

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Physik-Department

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern)

**Untersuchung des Wärmetransports in expandiertem
Perlit zur Entwicklung einer Vakuumpulverisolation für
Hochtemperatur-Anwendungen bis 800 °C**

Matthias Johannes Rottmann (geb. Demharter)

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Johannes Knolle
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Rudolf Gross
2. Prof. Dr. Vladimir Dyakonov

Die Dissertation wurde am 15.10.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 20.01.2021 angenommen.

Kurzfassung

Expandiertes Perlit ist ein preisgünstiges Alumosilikat-Pulver natürlichen Ursprungs mit einer Porosität von bis zu 99 %. Durch Evakuieren auf Gasdrücke unter 0,01 hPa zur Unterdrückung der Gaswärmeleitung, und durch Zugabe eines Trübungsmittels zur Reduzierung des bei hohen Temperaturen dominierenden Strahlungstransports mittels Absorption und Streuung (Extinktion) lassen sich mit expandiertem Perlit außergewöhnlich niedrige Wärmeleitfähigkeiten erreichen. Zur Entwicklung einer solchen, neuartigen Hochtemperatur-Vakuumpulverisolation (HT-VPI) auf Perlit-Basis wird in dieser Arbeit der Wärmetransport in reinen und getrübbten Perlit-Pulverschüttungen mit Dichten zwischen 56 kg/m^3 und 357 kg/m^3 erstmals experimentell und theoretisch bei Temperaturen zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie bei Gasdrücken zwischen 10^{-4} hPa und 1.000 hPa untersucht. Die HT-VPI kann beispielsweise in industriellen Anlagen und Prozessen zur Verbesserung der Energieeffizienz angewendet werden.

Zur Wärmeleitfähigkeitsmessung werden sowohl das Platten- als auch das Hitzdrahtverfahren verwendet. Ergänzend wird der Extinktionskoeffizient \hat{E} von expandiertem Perlit und neun verschiedenen Trübungsmitteln durch FTIR-Spektroskopie analysiert. Für die Vermessung von evakuierbaren, porösen Pulvern werden Platten- und Hitzdrahtverfahren adaptiert und jeweils Best-Practice-Methoden zur Versuchsdurchführung und Auswertung angegeben. Während das Plattenverfahren die verlässliche Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_E optisch dicker Proben ermöglicht, ist durch numerische Berechnungen aus der Literatur bekannt, dass das Hitzdrahtverfahren bei porösen Medien mit lediglich moderater Extinktion nur eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit liefert und dabei λ_E unterbestimmt.

Aus den experimentellen Daten ergibt sich, dass reines, expandiertes Perlit nur bedingt für eine HT-VPI geeignet ist, wohingegen sich eine getrübbte Pulvermischung, die aus 60 % (Gewichtsanteil) eines Perlit-Pulvers hoher Dichte und 40 % eines Siliziumcarbid-Pulvers besteht, als optimal herausstellt. Bei einer anwendungstypischen Mitteltemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die mit dem Plattenverfahren im evakuierten Zustand gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit dieser Mischung nur $0,013 \text{ W/m K}$. Allgemein nimmt λ_E für die evakuierte, getrübbte Pulvermischung sehr niedrige Werte zwischen $0,004 \text{ W/m K}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) und $0,03 \text{ W/m K}$ (bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) an, die für eine HT-VPI vorzüglich geeignet sind.

Durch systematischen Vergleich der Messergebnisse des Hitzdrahtverfahrens mit denen des Plattenverfahrens werden numerische Simulationsrechnungen zur Unterbestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit erstmals experimentell bestätigt. Auf Grundlage dieses Ergebnisses wird eine Korrekturmethode angegeben, welche die Umrechnung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit des Hitzdrahtverfahrens in die wahre, effektive Wärmeleitfähigkeit ermöglicht. Mit dieser Korrektur kann die Anwendbarkeit des Verfahrens auf poröse Medien mit moderater Extinktion ($1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$) erweitert werden.

Die gemessene Gasdruckabhängigkeit von λ_E wird durch die Weiterentwicklung einer einfachen Modellgleichung hervorragend wiedergegeben. Hierbei wird die temperaturabhängige Kopplung zwischen Festkörper- und Gaswärmeleitung mit einem neuartigen Kopplungsparameter beschrieben. Bei Umgebungsdruck und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ Mitteltemperatur beträgt $\lambda_E = 0,087 \text{ W/m K}$ für die getrübbte Pulvermischung und $\lambda_E = 0,096 \text{ W/m K}$ für das reine Perlit-Pulver hoher Dichte. Die Materialien eignen sich somit im belüfteten Zustand auch zur Realisierung kostengünstiger, konventioneller HT-Wärmedämmungen.

Abstract

Expanded perlite is a low-cost aluminosilicate powder of natural origin with a porosity of up to 99%. By evacuation to gas pressures below 0.01 hPa, gas conduction can be suppressed. Moreover, by the addition of an opacifier, thermal radiation transport dominating at high temperatures can be reduced due to absorption and scattering (extinction). In this way, it is possible to achieve exceptionally low thermal conductivities with expanded perlite. For the development of such a novel, perlite-based high-temperature vacuum powder insulation (HT-VPI), the heat transport within pure and opacified perlite powder with densities between 56 kg/m³ and 357 kg/m³ is investigated experimentally and theoretically in this work for the first time at temperatures between 20 °C and 800 °C, and at gas pressures between 10⁻⁴ hPa and 1,000 hPa. The HT-VPI can be applied for example to industrial facilities and processes in order to improve energy efficiency.

For the measurement of thermal conductivity, both the guarded hot plate (GHP) method and the transient hot wire (THW) method are used. Complementarily, the extinction coefficient \hat{E} of expanded perlite and nine different opacifiers is analysed by FTIR spectroscopy. Both the GHP and the THW method are adapted for the measurement of evacuable porous powders, and best-practice methods regarding execution and evaluation of the experiments are presented in each case. While the GHP method allows to reliably determine the effective thermal conductivity λ_E of optically thick samples, it is known from numerical calculations in literature that the THW method systematically underestimates λ_E of porous media with merely moderate radiation extinction and only provides an apparent thermal conductivity.

The experimental data shows that the suitability of pure expanded perlite for HT-VPI is limited, whereas an opacified powder mixture consisting of 60% (weight fraction) of a high-density perlite powder and 40% of a silicon carbide powder is identified as optimum. At a mean temperature of 400 °C, which is typical for practical applications, this mixture has an effective thermal conductivity of only 0.013 W/m K in vacuum, according to GHP measurements. In general, λ_E of the evacuated, optimised powder mixture is between 0.004 W/m K (at 20 °C) and 0.03 W/m K (at 800 °C), which is very well-suited for HT-VPI.

By systematic comparison of the experimental results of the THW method with those of the GHP method, numerical simulations regarding the underestimation of the effective thermal conductivity are confirmed experimentally for the first time. Based on this outcome, a correction method is presented, which allows to convert the apparent thermal conductivity of the THW method into the true, effective thermal conductivity. With this correction, the applicability of the method can be extended to porous media with moderate extinction ($1,000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10,000 \text{ m}^{-1}$).

The measured gas pressure dependency of λ_E is reproduced with excellent accuracy by extending a simple model equation, in which the temperature-dependent coupling between solid and gas conduction is described by a novel coupling parameter. At ambient pressure and 400 °C mean temperature, the effective thermal conductivity is $\lambda_E = 0.087 \text{ W/m K}$ for the opacified powder mixture, and $\lambda_E = 0.096 \text{ W/m K}$ for the pure high-density perlite powder. Therefore, the non-evacuated materials are also suitable to realise cost-effective, conventional thermal insulation for high temperatures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Vakuumwärmedämmung mit expandiertem Perlit	3
1.3	Anwendung im Hochtemperatur-Bereich	4
1.4	Thema und Struktur der Arbeit	6
2	Grundlagen	7
2.1	Begriffsdefinitionen	7
2.1.1	Definitionen zu porösen Medien	7
2.1.2	Definitionen zu Dichte und Porosität	9
2.2	Eigenschaften von expandiertem Perlit	10
2.2.1	Rohmaterial, Herstellungsprozess und Anwendungen	11
2.2.2	Allgemeine Stoffeigenschaften	11
2.2.3	Dichte und Porosität	12
2.2.4	Struktur und Porengröße	13
2.3	Allgemeine Grundlagen des Wärmetransports	14
2.3.1	Wärmeleitung	15
2.3.2	Konvektion	15
2.3.3	Wärmestrahlung	16
2.3.4	Unterscheidung zwischen echter und scheinbarer Wärmeleitfähigkeit	17
2.4	Wärmetransport in porösen Medien	18
2.4.1	Definition der effektiven Wärmeleitfähigkeit	18
2.4.2	Wärmetransport durch Strahlung	19
2.4.3	Wärmeleitung in der Gasphase	26
2.4.4	Wärmeleitung über die Festkörperphase	32
2.4.5	Kombination von Festkörper- und Gaswärmeleitfähigkeit	37
2.4.6	Zusammenfassung: Effektive Wärmeleitfähigkeit von expandiertem Perlit	38

2.5	Wärmedämmstoffe und Isolationstechniken	39
2.5.1	Konventionelle und mikroporöse Niedertemperatur-Dämmstoffe	39
2.5.2	Hochtemperatur-Dämmstoffe und Trübungsmittel	40
2.5.3	Vakuumisolation	42
2.5.4	Vakuumsuperisolation	42
2.5.5	Gesamtübersicht: Wärmeisolation bei hohen Temperaturen	43
2.6	Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren	45
2.6.1	Stationäre Verfahren	45
2.6.2	Dynamische Verfahren	47
2.7	Separation der Beiträge zur effektiven Wärmeleitfähigkeit	49
2.7.1	Kalorimetrische Methode zur Bestimmung der Festkörperwärmeleitfähigkeit und des Extinktionskoeffizienten	49
2.7.2	Infrarot-spektroskopische Bestimmung des Extinktionskoeffizienten	50
3	Literaturübersicht und Stand des Wissens	52
3.1	Vakuumpulverisolation mit expandiertem Perlit	52
3.1.1	Untersuchungen im Tieftemperatur-Bereich	52
3.1.2	Untersuchungen im Niedertemperatur-Bereich	54
3.2	Hochtemperatur-Vakuumsuperisolation mit alternativen Basismaterialien	56
3.3	Modellgleichungen für die Gasdruckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit	60
3.4	Anwendung der Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren auf poröse Medien	66
3.4.1	Allgemeine Effekte	66
3.4.2	Nicht-diffusiver Strahlungstransport	68
3.4.3	Unterschied der gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck	71
3.5	Problemstellung, Zielsetzung und Methodik der Arbeit	71
4	Beschreibung der untersuchten Probenmaterialien	74
4.1	Perlit-Pulver	74
4.2	Trübungsmittel	77
4.3	Herstellung von Pulvermischungen	78
5	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	79
5.1	Infrarot-Spektroskopie	79
5.2	Stationäres Plattenverfahren	81
5.3	Dynamisches Hitzdrahtverfahren	87

6	Experimentelle Ergebnisse für evakuierte Probenmaterialien	95
6.1	Untersuchung reiner, ungetrübter Perlit-Pulver	95
6.1.1	Infrarot-spektroskopisch ermittelter Extinktionskoeffizient	95
6.1.2	Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit	100
6.1.3	Zwischenfazit: Eignung der Perlit-Pulver für praktische Anwendungen	105
6.2	Identifizierung und Auswahl eines geeigneten Trübungsmittels	105
6.3	Optimierung des Trübungsmittelanteils	110
6.4	Untersuchung der optimierten, getrübten Pulvermischung	113
6.4.1	Infrarot-spektroskopisch ermittelter Extinktionskoeffizient	113
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit	115
6.4.3	Zwischenfazit: Eignung der Pulvermischung für praktische Anwendungen	119
6.5	Rechenmodell der effektiven Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand	120
7	Weiterentwicklung des Hitzdrahtverfahrens für poröse Medien mit moderater Extinktion	122
7.1	Resümee und Re-Evaluierung des Wissensstands	123
7.2	Zwischenfazit, Problemstellung und Ziel der experimentellen Untersuchung	129
7.3	Präsentation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse	130
7.3.1	Scheinbare Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand	130
7.3.2	Festkörperwärmeleitfähigkeit und scheinbarer Extinktionskoeffizient	135
7.4	Schlussfolgerungen aus den experimentellen Ergebnissen	142
8	Experimentelle Ergebnisse für nicht-evakuierte Probenmaterialien	146
8.1	Gasdruckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C, 400 °C und 800 °C	146
8.1.1	Darstellung und Beschreibung der Messdaten	147
8.1.2	Weiterentwicklung der bestehenden Modellgleichung zur Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit	150
8.1.3	Anwendung der weiterentwickelten Modellgleichung und Diskussion der Ergebnisse	152
8.2	Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck	158
8.2.1	Messergebnisse des Hitzdrahtverfahrens und Validierung der weiterentwickelten Modellgleichung	160
8.2.2	Messergebnisse des Plattenverfahrens und Ergebnisvergleich beider Messverfahren	161
8.3	Rechenmodell der gasdruck- und temperaturabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit	168
8.4	Eignung von expandiertem Perlit als Hochtemperatur-Dämmung bei Umgebungsdruck	170

9 Praktischer Leitfaden zur Wärmeleitfähigkeitsmessung an porösen Medien	172
9.1 Mögliche Fehlerquellen des Hitzdrahtverfahrens	172
9.2 Abschließender Vergleich zwischen Platten- und Hitzdrahtverfahren für poröse Medien .	174
9.3 Vollständige Bestimmung der Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit	177
10 Zusammenfassung und Ausblick	179
A Alternative Herleitung der Strahlungsleitfähigkeit im Diffusionsmodell	185
B Temperaturabhängigkeit verschiedener Parameter der Gaswärmeleitung	187
C Mittlerer Extinktionskoeffizient für ein Temperaturintervall	196
D Reindichte und effektiver Brechungsindex einer Pulvermischung	200
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	202
Abbildungsverzeichnis	211
Tabellenverzeichnis	215
Literaturverzeichnis	217
Liste der Vorveröffentlichungen	234
Danksagung	235

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Das Prinzip der Nachhaltigkeit hat speziell innerhalb der letzten Jahre eine zentrale Rolle im Bewusstsein von Gesellschaft, Politik und Wirtschaft eingenommen [18; 22; 173]. Neben einer sozialen und einer wirtschaftlichen Komponente umfasst Nachhaltigkeit vor allem einen ökologischen Aspekt. Dieser besteht darin, im Hinblick auf zukünftige Generationen verantwortungsvoll mit den limitierten Ressourcen und Kapazitäten der Erde umzugehen [43, S. 16–29]. Bezogen auf die Energieversorgung der globalen Bevölkerung erfordert das Konzept der Nachhaltigkeit die folgenden Maßnahmen:

- Erstens ist eine weltweite Abkehr von fossilen Brennstoffen geboten, denn zum einen stehen diese nicht unbegrenzt zur Verfügung, und zum anderen tragen sie durch die Emission von CO₂ zur globalen Erderwärmung bei. Stattdessen muss die Nutzung erneuerbarer Energien konsequent ausgebaut werden.
- Zweitens ist es erforderlich, Energie möglichst effizient zu erzeugen und ebenso zu nutzen, um den Flächen- und Ressourcenverbrauch zu minimieren, den selbst eine vollständig auf Erneuerbaren basierende Energieversorgung aufweist. Solange zur Energieerzeugung weiterhin fossile Brennstoffe eingesetzt werden, kommt einer Steigerung der Energieeffizienz darüber hinaus eine erhöhte Bedeutung zu, denn sie führt direkt zu einer Einsparung fossiler Primärenergie und somit zur Reduktion von CO₂-Emissionen.
- Drittens darf in einer vollständigen Betrachtung auch das anhaltende Wachstum der Weltbevölkerung, das einen wesentlichen Einfluss auf Energiebedarf und CO₂-Emissionen hat, nicht außer Acht gelassen werden. Hierzu sollten – speziell in Entwicklungsländern mit hohen Geburtenraten – Investitionen in die Bildung von jungen Frauen getätigt, sowie der Zugang zu Verhütungsmitteln vereinfacht werden [106; 123; 188].

Prognosen zufolge wird die Weltbevölkerung bis zum Jahr 2050 auf knapp 10 Milliarden Menschen ansteigen [205]. Eine vollständige Transformation der globalen Energieversorgung auf Erneuerbare erscheint derzeit noch einige Zeit entfernt [57]. Vor diesem Hintergrund ist es bereits heute wichtig, Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz bestehender Prozesse zu untersuchen und anzuwenden.

Wie andere Industrieländer auch, verzeichnet Deutschland zwar einen Bevölkerungsrückgang; gleichzeitig sind die CO₂-Emissionen pro Kopf im internationalen Vergleich überdurchschnittlich hoch [60]. Wie alle Nationen steht deshalb auch Deutschland in der Pflicht, seine Energieversorgung nachhaltig

zu gestalten. Die deutsche Bundesregierung hat dementsprechend das Ziel definiert, die Emission von Treibhausgasen bis 2050 um 80 % gegenüber dem Niveau von 1990 zu reduzieren [21, S. 10]. Die Herausforderung, die im Erreichen dieses Ziels besteht, wird durch den gleichzeitigen Verzicht auf die Kernenergie zusätzlich vergrößert. Zwar ist auch die Kernenergie aus Gründen der Nachhaltigkeit fragwürdig, da von den radioaktiven Abfällen bisher unabschätzbare Gefahren für das Ökosystem über Jahrtausende hinweg ausgehen. Jedoch hätte eine zeitlich beschränkte Verlängerung der Kernenergienutzung – beispielsweise um weitere ca. 50 Jahre, also bis die Transformation hin zu erneuerbaren Energien deutlich weiter vorangeschritten wäre – die bereits bestehende Problematik der Atommüll-Endlagerung nicht wesentlich verschärft, wohl aber das Erreichen der dringenderen Emissionsziele vereinfacht. Die politische Entscheidung zum Ausstieg aus der Kernenergie wird jedoch kaum zu revidieren sein, sodass die Emissionsziele nun durch verstärkten Einsatz alternativer Maßnahmen erreicht werden müssen. Diesbezüglich wird einerseits ein verstärkter Ausbau der Erneuerbaren Energien bis 2050 angestrebt, welche dann 60 % des Bruttoendenergieverbrauchs bereitstellen sollen [21, S. 10]. Andererseits verfolgt die Bundesregierung eine „Energieeffizienzstrategie mit dem Ziel, den Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2050 um 50 Prozent gegenüber 2008 zu senken“ [21, S. 12]. Hierbei stellt sich die Frage, ob eine Halbierung des Primärenergieverbrauchs alleine durch Effizienzsteigerung – auch unter Berücksichtigung der Kosten – praktikierbar ist. Im Übrigen kann eine Reduktion des Primärenergieverbrauchs und der Treibhausgasemissionen jedoch nur durch Konsumverzicht bzw. eine kollektive Verhaltensänderung erfolgen. Wie unpopulär dies ist, zeigen beispielsweise die bis 2019 stetig ansteigenden Zahlen der SUV-Verkäufe und Inlandsflüge [208; 213]. Die Tatsache, dass hier kein nennenswerter Wandel zu beobachten war, obwohl gleichzeitig das Thema Nachhaltigkeit an Popularität gewann, offenbart auch eine gewisse Ambivalenz der deutschen Bevölkerung in Bezug auf ökologische Fragen. Es bleibt abzuwarten, ob durch die beschlossene Einführung einer CO₂-Bepreisung hierzu entsprechende Anreize gesetzt werden können.

Es lässt sich also festhalten, dass eine Steigerung der Energieeffizienz zukünftig für eine nachhaltige Energieversorgung zweifellos unverzichtbar sein wird [156], auch wenn fraglich ist, ob sie im gewünschten Ausmaß zu der geforderten Reduktion von Primärenergiebedarf und Treibhausgasemissionen führen kann. In Deutschland finden sich bisher ungenutzte Potenziale zur Effizienzsteigerung vor allem in den Sektoren Gebäude und Verkehr, jedoch auch in der Industrie (vgl. [19, S. 15–17]), wo ca. 30 % des Energiebedarfs entsteht [20, S. 16]. Wie Abb. 1.1 zeigt, entfallen mehr als 75 % des industriellen Energieverbrauchs auf Branchen, die vorwiegend auf Prozesse im Bereich der Hochtemperatur (HT) angewiesen sind. Hierzu gehören beispielsweise chemische Reaktionen, die Erzeugung und Verarbeitung von geschmolzenem Metall bzw. Glas, das Brennen von Zement oder Keramik, die Pyrolyse von Kohle, oder Trocknungsverfahren bei der Papierherstellung. Das Temperaturniveau¹ reicht von ca. 200 °C in der Papierindustrie bis maximal ca. 1.500–2.000 °C in der Glasindustrie.² Nachdem HT-Prozesse besonders energieintensiv sind, kann bei ihnen am effektivsten eine Steigerung der Energieeffizienz erreicht werden. Ein wichtiger Beitrag hierzu kann durch den Einsatz hocheffizienter Wärmedämmungen geleistet werden. Einerseits lassen sich damit – z. B. durch die Isolation von Industrieöfen, heißen Anlagenteilen, Rohrleitungen, etc. – die direkten thermischen Verluste der Prozesse deutlich reduzieren. Andererseits ist eine effizientere Dämmung von HT-Wärmespeichern möglich, welche zur Pufferung kurzfristig fluktuierender Energiemengen, oder bei guter Wärmeisolation auch als Langzeitspeicher für industrielle Abwärme eingesetzt werden können.

