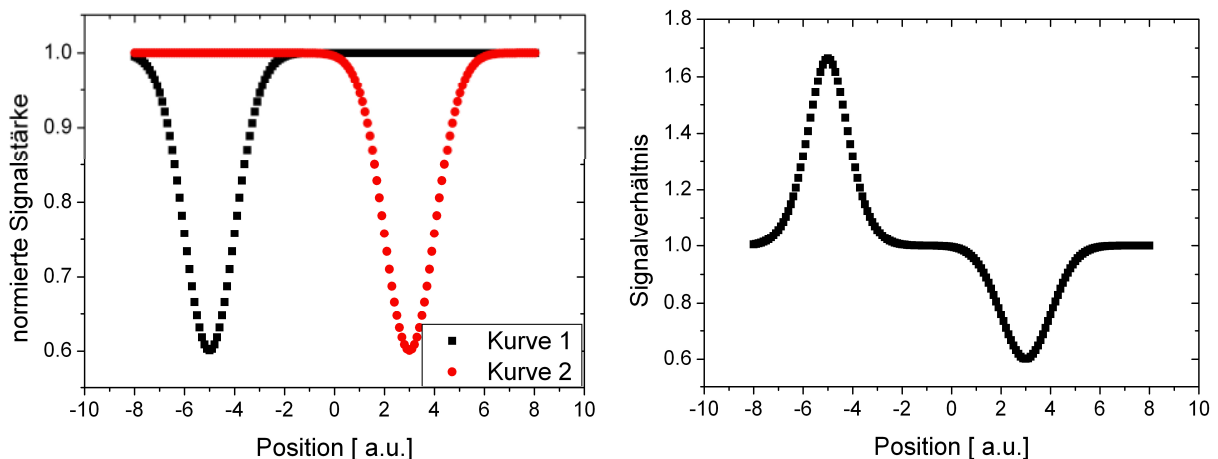


Abb. 36: Links: Gaußglockenförmige Signalabschwächung um einen Abstand (acht Wegeinheiten) verrückt. Rechts: Das Signalverhältnis zeigt die resultierende Pseudo-Überhöhung und -Abschwächung.

Signale durcheinander geteilt, so erhält man ein Pseudosignal, obwohl nur eine leichte Verschiebung stattfand. Diese Artefakte sind bei den Auswertungen von eigentlichen Effekten zu unterscheiden. Als Hilfestellung gilt, dass jede Überhöhung aufgrund einer Verschiebung ebenfalls eine Abschwächung fast gleicher Größe besitzen muss. Der Abstand dieser Pseudo-Signale hängt von der Größe des verrückten Objektes ab, welches einen Peak in der Neutronenabschwächung hervorruft. Bei der Auswertung zweidimensionaler Radiographien können diese Artefakte zu so genannten „Kanteneffekten“ führen, welche z.B. von Luft-/Vakuumspalten oder Probenhalterwänden stammen.

Ein weiteres Artefakt wird durch die Aufteilung des Hauptstrahls der Neutronen für verschiedene Experimente hervorgerufen. Dadurch kommt es jedoch zu Beeinflussungen der Intensität. Dies ist die Ursache für einen zeitlich und räumlich nicht homogenen und konstanten Neutronenstrom, siehe Abb. 37.

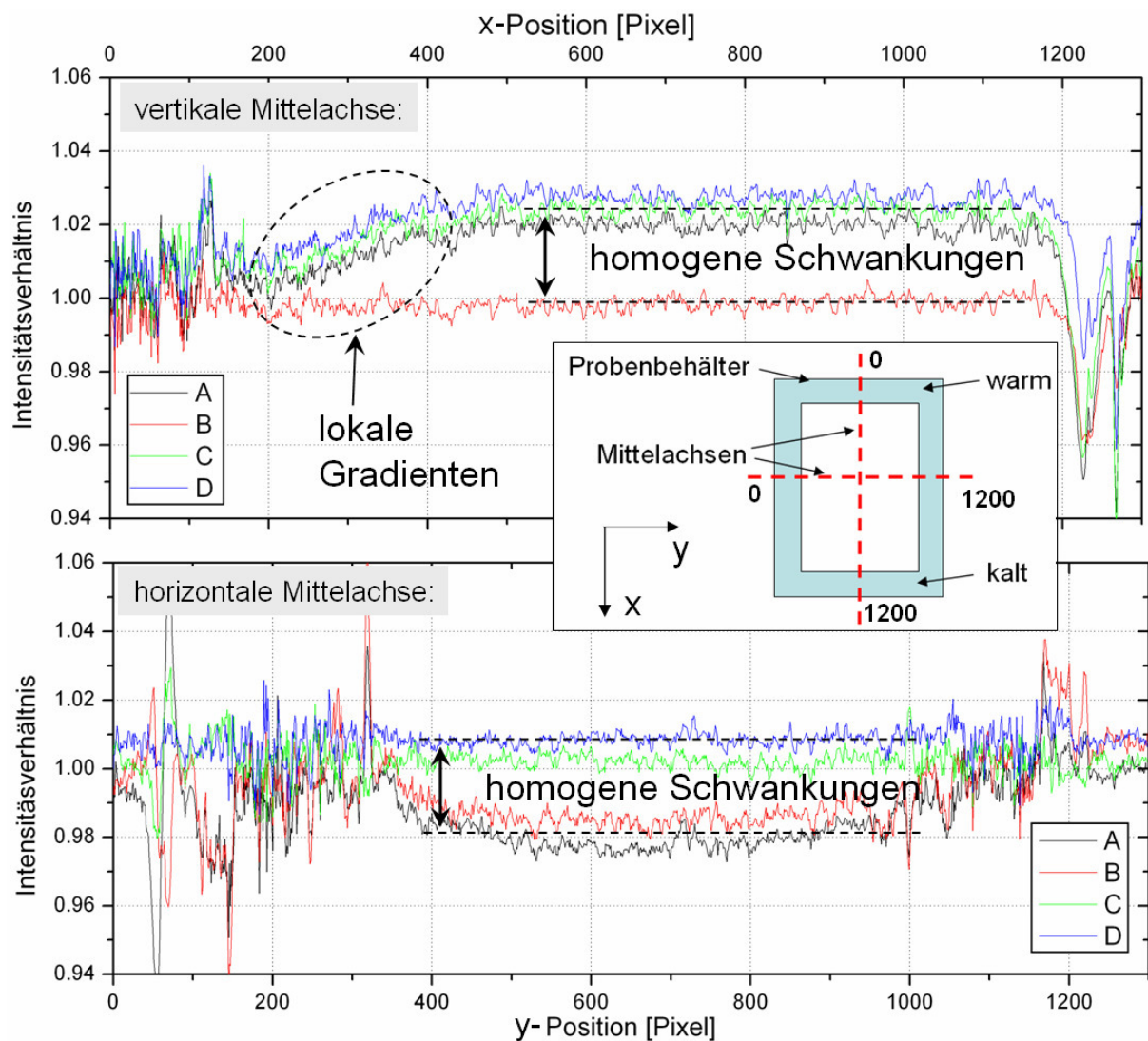


Abb. 37: Zeitabhängiger Verlauf des Intensitätsverhältnisses in den Mittelachsen des Probenbehälters (oben: vertikal, unten: horizontal). Der betrachtete Bereich umfasst sowohl den Probeninnenraum, als auch Teile der Probenbehälterwand. Die einzelnen Intensitätsaufnahmen stammen aus verschiedenen Radiographie-Zeiträumen A bis D mit ausgefrorenem CO₂ (zeitliche Zuordnung folgt im Ergebnisteil). Zusätzlich sind die auftretenden Schwankungen im Intensitätsverhältnis im Probenbereich markiert.

Der Probenbereich entspricht in der vertikalen Achse ungefähr dem Pixelbereich 200 bis 1200 und in der horizontalen Mittelachse ungefähr Pixel 400 bis 1000. Es sind deutliche Schwankungen in den Intensitätsverhältnissen zu erkennen, die nicht auf ausgefrorenes CO_2 zurückzuführen sind. Im zentralen Bereich weist die absolute Höhe Unterschiede bis zu 3% auf. Außerdem sind in den Randbereichen der Probe Gradienten zu erkennen.

Eine mögliche Korrektur der absoluten Schwankungen besteht in der Verwendung eines entsprechenden Faktors, der die einzelnen Radiographien im relevanten Probenbereich auf die gleiche Absolutstärke korrigiert. Diese Korrektur bewegt sich in der Größenordnung von wenigen Prozent. Da das erwartete Signal ebenfalls in der gleichen Größe liegt, ist diese Korrekturmaßnahme zwingend notwendig [2009 Dawson, 2009 Kardjilov].

Die zeitabhängige Korrelation zu anderen Experimenten ist besonders im warmen Bereich des Probenbehälters in der Betrachtung der vertikalen Mittelachse zu beobachten. Hier ist die Intensität nicht nur um einen konstanten Faktor vergrößert, sondern auch mit lokalen Gradienten versehen. So ist z.B. im warmen Bereich die Signalstärke stärker zeitabhängig als im kalten Bereich. Eine Änderung innerhalb der Probe kann ausgeschlossen werden, sei es eine Dichteänderung oder das Ad- und Desorbieren von Fremdgasen wie z.B. Wasserdampf. Ein Beleg dafür bietet die nachfolgende Grafik (Abb. 38). Beide ausgewerteten Bereiche, innerhalb der Probe und in der Vakuumkammer, weisen den gleichen charakteristischen Gradienten im Bereich 0 - 400 Pixel auf.

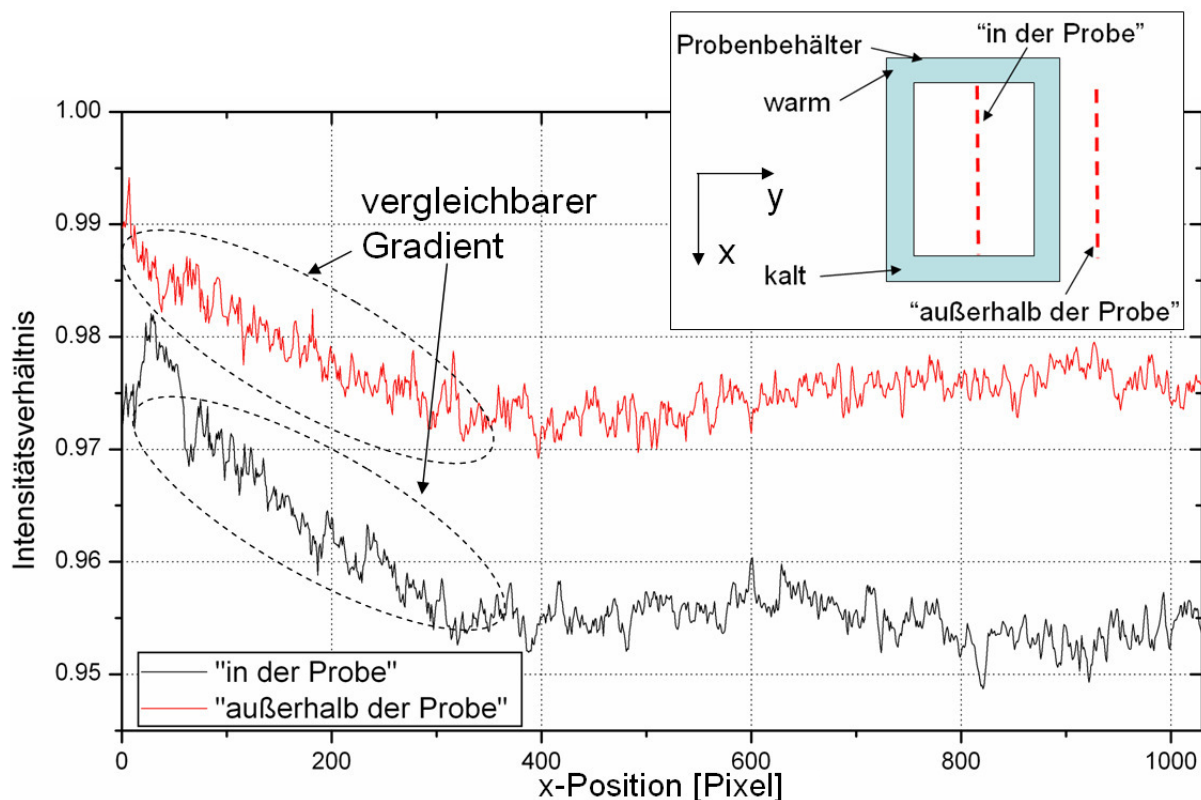


Abb. 38: Auswertung zweier Linien-Profile: einmal entlang der Mittelachse in der Probe (ohne CO_2) und einmal parallel dazu im Vakuumbereich neben dem Probenbehälter. Im Pixel-Bereich von 0 bis 400 treten lokale Gradienten auf, zusätzlich sind Unterschiede um einen konstanten Faktor erkennbar.

3.3 Bestimmung des spezifischen Extinktionskoeffizienten der Wärmestrahlung

Zur Bestimmung des Wärmestrahlungsanteils zur Gesamtwärmeleitfähigkeit gibt es verschiedene gängige Möglichkeiten, die sich teilweise ergänzen, weil jede für einen gewissen Parameterbereich und eine Materialklasse am besten geeignet ist. Neben der IR-metrologischen Vermessung stellt die T^3 -Auftragung, dabei wird die Gesamtwärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe gegen die dritte Potenz der Temperatur aufgetragen, eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Extinktionskoeffizienten e^* dar.

3.3.1 Optische Vermessung mittels eines FTIR-Spektrometers

Bei dieser Methode zur Bestimmung der spezifischen Extinktion werden der normal-hemisphärische Transmissions- und Reflektionsgrad einer Probe mittels eines FTIR-Spektrometers wellenlängenabhängig vermessen, siehe Abb.39. Aus dem spektralen Reflexions- und Transmissionsgrad können mittels 3-Fluß-Näherung der spektrale Absorptions- und der Streukoeffizient errechnet werden, welche addiert den spektralen Extinktionskoeffizient ($E=\rho \cdot e^*$) ergeben [1993 Kuhn]. Der temperaturabhängige Extinktionskoeffizient $E(T)$ ergibt sich aus den Rosseland-gemittelten spektralen Werten der wellenlängenabhängigen Extinktion, vgl. Kap. 2.1.2.

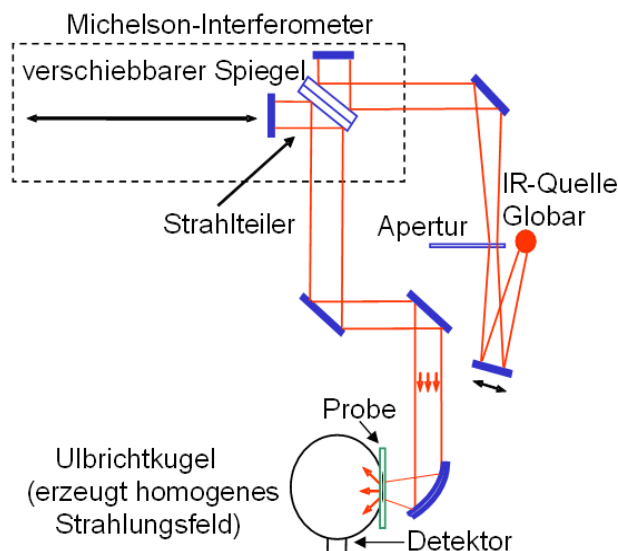


Abb. 39: Strahlengang eines FTIR-Spektrometers in Transmission.

3.3.2 Temperaturabhängige Messung der Gesamtwärmeleitfähigkeit für eine T^3 -Auftragung

Aus einer Messung der temperaturabhängigen Gesamtwärmeleitfähigkeit einer ausreichend evakuierten (keine Gaswärmeleitung) und optisch dicken Probe ist die Trennung der einzelnen Bestandteile der Gesamtwärmeleitfähigkeit möglich. Unter der Annahme, dass der Festkörperanteil temperaturunabhängig ist, kann aus einer Auftragung der Gesamtwärmeleitfähigkeit gegenüber T^3 aus der Steigung b auf den spezifischen Extinktionskoeffizienten e^* zurückgeschlossen werden:

$$\lambda_{total}(T) = \lambda_{solid} + \lambda_{rad}(T) \approx a + b \cdot T^3, \quad \text{Gl. 72}$$

mit a und $b \left(= \frac{16 n^2 \cdot \sigma}{3 e^* \cdot \rho} \right)$ konstant, in den Einheiten [W/(mK)] und [W/(mK⁴)].

In Abb. 40 ist eine solche T^3 -Auftragung für eine Polyimid-Faser-Probe der Dichte $\rho = 130 \text{ kg/m}^3$ bei einem externen Belastungsdruck von 70 hPa gezeigt. Nimmt man weiterhin an, dass der effektive Brechungsindex n des porösen Materials gleich eins ist, so kann aus der Steigung b der Geradengleichung (Gl. 33) die spezifische Extinktion e^* zu $80 \text{ m}^2/\text{kg}$ errechnet werden [2008a Geisler]. Diese Auswertemethode stellt eine grobe Näherung dar, weil davon ausgegangen wird, dass die spezifische Extinktion weitestgehend als temperaturunabhängig ist. Eine leichte Temperaturabhängigkeit geht jedoch in einer T^3 -Auftrag unter. Deshalb ist der Gültigkeitsbereich der so gewonnenen spezifischen Extinktion ungefähr auf den Temperaturbereich der Gesamtwärmeleitfähigkeitsmessungen zu beschränken. Der Zusammenhang zwischen Partikelform, Temperatur und spezifischer Extinktion e^* ist z.B. zu finden in [1993 Kuhn].

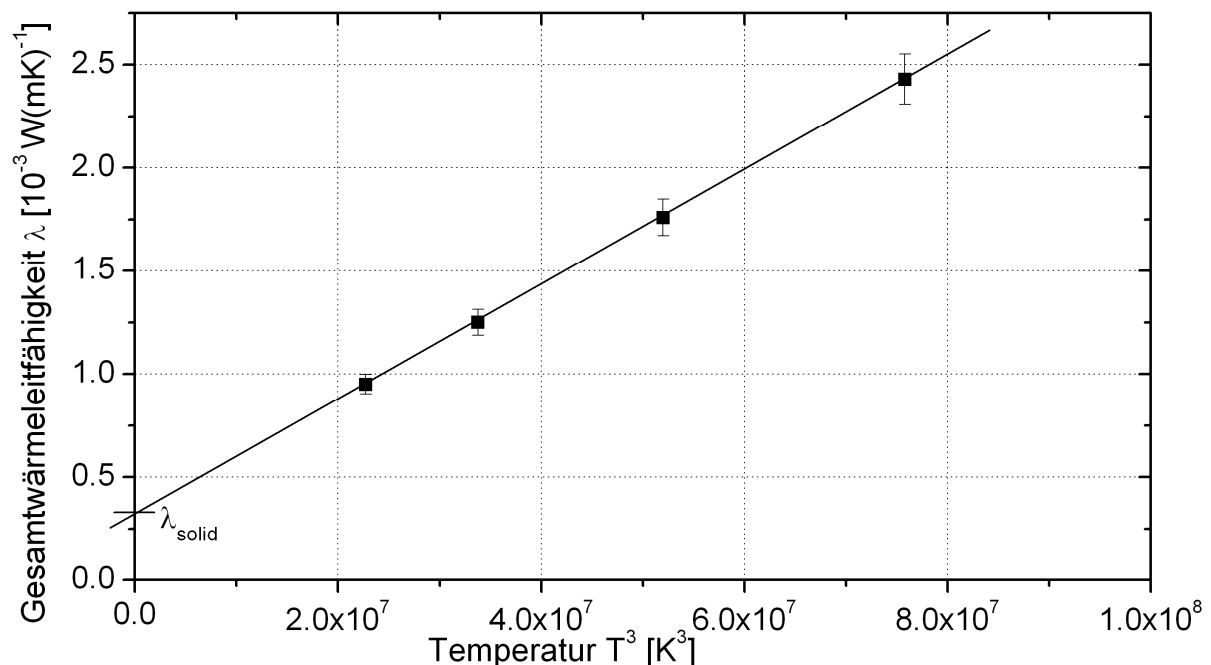


Abb. 40: Gemessene Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{total} einer evakuierten Polyimid-Faser-Probe als Funktion der dritten Potenz der Temperatur. Die Messungen wurden mit einer Platten-Apparatur durchgeführt. Zusätzlich ist ein linearer Fit eingezeichnet, aus dessen Steigung der spezifische Extinktionskoeffizient $e^* = 80 \text{ m}^2/\text{kg}$ und die Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_{total} \approx 0.3 \text{ W}/(\text{mK})$ folgt [2008a Geisler].

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Gemessene Temperaturverläufe zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung

In der modifizierten Plattenapparatur zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung (vgl. Kap. 3.1) wurden die porösen Proben in Abhängigkeit von der abgeschiedenen CO_2 -Menge vermessen. Dabei wurden die Randtemperaturen konstant auf 293 K und ungefähr 77 K gehalten. Aus dem ermittelten Gesamtwärmestrom durch die Probe und den gemessenen Temperaturen der einzelnen Temperatursensoren in verschiedenen Bereichen der Probe kann die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten zwischen den Temperatursensoren errechnet werden. In Abb. 41 und Abb. 42 sind die ermittelten Temperaturverläufe innerhalb der untersuchten Proben für unterschiedliche Mengen ausgefrorenen CO_2 (nach der ECI-Methode) dargestellt. Eine halb-logarithmische Auftragung wurde wegen der deutlicheren Darstellung der Temperaturänderungen im kalten Probenbereich gewählt.

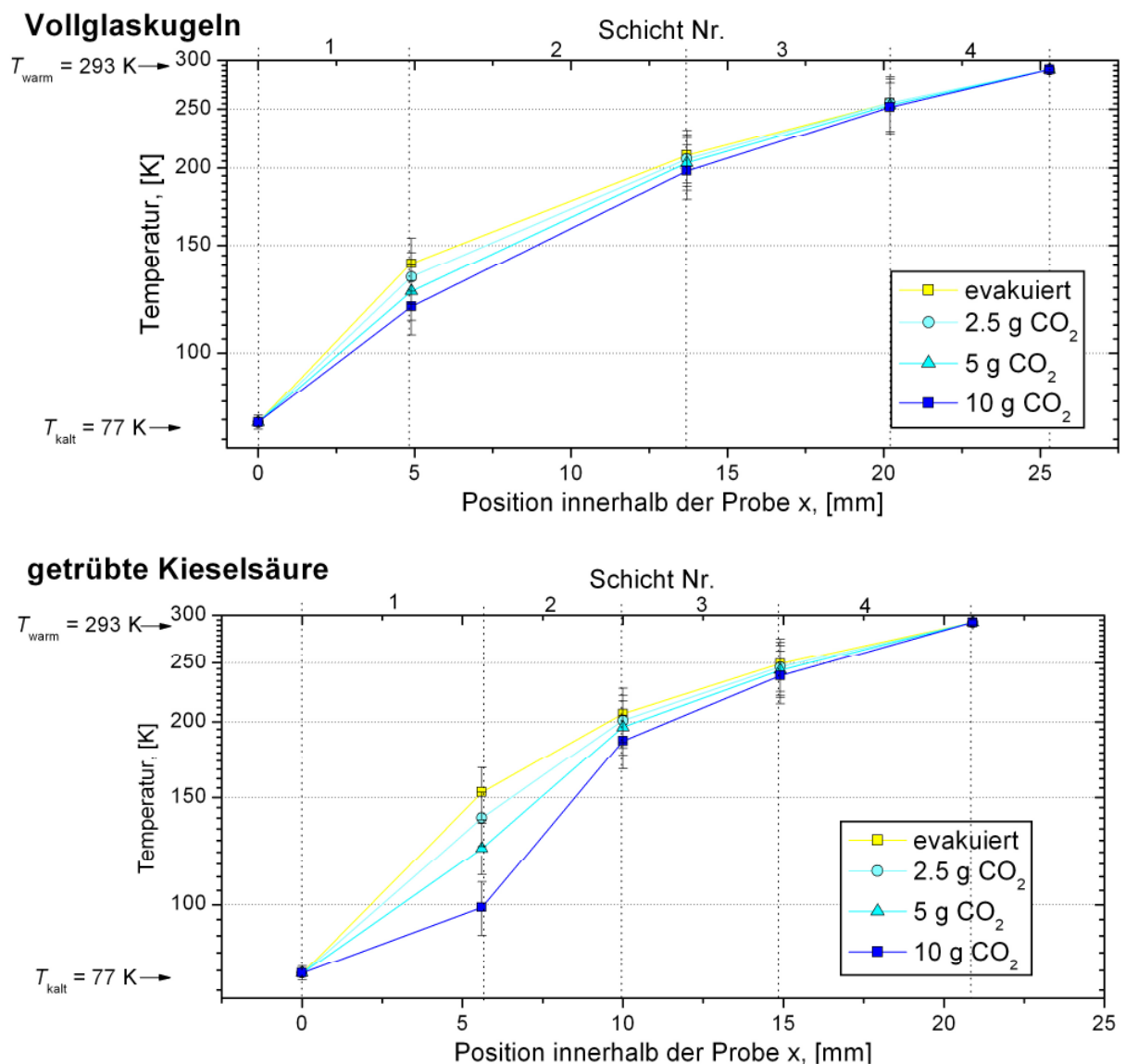


Abb. 41: Temperaturverläufe entlang der von außen aufgeprägten Temperaturdifferenz im stationären Zustand in Abhängigkeit der abgeschiedenen CO_2 -Menge nach der ECI-Methode für die Schüttungen der Vollglaskugeln (oben) und der getriebenen Kieselsäure (unten).

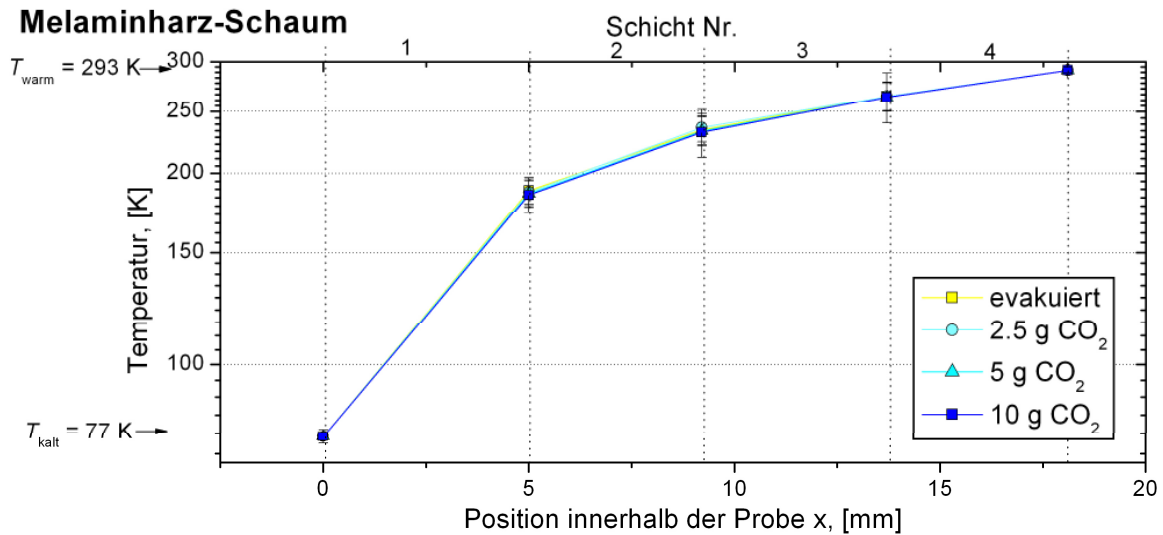
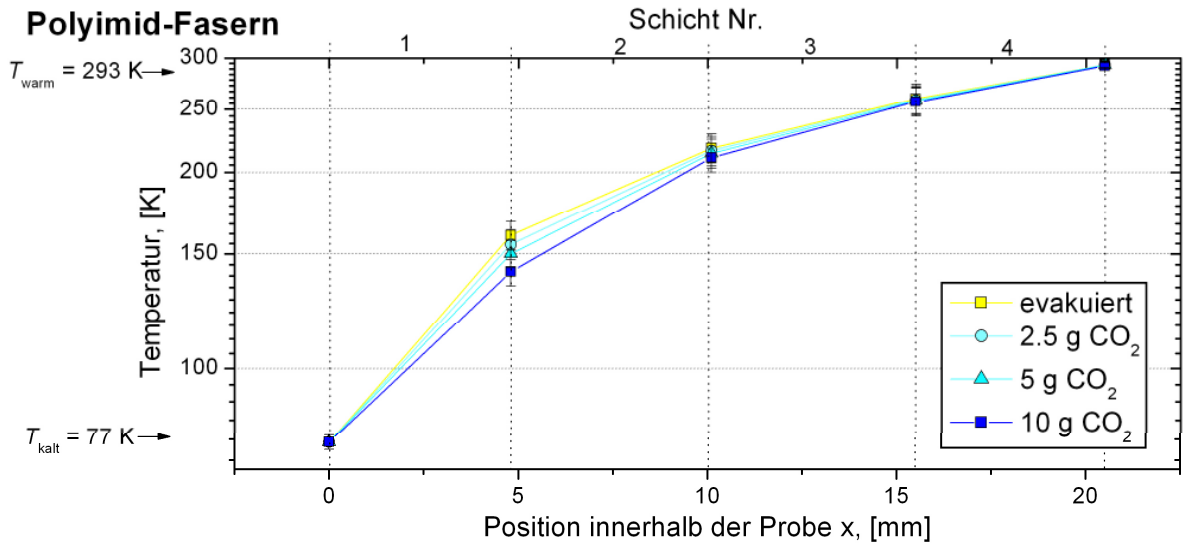


Abb. 42: Temperaturverläufe entlang der von außen aufgeprägten Temperaturdifferenz im stationären Zustand in Abhängigkeit der abgeschiedenen CO₂-Menge nach der ECI-Methode für die Polyimid-Fasern (oben) und den Melaminharz-Schaum (unten).