¹Temperaturen werden in dieser Arbeit in der Regel in °C angegeben, da dies die in den Anwendungen verwendete Temperaturskala ist. Dabei ist zu beachten, dass sich die verwendeten physikalischen Gesetze nahezu ausschließlich auf die absolute Temperatur in der SI-Einheit K beziehen, sodass implizit stets eine Umrechnung erfolgen muss. Unabhängig davon werden Temperaturdifferenzen in K angegeben.

²Dementsprechend wird im Rahmen dieser Arbeit der Temperaturbereich über 200 °C als Hochtemperatur-Bereich, der Bereich zwischen Umgebungstemperatur und ca. 200 °C als Niedertemperatur-Bereich, und der Bereich unterhalb von Umgebungstemperatur als Tieftemperatur-Bereich bezeichnet.

Energieverbrauch nach Industriezweigen 2017

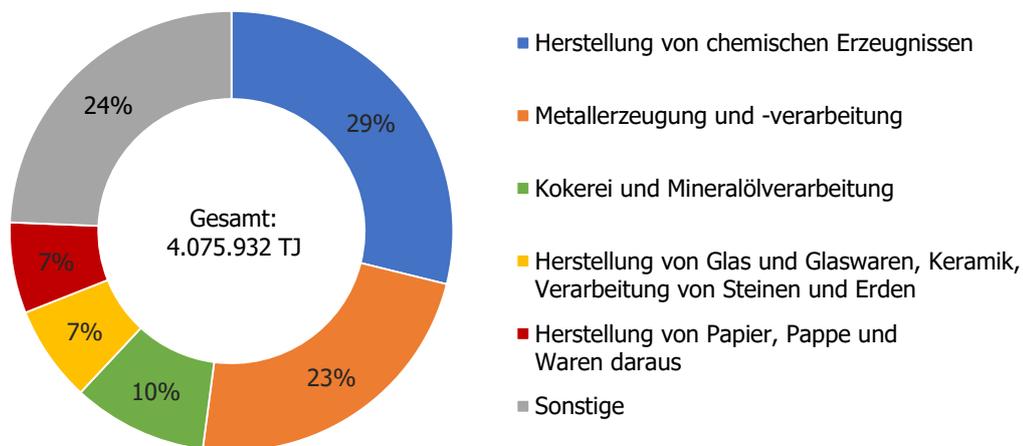


Abbildung 1.1: Prozentuale Anteile der energieintensivsten Wirtschaftszweige an der Gesamt-Energieverwendung deutscher Betriebe des Bergbaus und des verarbeitenden Gewerbes in 2017. Daten aus [189, S. 577].

1.2 Vakuumwärmedämmung mit expandiertem Perlit

Zur Steigerung der industriellen Energieeffizienz wird mit dieser Arbeit das Ziel verfolgt, eine hocheffiziente HT-Wärmedämmung in Form einer Vakuumpulverisolation (VPI) zu entwickeln. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird hierfür expandiertes Perlit untersucht, ein vergleichsweise preiswertes Pulvermaterial natürlichen Ursprungs mit einer hohen Porosität von bis zu 99 %.

Zur Realisierung einer VPI wird das Pulver in einen vakuumdichten Hohlraum eingefüllt und evakuiert. Wenn dabei die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle so weit ansteigt, dass sie nicht mehr durch Stöße der Moleküle untereinander, sondern nur noch durch Stöße mit den Porenwänden begrenzt wird, so bewirkt dies eine nahezu vollständige Unterdrückung der Gaswärmeleitung (Smoluchowski-Effekt). Aufgrund der kleinen Porendurchmesser des exp. Perlits (ca. 5 μm bis 100 μm) ist diese Bedingung bereits bei einem Gasdruck³ von etwa 0,01 hPa erreicht. Im evakuierten Zustand kann der Wärmetransport nur noch über die filigranen Festkörperstrukturen sowie durch Wärmestrahlung stattfinden. Da sich die Pulverkörner nur an nahezu punktförmigen Kontaktstellen berühren, treten hohe thermische Kontaktwiderstände auf, die zu einer erheblichen Reduktion der Festkörperwärmeleitung führen. Weiterhin wird der Strahlungswärmestrom aufgrund von Absorption und Streuung des Pulvers, welche zusammen als Extinktion bezeichnet werden, verringert. Die hervorragende Dämmwirkung der VPI ist also damit begründet, dass sämtliche Wärmetransportmechanismen unterdrückt bzw. wirksam reduziert sind.

Die Vakuumpulverisolation mit exp. Perlit wurde erstmals in der Kryotechnik eingesetzt und ist dort zur Aufbewahrung tiefkalter Flüssiggase (z. B. Stickstoff) in doppelwandigen, zylindrischen Speicherbehältern bereits seit ca. 60 Jahren erprobt. Das Pulver wird hierbei in den vakuumdichten Hohlraum zwischen Innen- und Außenbehälter eingefüllt. Bei typischen Anwendungstemperaturen von ca. -200 °C auf der Innenseite und 20 °C auf der Außenseite beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit⁴ der Isolation lediglich 1–4 mW/m K [87; 96; 163]. Seit einigen Jahren wird die Perlit-VPI auch bei doppelwandigen Warmwas-

³Der Gasdruck wird in dieser Arbeit in der SI-konformen Einheit Hektopascal (hPa) angegeben. Der Zahlenwert des Gasdrucks in hPa ist identisch mit dem Zahlenwert in der Einheit Millibar (mbar), welche in der Vakuumtechnik ebenfalls gebräuchlich ist.

⁴Wärmeleitfähigkeiten werden in dieser Arbeit üblicherweise in Milliwatt pro Meter und Kelvin (1 mW/m K = 10^{-3} W/m K) angegeben.

serspeichern eingesetzt. Die Anwendungstemperaturen liegen hier bei maximal 150 °C auf der Innenseite und 20 °C auf der Außenseite. Aufgrund eines dementsprechend höheren Strahlungsanteils werden eff. Wärmeleitfähigkeiten im Bereich 6–8 mW/m K erreicht [13; 73]. Diese sind dennoch um den Faktor 4–10 niedriger als die Wärmeleitfähigkeiten konventioneller Dämmstoffe (Mineralwolle, Polystyrol, etc.), welche bei Raumtemperatur zwischen 30 mW/m K und 70 mW/m K liegen.

1.3 Anwendung im Hochtemperatur-Bereich

Bei der Übertragung der Perlit-VPI auf den HT-Bereich ist ein starker Anstieg des Strahlungswärmestroms zu erwarten, da die zugehörige Strahlungsleitfähigkeit proportional zur dritten Potenz der absoluten Temperatur ansteigt. Nachdem die Extinktion des Basismaterials exp. Perlit nur mäßig ist, muss zur Reduktion des Strahlungswärmestroms ein Trübungsmittel mit hoher Extinktion im Infrarot zugemischt werden. Sinnvolle Anwendungstemperaturen für eine getrübbte, Perlit-basierte HT-VPI liegen zwischen 200 °C und maximal 800 °C; oberhalb davon finden Sinterprozesse statt, welche an den Kontaktflächen der Perlit-Körner zu erhöhter Festkörperwärmeleitung führen. Vorausgehende Abschätzungen (s. Abschn. 2.5.5) haben gezeigt, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_E der HT-VPI bei der maximalen Anwendungstemperatur (800 °C, entspricht einer Mitteltemperatur \bar{T} von ca. 400 °C) knapp unter 20 mW/m K betragen sollte. Die Isolationswirkung könnte somit ungefähr um den Faktor 5 besser sein als bei bisher verwendeten, kommerziellen HT-Dämmstoffen (z. B. Calciumsilikat, $\lambda_E \approx 100$ mW/m K bei $\bar{T} = 400$ °C [196; 197]). Somit ergeben sich unter anderem die folgenden vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten:

- Im industriellen Kontext sind zunächst Industrieöfen (z. B. Schmelz- oder Kühlöfen in der Metall- und Glasindustrie) sowie Prozesskammern (z. B. in der chemischen Industrie) zu nennen, deren Energieeffizienz durch den Einsatz einer verbesserten Dämmung gesteigert werden kann. Auch die Wärmeverluste von speziellen Anlagenteilen wie beispielsweise Feedern⁵ in der Glasindustrie können durch den Einsatz einer HT-VPI reduziert werden. Da exp. Perlit jedoch nur begrenzt mechanisch belastbar ist, müssen die hohen atmosphärischen Druckkräfte, welche beim Evakuieren auftreten, von der vakuumdichten Einhüllung des Pulvers aufgenommen werden. Dies ist nicht in jeder Anwendung ohne zusätzliche Wärmebrücken konstruktiv realisierbar und erhöht zudem die Kosten.
- Weiterhin ist die Isolation von Rohrleitungen (z. B. für Thermo-Öl) möglich. Diese müssen doppelwandig ausgeführt sein, sodass das äußere Rohr als vakuumdichte und druckstabile Einhüllung des Pulvers dient. Aufgrund der guten Formstabilität zylindrischer Rohre können die atmosphärischen Druckkräfte bereits bei vergleichsweise niedrigen Wandstärken vollständig absorbiert werden. Für die Anwendung in doppelwandigen Fernwärmerohren wurde eine VPI mit exp. Perlit bereits bis 180 °C untersucht [40; 157].
- Ein weiteres Anwendungsfeld sind HT-Wärmespeicher, welche in der Industrie und Kraftwerkstechnik auf vielfältige Art und Weise eingesetzt werden: In industriellen Produktionsanlagen – speziell bei HT-Prozessen – lässt sich Primärenergie einsparen, indem ein zeitlich variabler Wärmebedarf durch die Zwischenspeicherung anfallender Abwärme ausgeglichen wird [116]. Bei Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen kann durch den Einsatz von HT-Wärmespeichern eine zeitliche Entkopplung der Strom- und Wärmeerzeugung erfolgen, wodurch die Flexibilität der Anlagen erhöht wird [186]. In solarthermischen Kraftwerken können angebotsschwache Zeiten (z. B. Bewölkung)

⁵Dies sind gemauerte, wannenförmige Kanäle, in denen eine heiße Glasschmelze fließt.

kurzfristig kompensiert, sowie im Tagesverlauf erzeugte Energieüberschüsse in die Nachtstunden transferiert werden [154]. Auch die Zwischenspeicherung elektrischer Energie („Power-to-Heat-to-Power“) wird durch HT-Wärmespeicher ermöglicht [153]. Bei Temperaturen ab ca. 400 °C eignen sich insbesondere poröse Feststoffe (z. B. Keramik, Beton, Ziegel, Magnesit, Granit, Kalkstein oder Sand [114; 116]) als sensible Speichermedien. Diese können mit heißer Luft als Wärmeträger durchströmt werden. Bei Temperaturen bis 400 °C (z. B. bei Parabolrinnenkraftwerken) werden auch Salzschnmelzen als latente Speichermedien eingesetzt [198, S. 36]. In allen hier beschriebenen Speicheranwendungen können durch den Einsatz einer HT-VPI die Wärmeverluste der jeweiligen Speichersysteme reduziert werden. Hierdurch lässt sich die Effizienz der Anlagen erhöhen und außerdem die Standzeit der Speicher verlängern. Im Hinblick auf die oben angesprochene Problematik der atmosphärischen Druckkräfte sollten die Speicher dabei nach Möglichkeit zylindrisch und doppelwandig ausgeführt werden.

- Eine aussichtsreiche Spezialanwendung in der Metallindustrie sind Transportbehälter für Flüssigaluminium. Hintergrund ist, dass Aluminium in vielen Gießereien nicht mehr vor Ort aus festen Barren aufgeschmolzen, sondern zeitlich abgestimmt in flüssiger Form angeliefert wird [146]. Der Straßentransport per LKW erfolgt in Spezialbehältern – den sogenannten Transporttiegeln – bei ca. 700–780 °C. Die Anwendung der HT-VPI in diesen Transporttiegeln hätte eine Energieeinsparung zur Folge, nachdem das Aluminium aufgrund der besseren Dämmeigenschaften nicht mehr so weit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden müsste, um trotzdem noch vor seiner Erstarrung am Transportziel anzukommen. Alternativ könnte bei gleichem Energieeinsatz die Reichweite der Transporte erhöht werden. Zudem würde sich die Außentemperatur der Tiegel (derzeit bis zu 130 °C) merklich reduzieren, wodurch sich die Arbeits- und Straßensicherheit verbessern ließe. Da die Transporttiegel bereits zylinderförmig sind, müssten sie nur doppelwandig ausgeführt werden, um den Einsatz einer HT-VPI zu ermöglichen.

Die Wirtschaftlichkeit der zu entwickelnden HT-VPI stellt sich wie folgt dar: Die Kosten für das Basismaterial exp. Perlit sind mit ca. 75–500 €/m³ vergleichsweise niedrig. Deshalb kann selbst unter Berücksichtigung der Kosten für das Trübungsmittel (Richtwert⁶: ca. 100 €/m³) sowie für die vakuumdichte und druckstabile Einhüllung davon ausgegangen werden, dass sich eine HT-VPI bei besserer Dämmwirkung günstiger realisieren lässt als nicht-evakuierte Platten bzw. Formteile aus getrübtter pyrogener Kieselsäure. Bei Letzterer handelt es sich um den mit heutigem Stand der Technik besten, aber auch teuersten kommerziellen Wärmedämmstoff für den HT-Bereich (ca. 4.000 €/m³, $\lambda_E = 27 \text{ mW/m K}$ bei $\bar{T} = 400 \text{ °C}$ [138]). Die Investitionskosten für die HT-VPI liegen jedoch aufgrund der Zusatzkosten für die Einhüllung über denen einer Dämmung mit HT-Mineralwolle, der bisher kostengünstigsten Lösung (ca. 450 €/m³, $\lambda_E = 86 \text{ mW/m K}$ bei $\bar{T} = 400 \text{ °C}$ [167]). Allerdings können durch die deutlich verbesserte Isolationswirkung Energiekosten im laufenden Betrieb eingespart werden. Hierbei sind je nach Anwendungstemperatur Amortisationszeiten von ca. einem bis fünf Jahren zu erwarten.

Nachdem bei hohen Temperaturen der Großteil des Wärmetransports über Strahlung erfolgt, ist auch eine nicht-evakuierte, getrübtte HT-Dämmung mit exp. Perlit denkbar. In dieser Variante lassen sich Investitionskosten einsparen, da auf die vakuumdichte und druckstabile Einhüllung, welche vergleichsweise aufwändig und somit teuer ist, verzichtet werden kann. An ihrer Stelle wird lediglich eine Einfassung benötigt, die das Pulver an Ort und Stelle hält und weder vakuumdicht noch druckstabil sein muss. Die abgeschätzte eff. Wärmeleitfähigkeit der nicht-evakuierten, getrübtten Perlit-Dämmung beträgt ca.

⁶Die angegebene Zahl beziffert die zusätzlichen Kosten, die durch die Zumischung eines typischen Trübungsmittels, bezogen auf das Volumen der fertigen Mischung, entstehen. Die Kosten für das reine Trübungsmittel sind typischerweise deutlich höher (ca. 1.000 €/m³). Jedoch beträgt der Volumenanteil des Trübungsmittels in der Mischung nur ca. 10 %.

100 mW/m K bei $\bar{T} = 400^\circ\text{C}$. Verglichen mit Calciumsilikat-Platten (ca. 1.000 €/m³, $\lambda_E \approx 100$ mW/m K bei $\bar{T} = 400^\circ\text{C}$ [196; 197]) ergeben sich also sowohl eine vergleichbare Dämmwirkung als auch ähnliche Kosten. Speziell bei komplizierten Anwendungsgeometrien weist die Perlit-Pulverschüttung jedoch den Vorteil auf, dass sie sich – anders als eine starre Platte – beliebigen Geometrien anpassen kann.

1.4 Thema und Struktur der Arbeit

Für die soeben beschriebene technische Anwendung der Perlit-VPI muss ihre Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit verschiedener Anwendungsparameter bekannt sein und minimiert werden. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb experimentell und theoretisch mit dem Wärmetransport in Pulverschüttungen aus exp. Perlit als Funktion der Einflussgrößen Temperatur (zwischen 20 °C und 800 °C) und Gasdruck (zwischen 10⁻⁴ hPa und 1.000 hPa). Die Schüttdichte der untersuchten Pulver liegt zwischen 56 kg/m³ und 180 kg/m³. Außerdem werden Materialmischungen mit einem Trübungsmittel in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit einer Schüttdichte von bis zu 357 kg/m³ untersucht. Hierfür wird ein auch unter wirtschaftlichen Aspekten geeignetes Trübungsmittel identifiziert und ein optimales Mischungsverhältnis ermittelt. Die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Pulver bzw. Pulvermischungen erfolgt vorwiegend mit einer stationären Plattenapparatur (GHP-Methode von engl. ‚guarded hot plate‘) und zusätzlich unter Verwendung des dynamischen Hitzdrahtverfahrens (THW-Methode von engl. ‚transient hot wire‘). In diesem Zusammenhang werden auch verschiedene Probleme, die bei der Anwendung beider Messmethoden auf hochporöse, ggf. evakuierte Pulvermaterialien entstehen, behandelt und Lösungen sowie neue Erkenntnisse präsentiert.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kap. 2 werden zunächst die für den weiteren Verlauf notwendigen Grundlagen erläutert. Dies umfasst insbesondere die Beschreibung der Materialeigenschaften von exp. Perlit, die theoretische Erläuterung des Wärmetransports in diesem Material, sowie die Prinzipien der beiden Messverfahren GHP und THW. Im darauffolgenden Kap. 3 wird im Rahmen einer Literaturübersicht der bisherige Stand des Wissens dargestellt. Anschließend werden in Kap. 4 die experimentell untersuchten Materialien vorgestellt, sowie in Kap. 5 der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung für die eingesetzten Messverfahren beschrieben. Die Präsentation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgt in drei Teilen: In Kap. 6 werden zunächst sämtliche Ergebnisse vorgestellt, die sich auf die eff. Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probenmaterialien beziehen. Anschließend werden in Kap. 7 Ergebnisse zur Anwendung des Hitzdrahtverfahrens auf poröse Medien mit moderater Strahlungsextinktion präsentiert. Schließlich widmet sich Kap. 8 den Ergebnissen zur Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit der Probenmaterialien und der eff. Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck. Die im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 5–8) anhand von exp. Perlit gewonnenen Erkenntnisse zur Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit poröser Medien mittels GHP- und THW-Verfahren werden in Kap. 9 in Form eines praktischen Leitfadens vorgestellt. Abschließend fasst Kap. 10 die Arbeit zusammen und nennt Anknüpfungspunkte für zukünftige wissenschaftliche Untersuchungen.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit erforderlichen Grundlagen behandelt. Zunächst erfolgt in Abschn. 2.1 die Definition fundamentaler Begriffe; im anschließenden Abschn. 2.2 werden die Materialeigenschaften von expandiertem Perlit beschrieben. Nach einer kurzen Übersicht der allgemeinen Grundlagen des Wärmetransports in Abschn. 2.3 widmet sich Abschn. 2.4 der detaillierten Erläuterung des Wärmetransports in porösen Medien. Darauf aufbauend werden in Abschn. 2.5 gängige Wärmedämmstoffe und weitere Isolationstechniken vorgestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf Wärmedämmungen für den Hochtemperatur-Bereich gelegt wird. Abschließend werden in Abschn. 2.6 die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, sowie in Abschn. 2.7 deren Separation in Strahlungs- und Leitungsanteil beschrieben.

2.1 Begriffsdefinitionen

Die nachfolgenden Definitionen zu porösen Medien (Abschn. 2.1.1) sowie deren Dichte und Porosität (Abschn. 2.1.2) sind bewusst allgemein gehalten und können nicht nur auf exp. Perlit, sondern auch auf die übrigen Typen von Dämmstoffen, d. h. Fasermaterialien, Schäume, Granulate und mikroporöse Materialien (s. Abschn. 2.5.1) angewandt werden.

2.1.1 Definitionen zu porösen Medien

Granulate und Pulver

Gemäß einer Definition von WEBER bezeichnet der Begriff „Granulat“ ein Festkörpermaterial, das sich aus einzelnen Körnern zusammensetzt [216, S. 1]. Expandiertes Perlit besteht aus rundlichen, bis zu einigen mm großen Körnern, sowie kleineren Bruchstücken und ist demzufolge als Granulat einzuordnen. Oft wird exp. Perlit auch als „Pulver“ bezeichnet, z. B. im Begriff der Pulverisolation. Unter einem Pulver versteht man in der Regel ein Granulat mit kleinen Korndurchmessern (z. B. Mehl). Die maximal zulässige Größe der Körner ist jedoch nicht konsistent festgelegt und im Folgenden soll der Begriff „Pulver“ sämtliche Granulate mit Korndurchmessern bis höchstens 2 mm umfassen.

Poröse Medien

Sowohl zwischen als auch innerhalb der Perlit-Körner befinden sich Hohlräume. Allgemein werden Materialien mit Hohlräumen als porös bezeichnet, wobei dieser Begriff jedoch ebenfalls nicht exakt definiert ist. Deshalb bezeichnet im Rahmen dieser Arbeit der Begriff „poröses Medium“ – in Anlehnung an eine Reihe verschiedener Definitionen in der Literatur [2, S. 1 f.; 47, S. 1 f.; 143, S. 1; 168, S. v f.] – ein zusammenhängendes oder aus einzelnen, sich berührenden, beliebig geformten Partikeln bestehendes Festkörpermaterial, dessen Gesamtheit in irgendeiner Form Poren (Hohlräume) aufweist. Die Begriffe Hohlräume und Poren werden hierbei synonym verwendet. Die räumliche Ausdehnung der Poren kann nach unten hin beliebig klein sein und soll nach oben hin dadurch begrenzt sein, dass sie in mindestens zwei Raumrichtungen maximal ca. 1 cm beträgt.

Jedes poröse Medium besteht demnach aus zwei Phasen, nämlich einem Festkörper- und einem Hohlraumanteil. Charakteristisch für den Festkörperanteil ist, dass er eine kontinuierliche (d. h. durchgehende und mit der äußeren Systemgrenze verbundene) Phase bildet. Für Granulate und Fasermaterialien, die aus einzelnen Partikeln aufgebaut sind, erfordert dies, dass sich die Partikel an endlich großen Kontaktflächen berühren. Der Hohlraumanteil hingegen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich (d. h. aus isolierten Zellen bestehend) sein. Man spricht dann von einer offen- bzw. geschlossenporigen Struktur. Jedes Granulat ist zumindest zum Teil offenporig, da die Körner die dazwischenliegenden Hohlräume nicht lückenlos umschließen. Jedoch können die einzelnen Körner eines Granulats wiederum auch geschlossene Poren aufweisen.

Massen- und Volumenanteile in porösen Medien

Wie vorangehend beschrieben teilt sich das Gesamtvolumen V_G eines porösen Mediums zunächst auf in das Volumen der Festkörperphase V_F und das Porenvolumen V_P :

$$V_G = V_F + V_P \quad (2.1)$$

Das Porenvolumen V_P umfasst alle Hohlräume, egal welcher Art diese sind. Bei Granulaten, deren einzelne Partikel nicht massiv, sondern – wie bei exp. Perlit – wiederum porös sind, lässt sich V_P weiter unterteilen. Das Zwischenraumvolumen (bzw. intergranulares Volumen) V_Z umfasst das Volumen der Hohlräume, die sich zwischen den Körnern befinden. Im Gegensatz dazu beinhaltet das Innenraumvolumen (bzw. intragranulares Volumen) V_I das Volumen der Hohlräume, die sich innerhalb der Körner befinden (vgl. [14, S. 328; 130, S. 646]):

$$V_P = V_Z + V_I \quad (2.2)$$

Prinzipiell genauso verhält es sich mit den Massenanteilen des porösen Mediums. Die Gesamtmasse m kann zunächst unterteilt werden in die Masse m_F des Festkörperanteils und die Masse m_P des Fluids in den Hohlräumen. Befindet sich in den Hohlräumen ein Gas, so kann die Masse des Gases jedoch gegenüber dem Festkörperanteil vernachlässigt werden. Sind die Poren vollständig evakuiert, so gilt ohnehin $m_P = 0$ und folglich $m = m_F$. In guter Näherung können auch bei höheren Gasdrücken die Gesamtmasse und die Masse des Festkörperanteils gleichgesetzt werden:

$$m = m_F + m_P \approx m_F \quad (2.3)$$

2.1.2 Definitionen zu Dichte und Porosität

Je nachdem, welche der soeben definierten Teilvolumina zur Berechnung von Dichte und Porosität herangezogen werden, erhält man verschiedene Varianten dieser Materialgrößen, welche nachfolgend vorgestellt werden.

Reindichte, Rohdichte, Schüttdichte und Stampfdichte

Hinsichtlich der Dichte eines porösen Mediums werden insgesamt vier Begriffe unterschieden, nämlich Reindichte, Rohdichte, Schüttdichte und Stampfdichte. Die Reindichte (Formelzeichen ρ_T von engl. ‚true density‘) bezeichnet die Dichte des reinen Festkörperanteils. Dementsprechend werden zu ihrer Berechnung neben der Masse m_F (hierbei gilt Gl. 2.3) nur das reine Festkörpervolumen ohne jegliche Hohlräume berücksichtigt:

$$\rho_T = \frac{m_F}{V_F} \approx \frac{m}{V_G - V_P} \quad (2.4)$$

Die Rohdichte ρ_R wird im Zusammenhang mit nicht-granularen porösen Medien verwendet und bezieht sich stattdessen auf das Gesamtvolumen inklusive aller Hohlräume:⁷

$$\rho_R = \frac{m}{V_G} = \frac{m}{V_F + V_P} \quad (2.5)$$

Von der Definition her identisch ist die Schüttdichte (Formelzeichen ρ_B von engl. ‚bulk density‘). Diese Bezeichnung wird jedoch nur für Granulate (d. h. Schüttungen) verwendet:

$$\rho_B = \frac{m}{V_G} = \frac{m}{V_F + V_P} \quad (2.6)$$

Die Schüttdichte bezieht sich dabei üblicherweise auf eine lockere Anordnung der Körner, wie sie sich nach einem ungestörten Schüttvorgang von selbst einstellt. Hingegen bezeichnet die Stampfdichte die Dichte nach erfolgter Kompression durch Stampfen oder Rütteln. Hierdurch entsteht ein verkleinertes Hohlraumvolumen V_P^* , weshalb sich die Stampfdichte gegenüber der Schüttdichte erhöht:

$$\rho_S = \frac{m}{V_F + V_P^*} \geq \rho_B \quad (2.7)$$

Gesamtporosität, innere und äußere Porosität, sowie Kornporosität

Die Porosität ist allgemein der Anteil der Poren am Gesamtvolumen eines porösen Mediums [124, S. 47]. Berücksichtigt man alle Hohlräume, egal welcher Art, so erhält man die Gesamtporosität Φ , welche sich auch aus dem Verhältnis ρ_B/ρ_T berechnen lässt:

$$\Phi = \frac{V_P}{V_G} = \frac{V_G - V_F}{V_G} = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_T} \quad (2.8)$$

Wenn ein Granulat aus porösen Teilchen besteht, so lässt sich eine innere Porosität (bzw. intragranulare Porosität) Φ_I definieren, welche nur das Innenraumvolumen beinhaltet:

$$\Phi_I = \frac{V_I}{V_G} \quad (2.9)$$

⁷In manchen Wissenschaftsdisziplinen (z. B. Pharmazie) wird die Rohdichte (auch scheinbare Dichte) geringfügig abweichend definiert (vgl. [124, S. 41; 130, S. 644]). Die hier verwendete Definition ist jedoch in der Dämmstofftechnik üblich (vgl. [17]).

Analog dazu berücksichtigt die „äußere Porosität“ (bzw. intergranulare Porosität) Φ_Z nur das Zwischenraumvolumen:

$$\Phi_Z = \frac{V_Z}{V_G} \quad (2.10)$$

Aufgrund der Gln. 2.2 sowie 2.8 bis 2.10 gilt trivialerweise:

$$\Phi_I + \Phi_Z = \Phi \quad (2.11)$$

Anstelle der inneren Porosität lässt sich auch eine Kornporosität Φ_K definieren [96, S. 16 f.]. Diese unterscheidet sich von Φ_I dahingehend, dass sie sich nicht auf das Gesamtvolumen V_G , sondern nur auf das von den Körnern eingenommene Volumen – d. h. die Summe aus Festkörper- und Innenraumvolumen ohne das Volumen der Kornzwischenräume – bezieht:

$$\Phi_K = \frac{V_I}{V_F + V_I} = \frac{V_I}{V_G - V_Z} \quad (2.12)$$

Bei bekannter Gesamtporosität Φ können Φ_K und Φ_I wie folgt ineinander umgerechnet werden:

$$\Phi_K = \frac{\Phi_I}{1 - \Phi_Z} = \frac{\Phi_I}{1 - \Phi + \Phi_I} \Leftrightarrow \Phi_I = \frac{\Phi_K (1 - \Phi)}{1 - \Phi_K} \quad (2.13)$$

In dieser Arbeit werden in der Regel die auf V_G bezogenen Porositäten Φ_I , Φ_Z und Φ verwendet.

Dichte und Porosität bei Granulaten aus massiven bzw. porösen Körnern

Besteht ein Granulat aus massiven Körnern, so sind – wie auch bei Fasermaterialien – sämtliche Hohlräume ihrem Wesen nach äußere Poren (Zwischenräume). Es lässt sich deshalb $V_I = 0$ setzen. Hieraus folgt $\Phi_Z = \Phi$ und es muss nur zwischen der Schüttdichte (bei Granulaten) bzw. Rohdichte (bei Fasern) und der Reindichte unterschieden werden.

Sind die Körner stattdessen – wie bei exp. Perlit – selbst porös, so sind sowohl V_Z als auch V_I von null verschieden und es gilt Gl. 2.11. Wie immer bezieht sich die Reindichte gemäß Gl. 2.4 nur auf das Festkörpervolumen, während die Schüttdichte (Gl. 2.6) nun alle Hohlräume (Zwischenräume und Innenräume) des Granulats umfasst. Zusätzlich lässt sich auch noch die Rohdichte der Körner ρ_K definieren, indem die Masse m auf das Kornvolumen bezogen wird:

$$\rho_K = \frac{m}{V_F + V_I} = \frac{m}{V_G - V_Z} = \frac{\rho_B}{1 - \Phi_Z} \quad (2.14)$$

Es gilt dabei folgender Zusammenhang zur oben behandelten Kornporosität Φ_K :

$$\Phi_K = 1 - \frac{\rho_K}{\rho_T} \quad (2.15)$$

2.2 Eigenschaften von expandiertem Perlit

Die nachfolgenden Ausführungen widmen sich den Materialeigenschaften von exp. Perlit. Ausgehend vom Rohmaterial werden zunächst der Herstellungsprozess und die wichtigsten Anwendungen beschrieben (Abschn. 2.2.1). Weiterhin werden verschiedene Stoffeigenschaften (Abschn. 2.2.2), Dichte und Porosität (Abschn. 2.2.3), sowie Materialstruktur und Porengröße (Abschn. 2.2.4) behandelt.

2.2.1 Rohmaterial, Herstellungsprozess und Anwendungen

Expandiertes Perlit ist gemäß der im vorangehenden Abschnitt erfolgten Definition ein poröses Medium in Form eines Pulvers, wobei es seine hohe Porosität jedoch erst durch einen technischen Expansionsprozess erhält. Das Ausgangsmaterial hierfür ist Rohperlit, ein hydriertes Alumosilikatglas vulkanischen Ursprungs. Rohperlit wird an den verschiedensten Orten weltweit abgebaut; wichtige Vorkommen sind unter anderem in Griechenland (insbesondere auf der Insel Milos) und der Türkei, auf Sardinien, sowie in Russland, China und den USA [86; 170]. Das glasartige Gestein entsteht durch das schnelle Abkühlen von Magma und ist deshalb eng verwandt mit Obsidian, besitzt jedoch einen deutlich höheren Wasseranteil von bis zu 6%. Das Wasser tritt über Risse in das Material ein und bewirkt mit der Zeit eine Kristallisation, wobei Smektit entsteht. Außerdem enthält das Rohperlit kristalline Einschlüsse, z. B. von Quarz und Feldspat, welche in der Regel bereits im Magma enthalten sind, sowie Hohlräume bis maximal 100 μm [86; 98]. Seine chemischen Bestandteile sind hauptsächlich SiO_2 (65–75 %) und Al_2O_3 (11–16 %), sowie weiterhin Na_2O , K_2O (jeweils 3–5 %), CaO , MgO , Fe_2O_3 und TiO_2 (jeweils 0–2 %), wobei die exakte Zusammensetzung je nach Ort des Vorkommens variiert [86]. Die Schüttdichte von gebrochenem Rohperlit-Granulat beträgt ca. 960–1.200 kg/m^3 [23; 149].

Zur Herstellung von expandiertem Perlit wird Rohperlit innerhalb kurzer Zeit auf Temperaturen von ca. 700–1.200 °C erhitzt [170]. Dadurch erweicht das glasartige Material und gleichzeitig verdampft das enthaltene Wasser, wodurch sich aufgrund der Volumenausdehnung unzählige Poren bilden. Ergebnis dieses im großtechnischen Maßstab durchgeführten Expansionsprozesses ist eine Erhöhung des ursprünglichen Volumens bis um den Faktor 20 [170] und mehr (vgl. Abschn. 2.2.3).

Da exp. Perlit ungiftig, umweltverträglich und nicht brennbar ist, eignet es sich für eine Reihe verschiedener Anwendungen⁸, wie beispielsweise:

- als Filtriermittel bei der Getränkeproduktion, zur Abwasseraufbereitung oder in der pharmazeutischen Industrie.
- als Additiv für Putze, Mörtel, Farben und Lacke.
- als Trockenschüttung im Gebäudebau für Trittschall- und Wärmedämmung sowie Höhenausgleich.
- zur Veredelung von Pflanzenerde.

Die verschiedenen Perlit-Hersteller bieten das Material hierzu in unterschiedlichen Körnungen, üblicherweise zwischen 0,1 mm und 5 mm an. Für evakuierte Pulverisolationen in der Kryotechnik werden in der Regel Spezial-Perlite mit maximal 1,5 mm Korndurchmesser verkauft [190].

2.2.2 Allgemeine Stoffeigenschaften

Der Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von exp. Perlit beträgt 837 J/kg K; die Erweichungstemperatur des glasartigen Festkörperanteils wird mit ca. 870 °C und die Schmelztemperatur mit 1.260 °C angegeben [149]. Die maximale Anwendungstemperatur ist trotzdem auf ca. 800 °C begrenzt, da bereits hier eine Erweichung beginnen kann [170] und deshalb auch Sinterprozesse möglich sind, bei denen die einzelnen Körner an den Kontaktflächen zusammenbacken. Dies hat eine Reduzierung der thermischen Kontaktwiderstände und somit eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit zur Folge (vgl. Abschn. 2.4.4).

⁸Ein umfangreiche Übersicht der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten findet sich bei ROULIA ET AL. [170].

Die elastischen Eigenschaften (d. h. Young'scher Elastizitätsmodul Y und Poisson'sche Querkontraktionszahl ν) von exp. Perlit wurden von ALLAMEH-HAERY ET AL. für komprimierte Schüttungen mit Dichten zwischen 100 kg/m^3 und 350 kg/m^3 untersucht. Die Komprimierung erfolgte durch mechanische Druckbelastung, wodurch jedoch einige Körner auseinander brachen. Außerdem wurden durch Sintern massive Proben (Restporosität $\Phi = 0,04$) hergestellt und die Messwerte für Y und ν auf den reinen Festkörperanteil (d. h. $\Phi = 0$) extrapoliert. Als Ergebnis erhalten ALLAMEH-HAERY ET AL. $Y = 78,33 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,183$. Diese Werte weichen um weniger als 4 % von Literaturwerten für Obsidian ab [4].

2.2.3 Dichte und Porosität

Die Reindichte ρ_T (Gl. 2.4) von exp. Perlit unterscheidet sich nicht von der des Rohperlits, welche nach HERSKOVITCH & LIN Werte zwischen 2.300 kg/m^3 und 2.800 kg/m^3 annimmt [86]. Für Perlit aus Griechenland (Milos) geben KAUFHOLD ET AL. einen Wert von $\rho_T = 2.600 \text{ kg/m}^3$ an [98]. Typische Schüttdichten von exp. Perlit liegen hingegen im Bereich $35 \text{ kg/m}^3 \leq \rho_B \leq 120 \text{ kg/m}^3$ [3]. Anhand dieser Werte lässt sich die enorme Volumenausdehnung bei der Expansion (vgl. Abschn. 2.2.1) erkennen: Setzt man eine mittlere Reindichte von 2.550 kg/m^3 mit der minimalen bzw. maximalen Schüttdichte ins Verhältnis, so ergibt sich hieraus eine Volumenzunahme um einen Faktor von ca. 20–70.

Aus den angegebenen Dichten lässt sich weiterhin die Gesamtporosität von exp. Perlit berechnen (Gl. 2.8). Diese liegt zwischen $\Phi = 0,953$ und $\Phi = 0,986$, wenn man wiederum den mittleren Wert $\rho_T = 2.550 \text{ kg/m}^3$ für die Reindichte heranzieht. Eine Aufteilung in innere und äußere Porosität ist mit diesen Angaben alleine nicht möglich, jedoch finden sich in der Literatur auch Werte für die Korn-Rohdichte ρ_K , aus der man gemäß Gl. 2.14 die äußere Porosität Φ_Z ermitteln kann.

Beispielsweise verwendet RETTELBACH ein Perlit mit $\rho_K = 65 \text{ kg/m}^3$ und der Schüttdichte $\rho_B = 40 \text{ kg/m}^3$ [163, S. 38], was einem Wert von $\Phi_Z = 0,385$ entspricht. ARIFUZZAMAN & KIM untersuchen drei Fraktionen mit verschiedenen Korngrößen (1–2 mm, 2–2,8 mm und 2,8–4 mm), welche durch Sieben eines kommerziellen exp. Perlits separiert wurden. Die gemessenen Korn-Rohdichten der einzelnen Fraktionen liegen zwischen 140 kg/m^3 und 160 kg/m^3 bei Schüttdichten von 89 kg/m^3 bis 100 kg/m^3 , woraus sich äußere Porositäten zwischen $\Phi_Z = 0,342$ und $\Phi_Z = 0,431$ ergeben [6]. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Wert, der aus den Daten von RETTELBACH berechnet wurde. ALLAMEH-HAERY ET AL. geben für eine gesiebte Perlit-Fraktion der Körnung 2–2,8 mm eine Korn-Rohdichte von $\rho_K = 183 \text{ kg/m}^3$ sowie eine Stampfdichte von $\rho_S = 86 \text{ kg/m}^3$ an [4]; dies entspricht einer äußeren Porosität der komprimierten Pulverschüttung von $\Phi_Z = 0,53$.

Da die rechnerischen Porositäten idealisierter, regelmäßig angeordneter Packungen aus massiven Kugeln bei $\Phi_Z = 0,2595$ (rhomboedrisch), $\Phi_Z = 0,3954$ (orthorhombisch), bzw. $\Phi_Z = 0,4764$ (kubisch) liegen [37], erscheint der von ALLAMEH-HAERY ET AL. erhaltene Wert für Φ_Z etwas hoch, denn selbst unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlerintervalle ist er höher als die Porosität der kubischen Anordnung, welche die theoretisch niedrigste Packungsdichte aufweist. Die berechneten Werte aus den Daten von RETTELBACH und ARIFUZZAMAN & KIM passen am besten zu einer orthorhombischen Anordnung. Jedoch ist das idealisierte Bild einer geordneten Packung gleich großer Kugeln weit von der Realität für exp. Perlit entfernt, welches aus zufällig angeordneten, rundlichen bis unförmigen Partikeln sowie Bruchstücken mit verschiedenen Korngrößen besteht. Besser geeignet erscheinen zufällig angeordnete Packungen. Für eine statistische Anordnung gleich großer Kugeln erhielten SCOTT & KILGOUR eine Packungsdichte von 63,66 % [178], was einer (äußeren) Porosität von $\Phi_Z = 0,3634$ entspricht. HAUGHEY & BEVERIDGE geben an, dass die Porosität einer unregelmäßig angeordneten Kugelpackung im Allgemeinen zwischen $\Phi_Z = 0,36$ und $\Phi_Z = 0,44$ liegt [81]. Mit ellipsoid-förmigen Partikeln können höhere Packungsdichten bis ca. 74 %

(entspricht $\Phi_Z = 0,26$) erreicht werden [46], während eine Verteilung verschiedener Kugeldurchmesser keinen wesentlichen Einfluss hat [155].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die äußere Porosität von exp. Perlit – je nach Körnung und Partikelform – üblicherweise Werte im Bereich $0,30 \leq \Phi_Z \leq 0,45$ annehmen sollte. Mit $0,95 \leq \Phi \leq 0,99$ (s. o.) lassen sich unter Verwendung von Gl. 2.11 auch Richtwerte für die innere Porosität Φ_I angeben. Diese liegen zwischen $\Phi_I = 0,5$ und $\Phi_I = 0,69$.

2.2.4 Struktur und Porengröße

Auf die Ausbildung der Materialstruktur von exp. Perlit haben verschiedene Faktoren einen Einfluss: die Art des Rohperlits, verschiedene Parameter während der Expansion, sowie eine vorher ggf. erfolgte Trocknung [103; 105]. Dies führt dazu, dass in der Literatur Perlit-Typen mit zum Teil sehr unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften untersucht werden.

Beispielsweise führen ARIFUZZAMAN & KIM verschiedene Dichtemessungen an ihren Perlit-Proben durch und erhalten daraus das Ergebnis, dass die einzelnen Körner zu etwa 90 % aus offenen Poren bestehen [6]. Bei einer Reihe weiterer Autoren finden sich ebenfalls Angaben, dass das verwendete Perlit offenporig ist [5; 136; 139]. Hingegen schließen ALLAMEH-HAERY ET AL. aus Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) ihres Probenmaterials auf eine größtenteils geschlossenporige Struktur [4] und auch bei einigen anderen Quellen wird das Perlit-Material als geschlossenporig bezeichnet [157, S. 39; 190]. Diese Ambivalenz lässt sich auch anhand von weiteren REM-Bildern, die in Abb. 2.1 gezeigt sind, belegen: So weist das von BEIKIRCHER ET AL. verwendete Perlit eine zelluläre, eher geschlossenporige Struktur auf (s. Abbn. 2.1a u. 2.1b). Einige der Porenwände sind jedoch aufgebrochen, sodass die inneren Poren zumindest teilweise von außen zugänglich sind [11, S. 95 ff.; 13]. Eine äquivalente Anmerkung macht RATH für das von ihm untersuchte Perlit-Pulver [157, S. 32]. Im Gegensatz dazu zeigt das Perlit auf REM-Aufnahmen, welche auf der Internetseite des Herstellers „Perlite Italiana“ veröffentlicht wurden, eine schwammartige und nahezu vollständig offenporige Struktur (s. Abb. 2.1c u. 2.1d, vgl. [11, S. 97]) [151]. Eine dritte Variante findet sich bei ROULIA ET AL., wo die Körner aus einzelnen Schichten aufgebaut sind und es sich nicht eindeutig feststellen lässt, ob im Inneren Verbindungen zwischen den Poren vorliegen [170, Abb. 5a-c]. Im Allgemeinen liegt die Vermutung nahe, dass insbesondere hochporöse Perlit-Typen eher offenporig sind, da sich die einzelnen Poren dann überlappen und durchgängige Hohlraumphasen bilden können. Dies wird durch Untersuchungen von KOUKOUZAS ET AL. bestätigt [105].