Die Temperaturverläufe weisen für alle Proben im evakuierten Zustand den größten Anstieg im kältesten Bereich der Probe (Schicht Nr. 1) auf. Dieses Verhalten ist im betrachteten Temperaturbereich charakteristisch für die Summe der Beiträge zur Gesamtwärmeleitfähigkeit. Für wärmere Regionen (Schicht Nr. 2-4) flacht der Temperaturverlauf immer mehr ab.

Nach Injektion von CO₂ in die Proben kann bei allen Proben eine Änderung des Temperaturprofils zu tieferen Temperaturen beobachtet werden. Die größte Änderung wird wieder in der kältesten Schicht gemessen. Die Änderung ist bei den Pulvern am größten, mit bis zu 50 K für Schicht Nr. 1 der getrübbten Kieselsäure. Bei den Polyimid-Fasern fällt die Änderung am zweitgrößten mit fast 20 K für Schicht Nr. 1 aus. Am geringsten ist die Änderung für den Melaminharz-Schaum mit nur 3 K für Schicht Nr. 1. Dies verursacht eine Verschiebung zu niedrigeren Mitteltemperaturen in einer Schicht.

Aus diesen gemessenen Temperaturen werden im Diskussionsteil (Kap. 5.1) nach Gl. 62 die effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten der einzelnen Schichten berechnet.

Die Einzeltemperaturen, die Positionen der Temperatursensoren und die Heizleistungen P_{el} im stationären Zustand der jeweiligen Probe befinden sich zusätzlich im Anhang D, Tab. 15. Auf eine Darstellung der Temperaturen nach der EIC-Methode wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und des geringen Erkenntnisgewinns verzichtet. Die Messbedingungen der untersuchten Proben sind in Tab. 9 aufgeführt. Hierbei ist anzumerken, dass der externe Belastungsdruck p_{ext} auf die Proben nicht einheitlich war, weil der verwendete Messaufbau dies nicht zuließ. Es wurde der jeweils größt-mögliche Belastungsdruck auf den Probenbehälter samt Probe ausgeübt, bis dessen minimale Dicke erreicht wurde, um eine möglichst gute Wärmeankopplung zu gewährleisten. Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, spielt dies für die Interpretation und Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben eine untergeordnete Rolle. Aus diesen experimentellen Randbedingungen (Belastungsdruck, Probendicke) resultierte die Probendichte ρ_{Probe} .

Tab. 9: Messbedingungen der untersuchten Materialien [2010b Geisler].

	Vollglaskugeln	getrübte Kieselsäure	Polyimid- Fasern	Melaminharz- Schaum
externer Belastungsdruck p_{ext} , [hPa]	1047	310 – 740	300 – 440	40 – 90
Probendichte ρ_{Probe} , [kg/m ³]	1100	145 ± 6	120 ± 5	21 ± 1

4.2 Ergebnisse der Neutronen-Radiographie

Versuchsablauf

Aufgrund der beschränkten Messzeit und der apparativen Ausstattung musste der Umfang der Neutronenradiographie-Untersuchungen im Vergleich zu den thermischen Charakterisierungen deutlich reduziert werden. Das durchgeführte Experiment erfolgte analog der der ECI-Methode an der Vollglaskugel-Schüttung. Dazu wurde die Probe im kalten Zustand evakuiert als Referenzzustand radiographiert, anschließend sukzessiv mit zwei Mengen CO_2 beladen und jeweils radiographiert. Aus einem Vergleich zur Referenzmessung mittels des Quotientenverfahrens werden so die Änderungen im System quantifiziert und sichtbar gemacht. Der zeitliche Verlauf der Temperatur auf der kalten Seite, der Heizspannung auf der warmen Seite und der Ausgangsspannung des Gasdrucksensors des Probenbehälterdruckes sind in folgendem Diagramm (Abb. 43) für den gesamten Messzeitraum abgebildet.

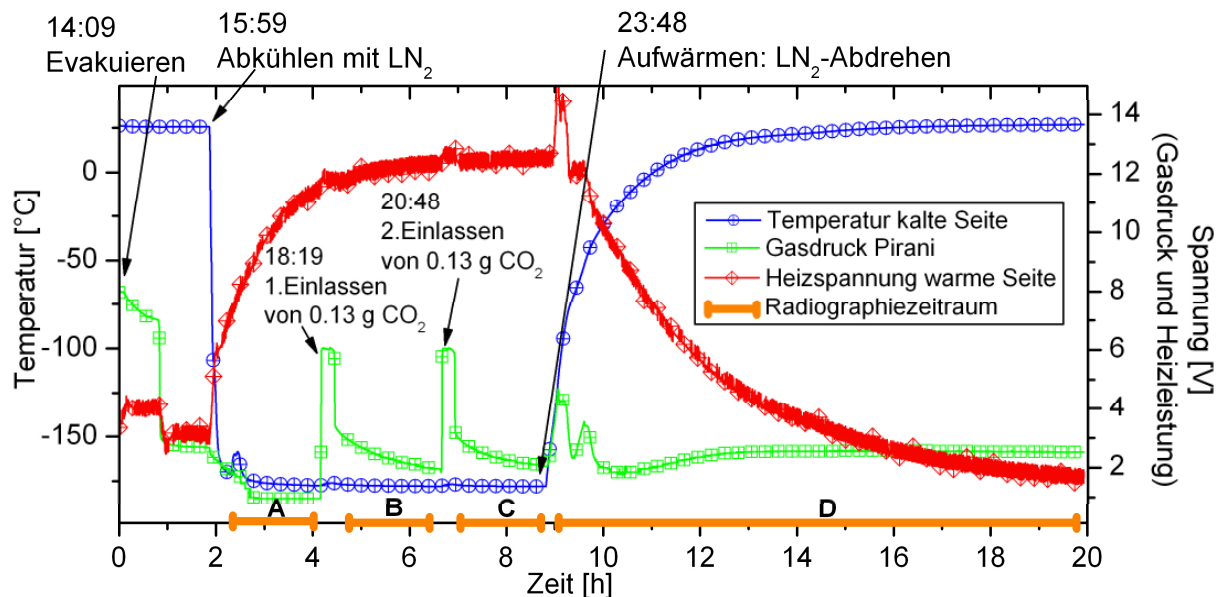


Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der Temperatur auf der kalten Seite, der Heizspannung auf der warmen Seite und der Ausgangsspannung des Gasdrucksensors (nur qualitativ nutzbar) während der Messzeit. Zusätzlich sind die wesentlichen Zeitpunkte der Messdurchführung erklärt. Während des manuellen Einlassens von CO_2 in die Messzelle wurde aus Sicherheitsgründen nicht radiographiert. Die verschiedenen Radiographie-Zeiträume sind zusätzlich markiert (A bis D).

Messsignal

Die Signalauswertung der Radiographien erfolgte nach dem erwähnten Quotientenverfahren (Gl. 69, Kap. 3.2.2). Mit dieser Methode werden relative Änderungen zwischen den Aufnahmen deutlich gemacht, vgl. Abb. 44.

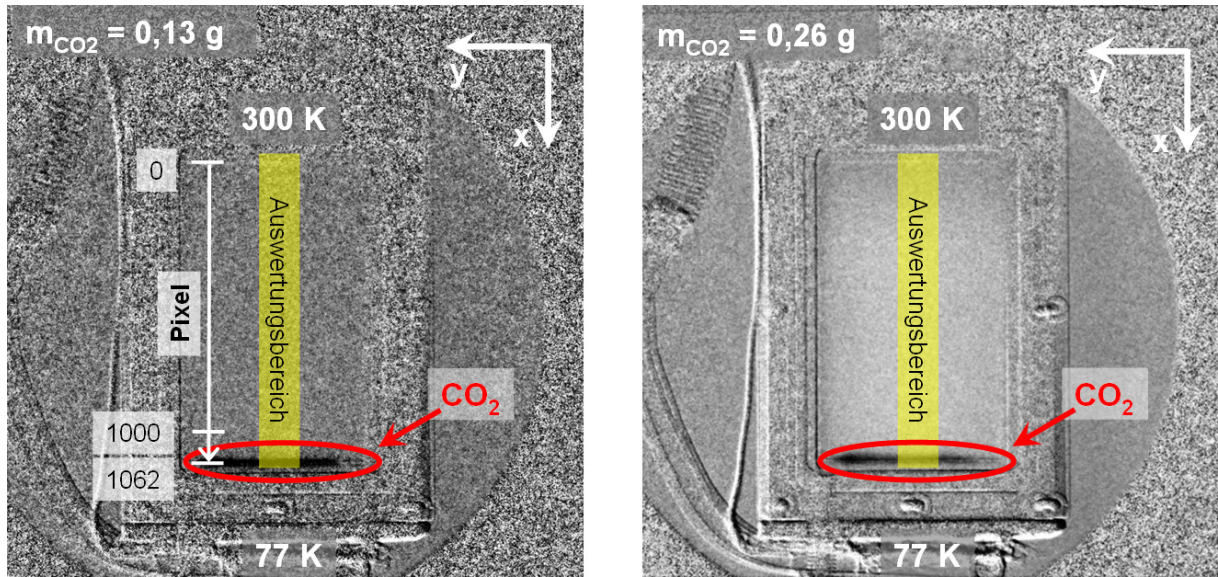


Abb. 44: Auswertung der Radiographien nach dem Quotientenverfahren für zwei injizierte Mengen CO_2 . Je nach Kontrast weisen Verdunkelungen auf Veränderungen hin (Kontrastskalierung ist links und rechts ungleich). Der Bereich, in dem CO_2 abgeschieden wurde, ist rot markiert. Der gelbe Bereich stellt den ausgewerteten Bereich in der vertikalen Mittelachse der Probe dar, der auf der warmen Seite bei Pixel 0 beginnt und auf der kalten Seite bei Pixel 1062 endet.

Eine Profilauswertung für die zwei CO_2 -Mengen ist jeweils zu Beginn eines Radiographiezeitraums und zum Ende durchgeführt worden, siehe Abb. 45. Zusätzlich wurde eine Anpassung der absoluten Signalstärke durchgeführt, um die zeitlichen Schwankungen auszugleichen. Im warmen Bereich der Probe führen die zeitabhängigen Inhomogenitäten der Strahlintensität zu Artefakten bzw. zu den bereits angesprochen Signaländerungen.

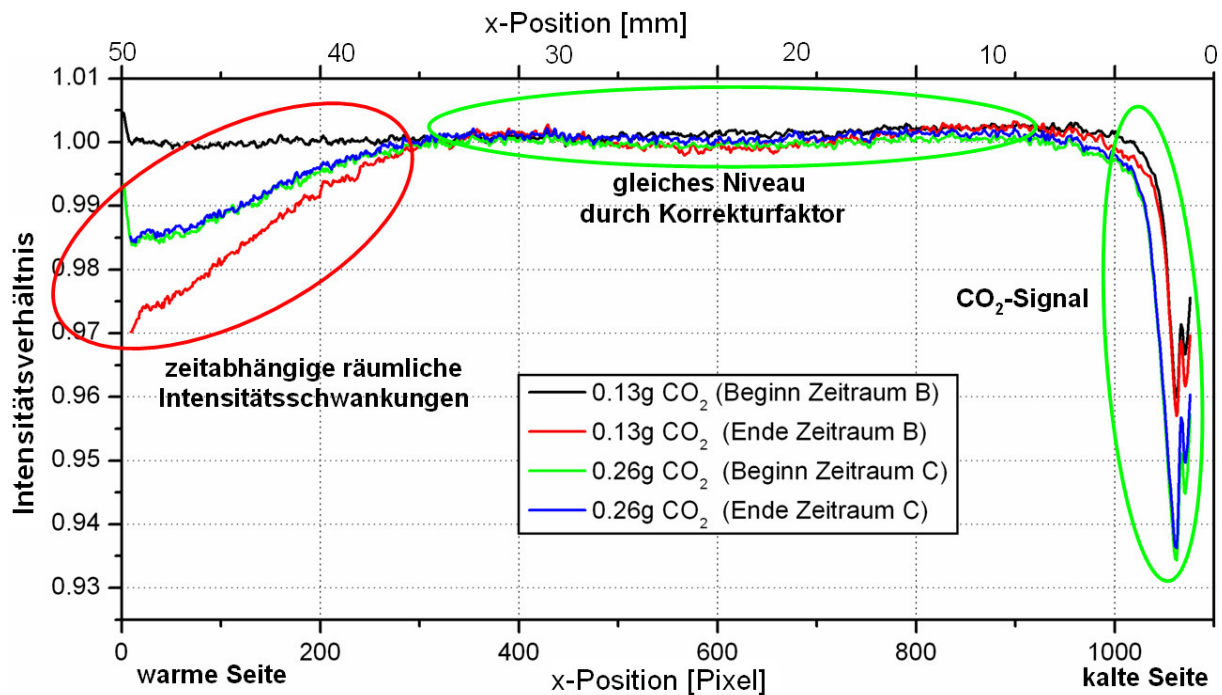


Abb. 45: Ausgewählte Radiographie-Auswertungen in der vertikalen Mittelachse der Probe nach dem Quotientenverfahren für verschiedene Zeitpunkte und CO_2 -Mengen, vgl. Abb. 43 für die Zuordnung der Zeiträume.

Diskussion des Messsignals

Bei genauerer Auswertung der Signalabschwächung innerhalb der Probe entlang des kalten Probenbehälterbodens (horizontal) kann man für jede CO_2 -Menge eine ungleichmäßige Neutronen-Abschwächung erkennen, welche links am größten ist und rechts fast auf Null zurückgeht, vgl. Abb. 44. Der relevante Verlauf des kalten Bereichs ist für den Fall, dass 0.13 g CO_2 ausgefrenen wurden, in Abb. 46 vergrößert dargestellt.

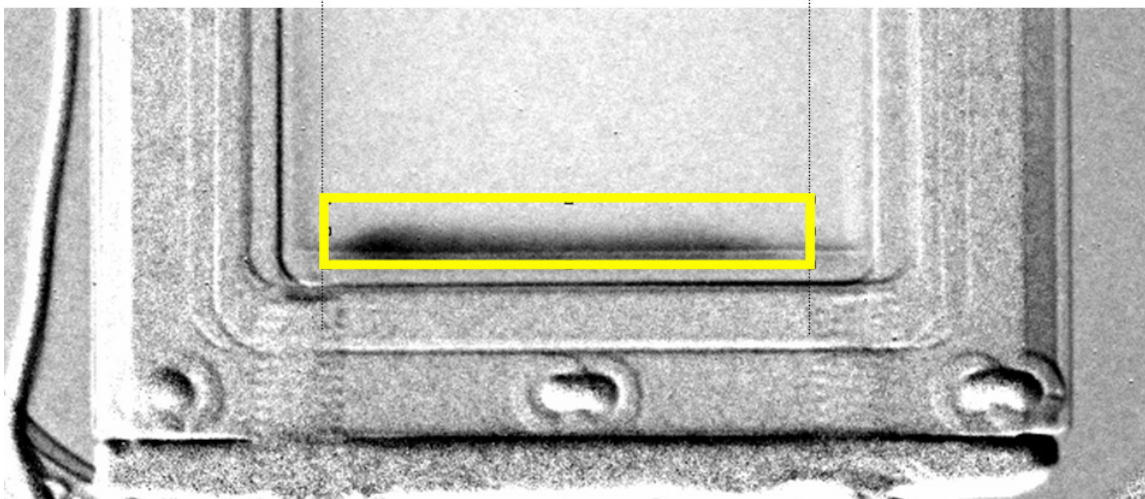
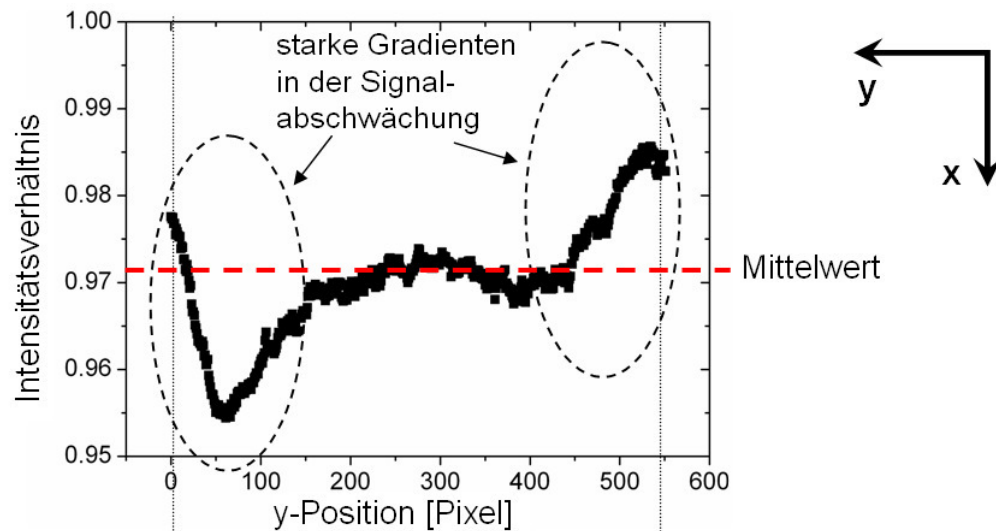


Abb. 46: Unten: Vergrößerter Bereich der nach dem Quotientenverfahren ausgewerteten Radiographie der Probe mit 0.13 g CO_2 ausgefrenen. Das oben ausgewertete horizontale Profil ist mit einem (gelben) Rahmen markiert.

Oben: Das horizontale Profil des Intensitätsverhältnisses zeigt, dass die Abschwächung durch abgeschiedenes CO_2 in den Randbereichen des Probenbehälters stark vom Mittelwert abweicht.

Aufgrund der starken Gradienten in der Signalabschwächung in den Randbereichen des Probenbehälters auf der kalten Seite werden die Messungen nur auf der vertikalen Mittelachse ausgewertet, welches einen gleichmäßigen Mittelwert liefert. Zusammen mit der Simulation der Temperaturverteilung des Probenbehälters, vgl. Abb. 36, ist es wahrscheinlich, dass bei den Messungen ein Temperaturgradient entlang der Bodenplatte vorlag, welcher ein bevorzugtes Abscheiden des CO_2 in kälteren Regionen (linke Seite des Probenbehälters) zur Folge hatte. Dieser Temperaturgradient wurde wahrscheinlich durch eine unzureichend homogene Ankopplung der LN_2 -Kühlung hervorgerufen, so dass eine ungewollte Temperatur-Asymmetrie auftrat.

Eine weitere Auswertung der Bereiche der eben diskutierten großen Gradienten in den gemessenen Intensitätsverhältnissen auf der kalten Seite bietet die Möglichkeit einer guten Darstellung zur Interpretation des Messsignals und der auftretenden Artefakte, siehe Abb. 47.

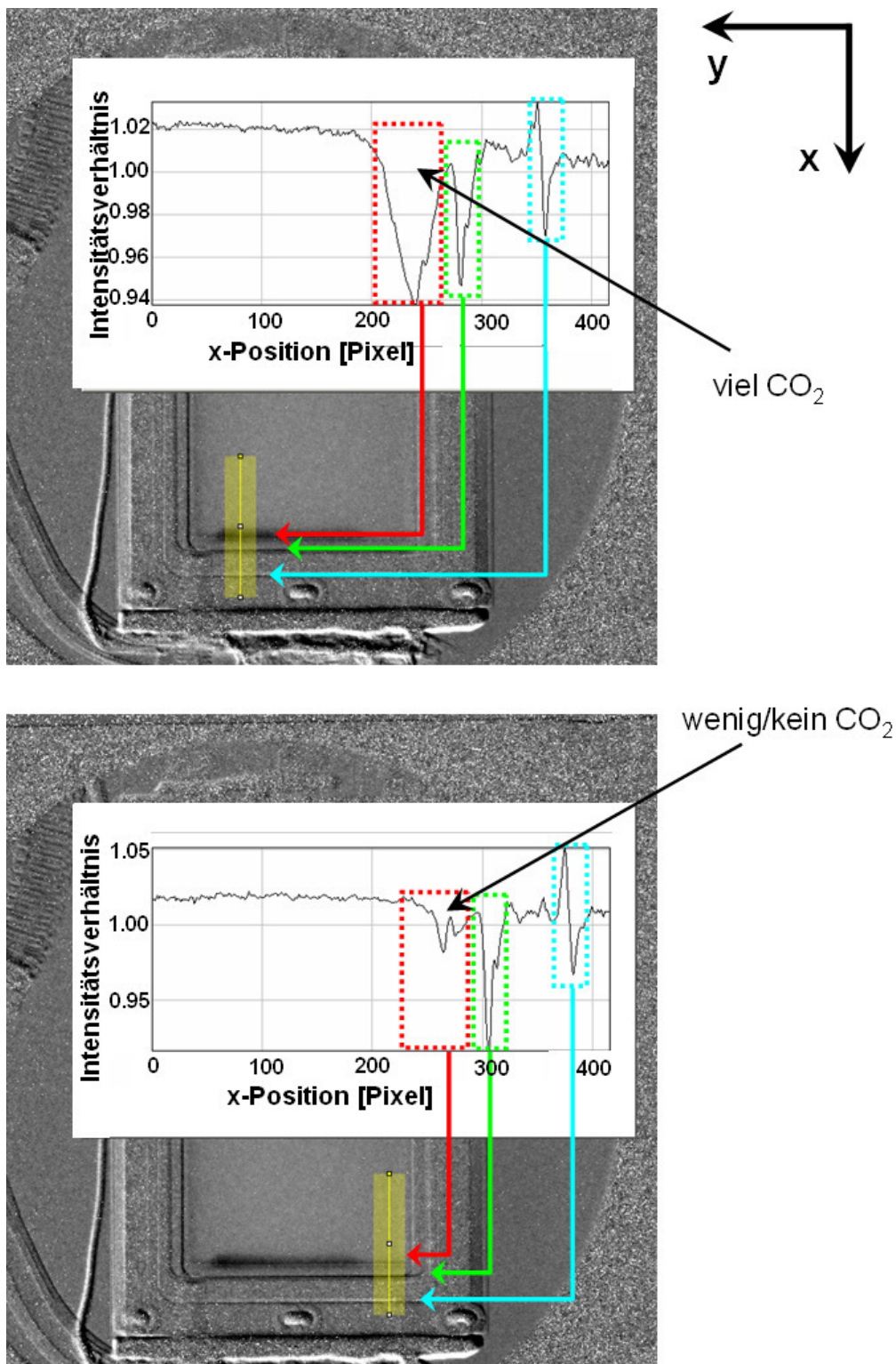


Abb. 47: Betrachtung der Signalabschwächung durch ausgefrorenes CO₂ (in rot) im Bereich starker Abschwächung (Bild oben) und geringen Abschwächung (Bild unten) als vertikales Profil (gelber Streifen) entlang des aufgeprägten Temperaturgradienten im kalten Bereich des Probenbehälters. Zusätzlich sind einige Kanten (in grün und blau) des Probenbehälters innerhalb des Profils der ausgewerteten Radiographie zugeordnet.

Der Vergleich beider Bereiche (maximale und minimale Abschwächung) am Probenbehälterboden zeigt den hervorgerufenen Unterschied durch das ungleich abgeschiedene CO₂ und Einflüsse, welche auf den Probenbehälter (Kanten) zurückzuführen sind. Im Bereich starker Signalabschwächung (Abb. 47 oben) übertrifft die Abschwächung durch CO₂ sämtliche „Kanteneffekte“ in dem betrachteten Bereich. Auch im Fall wenig CO₂ (Abb. 47 unten) stellt sich eine Abschwächung im kältesten Probenbereich ein. Diese Abschwächung ist integral betrachtet im Vergleich zur starken Abschwächung jedoch wesentlich kleiner (<10%). Typische „Kanteneffekte“ stellen in Abb. 47 die zwei Signal-Peak-Bereiche unterhalb des abgeschiedenen CO₂ dar, vgl. dazu auch Abb. 36. Der untere von beiden weist einen Doppelpeak nach oben und nach unten auf. Der Abstand der Maxima gibt die Größe der Struktur wieder und kann einem knapp 1 mm großen Spalt zugeordnet werden. Der obere „Kanteneffekt“ kann der Innenkante des Probenbehälters zugeordnet werden (nicht abgebildet). Der entsprechende positive Peak befindet sich auf der warmen Seite des Probenbehälters. Da eine eindeutige Trennung der Abschwächung durch CO₂ und durch Kanteneffekte im kalten Bereich der Probe nicht durchgeführt werden kann und weil dieser Verhältnismäßig klein ist, wird ein möglicher Einfluß durch Kanteneffekte im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Betrachtet man den Verlauf des Intensitätsverhältnisses in der Mittelachse auf der kalten Seite des Probenbehälters genauer, fällt eine symmetrische Abschwächung auf, siehe Abb. 48. Diese wird von einer Verschmierung (vgl. Kap. 3.2.5 Messunsicherheiten) hervorgerufen, so dass im Bereich der Probenbehälterwand eine scheinbare Abschwächung durch abgeschiedenes CO₂ auftritt. Durch die Symmetrie der Abschwächung wird auf eine dünne Schicht von abgeschiedenem CO₂ zurückgeschlossen.

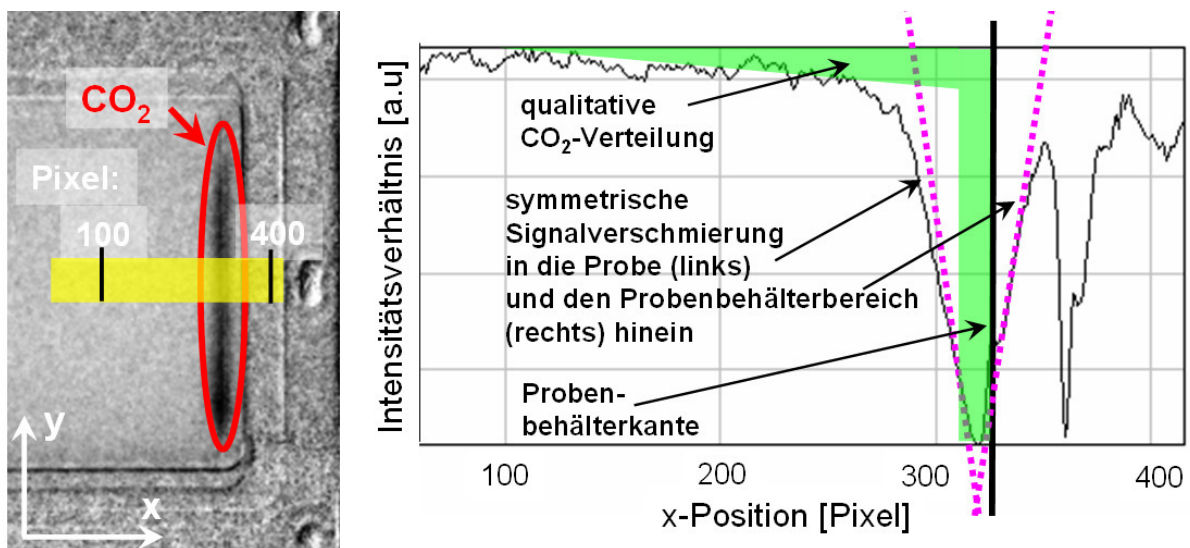


Abb. 48: Links: ausgewerteter Radiographie-Bereich des kalten Bodenbereichs (Dieser wurde um 90° gedreht). Rechts: Ein Profil des Intensitätsverhältnisses entlang der Mittelachse des Probenbehälters zeigt die symmetrische Verschmierung (gestrichelt) am Behälterboden. Zusätzlich wurde eine qualitative CO₂-Verteilung eingezeichnet, die diese Signalform hervorgerufen hat.

Eine Verkipfung des Probenbehälters kann als Ursache des verbreiterten Abschwächungssignals im Bereich des Probenbehälterbodens ausgeschlossen werden. Dies wird bei den Radiographie-Betrachtungen z.B. anhand der Schrauben ersichtlich, welche im

kalten Bereich auf gleicher Höhe liegen. Eine genauere Analyse ist aufgrund fehlender Informationen bzgl. der Winkel-Verteilung der transmittierten Neutronen und des Auflösungsvermögens nicht möglich.

Berechnung der CO₂-Verteilung

Aus dem Intensitätsverhältnis wird nach Gl. 71 die resultierende Schichtdicke des CO₂ in Transmissionsrichtung (z-Richtung) für den Probenbereich an der kalten Seite des Probenbehälters berechnet, siehe Abb. 49.

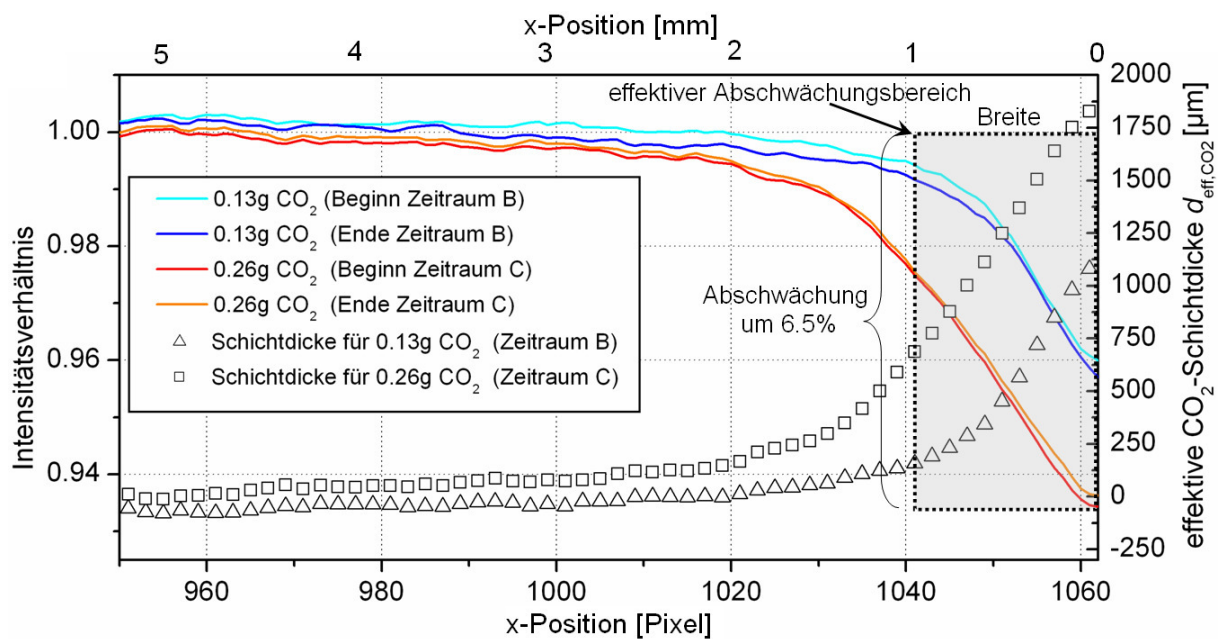


Abb. 49: Herauszogener Bereich aus Abb. 45 der Radiographie-Auswertungen in der vertikalen Mittelachse der Probe nach dem Quotientenverfahren, um den Bereich des abgeschiedenen CO₂ deutlicher zu zeigen. Des Weiteren wurde die verantwortliche CO₂-Schichtdicke in Transmissionsrichtung (z-Richtung) innerhalb der Probe berechnet und ein effektiver Abschwächungsbereich für 0.26 g CO₂ eingezeichnet.

In Abb. 49 sind zu Beginn und am Ende der verschiedenen Zeiträume Radiographie-Auswertungen durchgeführt worden. Innerhalb der Messzeit konnte keine signifikante Umlagerung innerhalb der Probe festgestellt werden. Es kann also ausgeschlossen werden, dass das CO₂ nach kurzer Zeit lediglich eine kompakte dünne Schicht auf dem kalten Probenbehälterboden bildet. Eine solche dünne Schicht CO₂ hätte im Fall der CO₂-Injektion von 0.26 g lediglich die Dicke von etwa 300 µm (senkrecht zum Temperaturgradienten) zur Folge, was knapp 6 Pixel entspricht. Berücksichtigt man noch die Porosität folgt eine Schichthöhe von 12 Pixel (≈ 600 µm). Die Signalabschwächung begrenzt sich jedoch nicht auf diesen kleinen (kalten) Bereich, sondern ist auch in gering wärmeren Regionen zu beobachten. Folglich muss das CO₂ schon in diesen Regionen gebunden sein.

Eine einfache Abschätzung soll die Plausibilität der Messungen und der Auswertungsroutine belegen, indem die Gesamtmenge CO₂ im Probenbehälter abgeschätzt wird. Zuerst wird die effektive CO₂-Schichtdicke $d_{\text{eff,CO}_2}$ in Transmissionsrichtung an einem Ort aus der Schwächung unter Verwendung von Gl. 71 abgeschätzt. In Abb. 49 ist dazu der effektive

Abschwächungsbereich eingezeichnet. Würde man eine gleichmäßige Abschwächung von 6.5% für die injizierte Gesamtmenge von insgesamt 0.26 g CO₂ annehmen, hätte dies eine effektive Breite von rund 20 Pixel zur Folge (Pixelbereich 1043 bis 1063). Mit dem CO₂-Neutronen-Abschwächungskoeffizient $\alpha_{\text{CO}_2} = 0.37 \text{ cm}^{-1}$ folgt die effektive CO₂-Schichtdicke zu:

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{-\ln(0.935)}{0.37 \frac{1}{\text{cm}}} \approx 1920 \mu\text{m} . \quad \text{Gl. 73}$$

Aufgrund der Verschmierung sowohl in das Probenmaterial als auch in Bereiche des Probenbehälters folgt eine doppelt so große effektive CO₂-Schichtbreite von insgesamt 40 Pixel ($\approx 2 \text{ mm}$). Das Gesamtvolumen des gemessenen ausgefrorenen CO₂ beträgt somit: 2 mm (effektive Schichtbreite) $\cdot 1.92 \text{ mm}$ (effektive Schichtdicke) $\cdot 30 \text{ mm}$ (Probenbehälterbreite) = 0.115 cm^3 . Dies entspricht einer abgeschiedenen CO₂-Masse von 0.22 g, welche innerhalb der Unsicherheit der injizierten CO₂-Menge liegt.

4.3 Gassorptionsmessungen

Die Auswertung der durchgeführten Adsorptionsisothermenmessungen erwies sich für fast alle Proben mit CO₂ als Adsorptiv als schwierig, da die Proben entweder zu kleine spezifische Oberflächen besitzen (Vollglaskugel-Schüttung und Polyimid-Fasern), oder aber ein abstoßendes (phobes) Verhalten bzgl. des Gases aufwiesen (Melaminharz-Schaum). Die Ergebnisse sind in Abb. 50 zu sehen. Eine quantitative Auswertung der Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode ist in Tab. 10 zu finden, die dazugehörige graphische Auswertung wird in Abb. 51 gezeigt. Auffällig ist vor allem das phobe Verhalten des CO₂ bzgl. des Melaminharzschaumes, erkennbar an der konkaven Krümmung der Messkurve bei niedrigen relativen Drücken. Die Krümmung der Adsorptionsisothermen zeigt im Fall vom Melaminharzschaum ein gegenläufiges Verhalten im Vergleich zu den anderen Proben, was zur Folge hat, dass eine weitere Auswertung hinsichtlich der spezifischen Oberfläche nicht möglich ist. Die Isotherme der getriebenen Kieselsäure, welche aus verschiedenen Materialkomponenten besteht, stellt eine Überlagerung der Einzelmaterialien dar. Sie gibt somit nur das effektive Verhalten dieses Gemisches wieder. Ein weiterer Grund für die schlechte Auswertbarkeit liegt bei der Verwendung von CO₂ als Adsorptiv bei der apparativ bedingten kältesten Messtemperatur, welche dem Schmelzpunkt von Wasser entsprach, und dem daraus folgenden geringen experimentell abdeckbaren relativen Druckbereich p/p_0 von 0 bis ca. 0.03. Für N₂ als Adsorptiv liegt der empfohlene Messbereich bei $0.05 < p/p_0 < 0.35$ [1966 Boer]. Für CO₂ als Adsorptiv waren keine Erfahrungswerte verfügbar.

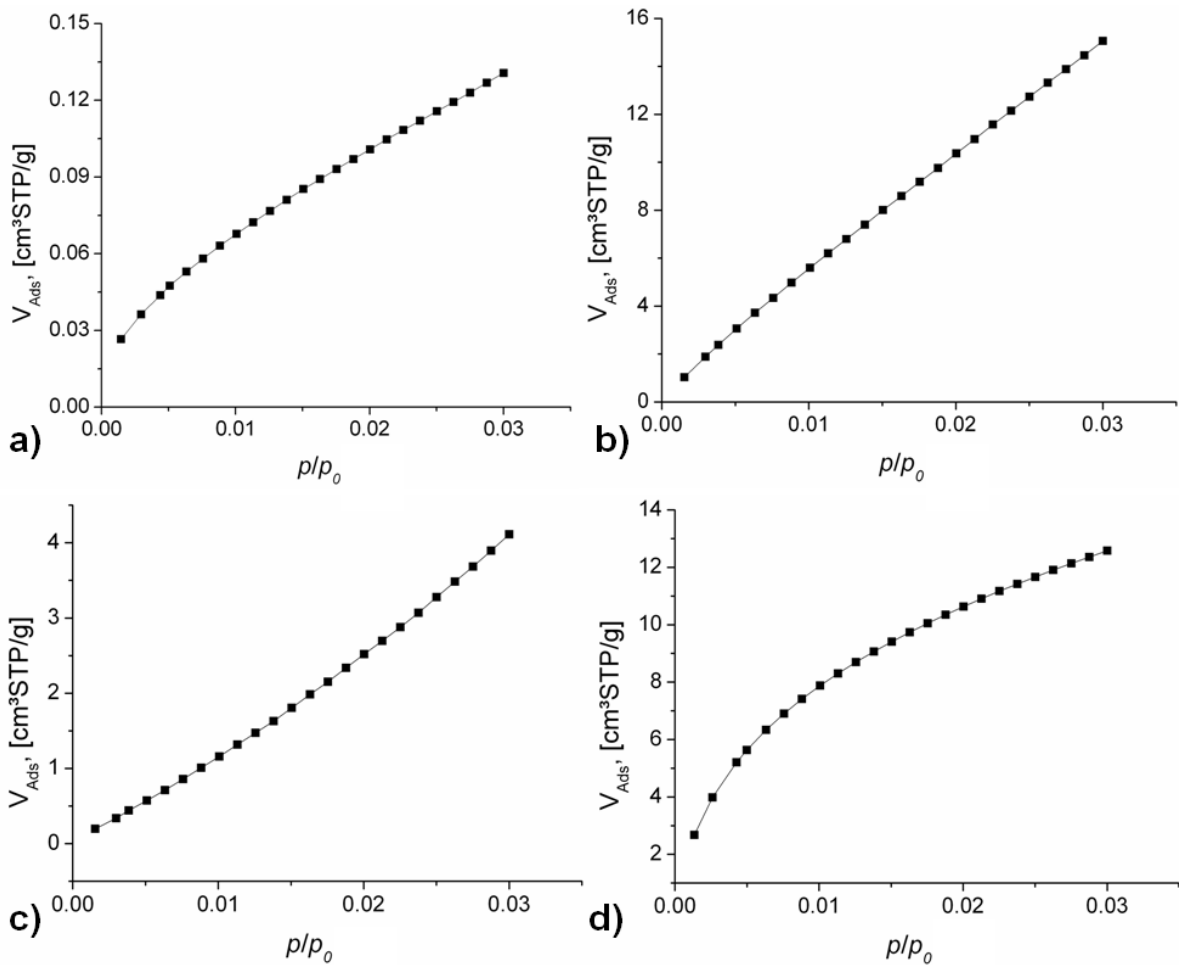


Abb. 50: Gemessene Adsorptionsisothermen (spez. adsorbiertes Gasvolumen V_{Ads} in Abhängigkeit des relativen Gasdrucks p/p_0) für CO_2 als Adsorptiv bei 0 °C für die Proben: a) Vollglaskugeln, b) getriebte Kieselsäure, c) Melaminharzschaum und d) Polyimid-Vlies.

Aus diesen Gründen wurde daher auf die spezifischen Oberflächen in Tab. 2 über geometrische Modelle oder den Stoffdatenblättern zurückgeschlossen. Im Fall des Polyimid-Vlieses, welches eine sehr große Überhöhung in der ermittelten spezifischen Oberfläche in Tab. 10 gegenüber dem erwarteten Wert ($< 1\text{ m}^2/\text{g}$) aufweist, wurde eine evtl. Löslichkeit des CO_2 im Polyimid geprüft. Nach Hirose et al. folgt eine scheinbare absorbierte Menge CO_2 von $< 0.4\text{ cm}^3\text{STP}$ [1991 Hirose]. Somit kann Löslichkeit als Ursache ausgeschlossen werden.

Tab. 10: Auswertung der Adsorptionsisothermen für CO_2 als Adsorptiv nach der BET-Methode (Gl. 53). Hierbei sind a , b , C Fitparameter und S_{BET} die spezifische Gesamtoberfläche, siehe Kap. 2.2.1.

Probe	a , [g/cm ³ STP]	b , [g/cm ³ STP]	C , [-]	S_{BET} , [m ² /g]
Vollglaskugeln	0.1446	3.086	22	1.41
getriebte Kieselsäure	0.0018	0.00844	5.6	446
Melaminharzschaum	-	-	-	-
Polyimid-Vlies	$8.127 \cdot 10^{-4}$	0.05521	69	81.6

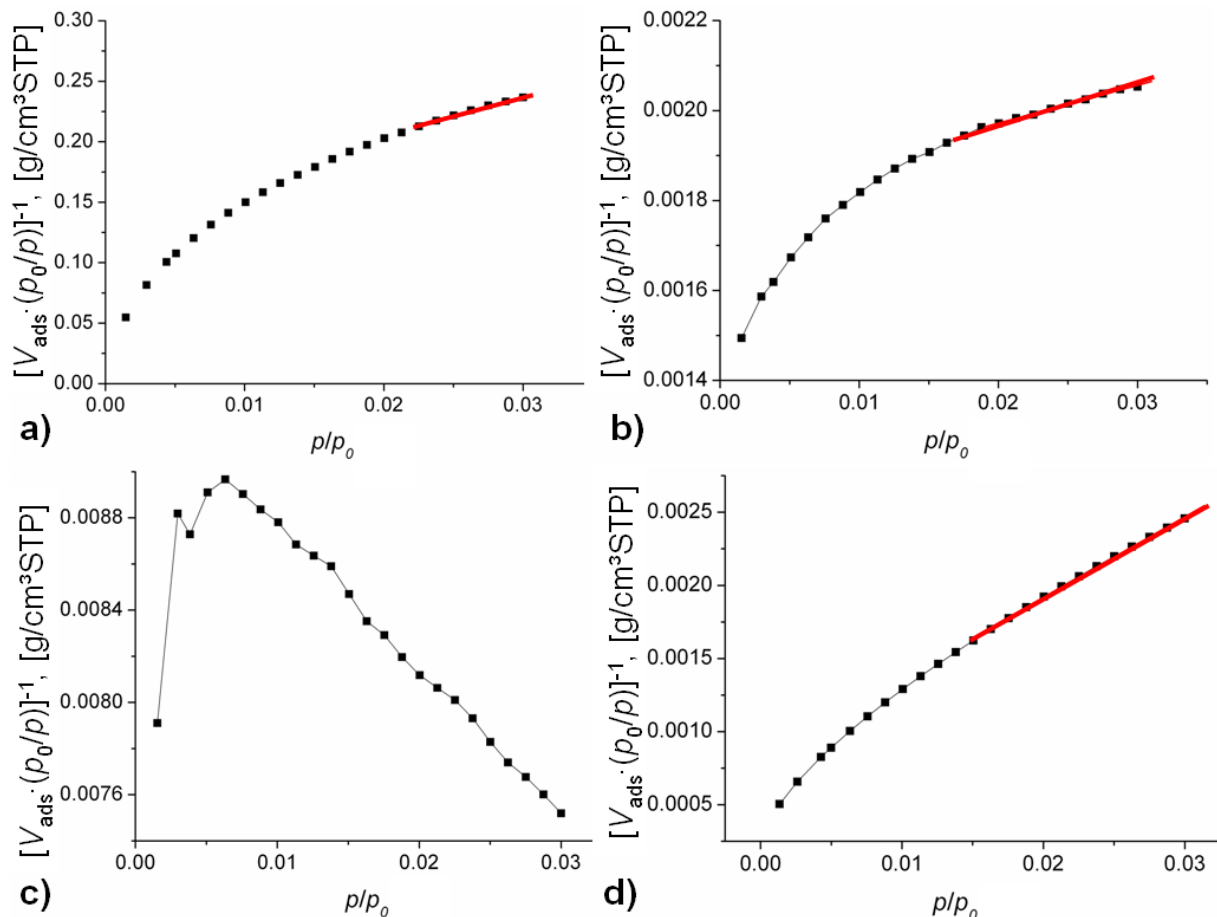


Abb. 51: Auftragung der Adsorptionisothermen bei 0 °C nach der BET-Methode für CO₂ als Adsorptiv für die Proben: a) Vollglaskugeln, b) getriebene Kieselsäure, c) Melaminharzschaum und d) Polyimid-Vlies. Zusätzlich ist der lineare Bereich mit positiver Steigung (rote Linie) nach Gl. 53 gefittet.

Der C-Parameter beschreibt das Maß für die Wechselwirkung des Adsorptiv und dem Substrat. Der Vergleich des C-Parameters zwischen diesen Proben zeigt jedoch keinen eindeutigen Zusammenhang, weshalb dieser nicht weiter diskutiert wird. Dies könnte ebenfalls an dem beschränkten relativen Druckbereich liegen.

Die adsorbierten Gasmengen weisen deutliche Unterschiede auf, vgl. Abb. 50. Die adsorbierten Mengen (in cm³STP/g) sind für die Vollglaskugeln sehr gering im Vergleich zu den Polyimid-Fasern oder der getriebenen Kieselsäure. Dies liegt in der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche und den entsprechenden Dichten begründet. Die Vollglaskugeln weisen z.B. ein extrem kleines Oberflächen/Volumen-Verhältnis auf.

Die graphische Auswertung der CO₂-Isothermen nach der Methode von Dubinin-Radushkevich (DR) zur Bestimmung der Adsorptionsenergien sind in Abb. 52 dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab.11 zusammengestellt. Für die Ermittlung der Adsorptionsenergien E_{Ads} wurde im zur Verfügung stehenden relativen Druckbereich eine Minimal/Maximal-Abschätzung (Variation der Geradensteigung Gl. 55) durchgeführt. Die große Spreizung der errechneten Adsorptionsenergien zeigt, dass diese Auswertemethode nur bedingt aussagekräftig ist.

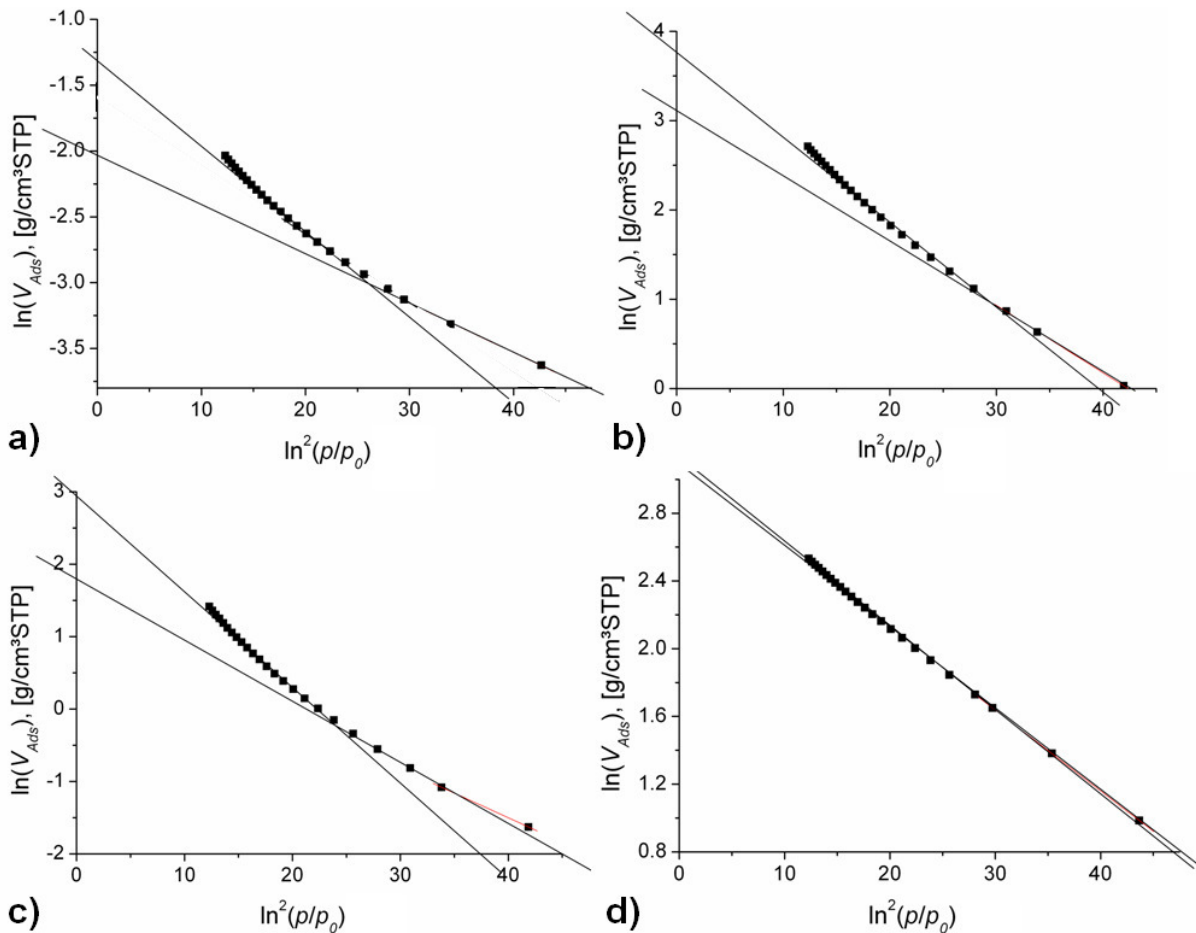


Abb. 52: Auswertung der Adsorptionisothermen nach Dubinin-Radushkevich (DR) für CO₂ als Adsorptiv für die Proben: a) Vollglaskugeln, b) getriebte Kieselsäure, c) Melaminharzschaum und d) Polyimid-Vlies.

Tab. 11: Ergebnisse der Auswertung der Adsorptionisothermen bei 273 K nach der Methode von Dubinin-Radushkevich für CO₂ als Adsorptiv. Hierbei sind y , x , b Fit-Parameter und E_{Ads} die Adsorptionsenergie, siehe Kap. 2.2.1.

Probe	y , [g/cm ³ STP]	x , [-]	b , [g/cm ³ STP]	E_{Ads} , [kJ/mol] max/min
Vollglaskugeln	1.3 - 2.0	47.7 - 38.0	0.027 - 0.054	27.9 - 39.3
getriebte Kieselsäure	3.1 - 3.8	43.0 - 40.0	0.072 - 0.095	21.0 - 24.2
Melaminharzschaum	1.8 - 3	45.0 - 37.5	0.040 - 0.080	22.9 - 34.4
Polyimid-Vlies	3.1 - 3.9	47.7 - 46.7	0.065 - 0.670	25.0 - 25.5

Ulbricht et al. führen verschiedene Desorptionsenergien (Bindungsenergien) für verschiedene Gase abhängig von der Lagenanzahl auf [2006 Ulbricht]. Für CO₂ im Monolagenbereich gilt $E_{\text{Ads}} = 24 \pm 2$ kJ/mol und für 4 Monolagen 23 ± 2 kJ/mol. Andere, in dieser Arbeit aufgeführte Quellen nennen 20 bzw. 25.6 kJ/mol. Diese Literaturwerte bilden die Untergrenze der in dieser Arbeit ermittelten Bandbreite für die Desorptionsenergien. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass dieser begrenzte relative Druckbereich mit der kleinst-möglichen Steigung b in der Auftragung nach Dubinin-Radushkevich auszuwerten ist, um möglichst wahre Werte für die Adsorptionsenergien E_{Ads} zu erhalten.

5 Diskussion

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von ausgefrorenem CO₂ auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit poröser Materialien zu beschreiben. Dazu werden im Folgenden die dafür notwendigen Teilschritte diskutiert. Erster Teilschritt ist die Diskussion der Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der abgeschiedenen CO₂-Menge und den dazugehörigen thermischen Wärmeleitfähigkeits-Modellen. Als zweites werden die Ergebnisse der Neutronenradiographie an der Vollglaskugel-Schüttung mit abgeschiedenem CO₂ mit den Monte-Carlo-Ergebnissen korreliert, um eine quantitative CO₂-Verteilung zu erlangen. Abschließend werden alle Teilschritte zusammengeführt und diskutiert. An passender Stelle wird jeweils auf die Adsorptionsmessungen und -auswertung eingegangen.

5.1 Bestimmung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit

Zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit werden die gemessenen Temperaturprofile (aus Abb. 41 und Abb. 42) nach Gl. 64 für die verschiedenen Proben und verschiedenen abgeschiedenen CO₂-Mengen ausgewertet. Es sei kurz wiederholt, dass in der ECI-Methode (Evacuation, Cooling, Injection) in die kalte, mechanisch evakuierte Probe das CO₂ von der warmen Seite eingelassen wird. Wohingegen in der EIC-Methode (Evacuation, Injection, Cooling) die Probe samt Füllgas zusammen abgekühlt wird. Die ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten aller Proben sind als Balkendiagramme in Abb. 53 bis Abb. 56 dargestellt. Die zur Berechnung benötigten elektrischen Leistungen P_{el} und Schichtdicken d_i der einzelnen Proben befinden sich im Anhang D in Tab. 15.

Vollglaskugel-Schüttung:

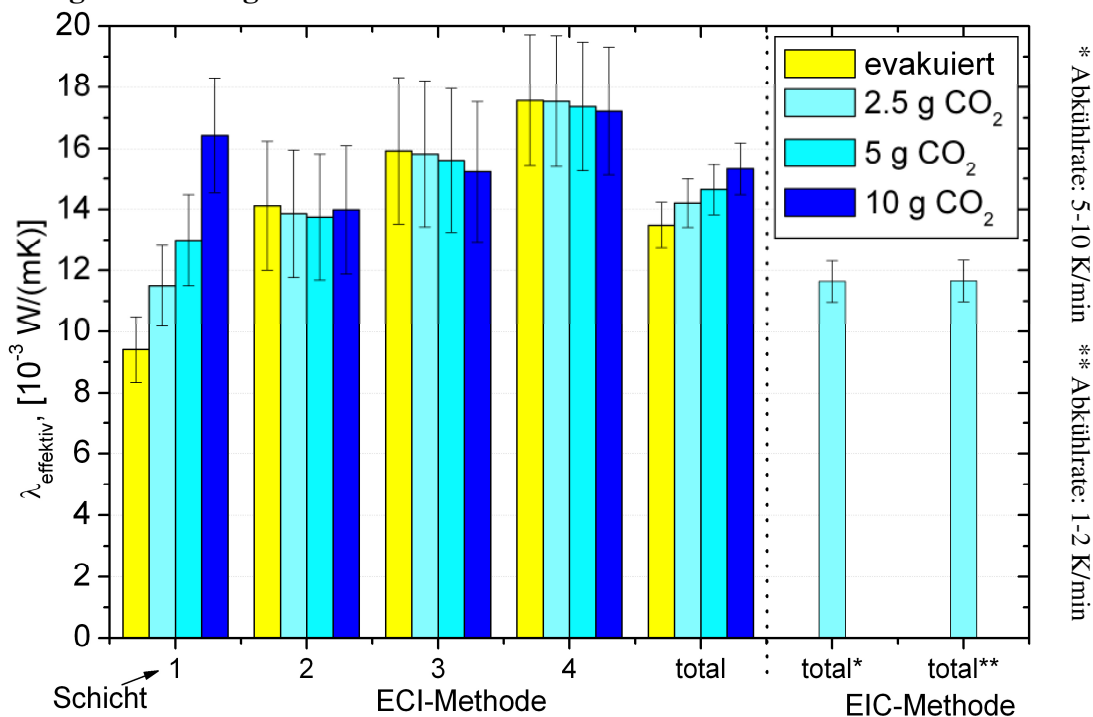


Abb. 53: Für die ECI-Methode wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{effektiv}}$ der einzelnen Schichten sowie der gesamten Vollglaskugel-Schüttung dargestellt. Für die EIC-Methode wurde nur $\lambda_{\text{effektiv}}$ der gesamten Probe dargestellt [2010b Geisler].

Getrübte Kieselsäure:

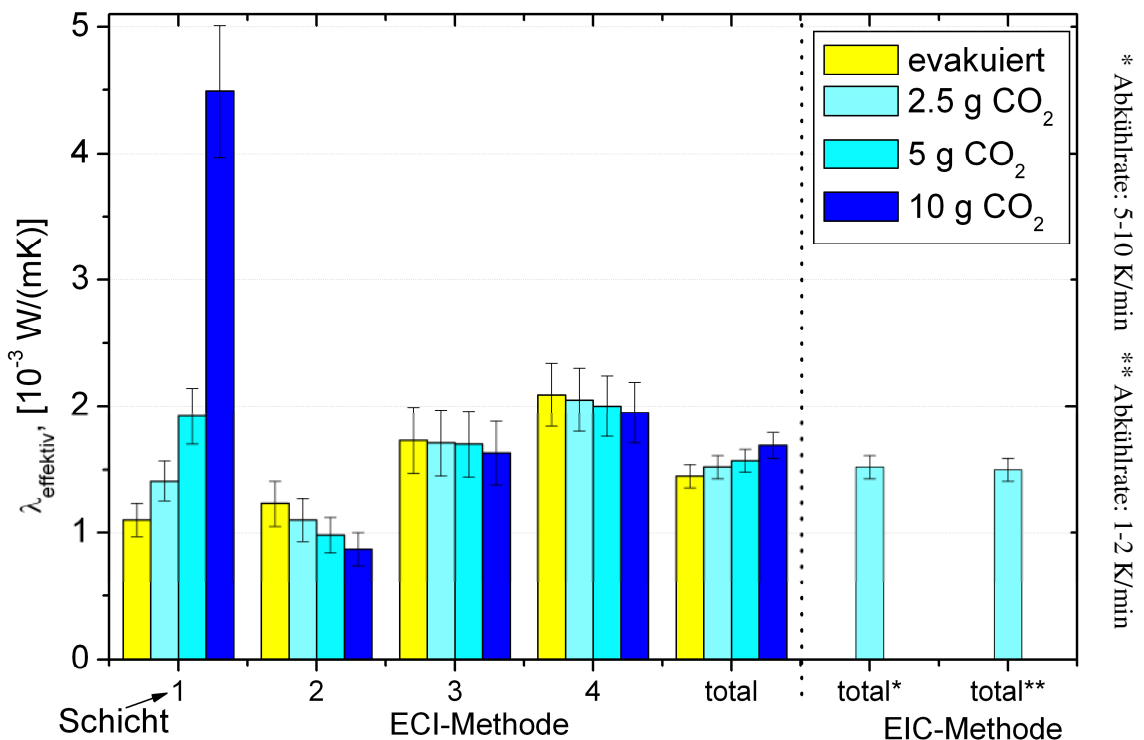


Abb. 54: Für die ECI-Methode wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{effektiv}}$ der einzelnen Schichten sowie der gesamten Probe aus getrübte Kieselsäure dargestellt. Für die EIC-Methode wurde nur $\lambda_{\text{effektiv}}$ der gesamten Probe dargestellt [2010b Geisler].