Auch bei den Porendurchmessern bestehen Unterschiede zwischen einzelnen Perlit-Sorten. Dies lässt sich am besten anhand von Quecksilberporosimetrie-Messungen veranschaulichen, welche von verschiedenen Autoren durchgeführt wurden: ZHANG ET AL. erhalten eine breite Verteilung der Porendurchmesser mit einem einzigen Maximum bei ca. $30 \mu\text{m}$ [224]. Die Messkurve von JAMEI ET AL. enthält ein großes Maximum bei $10 \mu\text{m}$ und ein kleineres bei ca. $3 \mu\text{m}$ [91]. BEIKIRCHER ET AL. erhalten zwei ungefähr gleich stark ausgeprägte Maxima mit ca. $20 \mu\text{m}$ sowie ca. $100 \mu\text{m}$ [11, S. 98]. Der mittlere Porendurchmesser lässt sich außerdem über die (externe) spezifische Oberfläche S eines porösen Materials bestimmen. REICHENAUER ET AL. geben hierfür folgende Formel an [159]:

$$D_P = \frac{4}{S} \left(\frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_T} \right) \quad (2.16)$$

Setzt man einen mittleren Wert von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [105] für S sowie typische Werte für Rein- und Schüttdichte an, so ergeben sich Porendurchmesser im Bereich zwischen $5 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$. Trägt man die einzelnen Ergebnisse zusammen, so kann im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass die meisten Poren-

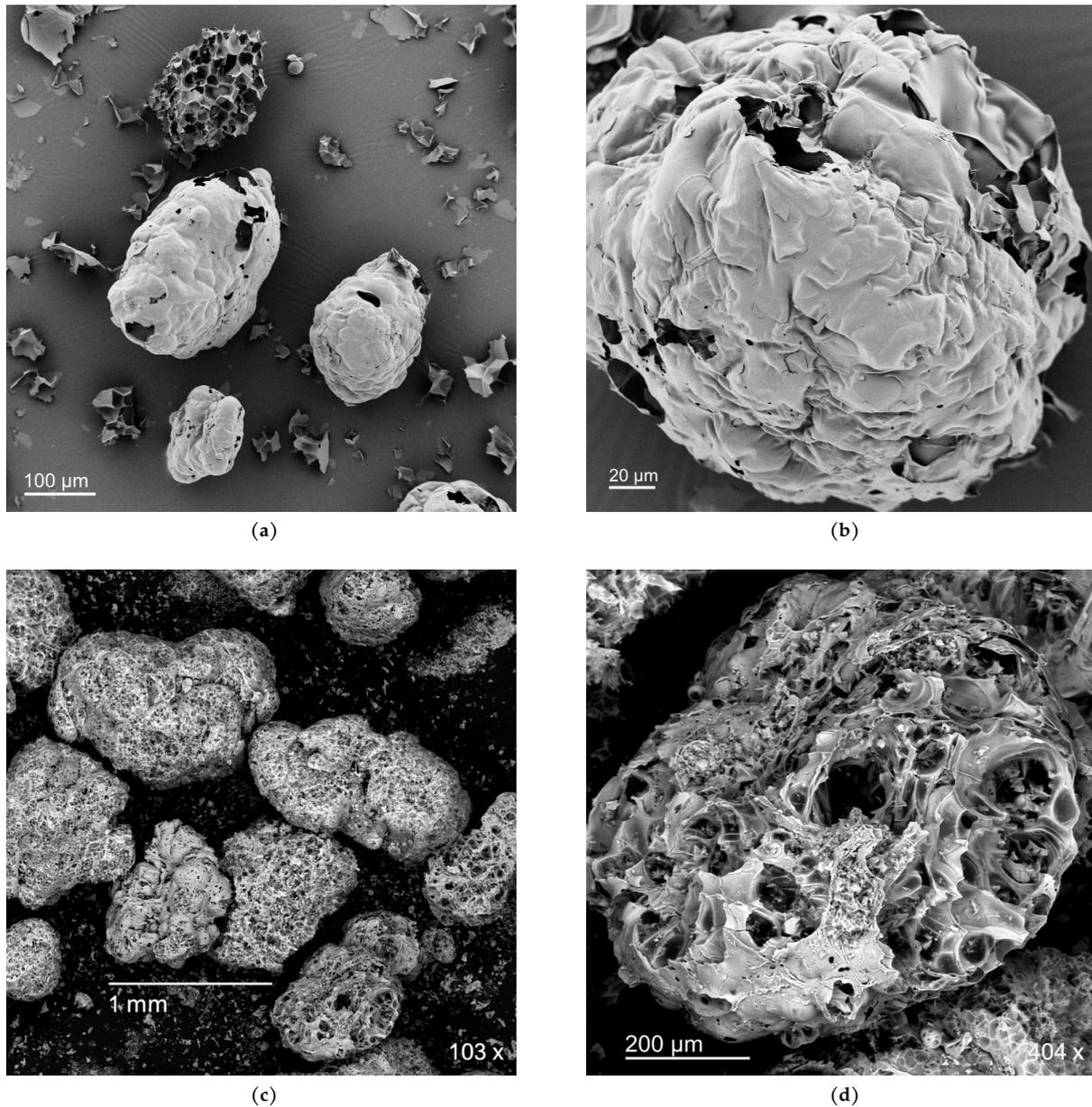


Abbildung 2.1: REM-Aufnahmen verschiedener exp.-Perlit-Sorten. Abbn. (a) u. (b): Perlit mit zellenartiger Struktur, welches von BEIKIRCHER ET AL. verwendet wurde [11, S. 95 ff.; 13]. Abbn. (c) u. (d): Perlit der Firma „Perlite Italiana“ mit schwammartiger Struktur [151]. Die beiden linken Bilder zeigen jeweils eine Übersichtsaufnahme mit mehreren Körnern, die beiden rechten Bilder jeweils eine Nahaufnahme eines Kornes.

durchmesser von exp. Perlit im Bereich zwischen $5\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$ liegen. Dies wird durch die gezeigten REM-Aufnahmen (Abb. 2.1) im Wesentlichen bestätigt.

2.3 Allgemeine Grundlagen des Wärmetransports

Der Transport von Wärme erfordert stets eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Raumpunkten und findet erfahrungsgemäß nur vom Ort höherer Temperatur zum Ort niedrigerer Temperatur statt. Man unterscheidet allgemein die Transportmechanismen Wärmeleitung (Abschn. 2.3.1), Konvektion (Abschn. 2.3.2) und Strahlung (Abschn. 2.3.3), welche im Folgenden vorgestellt werden. Abschließend geht Abschn. 2.3.4 auf den Unterschied zwischen echter und scheinbarer Wärmeleitfähigkeit ein.

2.3.1 Wärmeleitung

Wärmeleitung bezeichnet allgemein die Übertragung von Wärmeenergie durch Teilchen in einem Medium unter der Nebenbedingung, dass kein Netto-Teilchenfluss erfolgt (vgl. [79, S. 256]). Dabei entsteht ein Wärmefluss infolge eines Temperaturgradienten dadurch, dass diejenigen Teilchen, die sich entlang des Temperaturgradienten bewegen, eine höhere mittlere Energie aufweisen als diejenigen Teilchen, die sich in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Je nach Art des Mediums kann die Wärmeleitung durch verschiedene Teilchensorten stattfinden. Hierfür kommen unter anderem Atome bzw. Moleküle in Gasen und Flüssigkeiten, Phononen als Quasiteilchen der Gitterschwingungen in Festkörpern aller Art, sowie frei bewegliche Elektronen in Metallen und Halbleitern in Frage.⁹ Sobald mehrere Teilchensorten am Wärmetransport beteiligt sind, ist es für die Frage, ob sich eine lokale Temperatur angeben lässt, entscheidend, auf welchen Längenskalen die verschiedenen Teilchensorten und auch die jeweiligen Teilchen gleicher Sorte ins thermische Gleichgewicht kommen.

Gemäß der allgemeinen Antworttheorie stellt die Wärmestromdichte $\vec{q}(\vec{r})$ in einem physikalischen System die Antwort des Systems auf den angelegten Temperaturgradienten $\vec{\nabla}T$ dar. In der Regel wird dabei nur der Bereich der linearen Antwort (linear response) betrachtet. Hier sind $\vec{q}(\vec{r})$ und $\vec{\nabla}T$ proportional zueinander und die Proportionalitätskonstante wird Wärmeleitfähigkeit genannt.¹⁰ Bekanntermaßen erhält man damit das Fourier'sche Gesetz:

$$\vec{q}(\vec{r}) = -\lambda \vec{\nabla}T \quad (2.17)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist im Allgemeinen ein Tensor 2. Stufe, reduziert sich für isotrope Medien jedoch zu einem Skalar.

In bestimmten simplen Geometrien lässt sich der Wärmestrom eindimensional betrachten, wodurch sich Gl. 2.17 dahingehend vereinfacht, dass der Temperaturgradient durch die Ableitung entlang einer Raumkoordinate ersetzt werden kann. Beispielsweise gilt in ebenen Geometrien, d. h. zwischen zwei unendlich ausgedehnten, parallelen Platten mit den Temperaturen T_1 und $T_2 < T_1$, für den Wärmestrom \dot{Q} :

$$\dot{Q} = A \dot{q} = -\lambda A \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{A}{d} (T_1 - T_2) \quad (2.18)$$

Hierbei bezeichnet A die betrachtete Fläche senkrecht zum Wärmestrom und d den Plattenabstand bzw. die Dicke des wärmeleitenden Mediums zwischen den Platten. Das letzte Gleichheitszeichen in Gl. 2.18 gilt nur bei temperaturunabhängigem λ .

2.3.2 Konvektion

Als Konvektion wird bekanntlich der Wärmetransport in Fluiden (d. h. in Gasen und Flüssigkeiten) bezeichnet, der mit einer Strömung des Fluids einhergeht [35, S. 333]. Die Strömung stellt einen Teilchenfluss dar und dabei wird die Wärmeenergie der Teilchen mitgeführt. Verglichen mit der reinen Wärmeleitung in einem ruhenden Fluid ist die konvektive Wärmeübertragungsrate stets höher. Für Dämmstoffe und insbesondere die untersuchte Vakuumpulverisolation spielt Konvektion als Wärmetransportmechanismus keine Rolle, da Reibungskräfte an den inneren Oberflächen die Ausbildung einer Strömung verhindern (s. Abschn. 2.4). Auf eine detailliertere Beschreibung wird deshalb verzichtet.

⁹Ein weiteres Beispiel sind Magnonen als Quasiteilchen der Spinwellen in Festkörpern mit magnetischer Ordnung.

¹⁰Es sei auf die Analogie zum elektrischen Ladungstransport hingewiesen, wo sich im Rahmen der linearen Antwort eine Proportionalität zwischen der Stromdichte und dem Gradienten des elektrischen Potentials mit der elektrischen Leitfähigkeit als Proportionalitätskonstante ergibt.

2.3.3 Wärmestrahlung

Wärmestrahlung ist definitionsgemäß elektromagnetische Strahlung, die von Körpern aufgrund ihrer Temperatur emittiert wird [35, S. 27]. Ihre spektrale Verteilung hängt von der absoluten Temperatur ab und wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz beschrieben. Bei Raumtemperatur fällt die Wärmestrahlung praktisch ausschließlich in den Spektralbereich des Infrarot (IR); bei höheren Temperaturen erstreckt sie sich auch auf den Bereich des sichtbaren Lichts (z. B. Glühlampe), bzw. bis ins Ultraviolett (z. B. Sonne). Die Integration über das Planck-Spektrum liefert bekanntermaßen die gesamte abgestrahlte Wärmeleistung \dot{Q} eines Körpers in Abhängigkeit seiner Oberfläche A und Temperatur T :

$$\dot{Q} = \varepsilon A \sigma_{SB} T^4 \quad (2.19)$$

Hierbei bezeichnet $\sigma_{SB} = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ die Stefan-Boltzmann-Konstante¹¹ und ε den Emissionsgrad (auch Emissivität) der Oberfläche.

Wärme wird über Strahlung übertragen, wenn die von einer Oberfläche emittierte Strahlung von einer anderen Oberfläche absorbiert wird. Unter Benutzung des Teilchenbilds erfolgt der Energietransport zwischen den Oberflächen bekanntlich durch Photonen. Diese stellen somit eine weitere Teilchensorte zusätzlich zu den in Abschn. 2.3.1 bereits genannten Teilchensorten dar. Dabei können die Prinzipien und Modelle zur Beschreibung der Wärmeleitung im Wesentlichen auch auf den Wärmetransport durch Strahlung übertragen werden.¹² Ein signifikanter Unterschied liegt allerdings darin, dass sich elektromagnetische Strahlung auch im Vakuum ausbreitet. Folglich ist der Strahlungswärmetransport – anders als Wärmeleitung und Konvektion – nicht an Materie als Transportmedium gebunden.

Durch ein transparentes Ausbreitungsmedium – hierzu zählen neben Vakuum in guter Näherung auch viele Gase – wird der Strahlungstransport nicht beeinflusst. Somit liegt ein direkter Strahlungsaustausch zwischen den beiden Oberflächen in beide Richtungen, d. h. ein ballistischer Transport, vor. Nur wenn sich die Oberflächentemperaturen unterscheiden, tritt ein Netto-Wärmestrom \dot{Q} von der wärmeren Oberfläche (Temperatur T_1 , Fläche A_1 , Emissionsgrad ε_1) zur kälteren Oberfläche (T_2 , A_2 , ε_2) auf, der sich wie folgt berechnet [35, S. 627]:

$$\dot{Q} = \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4) \left(\frac{1 - \varepsilon_1}{A_1 \varepsilon_1} + \frac{1}{A_1 \hat{F}_{12}} + \frac{1 - \varepsilon_2}{A_2 \varepsilon_2} \right)^{-1} \quad (2.20)$$

Der Sichtfaktor \hat{F}_{12} ist eine rein geometrische Größe und beschreibt denjenigen Anteil der von der ersten Oberfläche emittierten Strahlung, der direkt (d. h. ohne dazwischenliegende Reflexionen) auf die zweite Oberfläche trifft. Für die Geometrie ebener, paralleler Platten hinreichend großer Ausdehnung und gleicher Fläche ($A_1 = A_2 = A$) lässt sich in guter Näherung $\hat{F}_{12} = 1$ setzen. Gl. 2.20 vereinfacht sich damit zu:

$$\dot{Q} = \frac{A \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (2.21)$$

Ist das Ausbreitungsmedium hingegen nicht-transparent, so ist der Strahlungstransport durch Absorp-

¹¹Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf mathematische und physikalische Konstanten im Fließtext nicht mehr näher eingegangen. Diese Konstanten finden sich – auf eine sinnvolle Anzahl von Nachkommastellen gerundet – im Symbolverzeichnis am Ende der Arbeit.

¹²Zum Beispiel lässt sich der Wärmetransport durch Phononen, Elektronen und Photonen prinzipiell durch die gleichen Modelle beschreiben: Einerseits kann das klassische Teilchenmodell verwendet werden, aus dem sich bei diffusivem Wärmetransport stets $\lambda = \frac{1}{3} n \bar{v} L \frac{\partial E}{\partial T}$ ergibt (mit n : Teilchendichte, \bar{v} : mittlere Geschwindigkeit, L : mittlere freie Weglänge und E : mittlere Energie eines Teilchens, vgl. Gl. 2.46 u. Anh. A, siehe auch [79, S. 258 f. u. 300]). Andererseits kann das Wellenbild herangezogen werden, in dem verschiedene Medien durch verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten (Brechungsindizes), Streuraten und Absorptionsraten (bzw. verbotene Bereiche) beschrieben werden.

tion und Streuung im Medium beeinflusst und der Strahlungsaustausch zwischen den begrenzenden Oberflächen ist nicht mehr ungehindert. Der rein ballistische Transport geht dann in einen zumindest teilweise diffusiven Transport über. Eine detaillierte Betrachtung erfolgt in Abschn. 2.4.2. Im Fall eines absorbierenden Mediums tritt zudem die Besonderheit auf, dass Photonen durch Absorption vernichtet und durch Emission im Medium neu erzeugt werden. Insofern unterscheidet sich der Strahlungswärmetransport in absorbierenden Medien von beispielsweise der Wärmeleitung durch Gasatome oder Elektronen in einem Metall dadurch, dass die Teilchenzahl nicht erhalten bleibt.

2.3.4 Unterscheidung zwischen echter und scheinbarer Wärmeleitfähigkeit

Das Fourier'sche Gesetz (Gl. 2.17) drückt den lokalen Zusammenhang zwischen Wärmestrom und Temperaturgradient aus und erfordert somit, dass sich ein lokaler Temperaturgradient überhaupt angeben lässt. Diese Voraussetzung ist nur im Fall eines diffusiven Wärmetransports erfüllt. Dabei bedeutet diffusiv, dass lokale Wechselwirkungen der wärmeübertragenden Teilchen im Ausbreitungsmedium (z. B. Absorption und Streuung bzw. Stöße) gegenüber Wechselwirkungen mit den Berandungen des Mediums vorherrschend sind. Für die eindimensionale Geometrie ebener, paralleler Platten ist dies gleichbedeutend damit, dass die Dicke d des Mediums, bzw. der Plattenabstand¹³ deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge L der Teilchen, welche durch ebendiese lokalen Wechselwirkungen begrenzt wird.¹⁴ Sofern der Wärmetransport diffusiv ist, hängt die Wärmeleitfähigkeit λ für ein gegebenes Medium ausschließlich von seinen lokalen Eigenschaften (z. B. Materialparameter, Temperatur) und insbesondere nicht von seinen Abmessungen oder von Eigenschaften seiner Berandungen ab. In diesem Fall wird λ als „echte“ oder „wahre“ Wärmeleitfähigkeit bezeichnet.

Im Gegensatz dazu ist das Fourier'sche Gesetz nicht mehr anwendbar, wenn ein ballistischer Wärmetransport vorliegt. Ballistisch bedeutet, dass die lokalen Wechselwirkungen der Teilchen im Medium gegenüber den Wechselwirkungen mit den Berandungen vernachlässigbar sind, sodass die Wärmeübertragung direkt zwischen den Berandungen erfolgt. Für ebene, parallele Platten ist dies dann der Fall, wenn die Dicke d des Mediums deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge L ist. Die Nichtanwendbarkeit des Fourier'schen Gesetzes ergibt sich hierbei aus der Tatsache, dass es auf Längenskalen kleiner als L nicht sinnvoll möglich ist, einen lokalen Temperaturgradienten anzugeben. Trotzdem lässt sich auch bei ballistischem Wärmetransport formal eine Wärmeleitfähigkeit ableiten. Dazu löst man das Fourier'sche Gesetz für die konkret vorliegende Geometrie derart, dass sich ein Ausdruck für den diffusiven Wärmestrom als Funktion der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ der Berandungen ergibt, vergleicht anschließend den ballistischen Wärmestrom mit dieser Lösung, und löst nach der Wärmeleitfähigkeit λ auf. Ebenso wie der ballistische Wärmestrom selbst hängt das Resultat für λ jedoch nicht mehr von den lokalen Eigenschaften des Mediums, sondern nur noch von Eigenschaften der Berandungen, wie z. B. Emissionsgrad (s. Abschn. 2.3.3) oder Akkommodationskoeffizient (s. Abschn. 2.4.3) und von geometrischen Größen ab und wird deshalb „scheinbare“ Wärmeleitfähigkeit¹⁵ (Formelzeichen λ_A von engl. ‚apparent‘) genannt. Als Beispiel hierzu lässt sich der ballistische Strahlungstransport durch ein transparentes Medium zwischen ebenen Platten betrachten, dessen zugehöriger Strahlungswärmestrom durch Gl. 2.21 gegeben ist. Durch Vergleich mit Gl. 2.18 (letztes Gleichheitszeichen), welche die Lösung des Fourier'schen Gesetzes

¹³Im allgemeinen Fall muss der Plattenabstand d als Kriterium für diffusiven Wärmetransport ersetzt werden durch eine charakteristische Dimension d_c des Wärmeübergangs, welche ebenfalls eine rein geometrische Größe ist, aber nicht mehr direkt mit einer Abmessung des Mediums assoziiert werden kann.

¹⁴Es ist zu beachten, dass die Platten als unendlich ausgedehnt angenommen werden und somit überhaupt nur die Dicke d eine endlich große Abmessung des Mediums darstellt.