Polyimid-Vlies:

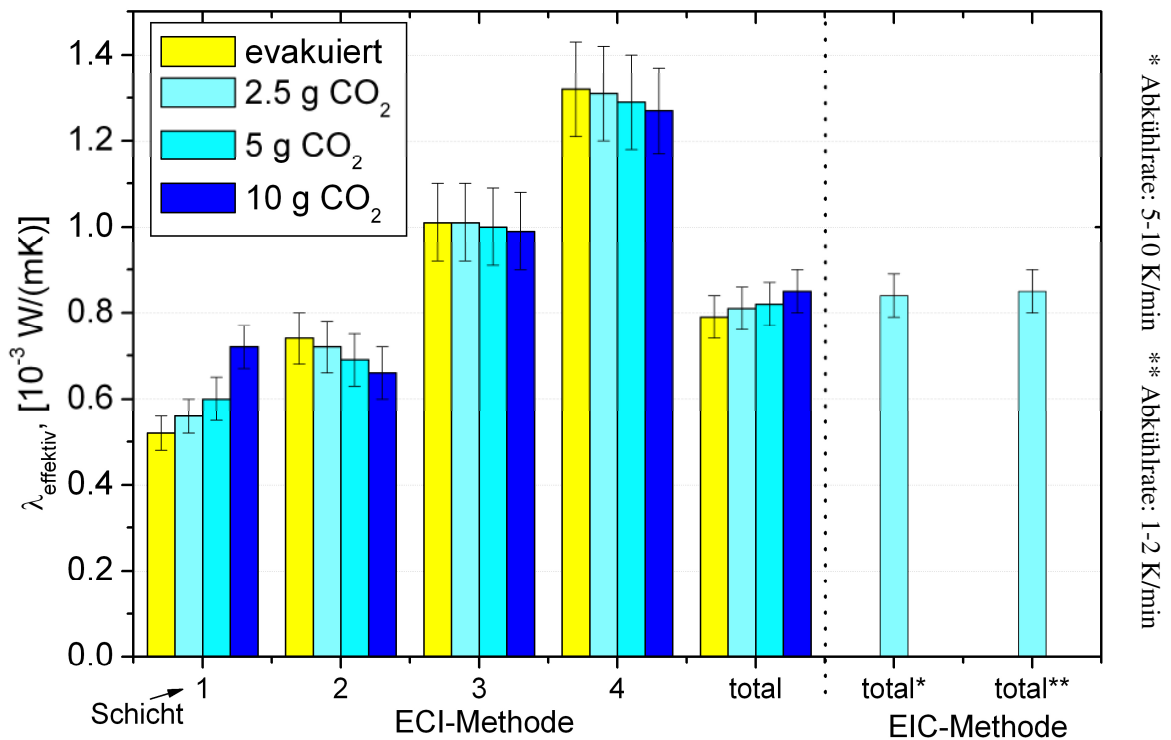


Abb. 55: Für die ECI-Methode wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{effektiv}}$ der einzelnen Schichten sowie der Polyimid-Faser-Probe dargestellt. Für die EIC-Methode wurde nur $\lambda_{\text{effektiv}}$ der gesamten Probe dargestellt [2010b Geisler].

Melaminharz-Schaum:

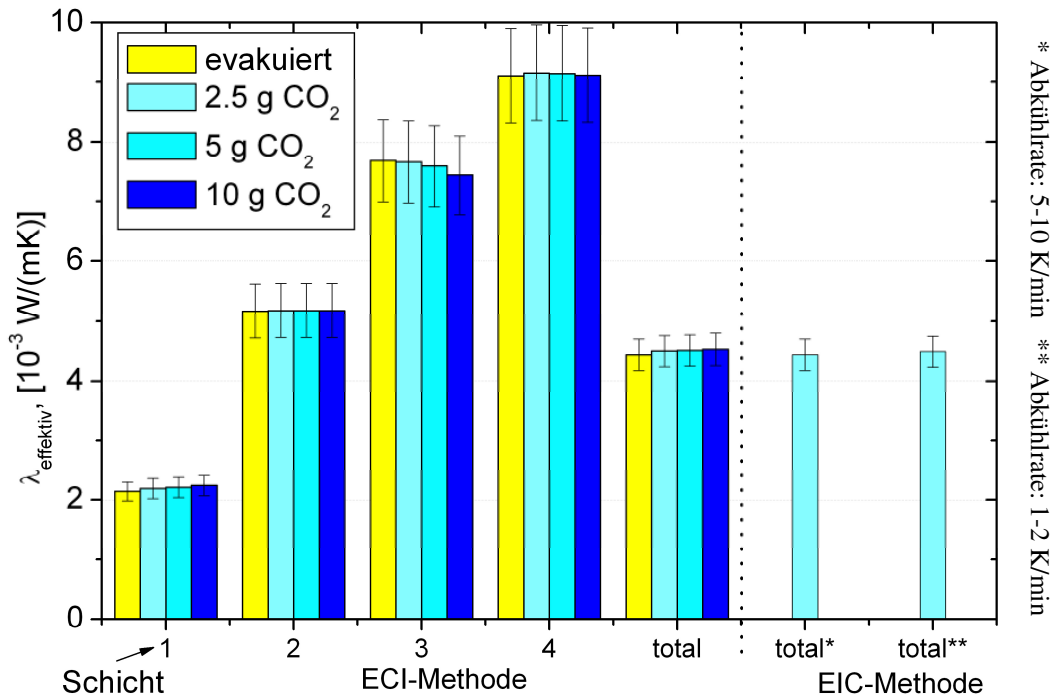


Abb. 56: Für die ECI-Methode wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{effektiv}}$ der einzelnen Schichten sowie des gesamten Melaminharz-Schaumes dargestellt. Für die EIC-Methode wurde nur $\lambda_{\text{effektiv}}$ der gesamten Probe dargestellt [2010b Geisler].

Bei der Betrachtung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit („total“ = gesamte Probe) nach der ECI-Methode sieht man, dass diese mit der Menge an CO₂ stetig ansteigt. Weiterhin erkennt man für alle Proben nur geringe Unterschiede zwischen der ECI und der EIC-Methode für die ermittelten effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeiten innerhalb der Messunsicherheiten bei der Injektion von jeweils 2.5 g CO₂ mit einer Ausnahme: bei der Untersuchung der Vollglaskugel-Schüttung wurde die Probe zwischen den Messungen nach beiden Methoden neu präpariert. Dabei wurden die Mikrostruktur der Schüttung und damit die effektive Wärmeleitfähigkeit verändert. Ähnliche Effekte wurden von Fesmire et al. ebenfalls beobachtet [2006b Fesmire]. Auf eine Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten nach der EIC-Methode wurde verzichtet, weil sich diese nicht wesentlich von denen nach der ECI-Methode unterscheiden. Insgesamt kann geschlussfolgert werden, dass die Injektions-Methode (ECI und EIC) keinen signifikanten Einfluss auf die gemessene effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit zu besitzen scheint, jedoch die ECI-Methode die sukzessive Variation der CO₂-Menge erlaubt. Diese Aussage wird ebenfalls durch die verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten bei der EIC-Methode (schnell = 5 bis 10 K/min, langsam = 1 bis 2 K/min) bestärkt, bei denen ebenfalls keine signifikante Änderung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit festgestellt wurde.

Bei der ECI-Methode kann für alle Proben ein Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der kältesten Schicht (1) in direkter Abhängigkeit der injizierten CO₂-Menge beobachtet werden. Der stärkste resultierende prozentuale Unterschied der ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeit wird für 2.5g CO₂ für die getrübe Kieselsäure (28%) registriert, gefolgt von den Vollglaskugeln-Schüttung (22%), den Polyimid-Fasern (8%) und dem Melaminharz-Schaum (2%). Diese Unterschiede sind signifikant, da die Unsicherheit bei diesem relativen Vergleich kleiner 2% ist. Der resultierende prozentuale Anstieg wird mit der CO₂-Menge größer. Bei 10g CO₂ führt dies zu einem relativen Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Schicht (1) für die getrübe Kieselsäure von 308%, für die Vollglaskugeln-Schüttung von 75%, für die Polyimid-Fasern von 39% und für den Melaminharz-Schaum von 5%.

Für die wärmeren Schichten (2-4) nimmt die gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit innerhalb einer Schicht mit der injizierten Menge CO₂ ab. Dieser Effekt ist auf ein geändertes Temperaturprofil zurückzuführen, was zu einer niedrigeren Mitteltemperatur in den Schichten 2-4 und damit zu einer niedrigeren effektiven Wärmeleitfähigkeit führt. Ehemals warme Bereiche werden abgekühlt, was zur Folge hat, dass die temperaturabhängige Bulk-Wärmeleitfähigkeit und der temperaturabhängige Strahlungsbeitrag zu einer geringeren effektiven Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten führen [2008b Geisler]. Aufgrund dieser Messungen kann man schlussfolgern, dass das abgeschiedene CO₂ nur in der kältesten Schicht zu einem signifikanten Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit geführt hat. Im Umkehrschluss heißt dies, dass in den wärmeren Schichten kein CO₂ oder nur in unbedeutender Menge CO₂ ausfror.

Um zu zeigen, dass durch CO₂-Kryokondensation in der kältesten Schicht fast ausschließlich der Anteil der Festkörperwärmeleitfähigkeit angehoben wurde, ist in Tab. 12 der jeweilige Anteil der Festkörperwärmeleitfähigkeit und des Strahlungsanteils an der Gesamtwärmeleitfähigkeit für die untersuchten Proben dargestellt. Die Strahlungswärmeleitfähigkeit wurde nach Gl. 8 berechnet. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit ergibt sich aus der Differenz der gemessenen effektiven Wärmeleitfähigkeit und der berechneten Strahlungswärmeleitfähigkeit bei unterdrückter Gaswärmeleitfähigkeit. Der Strahlungsanteil an der Gesamtwärmeleitfähigkeit ist im Verhältnis zum Festkörperanteil gering (< 20% für den Schaum, < 10% für die Polyimid-Fasern und < 2% für die anderen Proben). Die größte relative Änderung der Strahlungswärmeleitfähigkeit (Anteil evakuiert: 1.6%, Anteil mit 10 g CO₂: 0.2%) tritt bei der getriebenen Kieselsäure auf. Zwischen dem evakuierten Zustand und dem Zustand mit 10 g CO₂ ausgefroren sinkt die Mitteltemperatur um 27 K von 115 K auf 88 K, was einer Halbierung der Strahlungswärmeleitfähigkeit gleichkommt.

Tab. 12: Berechnung des Strahlungs- und Festkörperanteils der effektiven Wärmeleitfähigkeit für Schicht (1) für verschiedene injizierte CO₂-Mengen nach der ECI-Methode.

	effektive Wärmeleitfähigkeit, [10 ⁻³ W/(mK)]	arithmetische Mitteltemperatur T _{mittel} , [K]	Strahlungswärmeleitfähigkeit, [10 ⁻³ W/(mK)]	Festkörperwärmeleitfähigkeit, [10 ⁻³ W/(mK)]
evakuiert				
Vollglaskugel-Schüttung	9.41	110	0.037 (0.4%)	9.37 (99.6%)
getriebene Kieselsäure	1.1	115	0.018 (1.6%)	1.08 (98.4%)
Polyimid-Fasern	0.52	119	0.053 (10.2%)	0.47 (89.8%)
Melaminharz-Schaum	2.14	133	0.37 (17.5%)	1.77 (82.5%)
mit 2.5 g CO₂				
Vollglaskugel-Schüttung	11.5	107	0.033 (0.3%)	11.5 (99.7%)
getriebene Kieselsäure	1.41	108	0.015 (1.0%)	1.40 (99.0%)
Polyimid-Fasern	0.56	116	0.049 (8.8%)	0.51 (91.2%)
Melaminharz-Schaum	2.19	132	0.370 (16.9%)	1.82 (83.1%)
mit 5 g CO₂				
Vollglaskugel-Schüttung	12.99	102	0.029 (0.2%)	12.96 (99.8%)
getriebene Kieselsäure	1.92	101	0.012 (0.6%)	1.91 (99.4%)
Polyimid-Fasern	0.6	114	0.046 (7.7%)	0.55 (92.3%)
Melaminharz-Schaum	2.21	132	0.36 (16.5%)	1.85 (83.5%)
mit 10 g CO₂				
Vollglaskugel-Schüttung	16.43	100	0.028 (0.2%)	16.4 (99.8%)
getriebene Kieselsäure	4.49	88	0.008 (0.2%)	4.48 (99.8%)
Polyimid-Fasern	0.72	109	0.041 (5.7%)	0.68 (94.3%)
Melaminharz-Schaum	2.24	131	0.36 (16.2%)	1.88 (83.8%)

Absolute Menge des ausgefrorenen CO₂

Eine Analyse, bei der die relativen Anstiege der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur evakuierten Probe in Abhängigkeit der CO₂-Menge betrachtet werden (siehe Abb. 57), zeigt, dass die getrübe Kieselsäure und die Vollglaskugel-Schüttung am stärksten auf die Abscheidung des Füllgases reagieren. Weitaus geringer reagieren die Polyimid-Fasern und fast keine Änderung zeigt der Melaminharz-Schaum. Die unterschiedliche Höhe des Gesamtwärmeleitfähigkeitsanstiegs in Abhängigkeit der abgeschiedenen CO₂-Menge kann in einer ersten Näherung mit der Punktkontaktdichte im jeweiligen Probenmaterial korreliert werden (vgl. Tab. 2). Für die getrübe Kieselsäure und für die Vollglaskugeln ist die Anzahl der Punktkontakte sehr hoch bis hoch, wohingegen für die Polyimid-Fasern eine eher niedrige Punktkontaktdichte vorliegt und der Melaminharz-Schaum keine Punktkontakte aufweist.

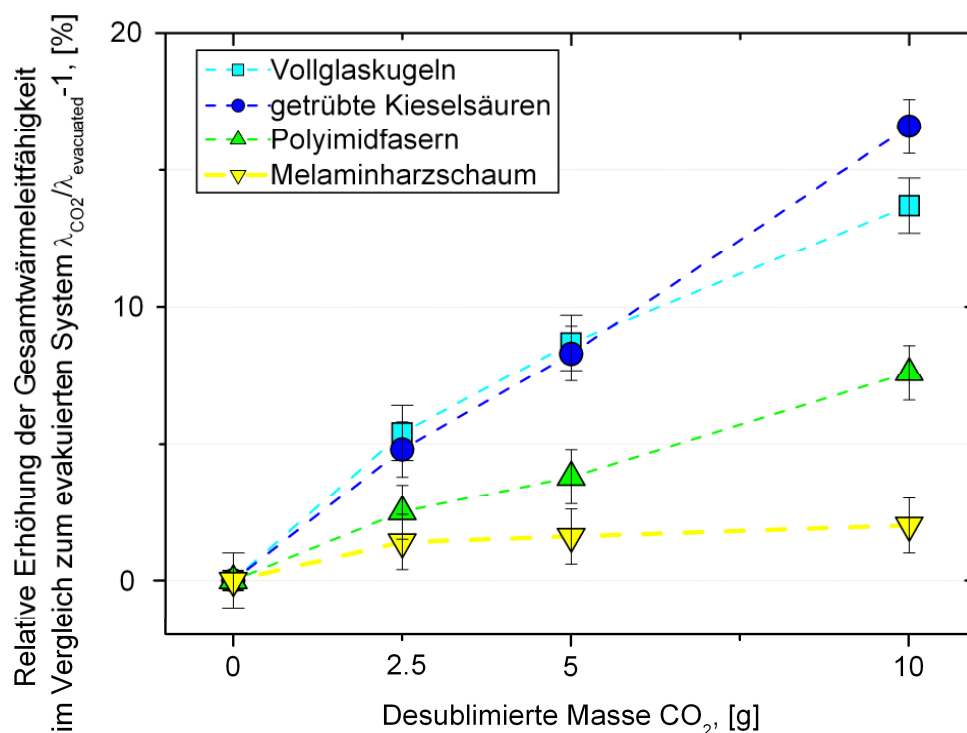


Abb. 57: Die relative Änderung der Gesamtwärmeleitfähigkeit der verschiedenen Proben im Vergleich zum jeweiligen evakuierten Zustand in Abhängigkeit von der absolut abgeschiedenen CO₂-Menge nach der ECI-Methode.

Der Effekt der Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit durch Kryo-Evakuierung wurde bereits am Beispiel einer Kugelschüttung diskutiert und berechnet, vgl. Kap. 2.1.4. Die untersuchten porösen Proben, Vollglaskugeln und getrübe Kieselsäuren, können der Materialklasse der (Kugel-)Schüttungen zugeordnet werden. Die Wärmeleitfähigkeit des Grundgerüsts basiert bei diesen auf der großen Anzahl an Punktkontakten der einzelnen Kugeln bzw. Partikeln zueinander. Wird beim Abkühlen der Probe das Füllgas auf der Oberfläche dieser Kugeln abgeschieden, werden diese Punktkontakte teilweise „thermisch kurzgeschlossen“ bzw. deren Wärmewiderstand wird herabgesetzt. Eine ausführliche Diskussion folgt im nachfolgenden Kapitel.

Im Fall der Polyimid-Fasern kann die minimalste Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit bei homogener Abscheidung der „einfachen Menge CO₂“ mit Gl. 49 zu ungefähr 1.4%

bestimmt werden. Ein Vergleich mit der gemessenen Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit (Tab. 12) zeigt einen Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der kältesten Schicht von knapp 8% bei 2.5 g CO₂. Die Dicke dieser Schicht ist ungefähr ein Viertel der Gesamtprobendicke, was einer Vervierfachung der Konzentration gleichkommt, wenn man annimmt, dass das CO₂ nur in dieser Schicht ausfriert. Die größte Erhöhung hingegen würde bei reiner Punktkontaktabscheidung eintreten und zu einer ungefähr doppelt so hohen effektiven Festkörperwärmeleitfähigkeit führen (vgl. Kap. 2.1.4). Aus diesem Vergleich wird geschlussfolgert, dass fast ausschließlich eine homogene Abscheidung des CO₂ in den Polyimid-Fasern zusammen mit der Bildung einer kompakten Schicht am kalten Boden der Messzelle stattfindet. Für eine direkte Bestätigung dieser Annahme wird die genaue CO₂-Verteilung benötigt. Diese würde es ermöglichen, andere denkbare CO₂-Verteilungen auszuschließen, welche zu einem thermisch äquivalenten Verhalten führen würden, z.B. die Bildung einer kompakten CO₂-Schicht an der kalten Bodenplatte, welche kaum Einfluß (<< 1%) auf die effektive Wärmeleitfähigkeit hätte, in Kombination mit Punktkontaktabscheidung einer geringen CO₂-Menge, welche einen merkbaren Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit hätte.

Im Fall des Melaminharz-Schaums ist die geringe effektive Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wahrscheinlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Erstens, es existieren keine Punktkontakte, so dass eine CO₂-Abscheidung nur zu einer Querschnittsvergrößerung der Schaumstruktur (Struts) führen kann. Diese ist bei homogener Abscheidung nach Gl. 26 und Gl. 30 stark abhängig von der Porosität des Schaums. Der untersuchte Schaum würde demnach schon bei der „einfachen CO₂-Menge“ eine Festkörperwärmeleitfähigkeitserhöhung von knapp 10 % aufweisen. Zweitens haben Adsorptionsmessungen für die Wechselwirkung von Melaminharz und CO₂ ein abstoßendes/phobes Verhalten gezeigt (vgl. Kap. 4.3). Dies ist als ein weiterer Grund anzunehmen, dass das CO₂ nur in sehr geringen Mengen auf den Struts des Schaums abgeschieden wird, und stattdessen bevorzugt auf dem kalten Boden des Edelstahl-Membranbalgs.

Der zu beobachtende „geringe“ und fast von der CO₂-Menge unabhängige Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit beim Melaminharz-Schaum kann so wahrscheinlich auf eine bessere thermische Ankopplung des Schaums durch abgeschiedenes CO₂ an die kalte Probenbehälterwand zurückgeführt werden. Außerdem wird eine Erhöhung des Emissionsgrades der kalten Edelstahl-Bodenplatte angenommen, welches zu einer Erhöhung des Strahlungstransportes nach Gl. 11 führt. Die Schichtdicke des CO₂ beträgt bei gesamter Abscheidung von 10 g CO₂ an der kalten Seite ungefähr 100 µm. Ein Einfluss der Schichtdicke des abgeschiedenen Gases (CO₂) auf den Emissionsgrad von kalten Oberflächen (siehe Anhang C Abb. 70) wurde bereits untersucht [1981 Haefer]. Haefer stellte fest, dass Schichtdicken bereits ab einigen Dutzend Mikrometern einen merkbaren Einfluß auf den Emissionsgrad ε nehmen. Dies ist mit zu Hilfenahme des Absorptionsspektrums von CO₂ erklärbar, siehe Anhang C Abb. 69. Eine Trennung der beiden Effekte, bessere Ankopplung und erhöhte Emission, kann nicht durchgeführt werden, weil weiterführende Informationen z.B. zur CO₂-Verteilung im Melaminharz-Schaum fehlen.

Volumen-spezifische abgeschiedene CO₂-Menge

Im Gegensatz zur Auftragung der relativen Änderung der Gesamtwärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der absoluten CO₂-Menge (Abb. 57), wird nun die Abhängigkeit von der spezifischen abgeschiedenen CO₂-Menge (in Vol-% CO₂) betrachtet, siehe Abb. 58. Diese stellt das Volumenverhältnis des durchschnittlich abgeschiedenen CO₂ und dem Volumen der Probenpartikel dar [2008b Geisler].

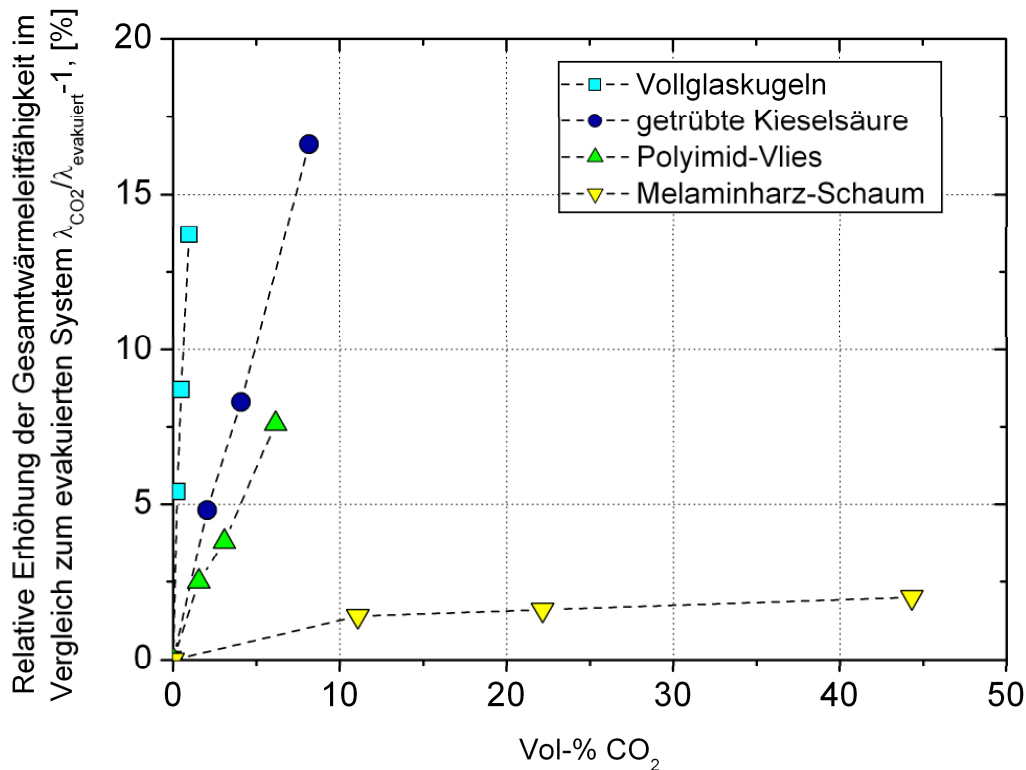


Abb. 58: Die relative Änderung der Gesamtwärmeleitfähigkeit der verschiedenen Proben im Vergleich zum jeweiligen evakuierten Zustand in Abhängigkeit von der spezifischen abgeschiedenen CO₂-Menge nach der ECI-Methode (bei angenommener CO₂-Gleichverteilung).

Durch die unterschiedlichen Probenmassen und -dichten kommt es zu einer Umskalierung der einzelnen Kurven im Vergleich zur Auftragung in Abhängigkeit der absoluten CO₂-Menge. Die Steigung der relativen Änderung der Gesamtwärmeleitfähigkeit ist für die Vollglaskugelschüttung am stärksten. Etwas geringer fallen die Steigungen aus für die getrübbte Kieselsäure und die Polyimid-Fasern. Fast keine Änderung zeigt der Melaminharz-Schaum.

Auch diese Darstellung bekräftigt die Theorie, dass das Vorhandensein von Punktkontakten eine entscheidende Rolle beim Wärmetransport in Kombination mit abgeschiedenen Füllgasen spielt. Obwohl die Melaminharz-Schaum-Probe, welche keine Punktkontakte besitzt, bei der größten CO₂-Beladung nahezu 50 Vol-% CO₂ aufweist (d.h. in der Probe bestehen fast 50% des Schaumvolumens zusätzlich aus CO₂) ist der resultierende Wärmeleitfähigkeitsanstieg sehr gering.

Spezifische Oberfläche

Zur besseren Diskussion der porösen Materialien der Gruppe der Pulverschüttungen werden im Folgenden die spezifische Oberfläche und deren Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeitsänderungen genauer betrachtet. Die spezifische Oberfläche stellt eine weitere materialabhängige Größe dar (vgl. Tab. 2), bei der für die untersuchten porösen Medien ein breiter Wertebereich abgedeckt wird. Die kleinsten spezifischen Oberflächen um $1 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden für den Melaminharz-Schaum, die Polyimid-Fasern und die Vollglaskugel-Schüttung bestimmt. Die größte spezifische Oberfläche mit ungefähr 200 bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$ weist die getrübe Kieselsäure auf. Der Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die relative Erhöhung der Gesamtwärmeleitfähigkeit wird in Abb. 59 für die maximal ausgefrorene CO_2 -Menge (10 g) für die verschiedenen Proben dargestellt.

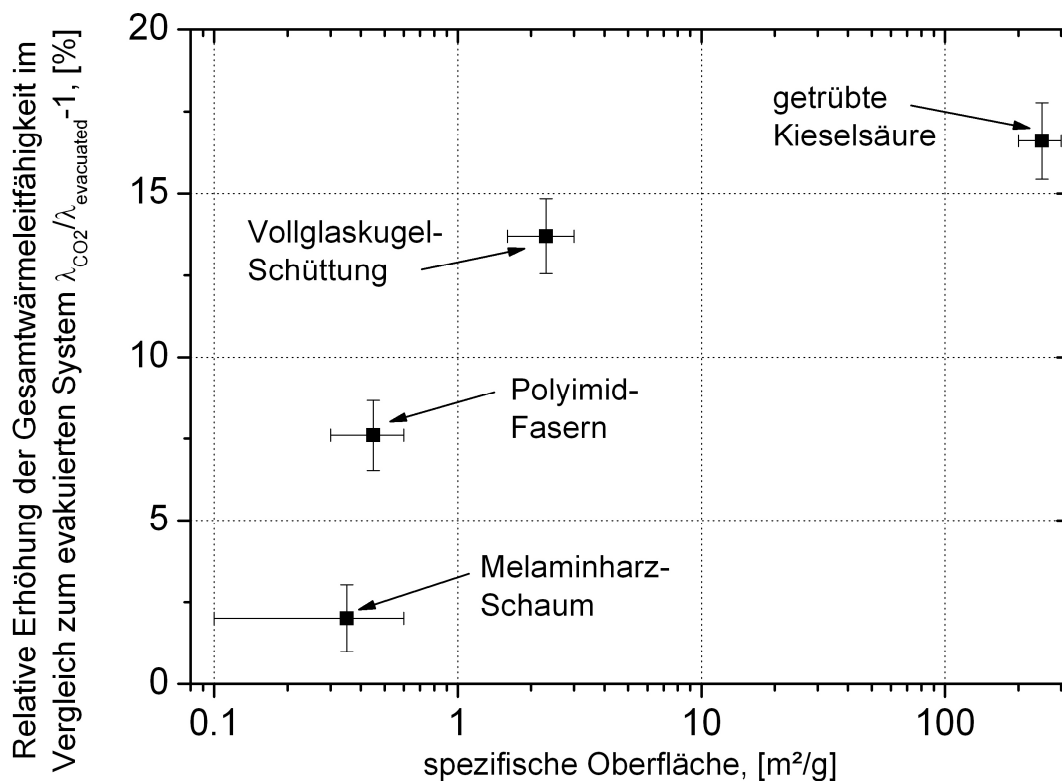


Abb. 59: Die relative Änderung der Gesamtwärmeleitfähigkeit der verschiedenen Proben mit 10 g CO_2 ausgefroren im Vergleich zum jeweiligen evakuierten Zustand in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche.

In der Wärmeleitfähigkeitserhöhung kann keine eindeutige Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche festgestellt werden. Poröse Materialien mit ähnlicher spezifischer Oberfläche - Melaminharz-Schaum, Polyimid-Fasern und die Vollglaskugel-Schüttung - weisen eine stark unterschiedliche Empfindlichkeit in Bezug auf die effektive Wärmeleitfähigkeit hinsichtlich der gleichen abgeschiedenen CO_2 -Menge auf, wie es nach der Modellvorstellung zur Festkörperwärmeleitfähigkeit unter Einbeziehung der spezifischen Materialstruktur in erster Näherung zu erwarten ist. Die Pulverschüttungen weisen nahezu unabhängig von der spezifischen Oberfläche eine ähnliche Empfindlichkeit auf.

Die geringe Abhängigkeit der Erhöhung der Gesamtwärmeleitfähigkeit in Bezug auf die ausgefrorene CO_2 -Menge von der spezifischen Oberfläche und der Punktkontaktdichte innerhalb der Pulverklasse wird anhand des Kugel-Modells innerhalb der nachfolgenden Kapitel rechnerisch diskutiert.

Anmerkung/Fazit:

Die vielseitige Betrachtung der Abhängigkeiten des Anstiegs der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit (von der absoluten CO₂-Menge, der volumenspezifischen CO₂-Menge und der spezifischen Oberfläche) wurde durchgeführt, weil es keine umfassende und zugleich kompakte spezifische Größe zur Beschreibung des Einflusses von ausgefrorenem CO₂ auf die Wärmeleitfähigkeit zu geben scheint. Dies liegt zum einen daran, dass zu viele Parameter Einfluß auf die resultierende effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit besitzen und zum anderen daran, dass der verfügbare Messdatenumfang zu gering ist, um eine solche spezifische Größe abzuleiten, z.B. wird die zu ausgefrorene CO₂-Menge in einem realen System im Wesentlichen durch die Porosität und die Probendicke (Dämmstärke) bestimmt und stellt somit eine Pseudo-Größe, analog zu optisch dünnen Materialien (vgl. Gl. 11), dar. Außerdem sind die Randtemperaturen und die Wechselwirkung des Füllgases mit dem porösen Dämmstoff von entscheidender Wichtigkeit bei der CO₂-Verteilung. Die Struktur des porösen Materials und der externe Belastungsdruck stellen dabei ebenfalls wichtige Einflussfaktoren dar.

Bei den vorangegangenen Auswertungen wurde der relative Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur evakuierten Probe in Abhängigkeit der absoluten bzw. der volumenspezifischen CO₂-Menge betrachtet. Bei dieser relativen Betrachtung nimmt das Ausgangsniveau (Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe) Einfluß auf die Größe und die Änderungsrate des relativen Anstiegs. Das Ausgangsniveau wird bei Materialien mit Punktkontakten stark durch den externen Belastungsdruck bestimmt, weil dieser einen starken Einfluß auf die Größe der Kontaktfläche und somit auf die Festkörperwärmeleitfähigkeit besitzt (vgl. Abb. 16). Für Schüttungen kann abgeschätzt werden, dass das Ausgangsniveau im Rahmen der in dieser Arbeit eingestellten Belastungsdrücke um ca. 30% variiert. Diese Beeinflussung der Änderungsrate des relativen Anstiegs wird toleriert. Bei Fasern fällt der Unterschied noch geringer aus und der Schaum ist unabhängig, weil dieser keine Punktkontakte besitzt. Ein direkter Vergleich der Materialklassen ist somit akzeptabel.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die mikroskopische Änderung der Kontaktflächen durch CO₂-Abscheidung in Schüttungen theoretisch untersucht. Anschließend wird eine Korrelation der erarbeiteten Theorie zur Wärmeleitfähigkeit mit Wärmeleitfähigkeits-Messungen und den Neutronenradiographie-Untersuchungen mit dem Ziel vorgenommen, den Abscheidemechanismus innerhalb eines porösen Dämmmaterials zu beschreiben.

5.2 Ergebnisse des Kugelmodells: Festkörperwärmeleitfähigkeit mit CO₂-Kondensat

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Kugelschüttungs-Modell berücksichtigt den Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit hervorgerufen durch die Kryo-Evakuierung (Kap. 2.1.4). Dieses Modell dient zur Sensitivitätsanalyse für kugelförmige Partikel, aber auch für Pulverteilchen, welche keine Kugelform aufweisen, da diese ein ähnliches Verhältnis von Oberfläche zu Punktkontakthäufigkeit aufweisen. Variiert man die Kugelgröße, so skaliert dieses die CO₂-Schichtdicke, die Zwickelhöhe und den Kontaktradius direkt. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit sowohl von einem evakuierten System als auch einem System mit ausgefrorenem Füllgas ist nach diesem Modell unabhängig von der Kugelgröße. Eine Vielzahl kleiner Partikel im Volumen eines äquivalent großen Partikels führen in der Summe zur gleichen Festkörperwärmeleitfähigkeit. Durch diese Sachverhalte wird es möglich, Strukturen verschiedener Größe zu diskutieren.

Betrachtet wird hier die Abscheidung der „einfachen Menge“ Füllgas. Die auf diesem Modell basierenden Berechnungen zeigen einen steilen Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit für eine monodisperse Kugelschüttung mit einer Kugelgröße von 10 µm, wenn das verfügbare Füllgas (CO₂) von einer gleichmäßigen Verteilung auf der Oberfläche ($\beta = 0$) anteilig an den Kontaktpunkt konzentriert wird ($\beta > 0$), siehe Abb. 60.

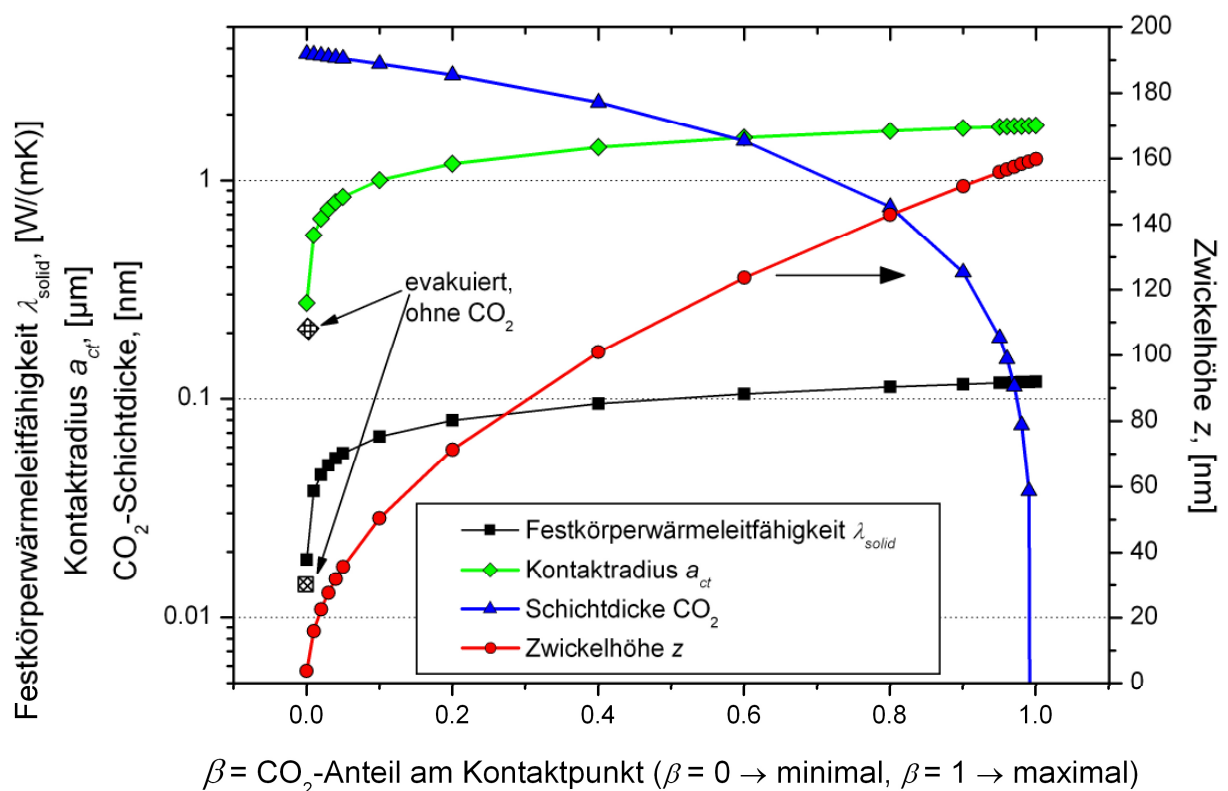


Abb. 60: Berechnung der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} , des Kontaktradius, der CO₂-Schichtdicke und der Zwickelhöhe in Abhängigkeit des CO₂-Abscheideortes für die „einfache Menge“ Füllgas: $\beta = 0$ entspricht homogener Ablagerung auf der Oberfläche und $\beta = 1$ entspricht Punktkontakt-Deposition. Die Kugelgröße wurde zu 10 µm gewählt. Die Materialeigenschaften entsprechen Kalk-Natronglas. Der externe Belastungsdruck p_{ext} beträgt 1047 hPa und die Temperatur 100 K [2008b Geisler].

Der resultierende Kontaktradius a_{ct} ist proportional zur Festkörperwärmeleitfähigkeit. Für den evakuierten Fall wird eine Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_{solid} = 0.0136 \text{ W/(mK)}$ berechnet. Für homogene Ablagerung ($\beta = 0$) ist $\lambda_{solid} = 0.0185 \text{ W/(mK)}$, welches einem Anstieg um 30% zum evakuierten System entspricht. Für reine Punktkontakt-Deposition ($\beta = 1$) hingegen ist $\lambda_{solid} = 0.119 \text{ W/(mK)}$, welches einen Anstieg von über 850% entspricht. Die dabei entstehende Schichtdicke des Kondensats beträgt im Maximum (für $\beta = 0$) ungefähr 4 nm und nimmt mit steigendem Anteil der Punktkontakt-Deposition ab. Die maximale CO₂-Schichtdicke entspricht für die betrachteten 10 μm -Vollglaskugeln somit knapp 10 Lagen an CO₂-Molekülen (Gitterkonstante CO₂ = 5.5 Å = 0.55 nm). Die Zwickelhöhe z ist die Halbhöhe des abgeschiedenen CO₂ am Kontaktpunkt (vgl. Abb. 17 rechts) und bewegt sich ungefähr zwischen 4 und 160 nm. Somit führen bereits kleine anteilige Mengen an abgelagertem CO₂ am Punktkontakt zu einem starken Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit.

Kleinere Partikeldurchmesser d_{part} führen dabei in der Simulation bei homogener Abscheidung bzw. bei reiner Zwickelabscheidung dazu, dass die Zwickelhöhen, $z_{homogen}$ bzw. $z_{Zwickel}$, immer mehr in Richtung von einzelnen Atom- und Molekülgrößen tendieren:

$$\begin{array}{lll} d_{part} = 10 \mu\text{m} \rightarrow & z_{homogen} \approx 3.8 \text{ nm} & \text{bzw. } z_{Zwickel} \approx 160 \text{ nm,} \\ d_{part} = 1 \mu\text{m} \rightarrow & z_{homogen} \approx 0.38 \text{ nm} & \text{bzw. } z_{Zwickel} \approx 16 \text{ nm,} \\ d_{part} = 100 \text{ nm} \rightarrow & z_{homogen} \approx 0.038 \text{ nm} & \text{bzw. } z_{Zwickel} \approx 1.6 \text{ nm.} \end{array}$$

Bei Partikeln der Größe 1 μm und kleiner ist eine mathematische mittlere Zwickelhöhe $z_{homogen}$ im Fall homogener Abscheidung erreicht, ab der die CO₂-Molekülgröße unterschritten wird. Um dem rechnerischen Mittelwert zu entsprechen, finden zwangsläufig lokale Auslassungen statt. In diesem Regime werden an energetisch günstigen Punkten lokal begrenzte Inselbildungen der Adsorbate stattfinden. Diese Grenze kann bei größeren Partikeln ebenfalls erreicht werden, wenn z.B. die zur Kryo-Evakuierung verfügbare Gasmenge verkleinert wird. Da die resultierende effektive Festkörperwärmeleitfähigkeit unabhängig von der Partikelgröße und somit von der spezifischen Oberfläche (bei der Annahme der Abscheidung der „einfachen CO₂-Menge“ auf dem Pulverpartikel) ist, muss bei der weiteren Diskussion zwischen dem „physikalisch realistischen“ Regime und dem „physikalisch unrealistischen“ Regime unterschieden werden. Bei Gasabscheidung kann in einer Pulverschüttung folglich keine Unabhängigkeit der resultierenden Wärmeleitfähigkeit von der spezifischen Oberfläche bestätigt werden.

Das erarbeitete Kugel-Modell ist für Werte von $\beta \approx 0$ nur bedingt aussagekräftig, da eine grundlegende Annahme des Modells die Gleichverteilung des abgeschiedenen Gases ist. Wenn β fast Null ist, befindet man sich jedoch im steilsten Anstiegsbereich der resultierenden Wärmeleitfähigkeit. Schon kleinste Mengen haben bereits einen großen Einfluß, wie Abb. 60 verdeutlicht. Aufgrund der Tatsache, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit proportional zum Kontaktradius ist, hat bereits 1 Promille des verfügbaren CO₂ am Kontaktpunkt eine Wärmeleitfähigkeitserhöhung von ca. 14% ($a_{ct,3}/a_{ct,2} = 0.32/0.28$) zur Folge, siehe Abb. 61.

Für Mikroporen (< 2 nm), wie Sie übertragen auch im Bereich um den Berührungspunkt zweier benachbarter Kugeln auftreten - wird bei kondensierenden Gasen oft von Dampfdruckerniedrigung gesprochen. Diese bewirkt, dass bereits bei kleinen relativen Drücken Mikroporen mit Kondensat aufgefüllt werden. Dieser Zusammenhang wird mit der Kelvin-Gleichung beschrieben [1982 Gregg]. Im Falle von CO₂ als Füllgas liegt jedoch im

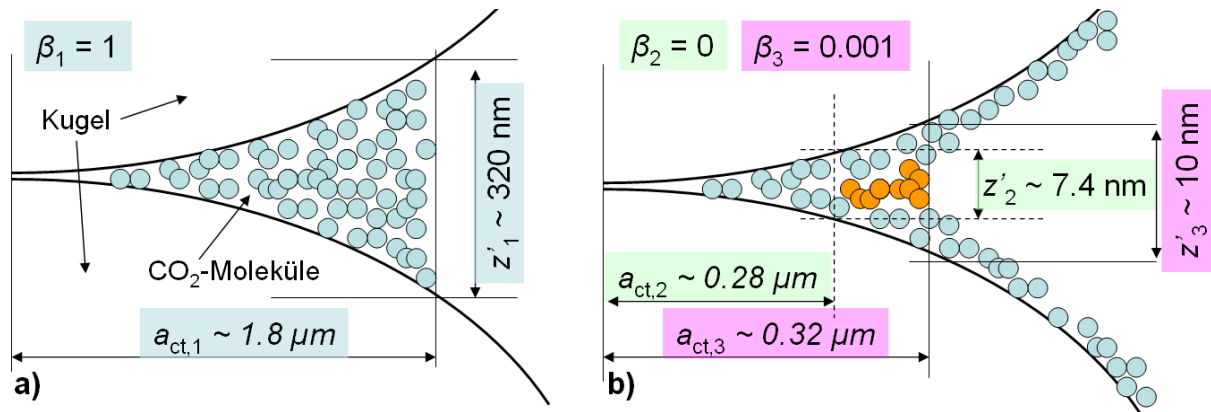


Abb. 61: Mit abgeschiedenem CO₂ aufgefüllter Kontaktpunkt zweier 10 µm großen Kugeln (nicht maßstabgerecht) bei Betrachtung der „einfachen CO₂-Menge“. Die Zwickelhöhe z' ist die gesamte Höhe des abgeschiedenen CO₂ am Kontaktpunkt. Bild a): Für den ersten Fall ist $\beta_1 = 1$. Bild b): Für zwei weitere Fälle sind $\beta_2 = 0$ und $\beta_3 = 0.001$, d.h. 1 Promille am Zwickel (farblich markiert).

betrachteten Temperatur- und Druckbereich keine flüssige Phase und somit keine Oberflächenspannung vor, vgl. Abb. 9 (Phasendiagramm CO₂). Trotzdem tritt eine bevorzugte Abscheidung um den Kontaktpunkt für die ersten Lagen an CO₂-Molekülen auf, weil eine verstärkte Wechselwirkung aufgrund der großen Nähe zu den Porenwänden bzw. den vergleichbaren Oberflächen in den Zwickeln vorliegt. Genauere Analysen bedürfen der Verwendung von spezifischen Lennard-Jones-Potentialen [1924 Lennard-Jones, 1976 Everett].

Dieses Kugelmodell bietet somit eine Erklärung der Wärmeleitfähigkeitserhöhung in einem weiten Größenbereich an, abhängig davon, welchen Abscheidemechanismus man betrachtet. Für diese Berechnung wurde einschränkend angenommen, dass die zur Abscheidung zur Verfügung stehende CO₂-Menge der „einfachen Menge“ entspricht. In der realen Anwendung ist diese Annahme jedoch nicht haltbar, da die untersuchten Proben porös und gleichzeitig offenzellig sind, so dass ein Gasaustausch innerhalb der gesamten Probe auftreten konnte. Durch diesen Sachverhalt kann es dazu kommen, dass wesentlich kleinere aber auch wesentlich größere Mengen CO₂ innerhalb einer Einheitszelle als abgeschieden betrachtet werden müssen. Um diese variable CO₂-Menge beschreiben zu können und um eine anschauliche Größe zu haben wird die dimensionslose CO₂-Menge Ψ eingeführt. Ψ ist die Proportionalitätskonstante zur „einfachen Menge CO₂“ innerhalb der Einheitszelle. Bei Betrachtung der „einfachen CO₂-Menge“ gilt folgende Definitionsgleichung für die CO₂-Verteilung in einer Probe entlang des eindimensionalen Wärmeflusses:

$$\frac{1}{d_{\text{Probe}}} \int_0^{d_{\text{Probe}}} \Psi(x) dx = 1 \quad \text{Gl. 74}$$

Im Fall des Kugelmodells (Pulverschüttung) wird die variable CO₂-Menge in Gl. 35 und Gl. 37 berücksichtigt, indem das Dichteverhältnis des CO₂ zwischen dem festen Zustand und dem gasförmigen Zustand mit Ψ als zusätzlichen Faktor im Nenner erweitert wird:

$$\frac{\rho_{\text{CO}_2, \text{fest}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}}} \Rightarrow \frac{\rho_{\text{CO}_2, \text{fest}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}} \cdot \Psi} \quad \text{Gl. 75}$$

Die Berücksichtigung verschiedener CO₂-Mengen kann bei der Beschreibung des jeweiligen Festkörpermodells anderer Stoffklassen ebenfalls berücksichtigt werden, indem Ψ entsprechend im CO₂-Dichteverhältnis angewendet wird. Im Fall eines offenzelligen Schaums muss Ψ in Gl. 29 erweitert werden und im Fall der Fasern in Gl. 49.

5.3 Bestimmung der CO₂-Verteilung mittels Neutronen-Radiographie

In Kap. 4.2 wurde die Auswertung der Neutronenradiographie-Messungen vorgenommen, um auf die CO₂-Verteilung innerhalb der Vollglaskugel-Schüttung zurückschließen zu können. Bereits in Kap. 2.2.2 wurde mittels Monte-Carlo-Simulation der theoretisch zu erwartende Verlauf der CO₂-Verteilung berechnet und mit Hilfe eines exponentiellen Zusammenhangs beschrieben. Nun werden die Ergebnisse der Neutronenradiographie an der Vollglaskugel-Schüttung mit abgeschiedenem CO₂ mit den Monte-Carlo-Ergebnissen korreliert, um eine quantitative CO₂-Verteilung zu erlangen.

In Abb. 62 ist wiederholt der kalte Bereich der Probe gezeigt, in dem sich eine merklich inhomogene CO₂-Verteilung zeigt, vgl. Abb. 45 und Abb. 49. Außerdem ist basierend auf dem theoretischen Verlauf der CO₂-Verteilung $m(x)$ (Gl. 59) beruhend auf den Monte-Carlo-Simulationen folgende Fit-Funktion für die gleichbedeutende effektive CO₂-Schichtdicke $d_{\text{eff,CO}_2}(x)$, in der Einheit μm , in Neutronentransmissionsrichtung angewendet worden:

$$d_{\text{eff,CO}_2}(x) = P1 + P2 \cdot \exp[P3 \cdot (x - P4)] \quad \text{Gl. 76}$$

Der exponentielle Zusammenhang beschreibt das Bindungsverhalten und die Kinetik nach Arrhenius. $P1$ korrigiert dabei lediglich einen möglichen Offset der Ordinate, $P2$ stellt einen Skalierungsfaktor dar, $P3$ beschreibt die Bindungsenergie und $P4$ ist ebenfalls nur ein Verschiebungsparameter der Abszisse. Die Temperaturabhängigkeit wird hier nicht explizit berücksichtigt, da in erster Näherung ein lineares Temperaturprofil innerhalb der Probe vorlag. Dieses ist direkt mit der Position x , hier in der Einheit Pixel, korreliert. Diese effektive CO₂-Schichtdicke $d_{\text{eff,CO}_2}(x)$ kann zusammen mit der Probendicke d_{probe} , der Porosität Π und dem Dichteverhältnis des CO₂ zwischen dem festen Zustand und dem gasförmigen Zustand in lokale CO₂-Mengen $\Psi(x)$ umgerechnet werden:

$$\Psi(x) = \frac{d_{\text{eff,CO}_2}(x) \cdot \frac{\rho_{\text{CO}_2,\text{fest}}}{\rho_{\text{CO}_2,\text{gas}}}}{d_{\text{probe}} \cdot \Pi} \quad \text{Gl. 77}$$

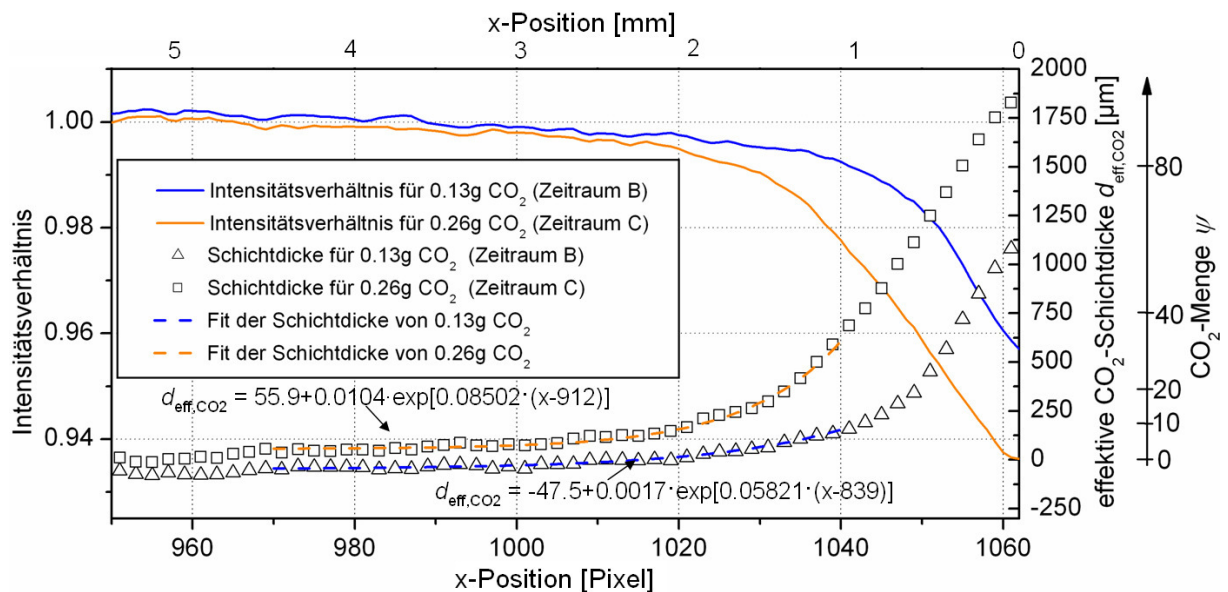


Abb. 62: Intensitätsverhältnis und die daraus berechnete effektive CO₂-Schichtdicke $d_{\text{eff,CO}_2}$ in Transmissionsrichtung (z-Richtung) im kalten Bereich der Vollglaskugel-Probe zum Ende der Zeiträume B und C. Des Weiteren wurde eine Fit-Funktion der effektiven CO₂-Schichtdicke (nach Gl. 76) und die proportionale CO₂-Menge Ψ im Pixelbereich 970 bis 1040 (entspricht der Position 1.0 bis 4.4 mm von der kalten Probenwand) dargestellt.

Die Fit-Funktion wurde auf den Pixelbereich 970 bis 1040 beschränkt, da in wärmeren Bereichen (kleinere Pixelzahlen) die CO₂-Schichtdicke verschwindend gering wird und für kältere Bereiche (größere Pixelzahlen) die CO₂-Schichtdicke aus thermischen Gesichtspunkten uninteressant groß wird. Die genaue Verteilung des CO₂ innerhalb dieses kältesten Probenbereiches bis zur Probenbehälterwand (Pixelbereich 1040 bis 1062) wird aus thermischen Gesichtspunkten als unerheblich betrachtet, weil der Hauptteil des CO₂ auf der kalten Seite nahezu kompakt in einer etwa 1 mm bzw. 20 Pixel dicken Schicht an der Behälterwand abgeschieden ist (vgl. Abb. 48). Die Wärmeleitfähigkeit der Probe ist in diesem Bereich sehr stark erhöht, so dass dieser Bereich kaum noch zur Wärmedämmung beiträgt. Zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich wird angenommen, dass sämtliche Punktkontakte in der Schüttung thermisch kurzgeschlossen sind. Näherungsweise hängt die Festkörperwärmeleitfähigkeit dann nur vom Dichteverhältnis der Probe zum Bulk-Material als Vorfaktor zur Bulk-Wärmeleitfähigkeit ab [1969 Kaganer, 1991 Lu]. Hieraus folgt bei einer Porosität von ca. 0.5 und einer ungefähren Bulk-Wärmeleitfähigkeit von 0.67 W/(mK) für Kalk-Natron-Glas bei 100 K eine Festkörperwärmeleitfähigkeit von ungefähr 0.33 W/(mK). Dies entspricht ungefähr einem Faktor 30 im Vergleich zur Festkörperwärmeleitfähigkeit der betrachteten Vollglaskugelschüttung im evakuierten Zustand ohne ausgefrorenem CO₂.

Eine Abschätzung der maximalen CO₂-Schichtdicke bei den Wärmeleitfähigkeitsmessungen ergibt auf der kalten Seite innerhalb der modifizierten Platten-Apparatur in Kombination mit der Messzelle für 10 g CO₂ abgeschieden in der Vollglaskugelschüttung ungefähr 160 µm (unter Berücksichtigung der Porosität). Bei einer Gesamtprobenhöhe von insgesamt ca. 25 mm bedeutet dies ein Dickenverhältnis von etwa 300. Bei der Betrachtung der kältesten Schicht mit einer Höhe von ungefähr 6 mm folgt immer noch ein Dickenverhältnis von etwa 75. Unter der extremen Annahme, dass diese Bereiche keinen thermischen Widerstand besitzen und der restliche Bereich des porösen Materials unbeeinflusst bleibt, folgt für die gesamte Probe lediglich eine effektive Wärmeleitfähigkeitserhöhung von ca. 0.3% und für die kälteste Schicht von ungefähr 1.3%. Im Vergleich, der gemessene Wärmeleitfähigkeitsanstieg entsprach bei der Gesamtprobe 14% und auf die kälteste Schicht bezogen 75% [2008b Geisler]. Eine solch dünne, kompakte Schicht am kalten Boden kann daher nicht der alleinige Grund für den gemessenen Wärmeleitfähigkeitsanstieg sein, auch wenn diese Schicht als ideal leitfähig angenommen wird. Deshalb werden im Folgenden alle Teilschritte - die Wärmeleitfähigkeitsmessungen, das Kugel-Modell zur Berechnung der effektiven Festkörperwärmeleitfähigkeit und die CO₂-Verteilung - zusammengeführt und diskutiert, um eine abschließende Aussage über den Mechanismus der Abscheidung treffen zu können.

5.4 Korrelation von effektiver Wärmeleitfähigkeit, Kugelmodell und CO₂-Verteilung

Thermisches Widerstandsmodell

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen und der Neutronen-Radiographie, welche die CO₂-Verteilung $\Psi(x)$ innerhalb der Kugelschüttung geliefert hat, mit dem Festkörperwärmeleitfähigkeits-Kugelmodell, welches den CO₂-Abscheidungsart auf der Kugel (Oberfläche bzw. Zwickel) berücksichtigt, korreliert, um Aussagen über den Abscheidemechanismus treffen zu können. In dem entwickelten thermischen Wärmeleitfähigkeitsmodell (Kap. 2.1.4) wird der Abscheidemechanismus mit

einem Parameter β ($0 \leq \beta \leq 1$) zwischen zwei extremen Fällen variiert. Wenn der Parameter $\beta = 0$ ist, wird von homogener Ablagerung ausgegangen. Ist $\beta = 1$ wird von reiner Punktkontakt-Abscheidung gesprochen. Für Werte von β zwischen Null und Eins wird der Anteil des ausgefrorenem Volumens entsprechend gewichtet auf beide Fälle aufgeteilt.