¹⁵REISS benutzt den alternativen Begriff „Pseudo-Wärmeleitfähigkeit“ [206, S. 1209 ff.]. In der Festkörperphysik ist die Bezeichnung „thermischer Leitwert“ für den Ausdruck $\frac{\dot{q}}{T_1 - T_2}$ gebräuchlich (vgl. [79, S. 266 ff.]).

für den diffusiven Wärmestrom in dieser Geometrie darstellt, erhält man eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit, die sowohl von den Emissionsgraden ε_1 und ε_2 als auch vom Plattenabstand d abhängt.

Zwischen den beiden soeben beschriebenen Grenzfällen existiert ein Übergangsbereich, in dem die lokalen Wechselwirkungen der Teilchen im Medium und die Wechselwirkungen mit den Berandungen in etwa gleich häufig sind. Für ebene Platten bedeutet dies, dass d und L vergleichbare Größenordnungen aufweisen. Im Übergangsbereich hängt der Wärmestrom von den Eigenschaften sowohl des Mediums als auch der Berandungen ab. Folglich tritt ebenfalls eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit auf, da in eine echte Wärmeleitfähigkeit definitionsgemäß ausschließlich lokale Eigenschaften des Mediums eingehen.

2.4 Wärmetransport in porösen Medien

Die strukturellen Eigenschaften von porösen Medien im Allgemeinen sowie von exp. Perlit im Besonderen führen zu speziellen physikalischen Ansätzen zur Beschreibung des Wärmetransports, welche in diesem Abschnitt im Detail erläutert werden. Aufgrund der prinzipiellen Ähnlichkeit poröser Medien findet man diese Ansätze im Einzelnen sowohl für Schäume [30; 75; 109; 142], Fasermaterialien [8; 34; 120], Pulver [3; 68; 96; 165; 206, S. 1153–1217], als auch Aerogele [119; 127; 219].

Der Hohlraumanteil eines porösen Mediums kann im Allgemeinen auch mit Flüssigkeiten gefüllt oder benetzt sein, jedoch wird im Rahmen dieser Arbeit stets angenommen, dass sich in den Poren ausschließlich ein Gas befindet, welches bei niedrigen Gasdrücken auch stark verdünnt sein kann. Dies ist auch dadurch gerechtfertigt, dass die Adsorption von Wasser an den Porenwänden im Hochtemperatur-Bereich keine Rolle spielt. Nachfolgend wird der Hohlraumanteil deshalb als Gasphase bezeichnet. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass Konvektion in der Gasphase bereits bei Umgebungsdruck vernachlässigt werden kann, wenn die Porendurchmesser nicht größer als einige Millimeter sind [7; 14; 75; 128; 177]. Diese Bedingung ist für alle Wärmedämmstoffe und insbesondere für exp. Perlit stets erfüllt (vgl. Abschn. 2.2.4). Bei niedrigen Gasdrücken ist das Auftreten der Konvektion zusätzlich gehemmt, sodass sie für die VPI komplett ausgeschlossen werden kann.

Für die nachfolgende Behandlung des Wärmetransports in porösen Medien wird zunächst eine effektive Wärmeleitfähigkeit definiert, welche der Tatsache Rechnung trägt, dass die einzelnen Transportmechanismen gleichzeitig auftreten (Abschn. 2.4.1). Im Anschluss erfolgt die detaillierte Darstellung der relevanten Transportmechanismen, beginnend mit dem Strahlungstransport (Abschn. 2.4.2). Nach der Betrachtung der Wärmeleitung in der Gasphase (Abschn. 2.4.3) sowie in der Festkörperphase (Abschn. 2.4.4) werden beide Leitungsmechanismen zu einer gemeinsamen Wärmeleitfähigkeit kombiniert (Abschn. 2.4.5). Schließlich wird nochmals zusammenfassend auf die eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit eingegangen (Abschn. 2.4.6).

2.4.1 Definition der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Um den gesamten Wärmetransport durch ein poröses Medium zu beschreiben, müssen alle auftretenden Wärmetransportmechanismen sowie ggf. deren Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Hierzu verwendet man die sogenannte effektive Wärmeleitfähigkeit λ_E . Dabei geht man vom Gesamtwärmestrom \dot{q} aus, der sich aus der Kombination von Gaswärmeleitung, Festkörperwärmeleitung und Strahlungstransport ergibt [162, S. 489], und rechnet diesen gemäß Gl. 2.18 (o. B. d. A. bei ebener Geometrie) in die eff. Wärmeleitfähigkeit um. Die Bezeichnung „effektiv“ drückt aus, dass λ_E nicht nur Beiträge aus der reinen Wärmeleitung, sondern auch einen strahlungsbedingten Anteil enthält. Zudem sind auch eventuelle Kopplungseffekte zwischen den Transportmechanismen enthalten, welche dazu führen, dass λ_E

größer als die Addition der beteiligten Einzelmechanismen sein kann. Diesbezüglich ist einerseits die Strahlungs-Leitungs-Kopplung in optisch dünnen Medien zu nennen (s. Abschn. 2.4.2). Andererseits existiert auch eine Festkörper-Gas-Kopplung, bei der thermische Widerstände, die sich aus der Festkörperstruktur eines porösen Mediums ergeben, durch Gaswärmeleitung kurzgeschlossen werden (s. Abschn. 2.4.5) [162, S. 489 f.].

In der Literatur werden zum Teil auch Konvektion [125], der Transport latenter Wärme innerhalb einer Pore durch Verdampfen und Kondensieren einer Flüssigkeit [147], sowie einige weitere Effekte der eff. Wärmeleitfähigkeit zugerechnet. Diese spielen jedoch für diese Arbeit allesamt keine Rolle.

2.4.2 Wärmetransport durch Strahlung

In Bezug auf den Strahlungstransport stellt jedes poröse Medium ein nicht-transparentes Ausbreitungsmedium dar, da der Festkörperanteil den ungehinderten Strahlungsaustausch zwischen den begrenzenden Oberflächen stets zumindest in bestimmten Wellenlängenbereichen beeinflusst. Nachdem die Gln. 2.20 und 2.21 deshalb keine Gültigkeit besitzen können, ist eine andere Beschreibung notwendig, welche die Wechselwirkungen des Mediums mit der Strahlung berücksichtigt. Diese Arbeit folgt hierzu der Vorgehensweise von REISS [161; 206, S. 1176–1182] für fein verteilte („disperse“), granulare bzw. faserige Materialien. Bei der nachfolgenden Behandlung des Strahlungstransports muss allgemein berücksichtigt werden, dass dieser sich an jedem Ort des porösen Mediums mit der Wärmeleitung überlagert, sodass Strahlung und Leitung zunächst gemeinsam betrachtet werden müssen und nur unter bestimmten Voraussetzungen getrennt werden können.

Poröse Medien als Strahlungskontinuum

Für disperse Medien ohne innere Porosität unterscheidet REISS die folgenden beiden Ansätze: Bei Materialien, deren Partikeldurchmesser deutlich größer als die Wellenlänge Λ der Strahlung ist, kann das Eindringen der Strahlung in die Partikel vernachlässigt und folglich die geometrische Optik angewendet werden. In diesem Fall ist der Strahlungstransport als Austauschprozess zwischen den Oberflächen der Partikel und der Berandungen zu verstehen und wird über die jeweiligen Emissionsgrade dieser Oberflächen bestimmt. Ist der Partikeldurchmesser jedoch kleiner oder in der gleichen Größenordnung wie Λ , so ist das Eindringen der Strahlung in die Partikel nicht mehr vernachlässigbar und eine geometrische Beschreibung nicht mehr zulässig. Stattdessen muss der Strahlungstransport als Ausbreitungsprozess in einem Kontinuum aufgefasst werden. Bei nicht-transparenten Medien wird er dann nicht mehr durch die Emissionsgrade der Partikeloberflächen bestimmt, sondern durch Absorption und Streuung des Ausbreitungsmediums, welche zusammen als Extinktion bezeichnet und über den Extinktionskoeffizienten $\hat{E} = \hat{A} + \hat{S}$ beschrieben werden [161, S. 6 u. S. 19–21; 206, S. 1176].

Bei exp. Perlit sind die Korndurchmesser (bis zu 5 mm) zunächst deutlich größer als die Wellenlänge der Wärmestrahlung (1 μm bis 500 μm [206, S. 1173]). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die einzelnen Körner wiederum porös sind, wobei die typische Dicke der Porenwände in der Größenordnung 1 μm liegt (vgl. Abb. 2.1). Da also Λ im Verhältnis zur Dicke der Festkörperstrukturen groß ist, kann das Eindringen der Strahlung nicht vernachlässigt werden. Somit ist die geometrische Optik nicht anwendbar und die Ausbreitung der Wärmestrahlung muss ebenfalls über den Strahlungskontinuums-Ansatz beschrieben werden. Um zu beurteilen, ob ein Strahlungskontinuum vorliegt, sollte also allgemein nicht der Partikeldurchmesser eines porösen Mediums herangezogen werden, sondern stattdessen der typische Strukturdurchmesser des massiven Festkörperanteils. Mit dieser Erweiterung lässt sich der

Strahlungstransport auch in Schäumen [30; 109] sowie in Granulaten und Pulvern mit innerer Porosität [27] durch den Kontinuums-Ansatz beschreiben, solange die Strukturdurchmesser nicht zu groß sind.

Im Folgenden seien ausschließlich homogene Medien betrachtet, bei denen der Extinktionskoeffizient \hat{E}_Λ nicht vom Ort – wohl aber von der Wellenlänge – abhängt. Poröse Materialien können in guter Näherung als homogen betrachtet werden [209]. Hiermit lässt sich für jede Wellenlänge Λ eine mittlere freie Weglänge L_Λ als diejenige Wegstrecke definieren, welche die Strahlung zwischen den einzelnen Absorptions- bzw. Streuprozessen im Mittel zurücklegt. Es besteht dabei folgender einfacher Zusammenhang zwischen L_Λ und \hat{E}_Λ [88, S. 36]:

$$L_\Lambda = \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \quad (2.22)$$

Gekoppelte Strahlungstransportgleichung

Im Strahlungskontinuum wird die Ausbreitung der Strahlung durch die Strahlungstransportgleichung charakterisiert. Diese beschreibt die spektrale Intensität eines gerichteten Strahlungsbündels in einem absorbierenden (und somit auch emittierenden) sowie (elastisch) streuenden Medium. In ihrer allgemeinsten Form, die sich beispielsweise bei HOWELL ET AL. [88, S. 42] bzw. VISKANTA & GROSH [212] findet, ist die Strahlungstransportgleichung zeitabhängig, umfasst beliebige Geometrien und beinhaltet eine Richtungsabhängigkeit der Streuung über die Streuphasenfunktion $\hat{P}(\vartheta, \varphi)$. Für den weiteren Verlauf genügt es, die stationäre Form zunächst für den Fall isotroper Streuung zu betrachten. Zudem wird eine ebene Geometrie angenommen, d. h. das Medium der Dicke d befinde sich zwischen zwei Begrenzungsflächen, welche jeweils parallel zur y - z -Ebene angeordnet sind. Der Koordinatenursprung sei so gelegt, dass die wärmere der beiden Begrenzungsflächen bei $x = 0$ und die kältere bei $x = d$ liegt. Hiermit lautet die Strahlungstransportgleichung für die eindimensionale Strahlungsausbreitung in x -Richtung, also senkrecht zu den beiden Begrenzungsflächen, wie von VISKANTA [209] angegeben:

$$\mu \frac{d\hat{I}_\Lambda(x, \mu)}{dx} = -(\hat{A}_\Lambda + \hat{S}_\Lambda) \hat{I}_\Lambda(x, \mu) + \hat{A}_\Lambda \hat{n}_\Lambda^2 \hat{I}_{\Lambda, SK}(x) + \frac{\hat{S}_\Lambda}{2} \int_{-1}^1 \hat{I}_\Lambda(x, \mu') d\mu' \quad (2.23)$$

Dabei bezeichnen μ den Kosinus des Winkels ϑ zwischen einer beliebigen Raumrichtung und der Richtung der Strahlungsausbreitung (x -Achse), $\hat{I}_\Lambda(x, \mu)$ die gerichtete spektrale Intensität¹⁶ am Ort x , \hat{n}_Λ den zur Wellenlänge Λ gehörigen Brechungsindex, $\hat{I}_{\Lambda, SK}(x)$ die gerichtete spektrale Intensität der Schwarzkörperstrahlung, sowie \hat{A}_Λ und \hat{S}_Λ die spektralen Absorptions- und Streukoeffizienten, welche sich gemäß $\hat{A}_\Lambda + \hat{S}_\Lambda = \hat{E}_\Lambda$ [88, S. 34] zum spektralen Extinktionskoeffizienten addieren. Die Strahlungstransportgleichung ist eine Art Kontinuitätsgleichung für die Strahlungsintensität und drückt in Worten formuliert folgendes aus: Die örtliche Änderung der gerichteten Intensität eines Strahlungsbündels beim Durchgang durch ein Medium (Term links vom Gleichheitszeichen) setzt sich für jede einzelne Wellenlänge zusammen aus drei Beiträgen (Terme auf der rechten Seite), nämlich der Abnahme aufgrund von Absorption und Streuung (Extinktion), der Zunahme durch Emission im Medium, sowie der Zunahme durch Einstreuung aus anderen Raumrichtungen.

Aus der gerichteten spektralen Intensität $\hat{I}_\Lambda(x, \mu)$, welche über die Integro-Differentialgleichung 2.23 definiert ist, erhält man die Strahlungswärmestromdichte \dot{q}_S , indem man $\hat{I}_\Lambda(x, \mu)$ mit dem Richtungskosinus $\mu = \cos \vartheta$ gewichtet und über alle Raumrichtungen sowie über alle Wellenlängen integriert [209]:

$$\dot{q}_S = \int_0^\infty \int_{\Omega=4\pi} \hat{I}_\Lambda(x, \mu) \cos \vartheta d\Omega d\Lambda = 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 \hat{I}_\Lambda(x, \mu) \mu d\mu d\Lambda \quad (2.24)$$

¹⁶Die gerichtete spektrale Intensität \hat{I}_Λ (engl. „radiance“) wird auch als „spektrale Strahldichte“ bezeichnet.

Über den aus der Energieerhaltung resultierenden Divergenzsat¹⁷ [209]

$$\frac{d\dot{q}}{dx} = \frac{d}{dx} (\dot{q}_L + \dot{q}_S) = 0 \quad (2.25)$$

für die Gesamtwärmestromdichte $\dot{q} = \dot{q}_S + \dot{q}_L$ ist der Strahlungswärmestrom zusätzlich an die Fourier-Gleichung für \dot{q}_L (Gl. 2.17) gekoppelt [161, S. 12]. Hierbei wird angenommen, dass sich die beiden Leitungsmechanismen Festkörper- und Gaswärmeleitung zur Leitungswärmestromdichte $\dot{q}_L = -\lambda_L dT/dx$ zusammenfassen und mit einer gemeinsamen Wärmeleitfähigkeit λ_L (vgl. Abschn. 2.4.5) beschreiben lassen [161, S. 12]. Über die ortsabhängige Integration des spektralen Extinktionskoeffizienten \hat{E}_Λ kann nun eine neue Variable τ_Λ definiert werden, die als optische Tiefe am Ort x bezeichnet wird [161, S. 6]:

$$\tau_\Lambda(x) = \int_0^x \hat{E}_\Lambda(x') dx' \quad (2.26)$$

Die optische Tiefe am Ort $x = d$ wird optische Dicke $\tau_{0,\Lambda}$ des Mediums genannt [161, S. 6]:

$$\tau_{0,\Lambda} = \tau_\Lambda(x=d) = \int_0^d \hat{E}_\Lambda(x') dx' = \hat{E}_\Lambda d \quad (2.27)$$

Beim letzten Gleichheitszeichen in Gl. 2.27 wurde die Homogenität des Mediums ausgenutzt [88, S. 37]. Vorausgesetzt, dass erstens der Extinktionskoeffizient nicht von der Wellenlänge abhängt (graues Medium), und zweitens die Wärmeleitfähigkeit λ_L temperaturunabhängig ist, ergibt sich mit $\tau_\Lambda = \tau$ als unabhängiger Variablen¹⁸ folgende Differentialgleichung für das Temperaturfeld [209]:

$$\frac{d^2\Theta}{d\tau^2} = \frac{4\hat{n}^2\sigma_{SB}T_1^3}{\lambda_L\hat{E}} (1 - \omega_0) \left(\Theta^4(\tau) - \frac{1}{4}\chi(\tau) \right) \quad (2.28)$$

Hierbei ist $\Theta = T/T_1$ eine dimensionslose Temperatur, T_1 die Temperatur der wärmeren Begrenzungsfläche, $\chi(\tau)$ eine normierte, von allen Richtungen auf ein Volumenelement treffende Gesamtstrahlungsdichte, und $\omega_0 = \hat{S}/\hat{E}$ die sogenannte Albedo [88, S. 494], welche den Anteil der Streuung an der Gesamt-Extinktion angibt. Wie Gl. 2.28 zum Ausdruck bringt, ist im allgemeinen Fall der Strahlungstransport über das Temperaturfeld $\Theta(\tau)$ direkt mit der kombinierten Gas- und Festkörperwärmeleitung λ_L gekoppelt. Sowohl Änderungen in λ_L als auch Änderungen der Strahlungsparameter \hat{E} , \hat{n} oder ω_0 wirken sich jeweils über $\Theta^4(\tau)$ auf den Strahlungswärmestrom und über $d\Theta/d\tau$ auch auf den Leitungswärmestrom aus [161, S. 13]. Allgemeine Lösungen von Gl. 2.28 sowie der jeweilige Einfluss verschiedener Parameter finden sich in den Arbeiten von VISKANTA [209] bzw. VISKANTA & GROSH [210; 211; 212].

Strahlungsdiffusionsmodell und additive Näherung

Die Berechnung des an die Wärmeleitung gekoppelten Strahlungstransports ist im Allgemeinen mit hohem mathematischen Aufwand verbunden. Verschiedene Lösungsansätze werden von REISS [161, S. 66–93] vorgestellt. Eine Entkopplung der beiden Mechanismen, welche es erlaubt, die jeweiligen Beiträge zum Gesamtwärmetransport getrennt voneinander zu berechnen, findet nur unter gewissen Voraussetzungen statt. Zunächst ist der Spezialfall reiner Streuung ($\omega_0 = 1$) zu nennen [161, S. 14]. Aus

¹⁷Im Allgemeinen handelt es sich bei den Wärmestromdichten um Vektoren (vgl. [88, S. 500 ff.]) und der Divergenzsat lautet $\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{q}_L + \vec{q}_S) = 0$ [161, S. 12]. Dies bedeutet, dass das betrachtete Medium frei von Wärmequellen oder -senken ist. Da hier – ebenso wie bei VISKANTA [209] – eine eindimensionale Geometrie betrachtet wird, bezeichnen die Größen \dot{q} , \dot{q}_S und \dot{q}_L den Betrag der in x -Richtung zeigenden Wärmestromdichte und $\vec{\nabla}$ wurde ersetzt durch d/dx .

¹⁸Bei nicht-grauen Medien ist τ als über alle Wellenlängen gemittelter Wert zu verstehen [161, S. 12].

Gl. 2.28 ergibt sich daraus die Gleichung $d^2\Theta/d\tau^2 = 0$, die zur eindimensionalen Laplace-Gleichung $d^2T/dx^2 = 0$ umgeformt werden kann. Folglich resultiert für $\omega_0 = 1$ dieselbe Temperaturverteilung wie im Fall reiner Wärmeleitung, denn die Laplace-Gleichung ergibt sich auch aus Gl. 2.25 mit $\dot{q}_S = 0$ und \dot{q}_L gemäß Gl. 2.17. Dies ist anschaulich verständlich, denn nachdem keine Absorption bzw. Emission stattfindet, wird die lokale Temperatur des Mediums überhaupt nicht von der Strahlung beeinflusst. Der Fall reiner Streuung ist allerdings in der Praxis nicht besonders relevant, da die allermeisten Materialien Strahlung zumindest in geringem Maße absorbieren.