Für diese Korrelation wird ein thermisches Widerstandsmodell (nur Festkörperwärmeleitfähigkeit) für die kälteste Schicht (Schicht 1) der untersuchten Vollglaskugel-Schüttung eingeführt. Diese Schicht wird aus praktischen Gründen in 49 hinreichend kleine Segmente (Länge 0.1 mm) aufgeteilt (Abb. 63). Hierbei muss die Summe der berechneten thermischen effektiven Widerstände der Einzelsegmente ($\sim 1/\lambda_{\text{solid},i}$) gleich dem gemessenen thermischen effektiven Gesamtwiderstand (R_{total}) sein. Dazu wird der Parameter β so variiert, dass:

$$R_{\text{total}} \sim \frac{1}{\lambda_{\text{total}}} = \frac{1}{49} \cdot \sum_{i=1}^{49} \frac{1}{\lambda_{\text{solid},i}} \quad \text{Gl. 78}$$

Folgende Annahmen wurden getroffen, um die Berechnung durchführen zu können. Die Bulk-Wärmeleitfähigkeit wird in allen Segmenten als konstant behandelt und der Strahlungstransport ist zu vernachlässigen. Außerdem wird der Parameter β überall als identisch angenommen, außer im Bereich höchster CO_2 -Konzentration, so dass für den in Abb. 63 gezeigten Fall $\beta_6 = \beta_7 = \dots = \beta_{49}$ gilt. In den ersten 5 Segmenten ist aufgrund der extrem hohen CO_2 -Konzentration und der stark erschwerten Auswertung der Neutronen-Radiographie die Wärmeleitfähigkeit mit 0.33 W/(mK)) angenommen worden, siehe dazu die Diskussion auf Seite 88. Dieser Bereich kann als thermisch kurzgeschlossen angesehen werden, da nicht davon ausgegangen wird, dass die resultierenden Punktkontakte noch wesentlich zu einem Wärmewiderstand beitragen.

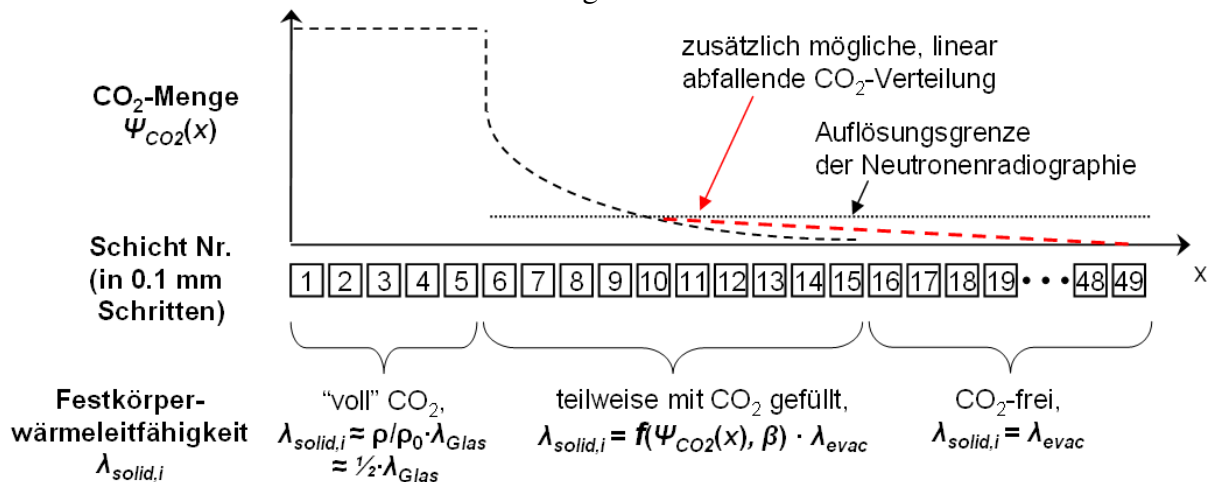


Abb. 63: Skizzierung der einzelnen Bereiche der CO_2 -Verteilung $\Psi(x)$ innerhalb der Segmente des thermischen effektiven Widerstandsmodells zur Ermittlung des Parameters β . Optional wird bei der Berechnung eine zusätzliche, linear zur warmen Seite abnehmende CO_2 -Verteilung berücksichtigt, welche aufgrund des Auflösungsvermögens der Radiographie nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Annahme einer zusätzlichen, linear zur warmen Seite abnehmenden CO_2 -Verteilung ist in einer Beobachtung in den effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeitsmessungen an den Vollglaskugeln begründet, vgl. Abb. 56. Dort ist für 10 g CO_2 in Schicht 2 erstmals ein leichter Anstieg der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit zu beobachten, was gleichbedeutend mit der Aussage ist, dass CO_2 nun nicht mehr ausschließlich in Schicht 1 sondern auch in Schicht 2 vorhanden ist. Da der Vergleich zweier effektiver Gesamtwärmeleitfähigkeitsmessungen einer Probe relativ zueinander sehr genau ist, kann der kleine Anstieg in der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit als signifikant angesehen werden.

Der maximale Wert dieser zusätzlichen CO₂-Verteilung wird dem Auflösungsvermögen der Neutronenradiographie gleichgesetzt. Dieser CO₂-Zusatzanteil wird ab dem Segment berücksichtigt, ab dem die berechnete CO₂-Menge $\Psi(x)$ kleiner als das Auflösungsvermögen wird. Anstatt einem exponentiellen Ansatz wurde ein linearer Ansatz für diese zusätzliche CO₂-Verteilung gewählt. Dieser Ansatz dient als Obergrenze der Unsicherheit. Bei der Neutronen-Radiographie wurden zwei CO₂-Mengen untersucht, welche vergleichbar zu den entsprechenden Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit 2.5 g („einfache CO₂-Menge“) und 5 g CO₂ sind. Da bei den vergleichbaren CO₂-Mengen kein Anstieg in Schicht 2 zu beobachten war, wird zurückgeschlossen, dass das CO₂ bei den Messungen der Wärmeleitfähigkeit nur maximal bis an Schicht 2 ausgefroren sein kann. Im Folgenden werden daher drei CO₂-Verteilungen untersucht:

- 1. CO₂-Verteilung:** Das System wird ohne Berücksichtigung der Unsicherheit untersucht.
- 2. CO₂-Verteilung:** Die angenommene zusätzliche CO₂-Verteilung reicht über 2/3 der kältesten Segmente.
- 3. CO₂-Verteilung:** Diese zusätzliche CO₂-Verteilung reicht über die gesamte Schicht 1, bevor diese auf Null absinkt.

Die Eingangsparameter zur Berechnung der effektiven Wärmewiderstände bzw. Festkörperwärmeleitfähigkeiten in den teilweise mit CO₂ gefüllten Segmenten bilden die CO₂-Verteilungen $\Psi(x)$ (Gl. 77) und der Abscheide-Parameter β . Die CO₂-Verteilungen $\Psi(x)$ stammen aus den Neutronen-Radiographien und werden auf die entsprechende Probengeometrie der thermischen Messungen umskaliert. Die entsprechenden Berechnungen mittels des Widerstandsmodells werden an den Wärmeleitfähigkeitsmessungen der Vollglaskugel-Schüttung durchgeführt,

- 1.) welche mit 2.5 g CO₂ (2.77 Vol-%o) beladen wurde, und vergleichbar zur Neutronenradiographie mit 0.13 g (3 Vol-%o) ist,
- 2.) welche mit 5 g CO₂ (5.5 Vol-%o) beladen wurde, und vergleichbar zur Neutronenradiographie mit 0.26 g (6 Vol-%o) ist.

Ergebnisse und Diskussion des thermischen Widerstandsmodells

In der Berechnung des Widerstandsmodells wird der Parameter β , welcher in allen Segmenten als gleich groß angenommen wird, so variiert, dass der berechnete Gesamtwiderstand dem gemessenen Gesamtwiderstand entspricht. Auf den Wärmewiderstand im evakuierten Zustand normiert, muss R_{total} auf 81.8% (Schicht 1: $\lambda_{\text{evak}}/\lambda_{2.5\text{g CO}_2}$) bzw. 73.2% ($\lambda_{\text{evak}}/\lambda_{5\text{g CO}_2}$) im Vergleich zum evakuierten Zustand reduziert werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Errechneter Parameter β mittels des thermisches Widerstandsmodells für die zwei untersuchten CO₂-Mengen (2.5 g und 5 g) unter Berücksichtigung der Unsicherheit in der CO₂-Verteilung.

Berechnung von	2.5 g CO ₂	5 g CO ₂
1. CO ₂ -Verteilung	$\beta = 0.0034$	$\beta = 0.097$
2. CO ₂ -Verteilung	$\beta = 0.0008$	$\beta = 0.0029$
3. CO ₂ -Verteilung	$\beta = 0.0006$	$\beta = 0.0016$

Der Parameter β fällt mit zunehmender Größe der zusätzlichen CO₂-Verteilung (2.+3. CO₂-Verteilung) für beide Beladungen (2.5 g und 5 g CO₂) im Vergleich zum „Basis“-Fall (1. CO₂-Verteilung) ab und geht nahezu gegen Null. Dies bedeutet, dass die Abscheidung des CO₂ fast ausschließlich als homogene Schicht geschieht. Dabei ist es fast unwichtig, mit welcher zusätzlichen CO₂-Verteilung gerechnet wird. Der kleine Teil des Füllgases, der dennoch zusätzlich zur rein homogenen Abscheidung an den Kontaktpunkten abgelagert wird, hat jedoch einen entscheidenden Einfluß auf den resultierenden Kontaktradius und damit auf die dazu proportionale Festkörperwärmeleitfähigkeit. Lediglich bei der Betrachtung für 5 g CO₂ ohne eine Unsicherheit (1. CO₂-Verteilung) ist β knapp 0.1 groß, was einer bevorzugten Punktkontaktablagerung entspricht.

In Tab. 14 werden für die errechneten β -Werte aus Tab. 13 die dazugehörigen geometrischen Größen (Kontaktradius a_{ct} , Schichtdicke d und Zwickelhöhe z) sowie die effektive Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} am Beispiel der 10 μ m Kugeln tabelliert. Kleinere Kugeln, wie sie in der Kugelschüttung zwar am häufigsten auftreten, werden nicht betrachtet, da diese nur gering zur Wärmeleitfähigkeit beitragen. Ein Großteil der kleineren Kugeln liegt annähernd unbelastet in den Zwischenräumen größerer Kugeln und bildet so selten direkte Wärmeleitungswege entlang des Temperaturgradienten. Es ist anzumerken, dass die in Tab. 14 explizit genannten Größen nur für einen bestimmten Ort in der Vollglaskugelschüttung repräsentativ sind, weil an jedem anderen Ort entlang des Temperaturprofils eine verschieden große CO₂-Menge Ψ vorliegt. Aus diesem Grund werden zwei verschiedene CO₂-Konzentrationen betrachtet, einmal für den Fall $\Psi = 1$, und einmal für den Fall, dass eine um den Faktor 5 geringe CO₂-Konzentration vorliegt, d.h. $\Psi = 0.2$ (vgl. Gl. 77).

Explizit in der 3.CO₂-Verteilung von 5 g CO₂ liegt die hohe Konzentration ($\Psi = 1$) im Segment Nr. 9 (0.9 mm von der kalten Seite) des thermischen Widerstandsmodells vor, wohingegen die niedrige Konzentration ($\Psi = 0.2$) im Segment Nr. 31 (31 mm von der kalten Seite) vorliegt.

Tab. 14: Berechnete Werte (Kontaktradius a_{ct} , Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} , Schichtdicke d und Zwickelhöhe z) für 10 μ m Kugeln bei 100 K in Abhängigkeit der ermittelten Parameter β für die CO₂-Verteilungen 1-3 für zwei CO₂-Mengen (2.5 und 5 g) und für zwei verschiedenen hohe CO₂-Konzentrationen ($\Psi = 1$ bzw. 0.2).*

CO ₂ -Menge $\Psi = 1$							
	evak.	2.5 g	5 g	2.5 g	5 g	2.5 g	5 g
		1. CO ₂ -Verteilung		2. CO ₂ -Verteilung		3. CO ₂ -Verteilung	
β	-	0.0034	0.0971	0.0008	0.0029	0.0006	0.0016
a_{ct} , [μ m]	0.2058	0.4307	0.9951	0.3000	0.4139	0.2793	0.3569
λ_{solid} , [10^{-3} W/mK]	0.0138	0.0289	0.0667	0.0201	0.0277	0.0187	0.0239
d , [nm]	-	3.777	3.422	3.787	3.779	3.787	3.784
z , [nm]	-	9.28	49.63	4.5	8.57	3.9	6.37

CO ₂ -Menge $\Psi = 0.2$							
	evak.	2.5 g	5 g	2.5 g	5 g	2.5 g	5 g
		1. CO ₂ -Verteilung		2. CO ₂ -Verteilung		3. CO ₂ -Verteilung	
β	-	0.0034	0.0971	0.0008	0.0029	0.0006	0.0016
a_{ct} , [μ m]	0.2058	0.2881	0.6657	0.2066	0.2767	0.2066	0.2387
λ_{solid} , [10^{-3} W/mK]	0.0138	0.0193	0.0446	0.0138	0.0185	0.0138	0.0160
d , [nm]	-	0.756	0.685	0.758	0.756	0.758	0.757
z , [nm]	-	4.15	22.18	2.02	3.83	1.75	2.85

* Die angegebenen Zahlenwerte entsprechen teilweise nicht mehr physikalisch möglichen Atom- und Molekülgrößen. Der Vergleichbarkeit wegen wurden dennoch die entsprechenden Nachkommastellen aufgeführt.

Vergleicht man die berechneten Werte zuerst für die größere CO₂-Menge ($\Psi = 1$), also für einen Ort mit relativ hoher CO₂-Konzentration, beobachtet man, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{solid} bzw. der Kontaktradius a_{ct} am geringsten für die 3. CO₂-Verteilung und 2.5 g CO₂ ($\beta = 0.0006$) um ca. 35% vergrößert wird, und maximal für die 1. CO₂-Verteilung und 5 g CO₂ ($\beta \approx 0.1$) auf knapp den 5-fachen Wert des evakuierten Systems erhöht wird. Die Schichtdicke d hingegen bleibt nahezu unbeeinflusst. Die Zwickelhöhe z entspricht ungefähr einem Dutzend CO₂-Molekülen, außer für $\beta = 0.0971$, dort entspricht die resultierende Zwickelhöhe z ungefähr zehn Dutzend CO₂-Molekülen. Besonders bei der 5 g Beladung wird am Parameter β deutlich, wie stark die Unsicherheit der CO₂-Verteilung die Ergebnisse beeinflusst. Der Parameter β variiert insgesamt um den Faktor 60, um den berechneten Gesamtwiderstand R_{total} mit den Messungen in Deckung zu bringen.

Vergleicht man nun die berechneten Werte für die kleinere CO₂-Menge $\Psi = 0.2$ mit den Werten für die größere CO₂-Menge $\Psi = 1$, beobachtet man um 1/3 kleinere Kontaktradien. Dies gilt insofern der Minimalwert des Kontaktradius im evakuierten Zustand nicht erreicht wird, wie dies für 2.5 g CO₂ für die 2.+3. CO₂-Verteilung geschehen ist. In diesen Fällen hat das abgeschiedene CO₂ keinen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit. Die Schichtdicke d , welche direkt mit der CO₂-Menge Ψ skaliert, entspricht folglich nur noch 1/5 der Schichtdicke im Vergleich zu $\Psi = 1$. Diese Dicke entspricht ca. 2 CO₂-Molekülen. Die Zwickelhöhe z wird im Vergleich zum Fall $\Psi = 1$, in etwa halbiert und entspricht damit ebenfalls nur noch einer geringen Molekülanzahl (< 10), außer für $\beta = 0.0971$, dort entspricht die resultierende Zwickelhöhe z immer noch ungefähr fünf Dutzend CO₂-Molekülen.

Die 1. CO₂-Verteilung mit 5 g CO₂ ($\beta = 0.0971$) weist eine starke Tendenz zur Zwickelablagerung auf und ist als äußerst unrealistisch anzusehen, da eine bevorzugte Abscheidung nur in sehr kleinen Poren-/Zwickelgrößen (bis wenige nm) zu erwarten ist. Die berechneten resultierenden Zwickelhöhen liegen jedoch im Bereich einiger Dutzend Nanometer. Auch die Adsorptionsenergie weist bereits nach wenigen Lagen des Adsorbats keine Abhängigkeit vom Substrat auf, welche eine bevorzugte Zwickelablagerung erklären ließe [2006 Ulbricht]. Diese Tatsachen rechtfertigen aufgrund der Unsicherheit bei der Auswertung der Neutronenmessungen die Einführung der zusätzlichen CO₂-Verteilung. Die zusätzliche 2.+3. CO₂-Verteilung spiegeln daher für beide CO₂-Mengen die Realität wahrscheinlich besser wieder als die 1. Verteilung ohne Berücksichtigung einer Unsicherheit. Eine klare Bevorzugung einer der beiden eingeführten zusätzlichen CO₂-Verteilungen kann aufgrund der Unsicherheiten nicht getroffen werden.

5.5 Einflusses bereits ausgefrorener Gase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit

Ob sich die Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit der injizierten CO₂-Menge gegenseitig beeinflusst haben, kann nicht ausgeschlossen werden. Es wäre also denkbar, dass die vorhandene CO₂-Beladung die lokale Adsorptionswahrscheinlichkeit bei weiteren CO₂-Beladungen beeinflusst, da z.B. das Temperaturprofil bereits verändert ist. So könnte es sein, dass eine nachfolgende CO₂-Beladung einen wesentlich größeren Anstieg der effektiven Festkörperwärmeleitfähigkeit hervorruft, als wenn die gleiche Menge CO₂ in einem Schritt injiziert worden wäre, weil eine unterschiedliche Verteilung der abgeschiedenen CO₂-Menge stattgefunden hat. Ein Vergleich der zwei Messmethoden (ECI und EIC) zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der ausgefrorenen CO₂-Menge, welche zu

vergleichbaren effektiven Wärmeleitfähigkeiten geführt haben (vgl. Abb. 53 bis Abb. 56), belegt nur, dass die gleiche injizierte CO₂-Menge kaum einen Unterschied hervorruft. Wie stark die Wärmeleitung bei anderen CO₂-Mengen beeinflusst wird, z.B. der Abscheidung von 5 g CO₂ in einem Schritt (nach der EIC-Methode), wurde nicht untersucht.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung bzw. der Vorgeschichte der porösen Probe wird im Folgenden die Empfindlichkeit in Abhängigkeit der absolut injizierten CO₂-Menge m_{CO_2} betrachtet (Abb. 64). Die Empfindlichkeit ist in diesem Fall das Verhältnis des effektiven Wärmeleitfähigkeitsanstiegs in der kältesten Schicht zwischen zwei Beladungszuständen, $\lambda_{m_{CO_2,i+1}} - \lambda_{m_{CO_2,i}}$, und der Differenz der abgeschiedenen CO₂-Menge, $m_{CO_2,i+1} - m_{CO_2,i}$:

$$\frac{d\lambda_{m_{CO_2}}}{dm_{CO_2}} = \frac{\lambda_{m_{CO_2,i+1}} - \lambda_{m_{CO_2,i}}}{m_{CO_2,i+1} - m_{CO_2,i}} \quad \text{mit } i=0,1,2,3 \quad , \quad \text{Gl. 79}$$

wobei für die verschiedenen CO₂-Gesamt mengen $m_{CO_2,i}$ gilt: $i=0$: 0 g, $i=1$: 2.5 g, $i=2$: 5 g und $i=3$: 10 g.

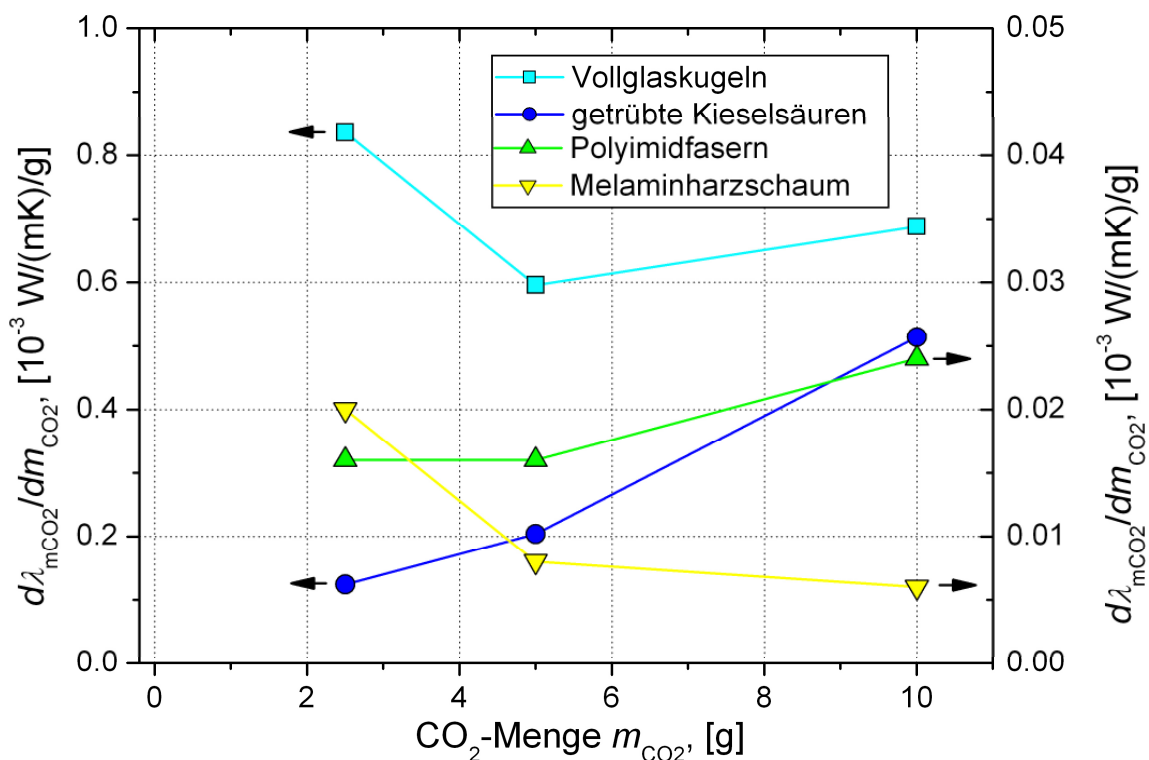


Abb. 64: Empfindlichkeit gegenüber der absolut injizierten CO₂-Menge (Gl. 79) nach der ECI-Methode in der kältesten Schicht. Die Polyimid-Fasern und der Melaminharzschaum weisen eine um den Faktor 20 geringere absolute Empfindlichkeit auf, weshalb diese vergrößert dargestellt wurden (rechte Ordinate).

Bei den untersuchten porösen Medien sind zwei Gruppen zu erkennen. Die erste Gruppe beinhaltet nur den Melaminharzschaum, bei welchem eine stetige Abnahme der Empfindlichkeit mit der CO₂-Menge festgestellt werden kann. Die zweite Gruppe hingegen umfasst die anderen porösen Materialien (Vollglas-Kugeln, getrübbte Kieselsäure, Polyimid-Fasern), welche mit einer Ausnahme tendenziell eine steigende Empfindlichkeit aufweisen. Bei den Vollglaskugeln liegt die Empfindlichkeit bei der ersten Gasinjektion höher, als bei der nachfolgenden Gasinjektion. Die dritte Gasinjektion führt jedoch wieder zu einem Anstieg der Empfindlichkeit. Die Ursache für diesen speziellen Verlauf bleibt ungeklärt.

Die abnehmende Empfindlichkeit beim Melaminharzschaum wird auf die bereits diskutierte bessere thermische Ankopplung und den erhöhten Emissionsgrad der kalten Probenbehälterwand zurückgeführt, deren Einflüsse bei Erstinjektion am größten ist. Das Verhalten der Empfindlichkeit für die übrigen porösen Probenkörper (Vollglas-Kugeln, getrübe Kieselsäure, Polyimid-Fasern) ist hingegen nur mit der Theorie der Festkörperwärmeleitfähigkeitsmodelle im Einklang, wenn man von einem zeitlichen Effekt der Gasinjektionen in Kombination mit einem Ansteigen der bevorzugten Ablagerung am Kontaktpunkt ausgeht. Die Theorie der Festkörperwärmeleitfähigkeit sagt die größte Empfindlichkeit bei den ersten Mengen an abgeschiedenen Füllgasen voraus. Für diese Proben wird daher vermutet, dass unterschiedliche Regime bei der Abscheidung des CO₂ innerhalb der porösen Probenkörper durchlaufen werden, wenn die Partikel Punktkontakte aufweisen. Kleinste Mengen CO₂, welche an Zwickeln abgeschieden werden, lagern bei einer nachfolgenden Gasinjektion vermehrt CO₂ an und führen so zu einer größerer werdenden Empfindlichkeit. Ob ab einem gewissen Füllgrad des Zwickels eine weitere Abscheidung um die Kontaktpunkte energetisch nicht mehr günstiger als an anderen Stellen ist, kann nur vermutet werden. Die injizierten CO₂-Mengen lassen im Rahmen der Messungen noch kein Erreichen eines neuen Regimes erkennen. Diese Vermutung kann auch messtechnisch nicht belegt bzw. aufgelöst werden, da z.B. im Fall der Neutronenradiographie zwischen Oberflächen- und Punktkontaktabscheidung nicht unterschieden werden kann. In der theoretischen Beschreibung ist dieser „Zwickel-effekt“ mit einer zweiten Adsorptionsenergie bzw. Funktion der Adsorptionsenergie abhängig vom Füllgrad des Zwickels zu beschreiben. Weiterhin müsste die spezifische Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Adsorbens und Adsorptive bzw. Adsorbate, und der Adsorbate mit den Adsorptiven berücksichtigt werden.

Die (Kugel-)modellgestützte Auswertung der Messungen an der Vollglaskugel-Schüttung (Kap. 5.4) ist im Einklang mit der Theorie eines Effektes bei nachfolgenden Gasinjektionen, welcher von einer zunehmenden Abscheidung am Kontaktpunkt ausgeht, da der ermittelte Abscheide-Parameter β mit zunehmender CO₂-Menge der Theorie entsprechend leicht ansteigt (vgl. Tab. 14).

Diese Theorie wird weiter bei der genaueren Betrachtung der Ergebnisse der getrüben Kieselsäure bekräftigt. Eine Abschätzung der Fläche, welche 2.5 g CO₂ in nur einer Monolage einnehmen würde, zeigt, dass diese die zur Verfügung stehende Oberfläche der getrüben Kieselsäure-Probe im Mittel noch nicht einmal zu einem Viertel belegt. Der dennoch gemessene Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in der kältesten Schicht (ungefähr dem unteren Viertel der Probe) zeigt zusammen mit den Ergebnissen des thermischen Wärmeleitungsmodell für eine Kugelschüttung, dass die Zwickel der getrüben Kieselsäure wahrscheinlich bevorzugt gefüllt worden sind. Unter Verwendung des Kugelmodells bei gleichen äußeren Randbedingungen und Annahmen, wie diese bei den Vollglaskugeln getroffen wurden, hat die getrübe Kieselsäure mit einer Primär-Partikelgröße von näherungsweise 10 nm einen rechnerischen Kontaktradius im evakuierten Zustand von ungefähr 0.2 nm zur Folge. Bei Berücksichtigung einer Monolage aus CO₂ resultieren ein um den Faktor 15 vergrößerter Kontaktradius und eine mindestens ebenso vergrößerte effektive Wärmeleitfähigkeit, weil nun der Leitungswiderstand nicht mehr vernachlässigbar klein ist und eine verhältnismäßig große Querschnittsvergrößerung stattfindet. Diese berechneten Ergebnisse zeigen wiederholt die Grenze des Kugelmodells auf, wenn die Größen (Kontaktradius und Schichtdicke) den Sub-Nanometer-Bereich erreichen, da höchstens von rechnerischen Mittelwerten für diese Größen gesprochen werden darf.