Weiterhin findet eine Entkopplung auch für optisch dicke Medien statt [161, S. 14]. Hierunter versteht man Medien, bei denen für alle Wellenlängen die gemäß Gl. 2.27 definierte optische Dicke die Bedingung $\tau_{0,\Lambda} \gg 1$ erfüllt [88, S. 37]. Aufgrund von $\tau_{0,\Lambda} = \hat{E}_\Lambda d = d/L_\Lambda \gg 1$ (Gln. 2.27 u. 2.22) wird ersichtlich, dass bei optisch dicken Medien die mittlere freie Weglänge L_Λ klein gegenüber dem Abstand d der Begrenzungsflächen ist. Strahlung am Ort x_0 innerhalb der Probe muss ihren Ursprung somit in der unmittelbaren Umgebung von x_0 haben, denn die von weiter entfernten Raumpunkten bzw. den Begrenzungsflächen ausgesandte Strahlung wurde entlang des Weges bis x_0 bereits absorbiert oder gestreut. Die Strahlungsintensität am Ort x_0 ist demnach nur von der lokalen Temperatur abhängig und es ist naheliegend, den Strahlungstransport als Diffusionsprozess (vgl. Abschn. 2.3.4) zu beschreiben [161, S. 84 f.]. Tatsächlich kann gezeigt werden, dass bei optisch dicken Medien die zur Wellenlänge Λ gehörige Strahlungswärmestromdichte¹⁹ $\dot{q}_{S,\Lambda}$ der Fourier-Gleichung (Gl. 2.17) genügt. Die hierzu notwendigen Schritte sind bei HOWELL ET AL. ausgeführt: Zunächst muss für die lokale Intensität \hat{I}_Λ eine Potenzreihe mit $1/\tau_\Lambda$ als Entwicklungsparameter angesetzt werden. Nach Einsetzen in die Strahlungstransportgleichung (Gl. 2.23) kann durch Vergleich der Koeffizienten nullter und erster Ordnung und unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung ein genäherter Ausdruck für \hat{I}_Λ abgeleitet werden. Schließlich erhält man $\dot{q}_{S,\Lambda}$ durch Integration des Produkts $\mu \hat{I}_\Lambda$ über den gesamten Raumwinkel (vgl. Gl. 2.24) [88, S. 576 ff.]. Das Ergebnis lautet [161, S. 85]:

$$\dot{q}_{S,\Lambda} = -\frac{4}{3\hat{E}_\Lambda} \frac{de_{\Lambda,SK}}{dx} = -\frac{4}{3\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial T} \frac{dT}{dx} = -\frac{4}{3\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} \frac{\partial e_{SK}}{\partial T} \frac{dT}{dx} \quad (2.29)$$

Hierbei bezeichnen $e_{\Lambda,SK}$ die durch das Planck'sche Gesetz (s. z. B. [88, S. 18]) gegebene spektrale und e_{SK} die integrale hemisphärische Strahlungsstromdichte²⁰ des schwarzen Körpers. Bei der Bildung des totalen Differentials $de_{\Lambda,SK}/dx$ in Gl. 2.29 wurde ausgenutzt, dass die Ortsableitungen der in $e_{\Lambda,SK}$ eingehenden Variablen mit Ausnahme der Temperatur gleich null sind. Die Entkopplung des Strahlungstransports von der Wärmeleitung in optisch dicken Medien lässt sich unter anderem daran festmachen, dass in Gl. 2.29 nur Strahlungsgrößen und insbesondere nicht die Wärmeleitfähigkeit λ_L der Leitungsmechanismen eingehen.

Zur Berechnung der gesamten Strahlungswärmestromdichte muss Gl. 2.29 noch wie folgt über alle Wellenlängen integriert werden:

$$\dot{q}_S = \int_0^\infty \dot{q}_{S,\Lambda} d\Lambda = -\frac{4}{3} \frac{\partial e_{SK}}{\partial T} \frac{dT}{dx} \int_0^\infty \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} d\Lambda = -\frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R(T)} \frac{dT}{dx} \quad (2.30)$$

Hierzu wurde der Zusammenhang $e_{SK} = \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^4$ ausgenutzt²¹ und weiterhin ein spektral gemittelter

¹⁹Wie vorher handelt es sich bei der Strahlungswärmestromdichte eigentlich um einen Vektor und $\dot{q}_{S,\Lambda}$ bezeichnet hier den Betrag dieses in x -Richtung zeigenden Vektors $\vec{q}_{S,\Lambda}$.

²⁰Die spektrale (e_Λ) bzw. integrale (e) hemisphärische Strahlungsstromdichte (engl. „emissive power“) wird auch als (spektrale bzw. integrale) „spezifische Ausstrahlung“ bezeichnet.

²¹Die von einem schwarzen Körper in ein Medium emittierte integrale hemisphärische Strahlungsstromdichte e_{SK} beträgt nicht wie im Vakuum $\sigma_{SB} T^4$ (vgl. Gl. 2.19), sondern $\hat{n}^2 \sigma_{SB} T^4$ [88, S. 30].

Extinktionskoeffizient $\hat{E}_R(T)$ wie folgt definiert [88, S. 579 f.]:

$$\frac{1}{\hat{E}_R(T)} = \int_0^\infty \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} d\Lambda = \frac{\pi}{2} \frac{h^2 \hat{c}^3}{k_B \sigma_{SB} T^5} \int_0^\infty \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\exp\left(\frac{h\hat{c}}{k_B \Lambda T}\right)}{\Lambda^6 \left(\exp\left(\frac{h\hat{c}}{k_B \Lambda T}\right) - 1\right)^2} d\Lambda \quad (2.31)$$

Mathematisch betrachtet ist $\hat{E}_R(T)$ ein gewichteter Mittelwert, bei dem die Extinktionsbeiträge jeder einzelnen Wellenlänge entsprechend dem (temperaturabhängigen) Anteil $\partial e_{\Lambda,SK}/\partial e_{SK}$ der jeweiligen Wellenlänge im Schwarzkörper-Spektrum gewichtet werden.²² Durch diese Art der Mittelung erhält $\hat{E}_R(T)$ – außer für graue Medien mit wellenlängenunabhängiger Extinktion – eine schwache Temperaturabhängigkeit [206, S. 1178 f.]. Wird die Mittelung nicht über alle Wellenlängen, sondern nur innerhalb eines bestimmten Wellenlängenintervalls $\Delta\Lambda$ vorgenommen²³, so gilt [88, S. 579]:

$$\frac{1}{\hat{E}_{R,\Delta\Lambda}(T)} = \frac{\int_{\Delta\Lambda} \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial x} d\Lambda}{\int_{\Delta\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial x} d\Lambda} = \frac{\int_{\Delta\Lambda} \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} d\Lambda}{\int_{\Delta\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} d\Lambda} \quad (2.32)$$

Bei einer Mittelung über das gesamte Spektrum ergibt sich Gl. 2.31 aus Gl. 2.32 mit $\int_0^\infty \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} d\Lambda = 1$. Der Vergleich von Gl. 2.30 mit der Fourier-Gleichung (Gl. 2.18) liefert schließlich die Strahlungsleitfähigkeit:

$$\lambda_S = \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R(T)} \quad (2.33)$$

Die Gln. 2.31 u. 2.33 gehen auf ROSSELAND [169, S. 44] zurück, der damit den Strahlungstransport im Inneren von Sternen beschrieb. Deshalb wird der gesamte Ansatz, den Strahlungstransport als Diffusionsprozess aufzufassen, auch Rosseland-Diffusionsmodell genannt. Ebenso wird der gemäß Gl. 2.31 definierte Extinktionskoeffizient $\hat{E}_R(T)$ als Rosseland-Mittel bezeichnet.

Nachdem bei Anwendbarkeit des Diffusionsmodells sowohl die Leitungs- als auch die Strahlungswärmestromdichte die Fourier-Gleichung erfüllen, lässt sich der Gesamtwärmestrom in folgender Form angeben [88, S. 680; 161, S. 87]:

$$\vec{q} = \vec{q}_L + \vec{q}_S = -(\lambda_L + \lambda_S) \vec{\nabla}T = -\left(\lambda_L + \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R(T)}\right) \vec{\nabla}T \quad (2.34)$$

Die beiden Beiträge \vec{q}_L und \vec{q}_S können also aufgrund ihrer Entkopplung getrennt voneinander berechnet und anschließend addiert werden, weshalb Gl. 2.34 auch als „additive Näherung“ bezeichnet wird [161, S. 86]. Alternativ lässt sich Gl. 2.34 auch so interpretieren, dass der gesamte Wärmetransport mit der eff. Wärmeleitfähigkeit (vgl. Abschn. 2.4.1)

$$\lambda_E = \lambda_L + \lambda_S = \lambda_L + \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R(T)} \quad (2.35)$$

beschrieben werden kann. Dies stellt gegenüber der bei optisch dünnen Medien bestehenden Strahlungs-Leitungs-Kopplung (vgl. Gl. 2.28) eine drastische Vereinfachung dar. Zudem gilt Gl. 2.35 bei ausreichend hoher Extinktion auch für temperaturabhängige λ_L [162, S. 493], während bei der Herleitung von Gl. 2.28 λ_L als temperaturunabhängig angesetzt wurde [209]. Anders als im Fall reiner Streuung ($\omega_0 = 1$) ist die

²²Die Tatsache, dass genau genommen die Kehrwerte $L_\Lambda = 1/\hat{E}_\Lambda$ gemittelt werden, lässt sich so interpretieren, dass faktisch ein spektraler Mittelwert der freien Weglänge L_Λ gebildet wird.

²³Dies kann z. B. notwendig sein, wenn die Voraussetzung $\tau_{0,\Lambda} \gg 1$ nur innerhalb bestimmter Wellenlängenbereiche überhaupt erfüllt ist. In diesem Fall bezieht sich auch die durch Gl. 2.30 gegebene Wärmestromdichte nur auf das Wellenlängenintervall $\Delta\Lambda$.

Entkopplung der Beiträge \vec{q}_L und \vec{q}_S zwar nicht mathematisch exakt, jedoch verringert sich die Abweichung zwischen additiver Näherung und exakter Lösung mit zunehmender optischer Dicke. Damit ein Medium als optisch dick bezeichnet werden kann und Diffusionsmodell sowie additive Näherung anwendbar sind, wird bei HOWELL ET AL. $\tau_{0,\Lambda} \gtrsim 10$ für alle Wellenlängen verlangt [88, S. 575]. Diese Forderung wird nachfolgend unter Berücksichtigung anisotroper Streuung noch näher spezifiziert.

Erweiterung auf anisotrope Streuung

Bis hierher wurden sämtliche Zusammenhänge, insbesondere auch Gl. 2.33 unter der Annahme isotroper Streuung hergeleitet.²⁴ Für reale Medien stellt dies eine grobe Vereinfachung dar, da die Streuprozesse in der Regel stets eine geringe, bei manchen Materialien sogar eine starke Richtungsabhängigkeit aufweisen. Es kann jedoch gezeigt werden, dass sich die bisherigen Erkenntnisse auch auf Medien mit anisotroper Streuung übertragen lassen. Wie CAPS ausführt, muss \hat{E}_Λ hierfür ersetzt werden durch einen (spektralen) effektiven Extinktionskoeffizienten \hat{E}_Λ^* , der wie folgt definiert ist [25, S. 13–16]:²⁵

$$\hat{E}_\Lambda^* = \hat{E}_\Lambda (1 - \omega_0 \bar{\mu}) \quad (2.36)$$

Der sogenannte Anisotropiefaktor $\bar{\mu}$ in Gl. 2.36 ist ein mit der Streuphasenfunktion $\hat{P}(\vartheta, \varphi)$ gewichteter Mittelwert von $\mu = \cos \vartheta$, wobei ϑ den Streuwinkel bezeichnet [25, S. 13; 33]:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \hat{P}(\vartheta, \varphi) \cos \vartheta \, d\Omega = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \hat{P}(\mu) \mu \, d\mu \quad (2.37)$$

Hierbei wird üblicherweise angenommen, dass $\hat{P}(\vartheta)$ bzw. $\hat{P}(\mu)$ nicht vom Azimutwinkel φ abhängt. Bei vorwärtsgerichteter Streuung nimmt $\bar{\mu}$ positive Werte an ($0 \leq \bar{\mu} \leq 1$), wobei der Extremfall $\bar{\mu} = 1$ einer reinen Vorwärtsstreuung entspricht. Wie aus Gl. 2.36 ersichtlich ist, wird dadurch \hat{E}_Λ^* verringert, sodass die Strahlungsleitfähigkeit ansteigt. Die jeweils gegensätzlichen Aussagen gelten bei rückwärtsgerichteter Streuung. Für isotrope Streuung ist $\bar{\mu} = 0$ und somit $\hat{E}_\Lambda^* = \hat{E}_\Lambda$.

Mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen konnte CAPS zeigen, dass das Strahlungsdiffusionsmodell auch bei stark vorwärts gerichteter Streuung ($\bar{\mu} = 0,955$) mit der Modifikation von Gl. 2.36 gültig bleibt. Selbst bei senkrechtem, d. h. maximal gerichtetem Strahlungseinfall auf ein Medium ist nach einer optischen Tiefe von $\tau_\Lambda \approx 15$ die Strahlungsintensität näherungsweise isotrop verteilt, bei diffus einfallender Strahlung²⁶ sogar noch früher [25, S. 16 ff.]. Um das Diffusionsmodell auch bei anisotroper Streuung, welche in der Praxis den Normalfall darstellt, sicher anwenden zu können, fordert REISS deshalb, dass die optische Dicke mindestens $\tau_{0,\Lambda} \geq 15$ betragen muss [206, S. 1177 u. S. 1212].

Schließlich lässt sich auch aus dem spektralen, effektiven Extinktionskoeffizienten \hat{E}_Λ^* , in den neben \hat{E}_Λ auch die in der Regel wellenlängenabhängigen Parameter ω_0 und $\bar{\mu}$ eingehen, analog zu Gl. 2.31 ein Rosseland-Mittel $\hat{E}_R^*(T)$ bilden [25, S. 20; 161, S. 90], welches dann anstelle von $\hat{E}_R(T)$ in Gl. 2.33 verwendet werden muss.

²⁴Weiterhin wurde implizit angenommen, dass die einzelnen Streueignisse unabhängig voneinander betrachtet werden können. Diese Annahme ist für poröse Materialien in jedem Fall nicht mehr gerechtfertigt, wenn die Porosität $\Phi < 0,8$ ist. Spätestens dann muss eine Verringerung der Extinktion durch abhängige Streuung berücksichtigt werden [206, S. 1180].

²⁵Der Faktor ω_0 in Gl. 2.36 tritt nur bei entsprechend normierter Streuphasenfunktion $\hat{P}(\vartheta, \varphi)$ auf. Wird $\hat{P}(\vartheta, \varphi)$ so normiert, dass das Integral $\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \hat{P}(\vartheta, \varphi) \, d\Omega = \omega_0$ ergibt, so entfällt der Faktor ω_0 in Gl. 2.36 [25, S. 13 u. S. 16]. Die hier angegebene Definition von \hat{E}_Λ^* , welche auch von REISS verwendet wird (vgl. [161, S. 88]), entspricht der Normierung $\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \hat{P}(\vartheta, \varphi) \, d\Omega = 1$.

²⁶Dieser Fall ist für die Praxis relevanter, da reale heiße Oberflächen in der Regel diffus abstrahlen.

Parameter der Strahlungsleitfähigkeit

Im Folgenden soll noch näher auf die einzelnen Parameter eingegangen werden, welche zur Bestimmung der Strahlungsleitfähigkeit (Gl. 2.33) erforderlich sind. Zunächst wird der Brechungsindex \hat{n} (genauer: Realteil des komplexen Brechungsindex) behandelt. Hierzu wird ein Effektivwert \hat{n}_E für poröse Medien, welche aus einer Festkörperphase mit Brechungsindex \hat{n}_F und einer Gasphase mit $\hat{n}_p \approx 1$ bestehen, benötigt. In der Literatur findet sich für \hat{n}_E eine Gleichung, bei der die beiden Beiträge mit dem jeweiligen Volumenanteil gewichtet und addiert werden [39; 63]:

$$\hat{n}_E = \Phi + (1 - \Phi) \hat{n}_F = 1 + \frac{\rho_B}{\rho_T} (\hat{n}_F - 1) \quad (2.38)$$

REISS merkt an, dass optische Konstanten sich nicht additiv verhalten und gibt stattdessen eine exaktere Berechnungsformel an [161, S. 91 f.]:

$$\hat{n}_E^2 = 1 + \left(\frac{3 \frac{\rho_B}{\rho_T} \frac{\hat{n}_F^2 - 1}{\hat{n}_F^2 + 2}}{1 - \frac{\rho_B}{\rho_T} \frac{\hat{n}_F^2 - 1}{\hat{n}_F^2 + 2}} \right) \quad (2.39)$$

Falls – wie bei exp. Perlit – die Festkörperphase hauptsächlich aus amorphem Siliziumdioxid besteht, kann für \hat{n}_F in guter Näherung der Brechungsindex von Quarzglas ($\hat{n}_F = 1,4$) verwendet werden [39]. Aufgrund des kleinen Verhältnisses ρ_B/ρ_T (vgl. Abschn. 2.2.3) ist der effektive Brechungsindex \hat{n}_E von exp. Perlit nur geringfügig größer als eins.

Bei der Temperatur T in Gl. 2.33 handelt es sich zunächst um die lokale Temperatur des Mediums. In vielen praktischen Anwendungen, sowie auch in Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Plattenapparaturen (vgl. Abschn. 2.6.1), befindet sich das Medium zwischen zwei ebenen Flächen und seine lokale Temperatur variiert zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 der Begrenzungen. Aufgrund der temperatur- und somit auch ortsabhängigen Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_E = \lambda_L + \lambda_S$ (Gl. 2.35) ändert sich der Temperaturgradient mit dem Ort, sodass überall die Fourier-Gleichung (Gl. 2.18 ohne das letzte Gleichheitszeichen) erfüllt ist. Die Definition einer mittleren Wärmeleitfähigkeit (vgl. [162, S. 495; 220, S. 39])

$$\bar{\lambda}_E = \frac{1}{T_1 - T_2} \int_{T_2}^{T_1} \lambda_E(T) dT = \frac{1}{T_1 - T_2} \int_{T_2}^{T_1} \lambda_L dT + \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB}}{3 \hat{E}_R^*} \frac{(T_1^4 - T_2^4)}{4(T_1 - T_2)} \quad (2.40)$$

führt für den Strahlungsanteil zur sogenannten Strahlungsmitteltemperatur [206, S. 1178]:

$$T_S^3 = \frac{1}{4} \frac{(T_1^4 - T_2^4)}{(T_1 - T_2)} \Rightarrow T_S = \sqrt[3]{\frac{1}{4} (T_1^2 + T_2^2) (T_1 + T_2)} \quad (2.41)$$

Beim Ausführen der Integration in Gl. 2.40 wird die lediglich schwache Temperaturabhängigkeit von \hat{E}_R^* vernachlässigt. Verwendet man die Strahlungsmitteltemperatur zur Berechnung von λ_S , so erhält man eine mittlere Strahlungsleitfähigkeit $\bar{\lambda}_S = \lambda_S(T_S)$, welche von T_1 und T_2 abhängt, und mit der die gewöhnliche Formel $\dot{Q} = \lambda(T_1 - T_2)A/d$ für den Wärmestrom zwischen ebenen Platten (Gl. 2.18 hinter dem letzten Gleichheitszeichen) erfüllt ist. Für die Auswertung des Rosseland-Mittels $\hat{E}_R^*(T_S)$ muss dann ebenfalls die Strahlungsmitteltemperatur herangezogen werden [206, S. 1178]. Somit lässt sich Gl. 2.33 im allgemeinen Fall der anisotropen Streuung bei einer durch die Anwendung bzw. das Experiment vorgegebenen Strahlungsmitteltemperatur T_S wie folgt schreiben:

$$\lambda_S = \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T_S^3}{3 \hat{E}_R^*(T_S)} \quad (2.42)$$

Eine bisher nicht berücksichtigte Eigenschaft des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_Λ ist seine Proportionalität zur Dichte des absorbierenden und streuenden Mediums, welche die Definition eines massenspezifischen Extinktionskoeffizienten $\hat{e}_\Lambda = \hat{E}_\Lambda/\rho$ nahelegt [88, S. 36]. Dies lässt sich mit Gl. 2.36 zunächst auf \hat{E}_Λ^* und – nachdem das Rosseland-Mittel lediglich eine Wellenlängen-Mittelung darstellt – auch auf $\hat{E}_R^*(T)$ übertragen, sodass gilt:

$$\hat{E}_R^*(T) = \rho \hat{e}_R^*(T) \quad (2.43)$$

Für ρ ist bei einem porösen Pulver die Schüttdichte ρ_B zu verwenden. Die Größe $\hat{e}_R^*(T)$ wird Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, effektiver Extinktionskoeffizient genannt und ist ebenso wie $\hat{E}_R^*(T)$ leicht temperaturabhängig.

Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ermöglicht es das Diffusionsmodell, eine echte Wärmeleitfähigkeit λ_S (Gl. 2.42) für den Strahlungstransport innerhalb eines porösen Mediums anzugeben, welche zur kombinierten Festkörper- und Gaswärmeleitfähigkeit λ_L addiert werden kann, um die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E = \lambda_S + \lambda_L$ zu erhalten (vgl. [192; 217; 226]). Dieser Ansatz ist völlig verschieden von der sonst gewöhnlichen Beschreibung des Strahlungstransports als Austauschprozess zwischen Oberflächen (Gl. 2.20). Vielmehr sind die Oberflächeneigenschaften (z. B. Emissionsgrad) für die Strahlungswärme­stromdichte überhaupt nicht relevant. Um das Diffusionsmodell anwenden zu können, ist eine ausreichend hohe optische Dicke des Mediums ($\tau_{0,\Lambda} \geq 15$ [162]) erforderlich. In diesem Abschnitt wurde die optische Dicke für den stationären Wärmetransport zwischen ebenen Platten definiert. Das Diffusionsmodell lässt sich jedoch auch auf beliebige Geometrien sowie auf die instationäre Wärmeleitung verallgemeinern, wenn gefordert wird, dass die mittlere freie Weglänge der Strahlung für alle Wellenlängen klein gegenüber der charakteristischen Dimension des Wärmeübergangs (vgl. Fußnote 13) ist. Zur Bestimmung des Strahlungsbeitrags λ_S ist der Rosseland-gemittelte, effektive Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* essentiell, welcher sich auf unterschiedliche Art und Weise ermitteln lässt (s. Abschn. 2.7).