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen zeigten den größten prozentualen Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei der getrüben Kieselsäure. Dieser betrug bei 2.5 g CO₂ 28%, bei 5 g

CO₂ 75% und bei 10 g CO₂ 308% in der kältesten Schicht. Ein „Zwickeleffekt“ tritt somit wahrscheinlich am merkbarsten bei porösen Materialien auf, deren Partikel sehr klein sind, da diese Strukturen am sensibelsten gegenüber abgeschiedenem CO₂ sind. Die beobachtete Zunahme der Empfindlichkeit hinsichtlich weiterer CO₂-Injektionen untermauert die Theorie der lokalen Änderungen der Adsorptionswahrscheinlichkeit aufgrund eines geänderten Temperaturprofils und veränderter spezifischer Adsorptionsenergien. Analoge Untersuchungen zu den Vollglaskugeln sollten bei der Neutronenradiographie an der getrüben Kieselsäure und einer anschließenden Korrelation der CO₂-Verteilung mit den Wärmeleitfähigkeitsmessungen und dem Kugel-Widerstandsmodell die getroffenen Rückschlüsse bestätigen.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Messmethode zur Charakterisierung des Einflusses von ausgefrorenen Füllgasen auf die Wärmeleitfähigkeit erstellt. In Kombination mit der Erweiterung von Modellen zur Bestimmung der Festkörperwärmeleitfähigkeit, mit Adsorptionsmessungen und mit Monte-Carlo-Simulationen wurden die bestimmenden Mechanismen und Vorgänge der Kryo-Evakuierung identifiziert. Aus technischen Gründen war es nur möglich mit LN_2 als Kryogen zu arbeiten. Die hiermit erreichbaren Temperaturen erlauben nur die Verwendung von CO_2 als Füllgas, da ansonsten die Restgasdrücke zu hoch wären, um eine effektive Unterdrückung der Gaswärmeleitfähigkeit zu erzielen. LH_2 oder LHe würden aufgrund der tieferen Temperaturen die Verwendung von Luft als Füllgas in porösen Medien erlauben. Dies würde einer Vereinfachung im späteren Produktionsprozess eines Kryodämmsystems gleichkommen, da der Produktionsschritt des Gasaustausches entfällt. Bei Verwendung anderer Gase als Füllgas werden zusätzliche Effekte erwartet, weil die meisten Gase nicht resublimieren sondern kondensieren. Hierdurch wird z.B. der Heat-Pipe-Effekt möglich, welcher zu einem lokal beschränkten extrem effektiven Wärmetransport führen kann [1977 Hingst]. Dieser Effekt bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Korrelation der gemessenen effektiven Wärmedurchgangskoeffizienten mit der CO_2 -Verteilung aus den Neutronenradiographie-Messungen und dem thermischen Kugelmodell, welches mit dem konstanten Parameter β zwischen Zwickelablagerung und homogener Schichtbildung der ausgefrorenen Füllgase unterscheidet, bietet im bisherigen Versuchsumfang keinen weiteren Freiheitsgrad, der es erlauben würde, noch genauere Ergebnisse zu erlangen. Eine Möglichkeit weitere Freiheitsgrade zu erzeugen, besteht in der Messung des effektiven Wärmedurchgangskoeffizienten zusammen mit einer Positionierung der Temperatursensoren in der kalten Hälfte der porösen Probe. So wäre es möglich, den Parameter β in verschiedenen kalten Bereichen separat zu errechnen, um so eine mögliche Abhängigkeit von der Temperatur und der lokalen CO_2 -Menge zu erhalten.

Für eine Anwendung der Kryo-Evakuierung sind die dynamischen Eigenschaften des Systems von entscheidender Bedeutung. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die kälteste Temperatur in einem Kryosystem die bestimmende Größe für (den Restgasdruck und) die Zeitskala für Umlagerungsprozesse darstellt. Dieser Zusammenhang gilt sehr gut für Systeme im Labormaßstab, da diese schnell auf Änderungen des Gasdrucks reagieren können. Bei großen Systemen, z.B. einer mehrere Kilometer langen Kryotransferleitung, werden die Strömungs-Eigenschaften des Gases in der Dämmung und des Kryogens im Innenrohr die Trägheit des Systems bestimmen. Ein erster Ansatz wäre ein vereinfachtes 2D-Modell für die Navier-Stokes- und die Fourier-Gleichung für verschiedene Zustände (Anfahrverhalten, stationärer Zustand im Betrieb, Störfall, zyklischer Betrieb) eines solchen Kryosystems zu entwickeln und mit Daten aus einem Feldversuch zu korrelieren.

Während des Anfahr-Prozesses (Abkühlen) eines solchen Kryosystems stellt sich das Verhalten des Kryogens im Innenrohr als komplexer Sachverhalt dar. Wärmeübergangskoeffizienten und Strömungsmechanismen bestimmen die zeitliche Entwicklung des Abkühlprozesses. Wird eine solche Kryotransferleitung runtergekühlt, führen Orte niedriger Temperaturen zu einem einsetzenden Wärme- und Stoff-Transport in dem porösen Dämmmaterial. Es können jedoch Vereinfachungen getroffen werden, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Im Falle eines Spaltes zwischen Dämmmaterial und Außenrohr ist ein Stofftransport in axialer Richtung innerhalb des Dämmmaterials vernachlässigbar. Diese Vereinfachungen sollten eine dynamische Simulation einer Kryotransferleitung in akzeptabler

PC-Rechenzeit erlauben. Abb. 65 zeigt den vereinfachten Aufbau eines möglichen, vereinfachten 2D-Modells zur Beschreibung des zeitabhängigen Wärme- und Stofftransportes für die Anwendung der Finite-Differenzen-Methode. Eine Übertragung auf andere Geometrien kann mittels der gleichen Ansätze geschehen.

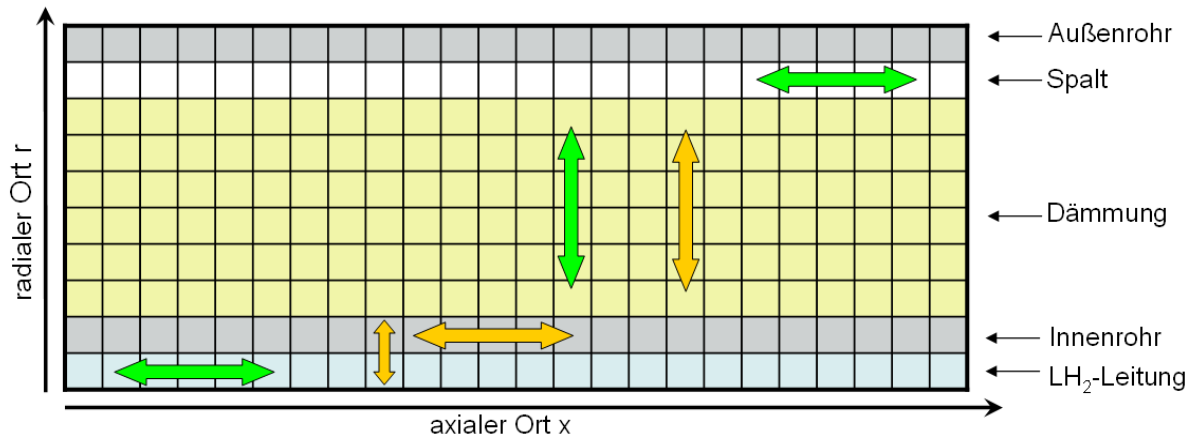


Abb. 65: Die Symmetrie einer Kryo-Transferleitung erlaubt die Vereinfachung auf 2 Dimensionen. Nach der Unterteilung in hinreichend kleine Elemente werden Vorzugsrichtungen für Wärme- (orange) und Stoff- (grün) Transport angenommen und mittels der Finite-Differenzen-Methode schrittweise in der Zeit entwickelt.

Berücksichtigt man in einem nächsten Schritt die gewonnenen Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung bei CO_2 -Kryo-Evakuierung im Fall einer zylindersymmetrischen Dämmanwendung, so führt die Rohrgeometrie zu einer höheren Konzentration des ausgefrorenem CO_2 auf der kalten Seite gegenüber dem in dieser Arbeit untersuchten eindimensionalen Fall. Diese höhere CO_2 -Konzentration ist in erster Näherung proportional zum Verhältnis des Außenrohr- zum Innenrohrdurchmesser, wodurch die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit somit größer ausfällt als im eindimensionalen Fall. Weiterhin ist anzumerken, dass der externe Belastungsdruck auf das Dämmmaterial in einer Rohrleitung im Wesentlichen bei der Fertigung eingestellt wird, unter der Voraussetzung, dass der zylinderförmige Vakuumrezipient den Atmosphärendruck aufnimmt. Der Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei Ausfrieren des Füllgases wird relativ zum mechanisch evakuierten Zustand betrachtet wesentlich größer ausfallen als in der Auswertung in dieser Arbeit. In der späteren Fertigung wird der kleinste sinnvolle Belastungsdruck (zugehörig zur minimalen mittleren Gesamtwärmeleitfähigkeit) eingestellt, welcher tendenziell unter dem in dieser Arbeit eingestellten Belastungsdruck liegt. Dies hat im mechanisch evakuierten Zustand wesentlich kleinere Punktkontakte zur Folge, welche in Folge von abgeschiedenem Gas prozentual mehr vergrößert werden.

Um genauere Aussagen über die Stärke der Gas/Substrat-Wechselwirkung bei Adsorption und die Dynamik von Umlagerungsprozessen im Fall der CO_2 -Kryo-Evakuierung treffen zu können, ist eine Erweiterung der CO_2 -Adsorptions-Messmöglichkeiten zu tieferen Temperaturen ($\ll 0^\circ\text{C}$) wünschenswert. Dies würde den zugänglichen Messbereich relativer Drücke erweitern und exaktere Aussagen bzgl. der spezifischen Adsorptionsenergien von CO_2 als Adsorptiv auf verschiedenen Adsorbens (Substraten) ermöglichen. Ebenso würde ein Langzeitbetrieb einer auf dem Prinzip der Kryo-Evakuierung basierenden Kryo-Transferleitung einen großen Informationsgewinn für die Dynamik von Umlagerungsprozessen bedeuten, wenn genügend Sensoren in die Transferleitung eingebracht wurden. Weiterführende Untersuchungen mittels der Methode der Neutronenradiographie können, ergänzend zu den in dieser Arbeit bereits gewonnen Informationen bzgl. der Vollglaskugelschüttung, die

aufgestellten Theorien und Aussagen für die anderen untersuchten porösen Materialien bekräftigen. Ebenso bietet die Neutronenradiographie prinzipiell die Möglichkeit auch größere Systeme (z.B. Bereiche einer Kryotransferleitung) zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können außerdem dazu verwendet werden, um ein optimales Dämmmaterial speziell für den Einsatz in selbstevakuierenden Kryodämmsystemen zu entwickeln. Besonderes Potenzial bietet hierbei die Oberflächenfunktionalisierung der porösen Materialien hin zu einem abstoßenden/phoben Verhalten hinsichtlich des jeweiligen Füllgases. Hierdurch könnte gezielt eine Punktkontaktvergrößerung und damit eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit vermieden bzw. stark abgesenkt werden. Das Füllgas würde dann verstärkt an den kältesten Stellen des Systems als kompakte Anhäufung abgeschieden und somit nur geringen Einfluß auf die thermischen Transportvorgänge nehmen. Weiterhin könnte es sich von Vorteil erweisen, wenn eine Zonierung der Dämmung vorgenommen wird. Dazu wird auf der kalten Seite ein im mechanisch evakuierten Zustand schlechter wärmedämmendes aber gegenüber abgeschiedenen Füllgasen unempfindlicheres Material verarbeitet, so dass in der Gesamtsumme ein größerer Wärmewiderstand erzielt wird, als wenn nur das besser wärmedämmende Material eingesetzt würde.

Literaturverzeichnis

(chronologisch geordnet)

- [1904 Wassiljewa] A. Wassiljeva, Wärmeleitung in Gasgemischen, Physikalische Zeitschrift, 5. Jahrgang, 2, p. 737, 1904
- [1911 Knudsen] M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. p.613, 1911
- [1924 Lennard-Jones] J. E., Lennard-Jones, On the Determination of Molecular Fields, Proc. R. Soc. Lond., A 106 (738): 463–477, 1924
- [1936 Rosseland] S. Rosseland, Theoretical Astrophysics, Oxford University Press, 1936
- [1938 Brunauer] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60, p. 309-319, 1938
- [1940 Eucken] A. Eucken, Allgemeine Gesetzmäßigkeiten über das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände, Forchg. Geb. Ing. Wes. 11, S. 6/20, 1940
- [1971 Wakao] N. Wakao, D. Vortmeyer, Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds, Chem. Eng. Science 26, S. 1753/65, 1971
- [1947 Dubinin] M. M. Dubinin und L. V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci. USSR 55, 331, 1947
- [1947 Shull] C.G. Shull, E.O. Wollan, The Diffraction of Neutrons by Crystalline Powders, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), United States Department of Energy (through predecessor agency the Atomic Energy Commission), 1947
- [1952 Brockhouse] B.N. Brockhouse, D.G. Hurst, Energy Distribution of Slow Neutrons Scattered from Solids, Phys. Rev., 88, p. 542 - 547, 1952
- [1966 Boer] J. H. Boer, et al., The t-curve of multimolecular N₂-adsorption, Journal of colloid and Interface Science, 21, p. 405-414, 1966
- [1967 Hottel] H.C. Hottel, A.F. Sarofim, Radiative Transfer, McGraw-Hill, New York, 1967
- [1969 Kaganer] M. G. Kaganer, Thermal insulation in cryogenic engineering, IPST Press, Jerusalem, 1969
- [1970 Fastowski] W.G. Fastowski, J.W. Petrowski, A.E. Rowinski, Kryotechnik, Akademie Verlag Berlin 1970
- [1970 Touloukian] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens, Thermophysical properties of matter, IFI/Plenum, New York, 1970
- [1972 Siegel] R. Siegel, J.R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, McGraw-Hill Kogakusha Ltd, Tokyo, 1972
- [1974 Koloskova] L.A. Koloskova, I.N. Krupskii, V.G. Manzhelii, B.Y. Gorodilov, Y.G. Kravchenko, Phys. Solid State 16, Institute for Low Temperature Physics and Engineering, Kharkov, USSR, No. 31, 69, 1974
- [1975 Cadenberg] D. A. Cadenberg, J. F. Danielli, M. D. Rosenberg, Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 9, Academic Press, London, 1975
- [1976 Everett] D. H. Everett, J. C. Powl, Adsorption in Slit-Like and Cylindrical Micropores in Henrys Law Region - Model for Microporosity of Carbons, Journal of the Chemical Society- Faraday Transactions I, 72, p.619, 1976
- [1977 Hingst] U. Hingst, Heat-transfer in polystyrene foam and polyurethane foams at low-temperatures, Forschung im Ingenieurwesen – Engineering Research 43 (6), p.185–190, 1977

- [1981 Haefer] R.A. Haefer, Grundlagen der Kryo-Vakuumtechnik, Springer-Berlin, 1981
- [1982 Gregg] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Second ed., London, 1982
- [1984 Büttner] D. Büttner, Festkörperwärmeströme in druckbelastbaren und evakuierten Faserisolationen, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1984
- [1984 Fricke] J. Fricke, W.L. Borst, Energie, R. Oldenburg Verlag, 2. Auflage, München, 1984
- [1985 Caps] R. Caps, Strahlungswärmeströme in evakuierten thermischen Superisolationen, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1985
- [1985 Sing] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem, 57, p. 603–619, 1985
- [1987 Böhm] M. Böhm, A. Scharmann, The pre-exponential factor of the escape probability in thermally stimulated processes, Appl. Phys. A 43, p.29-35, 1987
- [1988 Fricke] J. Fricke, R. Caps, Int. J. Thermophys. 9, p. 885, 1988
- [1991 Hirose] T. Hirose, Y. MI, S.A. Stern, Anne K. St. Clair, The solubility of carbon dioxide and methane in polyimides at elevated pressures, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 29, p. 341-347, 1991
- [1991 Lu] X. Lu, Transport properties of porous media, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1991
- [1991 Stark] C. Stark, Wärmetransport in Faserisolationen: Kopplung zwischen Festkörper und Gaswärmeleitung, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1991
- [1992 Kuhn] J. Kuhn, H.-P. Ebert, M.C. Arduini-Schuster, D. Büttner, J. Fricke, Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations, Int J Heat Mass Transfer, 35, 7, pp.1795-1801, 1992
- [1993a Degen] K. G. Degen, S. Rossetto, J. Fricke, Heat transfer in evacuated crinkled or embossed multilayer foil insulations, Journal of thermal insulation and building envelopes, 16, pp. 340-355, 1993
- [1993b Degen] K. G. Degen, Wärmetransport in evakuierten Folienisolationen, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1993
- [1993 Fricke] J. Fricke, Materials research for the optimization of thermal insulations, High Temp. High Pres., 25(4), p.379-390, 1993
- [1993 Kuhn] J. Kuhn, G. Göbel, S. Korder, M. Arduini-Schuster, J. Fricke, Infrared-optical properties of insulating powders, High Temperatures - High Pressures, 25, pp. 343-351, 1993
- [1994 VDI] Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Superisolationen, VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag, 7. Auflage, p.Kf1-Kf18, 1994
- [1995 Heinemann] U. Heinemann, J. Hetfleisch, R. Caps, J. Kuhn, J. Fricke, Proc. of the Eurotherm Seminar N°44, (Advances in Thermal Insulation, Espinho-Portugal), pp. 155-164, 1995
- [1995 Hetfleisch] J. Hetfleisch, Wärmetransport in bereichsweise gestützten Vakuum-Superisolationen, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1995
- [1995 IUPAC] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure and Applied Chemistry, 57, 1985

- [1995 Rettelbach] R. Rettelbach, J. Sauberlich, S. Korder, J. Fricke, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 28, pp. 581-587, 1995
- [1996 Rettelbach] R. Rettelbach, *Der Wärmetransport in evakuierten Pulvern bei Temperaturen zwischen 10 K und 275 K*, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1996
- [1997 Fricke] J. Fricke und W. L. Borst *Energie R.* Oldenburg Verlag München, Wien, 1984; VDI-Wärmeatlas, Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure, GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. 8. Aufl. Berlin; Springer 1997
- [1997 Glicksmann] L. R. Glicksman, J. Steward *The measurement of the morphology of closet cell which control the overall thermal conductivity*, *Insulation Materials: Testing and Applications: third Volume*, ASTM STP 1320, American Society for testing and Materials 1997
- [1999 Geng] R.L. Geng, H. Padansee, *Condensation/Adsorption and evacuation of residual gases in the SRF system for the CESR luminosity upgrade*, *Proceedings of the IEEE Particle Accelerator Conference*. 29 Mar - 2 Apr 1999, New York, 18th IEEE Particle Accelerator Conference, p.983-985, 1999
- [1999 Rouquerol] F. & J. Rouquerol, *Types of Adsorption Isotherms/ Assessment of Mesoporosity, Adsorption by powders and porous solids*, Academic press, p.18-225, 1999
- [2000 Lüdecke] D. & C. Lüdecke, *Thermodynamik*, Springer, 2000
- [2001 Manara] J. Manara, *Infrarot-optischer Strahlungstransport zur Analyse der Struktur und der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken für Hochtemperaturanwendungen*, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 2001
- [2001 Martin] J.J. Martin, L. Hastings, *Large-Scale Liquid Hydrogen Testing of a Variable Density Multilayer Insulation With a Foam Substrate*, NASA TM-2001-211089, June 2001
- [2002 Fesmire] Fesmire JE, Augustynowicz SD, Rouanet S., *Aerogel beads as cryogenic thermal insulation system*. *Adv Cryogenic Eng Am Inst Phys* 2002; 47:1541–8.
- [2002 Ulbricht] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite*, *Physical review B*, 66, 075404, 2002
- [2003 Fesmire] J.E. Fesmire, S.D. Augustynowicz, K.W. Heckle, B.N. Scholtens, *Equipment and Methods for Cryogenic Thermal Insulation Testing*, *Cryogenic Engineering Conference*, Anchorage, September 2003
- [2003 Siegel] R. Siegel, J.R. Howell, J. Lohrengel, *Wärmeübertragung durch Strahlung, Teil 3: Strahlungsübergang in absorbierenden, emittierenden und streuenden Medien*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, 1993
- [2003 WBGU] *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, Hauptgutachten, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [2003 Wutz] K. Jousten, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik - Theorie und Praxis*, Jousten, Karl., Vol. 8, 2003
- [2003 Zinniker] R. Zinniker, *Merkblatt Batterien und Akkus*, ETH - Institut für Elektronik, 2003
- [2004 Lide] D.R. Lide, *CRC Handbook Of Chemistry And Physics*, 85. Auflage, CRC Press LLC, 2004
- [2004 Schwab] H. Schwab, *Vakuumisolationspaneele- Gas- und Feuchteintrag sowie Feuchte- und Wärmetransport*, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 2004

- [2004 Shu] Q.S. Shu, G. Cheng, K. Yu, J.R. Hull, J.A. Demko, C.P. Britcher, J.E. Fesmire, S.D. Augustynowicz, Low thermal loss cryogenic transfer line with magnetic suspension, in *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 49, American Institute of Physics, New York, p. 1869, 2004
- [2005 Fesmire] J.E. Fesmire, S.D. Augustynowicz, *Cryogenic Thermal Insulation Systems*, 16th Thermal and Fluids Analysis Workshop, Orlando, Florida, 9th August 2005
- [2005 Fricke] J. Fricke, *From Dewars to VIPs – One Century of Progress in Vacuum Insulation Technology*, 7th International Vacuum Insulation Symposium 2005, Zürich-Debendorf, Schweiz, 2005
- [2005 Hassanein] R. Hassanein, E. Lehmann, P. Vontobel, *Methods of scattering corrections for quantitative neutron radiography*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 542, pp. 353-360, 2005
- [2005 Ohmori] T. Ohmori, *Thermal performance of multilayer insulation around a horizontal cylinder*, *Cryogenics*, 45(12), p.725-732, 2005
- [2005 Placido] E. Placido, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, *Thermal properties predictive model for insulating foams*, *Infrared Physics & Technology* 46(3), p.219-231, 2005
- [2006 Choi] Y.S. Choi, M.N. Barrios, H.N. Change, S.W. Van Sciver, *Thermal conductivity of powder insulations for cryogenic storage vessels*, *Adv Cryogenic Eng*, 51B, Am Inst Phys, 2006
- [2006 Engel] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, 2006
- [2006a Fesmire] J.E. Fesmire, *Aerogel insulation systems for space launch applications*, *Cryogenics*, 46, 2006
- [2006b Fesmire] J.E. Fesmire, D.L. Morris, S.D. Augustynowicz, Z.F. Nagy, S.J. Sojourner, *Vibration and thermal cycling effects on bulk-fill insulation materials for cryogenic tanks*, *Adv Cryogenic Eng*, Am Inst Phys, 51B, p.1359–1366, 2006
- [2006 Hilger] A. Hilger, N. Kardjilov, M. Strobl, W. Treimer, J. Banhart, *The new cold neutron radiography and tomography instrument CONRAD at HMI Berlin*, *Physica B* 385–386, p.1213–1215, 2006
- [2006 Hofmann] A. Hofmann, *The thermal conductivity of cryogenic insulation materials and its temperature dependence*, *Cryogenics*, 46, p.815-824, 2006
- [2006 Sauer] D. U. Sauer, *Optionen zur Speicherung elektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativer Stromerzeugung*, 2006
- [2006 Ulbricht] H. Ulbricht, et al., *Thermal desorption of gases and solvents from graphite and carbon nanotube surfaces*, *Carbon*, 44, p. 2931-2942, 2006
- [2007 Baglin] V. Baglin, *Cold/sticky systems*, CERN Document Server, 2007
- [2007 Good Fellow] GoodF, *Polyimide (PI) – Physical Properties*, internet, <http://www.GoodF.com/csp/active/static/G/Polyimide.html>, letzter Zugriff, 30. August 2007
- [2007 Yamada] S. Yamada, Y. Hishinuma, T. Uede, K. Schippl, O. Motojima, *Study on 1 GW Class Hybrid Energy Transfer Line of Hydrogen and Electricity*, 8th EUCAS, Brussels, Belgium, September 16–20, 2007
- [2008 Baehr] H.D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 6. Auflage, Springer, 2008
- [2008 Demko] J. Demko, J. Fesmire, S. Augustynowicz, *Design Tool for Cryogenic Thermal Insulation Systems*, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 53, pp. 145-151, American Institute of Physics, New York, 2008

- [2008 Fesmire] J.E. Fesmire, S.D. Augustynowicz, B.Scholtens, K. Heckle, Thermal performance testing of cryogenic insulation systems, Thermal Conductivity 29, DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 387-396, 2008
- [2008a Geisler] M. Geisler, J. Wachtel, F. Hemberger, T. Schultz, S. Vidi, H.-P. Ebert, Trilobal Polyimide Fibre Insulation for Cryogenic Applications, Int J Thermophys, Volume 29, Number 4, pp. 1385-1394, 2008
- [2008b Geisler] M. Geisler, H.-P. Ebert, Thermal characterisation and effect of deposited CO₂ on a cryogenic insulation system based on a spherical powder, International Journal of Thermophysics, under review, eingereicht am 17. September 2008
- [2008 IAEA] IAEA (International atomic energy agency), Neutron Imaging: A Non-Destructive Tool for Materials Testing, Report of a coordinated research project 2003–2006, IAEA-TECDOC-1604, 2008
- [2008 Inspec] INSPEC Fibres GmbH, internet link, <http://www.p84.com/products/p84/>, zuletzt besucht am 11. März 2008
- [2008 Linde] Linde AG, Datenblatt CO₂ Reinheit 5.3, (Stand 2008)
- [2008 LIPA] U.S. Department of Energy, Long Island HTS Power Cable (LIPA project), project fact sheet, online released 20.10.2008
- [2008 Potters] Potters Industries Inc., Datenblatt, Internet, <http://www.pottersbeads.com/markets/PolySpherglassASpecs.asp>, zuletzt besucht am 11. April 2008
- [2009 Beck] A. Beck, M. Binder, O. Frank, Dynamic simulation of VIP moisture and heat transport, IVIS – International vacuum insulation symposium, London, 2009
- [2009 BMU] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Erneuerbare Energien in Zahlen, Broschüre (Stand 2009), 2009
- [2009 Dawson] Persönliche Kommunikation mit Martin Dawson, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 05.11.2009
- [2009 Hoffmann] J. Hoffmann, Kryokondensation eines Gases innerhalb eines Dämmstoffes, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2009
- [2009 icefuel] J. Wachtel, M. Geisler, H.-P. Ebert, icefuel-Schlussbericht, Effizienzsteigerung von Erneuerbaren Energien im Energiemix und Minderung von CO₂ Emissionen durch neue Energieinfrastruktur auf Basis der Mikrosystemtechnik, FKZ 16SV2357, 2009
- [2009 Johnson] W.L Johnson, J.E. Fesmire, Testing of Various Seams in MLI, presented at the Cryogenic Engineering Conference, Arizona, 2009
- [2009 Kardjilov] Persönliche Kommunikation mit Nikolay Kardjilov, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 11.12.2009
- [2009 Wiener] M. Wiener, Synthese und Charakterisierung Sol-Gelbasierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung, Doktorarbeit, Universität Würzburg, 2009
- [2009 Nist] NIST, internet link, <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>, zuletzt besucht am 11. Dezember 2009
- [2007 Basotect] BASF SE, Basotect®, Produktdatenblatt, Ludwigshafen, Germany, (Stand September 2007)
- [2010 Aerosil] Evonik Industries AG, Aerosil®, home page: <http://www.aerosil.com>, zuletzt besucht am 31. Mai 2010
- [2010 FlexPDE] PDE Solutions Inc., FlexPDE, Finite Element Solution Environment for Partial Differential Equations, Software, home page: www.pdesolutions.com, zuletzt besucht am 12. März 2010

- [2010a Geisler] M. Geisler, G. Reichenauer, N. Kardjilov, H.-P. Ebert, Localisation of deposited filling gases (CO₂) in cryogenic thermal insulation materials using neutron radiograph, Cryogenics, submitted on 23. April 2010
- [2010b Geisler] M. Geisler, J. Wachtel, J. Hoffmann, H.-P. Ebert, Condensation-evacuated cryogenic thermal insulation systems: experimental results of effects of deposited filling gases, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, Volume 1218, pp. 755-763, American institute of physics, 2010
- [2010c Geisler] M. Geisler, S. Vidi, H.-P. Ebert, Study on the principle mechanisms of heat transfer for cryogenic insulations – especially accounting for the temperature dependent deposition-evacuation of the filling gas (self-evacuating systems), International Cryogenic Engineering Conference (ICEC) 2010, 19-23 July 2010, Breslau, Polen, submitted on 15. July 2010
- [2010d Geisler] M. Geisler, S. Vidi and H.-P. Ebert, Study on the principle mechanisms of heat transfer for cryogenic insulations – especially accounting for the temperature dependent deposition-evacuation of the filling gas (self-evacuating systems), Int J Thermophys, submitted on 9. July 2010
- [2010 GFDL] GFDL, GNU-Lizenz für freie Dokumentation, 2010
- [2010 icefuel] icefuel® - integrated cable energy system for fuel and power, Projekt homepage, <http://www.icefuel.eu>, letzter Zugriff am 11. Mai 2010
- [2010 InstruTech] InstruTech, Inc., VGC-301 Vacuum Gauge Controller, Datenblatt, 2010
- [2010 NIST] NIST, internet link, <http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/material%20properties.htm>, zuletzt besucht am 11. Februar 2010
- [2010 ZWICK] Zwick GmbH & Co. KG, Elektromechanische Werkstoffprüfmaschine Zwick Z020, Datenblatt, 2010

Anhang

A. Konvektions-Pirani-Vakuumsensor

Dieser Drucksensor beruht auf dem Prinzip eines Pirani-Sensors und ist somit gasartabhängig. Dieser Sensor wurde aufgrund des großen Messbereichs ausgewählt, angefangen bei 10^{-4} hPa misst dieser Sensor bis 1333 hPa. Im Bereich von 500 bis 1000 hPa beträgt die Messungenauigkeit 2%, unterhalb beträgt die Messungenauigkeit 10%. Eine noch größere Unsicherheit entsteht, wenn ein unbekanntes Gasmisch vorliegt, da keine eindeutige Umrechnung möglich ist, vgl. dazu Abb. 66.