Während in diesem Abschnitt Strahlungs- und Leitungstransport aufgrund ihrer räumlichen Überlagerung zunächst gemeinsam betrachtet werden mussten, kann bei der nun folgenden Behandlung der beiden Leitungsmechanismen ausgenutzt werden, dass Gaswärmeleitung (Abschn. 2.4.3) und Festkörperwärmeleitung (Abschn. 2.4.4) in verschiedenen Phasen, also räumlich getrennt voneinander stattfinden. Sie können deshalb vorerst isoliert, d. h. unter Abwesenheit des jeweils anderen Mechanismus betrachtet werden. Ihre Kombination zur gemeinsamen Wärmeleitfähigkeit λ_L (vgl. Gl. 2.35) erfolgt in Abschn. 2.4.5.

2.4.3 Wärmeleitung in der Gasphase

In Gasen erfolgt die Wärmeleitung durch die Gasteilchen, d. h. die jeweiligen Atome oder Moleküle des Gases. Dabei ist der Wärmetransport entweder diffusiv, wenn vorwiegend Stöße zwischen den einzelnen Gasteilchen untereinander stattfinden, oder ballistisch, wenn vorwiegend Stöße mit den Begrenzungs­wänden des Gefäßes stattfinden, in dem sich das Gas befindet (vgl. Abschn. 2.3.4). Zur diesbezüglichen Charakterisierung der Gaswärmeleitung wird die sogenannte Knudsen-Zahl Kn wie folgt definiert [96, S. 4]:

$$Kn = \frac{L}{d_c} \quad (2.44)$$

Hierbei ist die mittlere freie Weglänge L diejenige Wegstrecke, die ein Gasteilchen im Mittel zwischen zwei Stößen mit anderen Gasteilchen zurücklegt. Gemäß der kinetischen Gastheorie ergibt sich L aus der

Teilchendichte n , dem Stoßquerschnitt²⁷ σ sowie dem Gasdruck p [99, S. 113]:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma} \quad (2.45)$$

Die charakteristische Dimension d_c des Wärmeübergangs (vgl. Fußnote 13) im Nenner von Gl. 2.44 wird im Fall der Gaswärmeleitung charakteristische Gefäßdimension genannt. Für die Geometrie ebener, paralleler Platten im Abstand d gilt $d_c = d$. Hieraus wird direkt ersichtlich, dass die Knudsen-Zahl für die Gaswärmeleitung als Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge und Plattenabstand (allgemein: charakteristischer Dimension) eine Entsprechung zur optischen Dicke für den Strahlungstransport darstellt (vgl. Gl. 2.27 u. 2.22). Lediglich Zähler und Nenner des Verhältnisses sind bei beiden Größen jeweils vertauscht.

Anhand der Knudsen-Zahl unterscheidet man nun die beiden Grenzfälle des Kontinuums (diffusiver Wärmetransport, $\text{Kn} \ll 1$) und der freien Molekülbewegung (ballistischer Wärmetransport, $\text{Kn} \gg 1$), welche nachfolgend detaillierter betrachtet werden.

Gaswärmeleitung bei kleinen Knudsen-Zahlen (Kontinuum)

Der Bereich kleiner Knudsen-Zahlen ($\text{Kn} \ll 1$) wird Kontinuum genannt. Die mittlere freie Weglänge ist deutlich kleiner als die Gefäßabmessungen, wodurch die Stöße der Gasmoleküle vorwiegend untereinander, und nur sehr selten mit den Wänden erfolgen. In diesem Fall kann der Wärmetransport als Diffusionsprozess aufgefasst werden, und aus vereinfachten Überlegungen für ein einatomiges Gas lässt sich ein Zusammenhang für die Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 ableiten [99, S. 164]:

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} n \bar{v} L \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} L c_V \quad (2.46)$$

Eine detailliertere, auf EUCKEN [53] zurückgehende Betrachtung, welche auch für mehratomige Gase gültig ist, liefert [99, S. 182]:

$$\lambda_0 = \frac{9\kappa - 5}{4} \eta c_V \quad (2.47)$$

Für die dynamische Viskosität η in Gl. 2.47 kann eine von CHAPMAN & COWLING entwickelte Gleichung verwendet werden [36, S. 168]:

$$\eta = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{k_B m T}{\pi}} \frac{1}{D^2} = \frac{5\pi}{32} \rho \bar{v} L \quad (2.48)$$

Hierbei bezeichnet m die Masse und D den Durchmesser eines Moleküls. Setzt man Gl. 2.48 in Gl. 2.47 ein, so ergibt sich daraus für λ_0 dieselbe Abhängigkeit von den Parametern ρ (Gasdichte), \bar{v} (mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen), L (mittlere freie Weglänge) und c_V (spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen) wie in Gl. 2.46. Lediglich der Vorfaktor $1/3$ wird ersetzt durch das Produkt aus $5\pi/32$ und $(9\kappa - 5)/4$ mit dem Adiabatenexponent κ .

Zur Herleitung einer ausführlicheren Formel für λ_0 werden nun folgende Zusammenhänge aus der kinetischen Gastheorie benötigt [76, S. 33–53]:

$$\rho = \frac{M}{N_A} n = \frac{M}{N_A} \frac{p}{k_B T} = \frac{M p}{R_m T} \quad (2.49)$$

²⁷Stellt man sich die Gasteilchen als harte Kugeln mit Durchmesser D vor, so kann der geometrische Stoßquerschnitt $\sigma = \pi D^2$ verwendet werden.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 R_m T}{\pi M}} \quad (2.50)$$

$$c_V = \frac{f}{2} \frac{R_m}{M} \quad (2.51)$$

$$\kappa = \frac{f+2}{f} \quad (2.52)$$

Hierbei bezeichnen M die Molmasse des Gases und f die Anzahl der Freiheitsgrade der Moleküle, wobei es sich sowohl um Translations- als auch um Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade handeln kann. Aus den Gln. 2.47 bis 2.52 ergibt sich schließlich [10, S. 14]:

$$\lambda_0 = \frac{5\pi}{32} p L \frac{2f+9}{4} \sqrt{\frac{8 R_m}{\pi M T}} \quad (2.53)$$

Aufgrund von $L \sim p^{-1}$ (s. Gl. 2.45) ist λ_0 unabhängig vom Gasdruck. Für Luft bei Umgebungsbedingungen ($T = 20^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar) erhält man mit $L = 65,4$ nm [92] und $M = 28,96$ g/mol [206, S. 196] einen Wert von $\lambda_0 = 24,08$ mW/m K. Hierfür wurde $f = 5$ gesetzt, da Schwingungen der zweiatomigen Gasmoleküle N_2 und O_2 bei Raumtemperatur praktisch noch nicht angeregt sind, und somit drei Translations- und zwei Rotations-Freiheitsgrade verbleiben [93, S. 56]. Der so berechnete Wert für λ_0 weicht nur um ca. 7% vom experimentellen Literaturwert $\lambda_0 = 25,87$ mW/m K [206, S. 197] ab.

Gemäß den Gln. 2.53 und 2.45 erwartet man für die Kontinuumswärmeleitfähigkeit einen Temperaturverlauf der Form $\lambda_0 \sim \sqrt{T}$, jedoch nur wenn die Temperaturabhängigkeit der Parameter f und σ vernachlässigt wird.²⁸ Für eine höhere Genauigkeit wird $\lambda_0(T)$ für die Gase Luft und Stickstoff deshalb über eine Ausgleichsfunktion durch tabellierte Daten abgebildet. Diese stammen aus [206, S. 197–220] und sind in Abb. 2.2 dargestellt. Für die Ausgleichsfunktion werden eine Potenzfunktion der Form

$$\lambda_0 \text{ [mW/m K]} = C_1 (T \text{ [}^\circ\text{C]} + C_2)^{C_3} \quad (2.54)$$

gewählt und die Parameter C_1 , C_2 und C_3 angepasst. Hierdurch ergeben sich die Werte $C_1 = 0,5180$, $C_2 = 226,3$ und $C_3 = 0,7104$ für Luft, sowie $C_1 = 0,5773$, $C_2 = 222,3$ und $C_3 = 0,6899$ für Stickstoff.

Gaswärmeleitung bei großen Knudsen-Zahlen (freie Molekülbewegung)

Im Bereich der freien Molekülbewegung ($\text{Kn} \gg 1$) ist die mittlere freie Weglänge deutlich größer als die Gefäßdimension d_c . Üblicherweise wird dies durch eine Absenkung des Gasdrucks (Evakuieren) erreicht (vgl. Gl. 2.45), sodass ein stark verdünntes Gas vorliegt. Die Gasmoleküle stoßen dann die meiste Zeit mit den Gefäßwänden und nur selten untereinander. Folglich ist der Wärmetransport seiner Art nach kein Diffusionsprozess mehr, sondern es findet vielmehr ein direkter Energieaustausch zwischen den begrenzenden Wänden statt (ballistischer Wärmetransport). Der zugehörige Wärmestrom \dot{Q}_∞ lässt sich folgendermaßen beschreiben [93, S. 58 f.]:

$$\dot{Q}_\infty = \frac{1}{8} p \bar{v} A \frac{\alpha}{2-\alpha} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{T_1 - T_2}{T} \quad (2.55)$$

Dieser Formel liegt die Geometrie ebener, paralleler Platten zugrunde, wobei die Temperaturen T_1 und $T_2 < T_1$ der beiden Platten unterschieden werden müssen von der (mittleren) Gastemperatur T . Ein entscheidender Parameter in Gl. 2.55 ist der Akkommodationskoeffizient α , welcher den Energieaustausch

²⁸In Wahrheit nimmt f mit steigender Temperatur leicht zu und σ ab, siehe Anh. B.

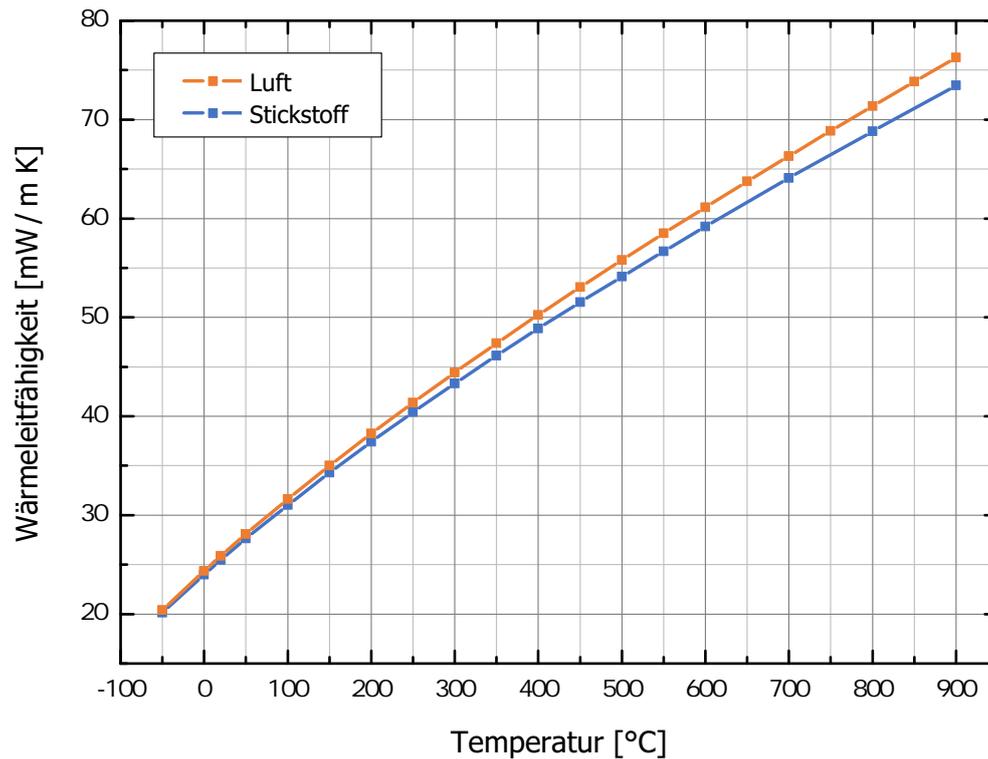


Abbildung 2.2: Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 von Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen -50 °C und 900 °C . Die Interpolations-Kurven der aus [206, S. 197–220] stammenden Daten wurden gemäß Gl. 2.54 gefittet.

beim Stoß der Gasmoleküle mit den Wänden²⁹ beschreibt und wie folgt definiert ist [104]:

$$\alpha = \frac{T_{ein} - T_{aus}}{T_{ein} - T_{Wand}} \quad (2.56)$$

Hierbei ist T_{ein} die Temperatur der einfallenden Gasmoleküle vor dem Stoß, dementsprechend T_{aus} die Temperatur der austretenden Moleküle nach dem Stoß, und T_{Wand} die Wandtemperatur. Im Fall eines vollständigen Energieaustausches ist $T_{aus} = T_{Wand}$ und somit $\alpha = 1$. Im anderen Extremfall, wenn überhaupt kein Energieaustausch stattfindet, ist $T_{aus} = T_{ein}$ und $\alpha = 0$. Allgemein hängt α von der Kombination aus Gas und Wandmaterial sowie von der Oberflächenrauigkeit ab und liegt im Bereich $0 \leq \alpha \leq 1$.

Vergleicht man Gl. 2.55 mit dem Fourier'schen Gesetz (Gl. 2.18), und drückt anschließend \bar{v} und κ durch die Gln. 2.50 und 2.52 aus, so lässt sich eine scheinbare Gaswärmeleitfähigkeit λ_∞ für den Bereich der freien Molekülbewegung wie folgt angeben:

$$\lambda_\infty = \frac{1}{8} p \bar{v} \frac{\alpha}{2-\alpha} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{d_c}{T} = p d_c (f+1) \frac{\alpha}{2-\alpha} \sqrt{\frac{R_m}{8\pi M T}} \quad (2.57)$$

Im hier betrachteten Fall ebener Platten kann der Plattenabstand d aus Gl. 2.18 gleich der charakteristischen Gefäßdimension d_c gesetzt werden. Da λ_∞ somit vom Abstand der Begrenzungsflächen sowie deren Akkommodationskoeffizient abhängt, handelt es sich offensichtlich um eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit (vgl. Abschn. 2.3.4). Anders als im Kontinuum ist λ_∞ gemäß Gl. 2.57 proportional zum Gasdruck p und für $p \rightarrow 0$ verschwindet deshalb auch die Gaswärmeleitung.

²⁹Gleichung 2.55 gilt für den Fall, dass beide Wände denselben Akkommodationskoeffizienten aufweisen. Liegen stattdessen zwei verschiedene Werte α_1 und α_2 vor, so muss der Faktor $\alpha/(2-\alpha)$ ersetzt werden durch $\alpha_1 \alpha_2 / (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2)$ [93, S. 59].

Gaswärmeleitung bei beliebigen Knudsen-Zahlen (Sherman-Interpolation)

Die bisher gezeigten Berechnungsformeln für λ_0 und λ_∞ sind nur in den beiden Grenzfällen $\text{Kn} \ll 1$ bzw. $\text{Kn} \gg 1$ anwendbar. Um die Gaswärmeleitfähigkeit λ_G bei beliebigen Knudsen-Zahlen zu berechnen, kann eine Interpolationsformel nach SHERMAN [179] benutzt werden, bei der das harmonische Mittel aus λ_0 und λ_∞ gebildet wird:³⁰

$$\lambda_G = \frac{\lambda_0 \lambda_\infty}{\lambda_0 + \lambda_\infty} = \frac{\lambda_0}{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}} = \frac{\lambda_0}{1 + 2\beta \text{Kn}} \quad (2.58)$$

Dies entspricht anschaulich einer Hintereinanderschaltung der thermischen Widerstände, welche einerseits den Gefäßwänden und andererseits der dazwischenliegenden Gasschicht zugeordnet werden können [10, S. 26]. Ein von BEIKIRCHER angestellter Vergleich zwischen der Sherman-Interpolation, der exakten Vier-Momentenmethode zur Lösung der Boltzmann-Transportgleichung, sowie einer von BEIKIRCHER durchgeführten Modifikation der Temperatursprungmethode nach KENNARD [99, S. 311–315] zeigt, dass alle drei Ansätze für eindimensionale Geometrien zum gleichen Ergebnis führen [10, S. 11–33]. Zur Berechnung von λ_G in Abhängigkeit der Knudsen-Zahl gemäß Gl. 2.58 ist neben der Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 (Gl. 2.54) nur der Parameter β notwendig, der die verbleibenden Konstanten und Materialgrößen enthält. Durch Vergleich der Terme vor und nach dem dritten Gleichheitszeichen in Gl. 2.58 erhält man zusammen mit den Gln. 2.44, 2.53 und 2.57:

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} \text{Kn}^{-1} = \frac{5\pi}{32} \frac{2f+9}{f+1} \frac{2-\alpha}{\alpha} \quad (2.59)$$

Für Luft bei Raumtemperatur ($f=5$) und unter Annahme einer vollständigen Akkommodation ($\alpha=1$) ergibt sich $\beta=1,55$. In der Literatur finden sich Werte zwischen $\beta=1,5$ [159] und $\beta=1,63$ [206, S. 1174].

Unter Verwendung der Definition der Knudsen-Zahl (Gl. 2.44) sowie des Zusammenhangs für die mittlere freie Weglänge (Gl. 2.45) kann Gl. 2.58 noch weiter umgeformt werden:

$$\lambda_G = \frac{\lambda_0}{1 + 2\beta \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma d_c}} = \frac{\lambda_0}{1 + \frac{p_H}{p}} \quad (2.60)$$

Diese Formel stellt eine einfache Beziehung zwischen λ_G und dem Gasdruck p her. Der Halbwertsdruck p_H bezeichnet dabei denjenigen Gasdruck, bei dem λ_G exakt halb so groß wie λ_0 ist:

$$p_H = 2\beta \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma d_c} = \frac{5\pi}{16} \frac{2f+9}{f+1} \frac{2-\alpha}{\alpha} \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma d_c} = \frac{Z}{d_c} \quad (2.61)$$

Je nach Gasart, Temperatur und Akkommodationskoeffizient erhält man für den Faktor Z einen anderen Zahlenwert. Für Luft bei Raumtemperatur beträgt $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ [72]. Setzt man zusätzlich $\beta=1,55$ (entspricht $\alpha=1$) in Gl. 2.61 ein, so ergibt sich³¹ $Z = 206 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$. Für die geringfügig höhere Bezugstemperatur 300 K geben FRICKE ET AL. einen Wert von $Z = 230 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$ an [68].

Die Temperaturabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_G(T)$ ergibt sich aus Gl. 2.60 mit den Temperaturabhängigkeiten der Größen $\lambda_0(T)$ (s. Gl. 2.54 u. Abb. 2.2) sowie $p_H(T)$. Dabei hängt $p_H(T)$ wiederum von den Parametern $f(T)$, $\alpha(T)$ und $\sigma(T)$ ab, welche allesamt temperaturabhängig sind. Entsprechende

³⁰Streng genommen wird in der Literatur [10, S. 24; 93, S. 61] die Sherman-Interpolation nicht für die Wärmeleitfähigkeit, sondern für den Wärmestrom verwendet. Aufgrund von $\dot{Q} \sim \lambda$ (Gl. 2.18) kann sie jedoch formal übertragen werden, wenn man berücksichtigt, dass λ_∞ eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit ist.

³¹Die Einheit 10^{-4} N/m für Z wird gewählt, da der charakteristische Porendurchmesser d_c für ein poröses Medium üblicherweise in der Größenordnung μm liegt, und man hiermit p_H aus Gl. 2.61 direkt in der Einheit hPa erhält.

Werte für den Temperaturbereich zwischen -50 °C und 900 °C , aus denen sich auch der Faktor $Z(T)$ in Gl. 2.61 berechnen lässt, finden sich für Luft und Stickstoff in Anh. B.

Anwendung auf poröse Medien

Zur Beschreibung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit des Gases in den Hohlräumen eines porösen Mediums wird üblicherweise Gl. 2.60 in Verbindung mit Gl. 2.61 verwendet. Nachdem der zur Herleitung von Gl. 2.60 verwendete Ausdruck für λ_∞ sich auf eine eindimensionale, ebene Geometrie bezieht, wird hierdurch implizit der Wärmetransport zwischen der wärmeren und der kälteren Seite einer beliebig geformten Pore durch den Wärmetransport zwischen ebenen Platten angenähert. Die charakteristische Gefäßdimension d_c in Gl. 2.61 wird mit dem (mittleren) Porendurchmesser D_p des porösen Mediums in Verbindung gebracht. In erster Näherung können die beiden Größen einfach gleichgesetzt werden [68; 127]. Bei geeigneter Materialstruktur (d. h. zellen- oder schwammartigen Poren) lässt sich der Porendurchmesser näherungsweise durch (elektronen-)mikroskopische Aufnahmen visuell bestimmen (vgl. [159]). Für Pulverschüttungen, die aus runden, massiven Kugeln bestehen, ist aus der Literatur außerdem ein Zusammenhang zwischen d_c und dem Korndurchmesser D_K bekannt [207]:³²

$$d_c = \frac{2}{3} \frac{1}{1 - \Phi} D_K \quad (2.62)$$

Diese Beziehung lässt sich prinzipiell auch für Materialien verwenden, bei denen innere und äußere Porosität voneinander unterschieden werden müssen (vgl. Abschn. 2.1.2). In diesem Fall ist Φ in Gl. 2.62 durch Φ_Z zu ersetzen. Bei exp. Perlit und anderen teilweise offenporigen Materialien, welche keinen klar definierten Porendurchmesser besitzen, kann d_c allgemein als effektiver Porendurchmesser – d. h. als Weglänge, welche die Gasmoleküle im Bereich der freien Molekülbewegung zwischen zwei Kollisionen mit den Festkörperstrukturen im Mittel zurücklegen – aufgefasst werden.