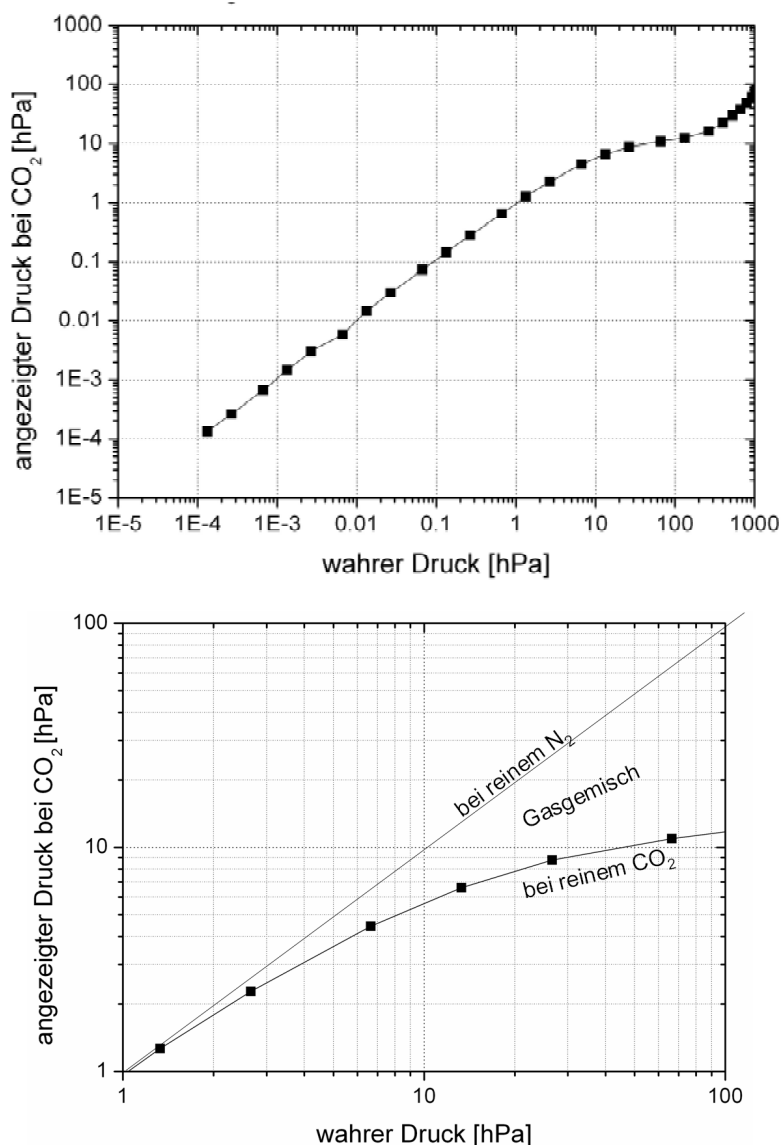


Abb. 66: Druckumrechnung des gasartabhängigen Konvektions-Pirani-Vakuumsensors CVG-101GB nach den Werten aus dem Handbuch [2010 InstruTech]. Oben: Gesamter Messbereich für CO₂. Unten: Der mittlere Druckbereich wurde für CO₂ und N₂ vergrößert dargestellt, um die große Unsicherheit bei einem Gas-Gemisch zu verdeutlichen.

B. Bulk-Festkörperwärmeleitung

Einige ausgewählte temperaturabhängige Bulk-Festkörperwärmeleitungen, die in dieser Arbeit von Relevanz sind, werden in Abb. 67 dargestellt.

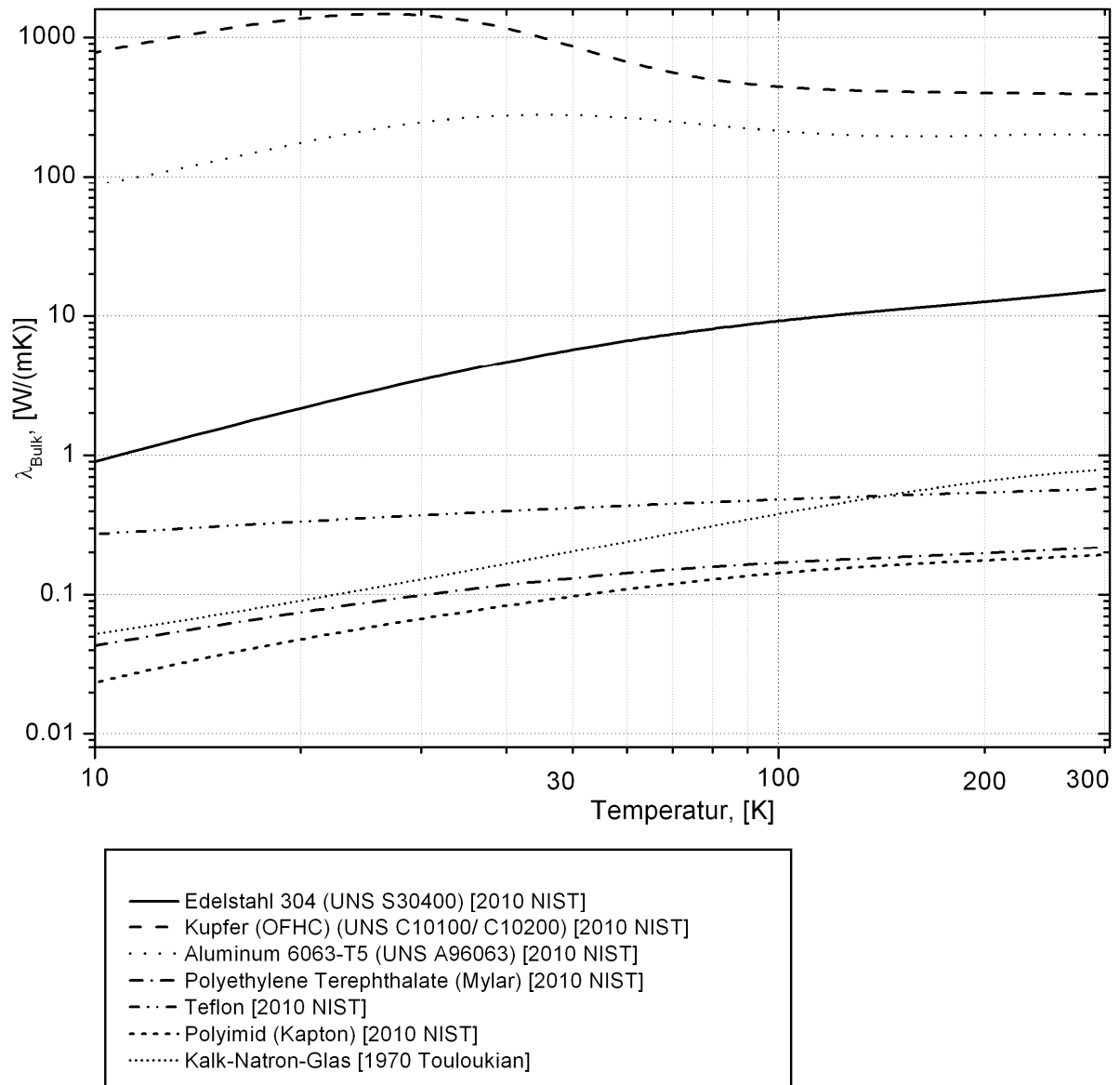


Abb. 67: Bulk-Festkörperwärmeleitung λ_{Bulk} von verschiedenen Materialien im Temperaturbereich von 10 bis 300 K.

C. CO₂-spezifische Stoffdaten

- Dichte [2004 Lide]:
 - fest $\rho_{\text{CO}_2, \text{solid}} \approx 1560 \text{ kg/m}^3$ am Tripelpunkt
 - gasförmig $\rho_{\text{CO}_2, \text{gas}} = 1.98 \text{ kg/m}^3$ bei 1013 hPa und 0°C
→ Dichteverhältnis bzw. Volumenkonversionsfaktor $\Psi \approx 800$
- Wärmeleitfähigkeit:

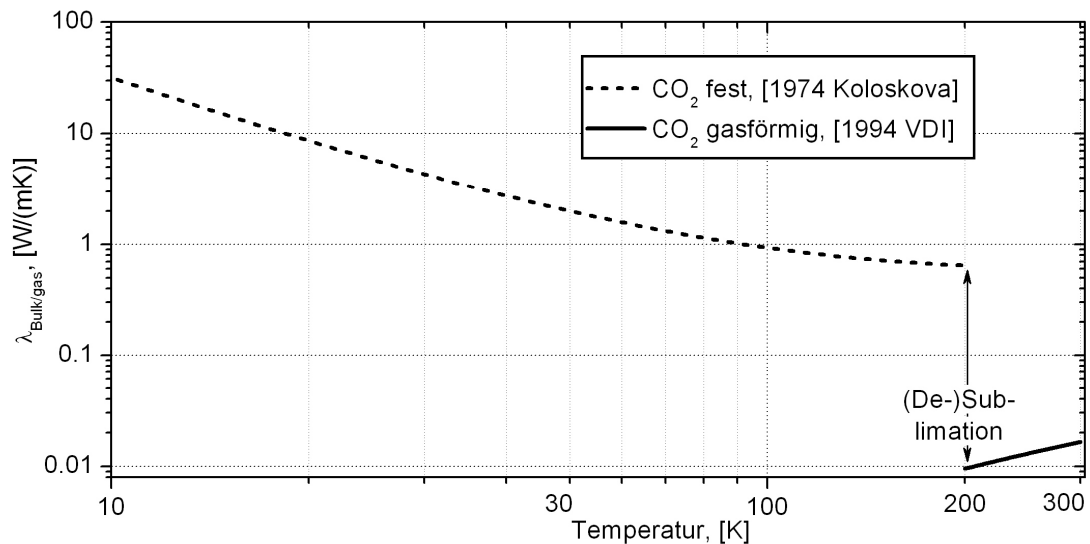


Abb. 68: Wärmeleitfähigkeit von festem und gasförmigen CO₂ bei einem Gasdruck von 10^5 Pa . Zusätzlich ist der Phasenwechsel des CO₂ von fest nach gasförmig bzw. von gasförmig zu fest markiert.

- CO₂-Phasendiagramm: vgl. Abb. 9 auf Seite 17.

- Absorptionsspektrum und Emissionsgrad:

Aufgrund von Schwingungsanregungen des CO_2 -Moleküls treten bei Transmissionsmessungen Absorptionsbanden auf, siehe Abb. 69. Aus diesen spektralen Werten kann mit der Annahme der Gültigkeit des Kirchhoffschen Strahlungsgesetzes, welches aussagt, dass die Absorption gleich der Emission ist, der Emissionsgrad bzw. die Beeinflussung des Strahlungstransportes in einem porösen Material in Abhängigkeit der abgeschiedenen CO_2 -Konzentration berechnet werden.

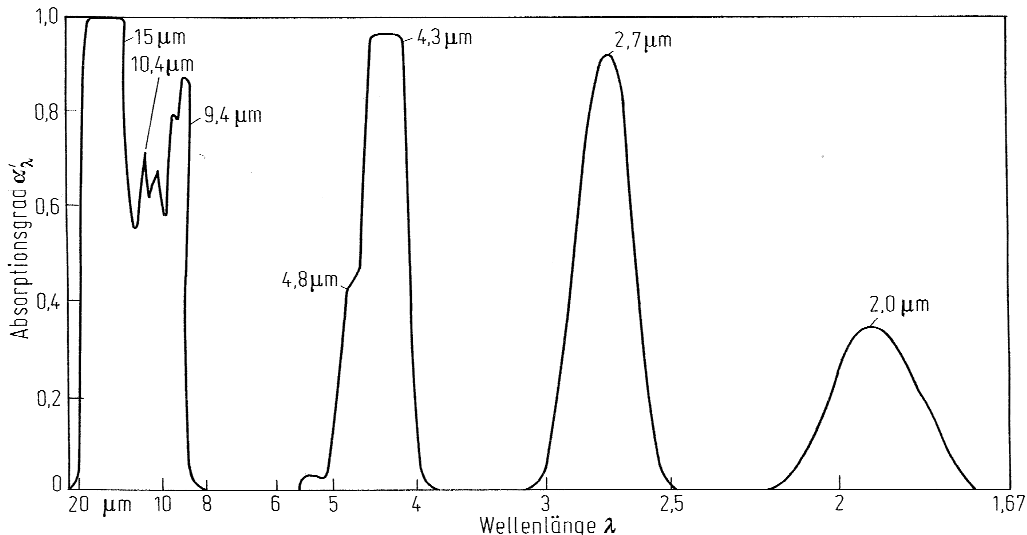


Abb. 69: Absorptionsgrad von Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ von 20 μm bis 1.67 μm , aufgenommen bei einer Temperatur von 557 $^\circ\text{C}$ und einem Druck von 1 MPa (10-facher Überdruck) an einer 38.8 cm dicken Gasschicht [2003 Siegel].

Ebenso wurden Messungen des Emissionsgrades in Abhängigkeit der Schichtdicke des abgeschiedenen CO_2 durchgeführt, siehe Abb. 70. Der Emissionsgrad e_k wurde durch den Strahlungsaustausch zwischen der belegten Kryofläche, welche auf 77 K gekühlt wurde, und der gegenüberliegenden Wand, welche auf 300 K gehalten wurde, in Abhängigkeit der CO_2 -Schichtdicke bestimmt.

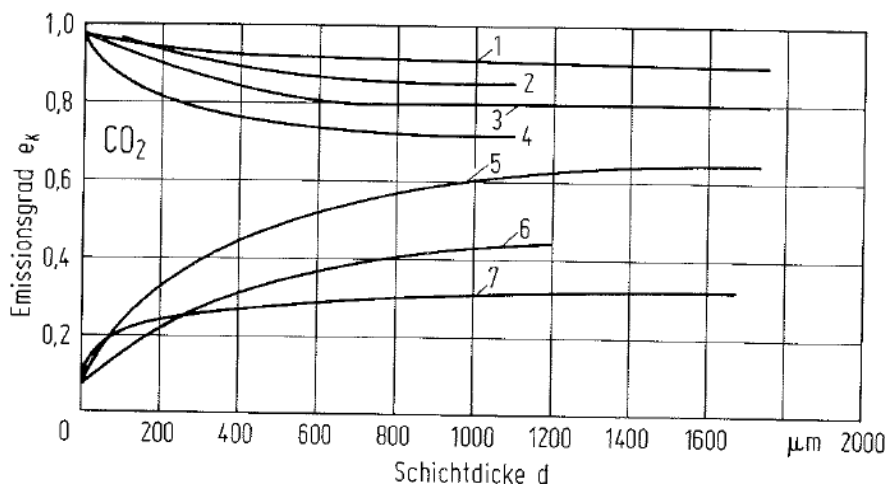


Abb. 70: Emissionsgrad e_k einer mit CO_2 -Kondensat belegten Kryofläche in Abhängigkeit der CO_2 -Schichtdicke. Die Proben 1-4 sind mit einem stark IR-absorbierenden Lack behandelt worden. Bei den Proben 5-7 handelt es sich um polierte Metalle [1967 Haefer].

Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten CO_2 -Mengen bzw. äquivalenten Schichtdicken, welche im maximalen Fall ungefähr 20 μm entspricht, zeigt, dass der Strahlungstransport innerhalb optisch dünner Materialien nur gering beeinflusst wird.

D. Temperaturen der Einzelsensoren der Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Tab. 15: Temperaturen und Unsicherheiten der Pt100-Sensoren T1 bis T5 in K sind für verschiedene Positionen in Abhängigkeit der CO₂-Menge für den stationären Fall aufgeführt. Zusätzlich sind die elektrische Leistung P_{el} und die Probenmasse m angegeben. Die ECI-Methode I ist links gezeigt und die EIC-Methode auf der rechten Seite.

Vollglaskugel-Schüttung ($m = 1625\text{g}$)						
$P_{el} =$	ECI-Methode				EIC-Methode	
	evakuiert	2.5g CO ₂	5g CO ₂	10g CO ₂	2.5g CO ₂ schnell*	2.5g CO ₂ langsam **
	1.75 W	1.81 W	1.86 W	1.94 W	1.55 W	1.55 W
T1 (0mm)	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2
T2 (4.9mm)	140±14	133±13	126±13	119±12	130±13	131±13
T3 (13.7mm)	210±21	207±20	204±20	198±20	211±21	211±21
T4 (20.2mm)	256±26	256±26	254±26	252±24	256±26	257±26
T5 (25.3mm)	290±3	290±3	290±3	290±3	290±3	290±3
Getrübbte Kieselsäure ($m = 140\text{g}$)						
$P_{el} =$	evakuiert	2.5g CO ₂	5g CO ₂	10g CO ₂	2.5g CO ₂ schnell*	2.5g CO ₂ langsam **
	0.23 W	0.24 W	0.25 W	0.27 W	0.24 W	0.24 W
T1 (0.0mm)	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2
T2 (5.6mm)	153±15	139±14	124±12	99±10	138±14	143±14
T3 (10.0mm)	206±21	201±20	196±20	186±19	201±20	203±20
T4 (14.9mm)	249±25	246±25	243±24	238±24	247±25	247±25
T5 (20.9mm)	292±3	292±3	292±3	292±3	292±3	292±3
Polyimid-Fasern ($m = 116.5\text{g}$)						
$P_{el} =$	evakuiert	2.5g CO ₂	5g CO ₂	10g CO ₂	2.5g CO ₂ schnell*	2.5g CO ₂ langsam **
	0.13 W	0.13 W	0.13 W	0.14 W	0.13 W	0.14 W
T1 (0mm)	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2
T2 (4.8mm)	160±8	155±8	150±7	141±7	154±8	153±8
T3 (10.1mm)	218±11	216±11	214±11	211±11	214±11	213±11
T4 (15.6mm)	260±14	259±13	258±13	257±13	259±13	258±13
T5 (20.5mm)	293±3	293±3	293±3	292±3	292±3	292±3
Melaminharz-Schaum ($m = 17.5\text{g}$)						
$P_{el} =$	evakuiert	2.5g CO ₂	5g CO ₂	10g CO ₂	2.5g CO ₂ schnell*	2.5g CO ₂ langsam **
	0.81 W	0.82 W	0.82 W	0.82 W	0.82 W	0.81 W
T1 (0.0mm)	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2	77±2
T2 (5.0mm)	188±9	187±9	186±9	185±9	191±10	191±10
T3 (9.2mm)	234±12	236±12	233±12	232±12	234±12	235±12
T4 (13.7mm)	265±14	265±14	264±14	264±14	265±14	265±14
T5 (18.1mm)	291±3	291±3	291±3	291±3	291±3	291±3

* Abkühlrate: 5-10 K/min

** Abkühlrate: 1-2 K/min

Die Unsicherheit in der Massenbestimmung der Probe beträgt 1%.

Die Unsicherheit in der Menge des injizierten CO₂ beträgt 10%.

Die Unsicherheit der elektrischen Leistung beträgt ebenfalls 1%.

E. Stoffeigenschaften und externe Parameter für Wärmeleitfähigkeits-simulationen

Tab. 16: Stoffeigenschaften und externe Parameter von typischen Kryowärmedämmstoffen, wenn möglich mit Literaturquellen belegt, ansonsten wurden die Zahlen abgeschätzt.

Dämmstoffklasse	Fasern	Fasern	Pulver-schüttung	Pulver-schüttung	MLI	Aerogel	Schaum
Detail	Glasfasern	Polyimid	Vollglas-kugeln	Perlite	z.B. 30 Lagen	Resorcin-harz	expandiertes Polystyrene (EPS)
Probendichte ρ_{sample} , [kg/m ³]	160	130	1100	250	50	157	30
externer Belastungsdruck p_{ext} , [hPa]	1000	70	1047	1000	10	unbekannt	unbekannt
Literaturquelle	[Kaganer]	[2008 Geisler]	[2009 Geisler]	[Kaganer]	geschätzt	[1992 Lu]	[2005 Placido]
Bulk-Dichte ρ_{bulk} , [kg/m ³]	2500	1410	2500	2500	2500	2500	1150
verwendetes Bulk-Material für $\lambda_{\text{bulk}}(T)$	SiO ₂	Polyimid	SiO ₂	SiO ₂	Polyimid	Polyimid	Polyimid
Porengröße d , [μm]	100	100	5	1	150	0.07	200
Literaturquelle	geschätzt	geschätzt	geschätzt	geschätzt	geschätzt	[1992 Lu]	geschätzt
spezifischer Extinctionskoeffizient e^* , [m ² /kg]	50	80	10	15	0.05	50	~40
Literaturquelle	geschätzt	[2008 Geisler]	[2009 Geisler]	[Kaganer]	Emissionsgrad geschätzt	[1992 Lu]	[2005 Placido]

F. Berechnete mittlere Wärmeleitfähigkeit

Tab. 17: Die berechnete mittlere Wärmeleitfähigkeit für verschiedene exemplarische Dämmstoffe für Luft und CO₂ als Füllgas, sowie für verschiedene Randtemperaturen. Die Temperatur der kalten Seite wurde variiert, während die warme Seite auf Raumtemperatur gehalten wurde.

λ_m , [10 ⁻³ W/(m·K)]	$T_{\text{cold}} = 20 \text{ K}$			$T_{\text{cold}} = 77 \text{ K}$			$T_{\text{cold}} = 115 \text{ K}$		
	evak.	CO ₂	air	evak.	CO ₂	air	evak.	CO ₂	air
Glasfasern	0.87	0.87	0.91	1.04	1.04	18.58	1.19	1.53	20.83
Polyimidfasern	0.34	0.34	0.38	0.41	0.41	17.94	0.48	0.82	20.12
Vollglaskugeln	16.51	16.51	16.51	19.16	19.16	35.80	21.15	21.17	40.06
Perlite	2.20	2.20	2.20	2.61	2.61	16.32	2.97	2.97	19.33
MLI	0.03	0.03	0.08	0.03	0.03	17.59	0.04	0.55	19.69
Aerogel	2.70	2.70	2.70	3.02	3.02	6.70	3.25	3.25	8.44
Schaum	5.84	5.84	5.91	6.71	6.71	24.27	7.49	8.16	27.15

Publikationen und Tagungsteilnahmen

(chronologisch)

Veröffentlichungen (referiert, wenn nicht anders vermerkt)

M. Geisler, J. Wachtel, F. Hemberger, T. Schultz, S. Vidi, H.-P. Ebert, *Trilobal Polyimide Fibre Insulation for Cryogenic Applications*, Int J Thermophys, Volume 29, Number 4, p. 1385-1394, 2008

M. Geisler, H.-P. Ebert, *Thermal characterisation and effect of deposited CO₂ on a cryogenic insulation system based on a spherical powder*, Int J Thermophys, submitted on 17. September 2008

J. Wachtel, M. Geisler, H.-P. Ebert; *icefuel[®]-Abschlussbericht - Effizienzsteigerung von Erneuerbaren Energien im Energiemix und Minderung von CO₂ Emissionen durch neue Energieinfrastruktur auf Basis der Mikrosystemtechnik*, BMBF – Forschungsvorhaben, 2009

M. Geisler, J. Wachtel, J. Hoffmann, H.-P. Ebert, *Condensation-evacuated cryogenic thermal insulation systems: experimental results of effects of deposited filling gases*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, Volume 1218, pp. 755-763, American institute of physics, 2010

M. Geisler, G. Reichenauer, N. Kardjilov, M. Dawson, *CO₂-deposition evacuation in spherical particles for correlation with thermal conductivity models*, Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Jahres-Report 2009, 2010 (nicht referiert)

M. Geisler, G. Reichenauer, M. Dawson, N. Kardjilov, H.-P. Ebert, *Localisation of deposited filling gases (CO₂) in cryogenic thermal insulation materials using neutron radiography*, Cryogenics, 51/3, p. 150-153, 2011

M. Geisler, S. Vidi and H.-P. Ebert, *Study on the principle mechanisms of heat transfer for cryogenic insulations – especially accounting for the temperature dependent deposition-evacuation of the filling gas (self-evacuating systems)*, Int J Thermophys, submitted on 9. July 2010

M. Geisler, S. Vidi and H.-P. Ebert, *Principle mechanisms of heat transfer for cryogenic insulations with temperature dependent deposition-evacuation of the filling gas (self-evacuating systems)*, Conference Proceedings of the International Cryogenic Engineering Conference (ICEC), Breslau, Polen, 19 July – 23 July 2010, submitted on 15. July 2010, accepted Feb. 2011

Nationale Tagungsteilnahmen

M. Geisler, Wärmeisolation für Kryotemperaturen, Jahrestagung 2008 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA, 6. + 7. März 2008, TU Bergakademie Freiberg, (mit Vortrag)

J. Hoffmann, M. Geisler, S. Vidi, H.-P. Ebert, *Kryokondensation eines Gases innerhalb eines Dämmstoffes*, Arbeitskreis Energie: Wärmedämmung, DPG - Tagung Hamburg 2009 (nicht persönlich teilgenommen, aber beim Vortrag wesentlich mitgewirkt)

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA, 5.+6. März 2009, Netzsch Gerätebau, Selb (ohne Vortrag)

M. Geisler, *Auswirkung ausfrierender Gase auf die Wärmeleitfähigkeit von Dämmmaterialien - Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss abgeschiedener Füllgase*, Jahrestagung 2010 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA, 4. + 5. März 2010, Forschungszentrum Karlsruhe (mit Vortrag)

Internationale Tagungsteilnahmen mit Vortrag

M. Geisler, J. Wachtel, F. Hemberger, T. Schultz, S. Vidi, H.-P. Ebert, *Trilobal polyimide fibre insulation for cryogenic applications*, 8th International Vacuum Insulation Symposium 2007, 19. Sept. 2007, Würzburg, Deutschland

M. Geisler, H.-P. Ebert, *Thermal characterisation of deposited CO₂ in a cryogenic insulation*, 18th European Conference on Thermophysical Properties, 31. August - 4. September 2008, Pau, Frankreich

M. Geisler, J. Wachtel, J. Hoffmann, H.-P. Ebert, *Condensation-evacuated cryogenic thermal insulation systems: experimental results of effects of deposited filling gases*, Cryogenic Engineering Conference, Tucson, Arizona, USA, 28 Juni – 2 Juli 2009

M. Geisler, S. Vidi and H.-P. Ebert, *Study on the principle mechanisms of heat transfer for cryogenic insulations – especially accounting for the temperature dependent deposition-evacuation of the filling gas (self-evacuating systems)*, International Cryogenic Engineering Conference (ICEC), Breslau, Polen, 19 Juli – 23 Juli 2010

Schutzrechtsanmeldungen/-offenlegungen

Bezeichnung: Faserverbünde und deren Verwendung in Vakuumisolationssystemen

Veröffentlichungsnummer: **DE 10 2007 043 946 A1**

Offenlegungstag: 19.03.2009

Anmelder: Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE; Evonik Degussa GmbH, 63457 Hanau, DE

Erfinder: Schultz, Thorsten; Griesser, Herbert; Markowz, Georg; Schütte, Rüdiger; Hans-Peter, Ebert; Geisler, Matthias; Wachtel, Johannes

Titel: Fibre assemblies and use thereof in vacuum insulation systems

Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 12009/037059 A1**

Internationales Veröffentlichungsdatum: 26.03.2009

Anmelder: Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE; Evonik Degussa GmbH, 63457 Hanau, DE

Erfinder: Schultz, Thorsten; Griesser, Herbert; Markowz, Georg; Schütte, Rüdiger; Hans-Peter, Ebert; Geisler, Matthias; Wachtel, Johannes

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen und Institutionen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bei:

- Herrn Prof. Dr. Vladimir Dyakonov, der mir die Möglichkeit bot, meine Promotion auf diesem interessanten Gebiet anzufertigen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen;
- Herrn Dr. Hans-Peter Ebert, welcher mir die benötigte Freiheit ließ, dieses Thema umfassend zu bearbeiten, für seine richtungweisende Fachkompetenz, sowie seiner konstruktiven Diskussionsbereitschaft;
- Frau Dr. Gudrun Reichenauer, welche durch Ihre Fachkompetenz und wissenschaftlich zielstrebige und umschauende Art für das nötige „Salz in der Suppe“ sorgte;
- Herrn Dr. Dietrich Büttner, welcher zum Ende dieser Arbeit durch Hinweise, Anmerkungen und seiner großen Genauigkeit wesentlich zum Gelingen dieser beigetragen hat;
- meinen Kolleginnen und Kollegen für die ständige Hilfsbereitschaft, für die Diskussionsbereitschaft und für jegliche Mithilfe bei der Durchführung von Experimenten und allem anderen;
- dem DAAD danke ich für die Förderung der Kongressreise nach Tucson, Arizona (USA) zur Cryogenic Engineering Conference (CEC) 2009;
- dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), an dem ich die abschließenden Neutronenradiographie-Untersuchungen durchführen konnte;
- den Initiatoren des BMBF-Verbundprojekts „icefuel“, durch welche diese Doktorarbeit angestoßen wurde;
- und meiner Familie.

Vielen Dank.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Matthias Geisler
Geburtsdaten: geb. am 01.Mai 1981 in Göttingen
Familienstand: ledig

Anschrift: Am Jungfernborn 9
61130 Nidderau

Schulausbildung

08/1993 -06/2000 Gymnasium, Northeim
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2001-09/2006 Studium der Physik, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Titel der Diplomarbeit:
„g-Wert-Bestimmung komplexer Verglasungssysteme“

Berufliche Tätigkeit

08/2000-06/2001 Zivildienst, Harz-Weser-Werkstätten gGmbH, Osterode

10/2006-09/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Bayerischen Zentrum für
Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern), Würzburg

seit 12/2006 Doktorand, Julius-Maximilians-Universität Würzburg

seit 10/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Evonik Degussa GmbH,
Hanau

Nidderau, 30.Oktober 2010

Matthias Geisler

Ehrenwörtliche Erklärung

Gemäß §5 Abs. 2 Ziffer 2 und 5 der Promotionsordnung
der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise an einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt. Am 21. Februar 2001 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich bisher weder erworben, noch versucht zu erwerben.

Nidderau, 30.Oktober 2010

(Matthias Geisler)