Neben der bisher behandelten charakteristischen Gefäßdimension d_c muss in Gl. 2.61 bei der Anwendung auf ein poröses Medium weiterhin der Akkommodationskoeffizient α_{PW} des Gases am Material der Porenwände eingesetzt werden. Temperaturabhängige α_{PW} -Werte für Luft und Stickstoff an Porenwänden aus exp. Perlit sind in den Tabn. B.2 und B.3 im Anh. B aufgelistet.

Für die Gasdruckabhängigkeit von λ_G erwartet man aufgrund von Gl. 2.60 in einer halblogarithmischen Darstellung idealtypischerweise einen S-förmigen Kurvenverlauf. Bei hohen Drücken nähert sich die Gaswärmeleitfähigkeit dem Kontinuums-Wert λ_0 an, während sie bei niedrigen Drücken im Bereich der freien Molekülbewegung asymptotisch gegen null geht. Zwischen den beiden Grenzwerten findet ein symmetrischer Übergang statt, wobei die Position des Übergangsbereichs auf der Druckachse vom Halbwertsdruck p_H und gemäß Gl. 2.61 von d_c abhängt. In Abb. 2.3 ist dies exemplarisch für Raumtemperatur und fünf verschiedene Werte von d_c gezeigt. Für $d_c = 20\text{ }\mu\text{m}$ (grüne Kurve) erhält man beispielsweise $p_H = 10\text{ hPa}$ als den Druck, bei dem λ_G auf die Hälfte des Kontinuums-Wertes abgesunken ist. Ein umfangreicher experimenteller Nachweis der Abnahme der Gaswärmeleitfähigkeit feinporiger Materialien im Vakuum erfolgte erstmals durch SMOLUCHOWSKI [181] anhand verschiedener Pulver, weshalb hierfür auch die Bezeichnung „Smoluchowski-Effekt“ verwendet wird.

Abschließend zur Gaswärmeleitung in porösen Medien soll noch auf die Thematik der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Gasdrücken eingegangen werden: Mit der Begründung, dass die Gasteilchen nur mit den Porenwänden stoßen, gibt REISS an, dass im Bereich der freien Molekülbewegung keine echte Gaswärmeleitfähigkeit λ_G für das poröse Medium existiert [206, S. 1211]. Tatsächlich erhält man

³²Von Gl. 2.62 existieren mehrere Varianten, die sich geringfügig unterscheiden, siehe z. B. [40, S. 28 f.; 96, S. 14; 206, S. 1173].

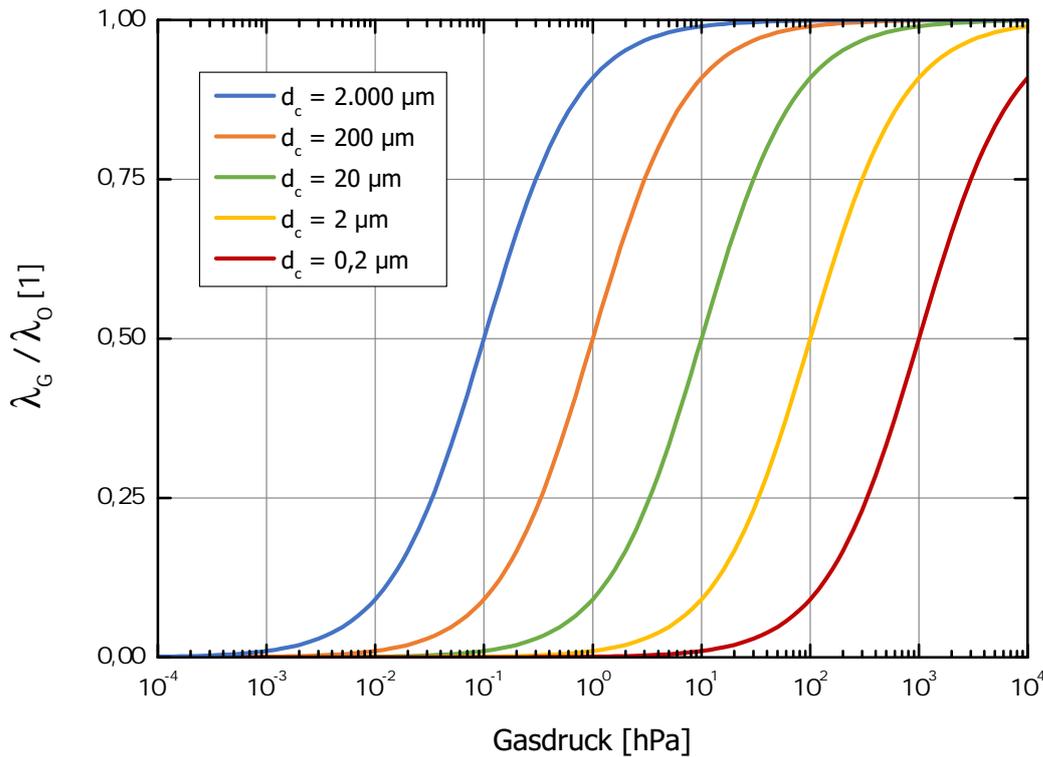


Abbildung 2.3: Idealtypischer Verlauf der Gaswärmeleitfähigkeit (Verhältnis λ_G / λ_0) als Funktion des Gasdrucks für Raumtemperatur bei verschiedenen charakteristischen Dimensionen d_c . Berechnung gemäß Gln. 2.60 und 2.61.

eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit, wenn man den Wärmetransport innerhalb einer einzelnen Pore betrachtet, denn hier erfolgt ein ballistischer Wärmeaustausch zwischen den Begrenzungsflächen, d. h. den Porenwänden. Um zu beurteilen ob die Wärmeleitfähigkeit λ_G scheinbar oder echt ist, muss jedoch nicht der Wärmetransport innerhalb der einzelnen Poren, sondern vielmehr der Wärmetransport durch das gesamte poröse Medium, d. h. zwischen den Probenberandungen betrachtet werden. Nachdem D_p für exp. Perlit (ca. $100 \mu\text{m}$, s. Abschn. 2.2.4) deutlich kleiner als die Probendicke d (typischerweise mehrere cm) ist, liegt auch bei niedrigen Drücken ein diffusiver Wärmetransport – nicht innerhalb der Poren, aber zwischen heißer und kalter Probenberandung – vor, denn auf ihrem Weg von der heißen zur kalten Seite stoßen die Gasmoleküle auf sehr viele dazwischenliegende Porenwände. Die Parameter D_p und α_{pW} , die zur Berechnung von λ_G gemäß den Gln. 2.60 und 2.61 herangezogen werden, und für d_c und α eingesetzt werden (s. o.), sind zudem nicht auf die Berandungen bezogen, was typisch für eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit wäre, sondern sie sind Materialeigenschaften des Ausbreitungsmediums, d. h. des porösen Mediums. Somit handelt es sich bei der Gaswärmeleitfähigkeit λ_G stets und insbesondere auch im Bereich der freien Molekülbewegung um eine echte Wärmeleitfähigkeit.

2.4.4 Wärmeleitung über die Festkörperphase

Während die Wärmeleitfähigkeit λ_G des Porengases für alle Typen poröser Medien durch eine in der Literatur allgemein verbreitete, einheitliche Formel (Gl. 2.58 bzw. Gl. 2.60) beschrieben wird, existieren für die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F des porösen Mediums verschiedene – wenn auch zum Teil ähnliche – Modelle und Ansätze. Hierbei ist allgemein zu berücksichtigen, dass λ_F in hohem Maße von der Materialstruktur abhängt. So wird der Wärmefluss beispielsweise durch Verengungen oder tote Enden („Sackgassen“) behindert oder durch die Anwesenheit von Poren auf Umwege gezwungen. Bei Pulvern

(wie auch bei Fasermaterialien) muss zusätzlich beachtet werden, dass der Wärmefluss zwischen den einzelnen Partikeln nur über die punktförmigen Kontaktflächen erfolgen kann, an denen sich die Teilchen berühren. Es treten deshalb thermische Kontaktwiderstände auf. All diese Effekte führen dazu, dass λ_F für ein hochporöses Material (wie z. B. exp. Perlit, pyr. Kieselsäure oder Faserdämmstoffe) typischerweise in der Größenordnung von 1 mW/m K liegt und somit etwa um einen Faktor 1.000 kleiner ist als die Wärmeleitfähigkeit des massiven, nicht-porösen Festkörperanteils, welche im Folgenden mit λ_F^* bezeichnet wird. Weiterhin ist λ_F auch wesentlich kleiner als die Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 der Luft. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit poröser Medien kommt deshalb erst im Vakuum bei unterdrückter Gaswärmeleitung merklich zum Tragen. Da es sich bei Dämmstoffen in der Regel um elektrische Nichtleiter handelt, kommen nur Phononen³³ als Wärmeträger in Frage.³⁴

Kontaktwiderstandsmodell

Für Schüttungen aus massiven Kugeln wurde die Festkörperwärmeleitung über die Kontaktflächen durch KAGANER analysiert [96, S.18–21], der hierfür die Hertz'sche Kontakttheorie (s. z. B. [117, S. 30–37]) verwendete. Unter der Annahme, dass der thermische Kontaktwiderstand den dominanten Anteil am Gesamtwiderstand der Festkörperphase ausmacht (vgl. [161, S. 34–39]), können die von KAGANER hergeleiteten Gleichungen zu einem Ausdruck für die Kontaktwärmeleitfähigkeit kombiniert werden, welcher dann der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F gleichgesetzt werden kann [206, S. 1174]:³⁵

$$\lambda_F = 3,44 (1 - \Phi)^{4/3} \left(\frac{1 - \nu^2}{Y} p_{MB} \right)^{1/3} \lambda_F^* \quad (2.63)$$

Hierbei bezeichnen ν die Poisson'sche Querkontraktionszahl, Y den Young'schen Elastizitätsmodul und p_{MB} den auf die Kontaktflächen wirkenden mechanischen Belastungsdruck, welcher zumindest durch das Eigengewicht der Schüttung, oder durch eine zusätzliche externe Druckbeaufschlagung gegeben ist.

Für die Abhängigkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit vom mechanischen Belastungsdruck liefert das Kontaktwiderstandsmodell $\lambda_F \sim p_{MB}^b$ mit $b = 1/3$. Dies gilt jedoch nur, wenn erstens die Voraussetzung einer elastischen Deformation der Partikel erfüllt ist, welche bei der Herleitung des Modells aufgrund der Anwendung der Hertz'schen Kontakttheorie implizit angenommen wurde, und zweitens die mechanische Belastung nicht zu einer Änderung der Porosität führt.³⁶ Eine experimentelle Untersuchung durch CAPS & FRICKE lieferte für Perlit-basierte Pulvermischungen im Bereich $0 \leq p_{MB} \leq 200$ kPa das Ergebnis $b = 0,37$ und somit eine gute Übereinstimmung zur Theorie, während die Messdaten für Mischungen auf Basis gefällter Kieselsäure zwischen $0 \leq p_{MB} \leq 400$ kPa am besten durch $b = 0,52$ beschrieben werden konnten [27]. Für ein von DEGEN ET AL. untersuchtes Kieselgur-Pulver konnte $b = 1/3$ immerhin bei kleinen Belastungsdrücken ($0 \leq p_{MB} \leq 200$ kPa) bestätigt werden, wogegen für das gesamte vermessene Druckintervall $0 \leq p_{MB} \leq 1$ MPa die beste Übereinstimmung mit einem wesentlich kleineren Wert von $b = 0,05$ gefunden wurde [39].

³³Auch in amorphen Materialien, bei denen keine Fernordnung wie in einem Kristallgitter vorliegt, lassen sich Phononen definieren und mit den Schwingungen der Atome assoziieren, siehe [101, S. 617–635].

³⁴Ein Beispiel für ein Material, bei dem ein elektronischer Beitrag zur Festkörperwärmeleitfähigkeit prinzipiell berücksichtigt werden muss, ist Kohlenstoff-Aerogel. Jedoch konnte durch WIENER gezeigt werden, dass der elektronische Beitrag aufgrund der amorphen Materialstruktur nur ca. 5% der gesamten Festkörperwärmeleitfähigkeit beträgt [219, S. 76].

³⁵KAGANER selbst gibt diesen Ausdruck nicht direkt an, sondern kombiniert die Faktoren 3,44 und $(1 - \nu^2)^{1/3}$ in Gl. 2.63 zu einem Vorfaktor von 3,37 [96, S. 21]. Somit wurde implizit $\nu = 0,24$ gesetzt. In einer früheren Veröffentlichung gibt KAGANER den Vorfaktor nicht mit 3,37 sondern mit 3,12 an [94].

³⁶Die zweite Forderung ist beispielsweise nicht mehr erfüllt, wenn sich das Pulver im Experiment aufgrund der mechanischen Druckbelastung setzt.

Für kugelförmige Pulverteilchen, die sich in einer kubisch primitiven Packung anordnen, leiteten TIEN & CUNNINGTON [199, S. 375] eine Formel für die Festkörperwärmeleitfähigkeit ab, welche eine hohe Ähnlichkeit mit Gl. 2.63 aufweist und insbesondere dieselbe Abhängigkeit von λ_F^* , p_{MB} , γ und ν liefert. Weitere Gleichungen dieser Art finden sich auch bei KWON ET AL. [113] für eine kubisch primitive Struktur sowie eine hexagonal dichte Kugelpackung. Die Anwendbarkeit dieser Formeln ist jedoch begrenzt, da sie nur für die jeweils zugrundeliegende Kugelpackung gelten, welche durch eine starre Porosität gekennzeichnet ist. Reale Pulverschüttungen liegen praktisch nie in einer dieser Anordnungen vor. Im Gegensatz dazu ist die auf KAGANER zurückgehende Gl. 2.63 allgemeingültiger, da sie einen weiten Porositätsbereich abdeckt und nicht von einer speziellen Anordnung ausgehend hergeleitet wurde.

Strukturfaktor-Modell

Ein wichtiger Beitrag zum Verständnis der Festkörperwärmeleitung in nicht-granularen, porösen Medien wurde von SCHEUERPFUG ET AL. geleistet. Durch Vergleich der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit λ_F monolithischer (d. h. zusammenhängender, aus einem Stück bestehender) Aerogele mit der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit λ_F^* von amorphem Siliziumdioxid (a-SiO₂) zwischen 5 K und 300 K konnte gezeigt werden, dass oberhalb von $T = 50$ K ein proportionaler Zusammenhang besteht [175]:³⁷

$$\lambda_F = G \lambda_F^* \quad (2.64)$$

Der Proportionalitätsfaktor G enthält dabei die folgenden Beiträge [174; 175]:

- Die „Verdünnung“ des Festkörpermaterials, ausgedrückt durch das Dichteverhältnis ρ_B/ρ_T .
- Verschiedene Reduktionsfaktoren, die ausschließlich der Struktur des Aerogels geschuldet sind, und z. B. durch eine Verlängerung der Wegstrecke des Wärmeflusses, sowie zusätzliche Hindernisse durch tote Enden oder Verengungen zu erklären sind.
- Einem Korrekturfaktor, der berücksichtigt, dass die gemessene spezifische Wärmekapazität des Aerogels von a-SiO₂ abweicht, was sich gemäß Gl. 2.46 auch auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt.

Da der dritte Beitrag nur für Aerogele gefunden wurde, und zudem nur einen Faktor von 1,35 ausmacht, während der Wert von G im Bereich von 0,001 bis 0,01 liegt [175], wird er im Folgenden vernachlässigt. Aufgrund der verbleibenden beiden Beiträge lässt sich Gl. 2.64 weiter umformen:

$$\lambda_F = \frac{\rho_B}{\rho_T} G' \lambda_F^* = (1 - \Phi) G' \lambda_F^* \quad (2.65)$$

Hierbei wurde Gl. 2.8 verwendet. Der Proportionalitätsfaktor G' enthält nur noch strukturbedingte Beiträge, weshalb er im Folgenden als Strukturfaktor bezeichnet wird.

Während diese Erkenntnisse zunächst nur für monolithische Aerogele galten, konnte durch RETTELBACH ET AL. gezeigt werden, dass sie auch auf eine Reihe von a-SiO₂-basierten Pulvern mit innerer Porosität übertragen werden können. So wurde der durch Gl. 2.64 gegebene Zusammenhang auch für granulares Aerogel, sowie für exp. Perlit, Kieselgur und gef. Kieselsäure bestätigt [163; 164]. Für die Pulvermaterialien ist der allgemeine Proportionalitätsfaktor G jedoch nochmals um einen Faktor von ca. 10 kleiner als für monolithische Materialien, was von RETTELBACH ET AL. direkt durch den Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten monolithischer und granularer SiO₂-Aerogele nachgewiesen werden konnte [165; 166].

³⁷Bei Temperaturen unter 50 K ist der Quotient λ_F/λ_F^* nicht mehr konstant, sondern nimmt ab, was mit der Begrenzung der mittleren freien Weglänge der Phononen durch die Nanostruktur der Aerogel-Partikel erklärt werden kann (vgl. [163, S. 51 ff.]). Der phononische Wärmetransport ist dann nicht mehr als Diffusionsprozess zu beschreiben, sondern vergleichbar mit der freien Molekülbewegung eines Gases bei hohen Knudsen-Zahlen. Dieser Tieftemperatur-Effekt ist für diese Arbeit jedoch nicht relevant.

Die Erklärung hierfür lautet, dass bei Pulvern mit innerer Porosität neben den bereits beschriebenen strukturell bedingten Effekten noch die Reduzierung der Festkörperwärmeleitfähigkeit durch die Kontaktwiderstände hinzukommt. Dies stellt ebenfalls einen rein geometrischen Effekt dar, der insbesondere nicht von der Temperatur abhängt [163; 165; 166]. Wird deshalb Gl. 2.65 zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit verwendet, so ändert sich nichts an der Tatsache, dass G' ein reiner Strukturfaktor ist. Er enthält in diesem Fall lediglich auch die strukturell bedingten Kontaktwiderstände.

Phononendiffusionsmodell

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit beruht auf Gl. 2.46. Obwohl ursprünglich aus der kinetischen Gastheorie stammend, hat diese Formel allgemeingültigen Charakter und kann auf Gase aus beliebigen (Quasi-)Teilchen – insbesondere auch Phononen – angewandt werden.³⁸ Beim Phononendiffusionsmodell wird nun postuliert, dass Gl. 2.46 nicht nur für einen massiven, nicht-porösen Festkörper gilt, sondern auch für ein poröses Medium, welches aus demselben Grundmaterial besteht [39]:

$$\lambda_F^* = \frac{1}{3} \rho^* \bar{v}^* L^* c^* \quad (2.66)$$

$$\lambda_F = \frac{1}{3} \rho \bar{v} L c \quad (2.67)$$

Die mit Stern markierten Größen beziehen sich hierbei auf den massiven Festkörper. Bei \bar{v}^* und \bar{v} handelt es sich um die jeweiligen Schallgeschwindigkeiten. Voraussetzung für die Gültigkeit der Gln. 2.66 u. 2.67 ist jeweils ein diffusiver Wärmetransport, d. h. dass die mittlere freie Weglänge L der Phononen klein ist gegenüber den Abmessungen der Festkörperstrukturen. Für a-SiO₂-basierte Materialien ist dies in der Regel erfüllt, da L aufgrund der fehlenden Fernordnung in amorphen Festkörpern nur einige Atomabstände beträgt [101, S. 633]. Nimmt man nun $L = L^*$ und $c = c^*$ an, so folgt aus den Gln. 2.66 u. 2.67 mit $\rho^* = \rho_T$ und $\rho = \rho_B$:

$$\lambda_F = \frac{\rho_B}{\rho_T} \frac{\bar{v}}{\bar{v}^*} \lambda_F^* \quad (2.68)$$

Somit kann die Festkörperwärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums aus der Messung seiner Schallgeschwindigkeit \bar{v} berechnet werden, wenn das Dichteverhältnis ρ_B/ρ_T sowie die Wärmeleitfähigkeit λ_F^* und die Schallgeschwindigkeit \bar{v}^* des Grundmaterials bekannt ist. Experimentelle Untersuchungen von NILSSON ET AL. [144; 145] ergaben für verschiedene Pulvermaterialien eine gute Übereinstimmung zwischen den somit berechneten und den tatsächlich (kalorimetrisch) gemessenen Festkörperwärmeleitfähigkeiten. Für exp. Perlit wurde durch KLIMESCH bei Raumtemperatur ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung gefunden [102, S. 43]. Ausführungen von REISS zeigen zudem, dass Gl. 2.68 auch theoretisch verifiziert werden kann [162, S. 500–505]. Für nanostrukturierte Materialien wie z. B. Aerogel oder pyr. Kieselsäure merkt REISS – ebenso wie BOUQUEREL [14] – jedoch an, dass die zugrundeliegende Annahme $L = L^*$ mit Vorsicht anzuwenden ist, da die Strukturgrößen dieser Materialien nur unwesentlich größer sind als die mittlere freie Weglänge der Phononen [162, S. 504 f.].

Vergleich und Fazit

Obwohl Strukturfaktor-Modell und Phononendiffusionsmodell zwei ursprünglich verschiedene Ansätze darstellen, ist ihre Verwandtschaft offensichtlich. Wie der Vergleich von Gl. 2.65 mit Gl. 2.68 zeigt,

³⁸In der Festkörperphysik wird diese Formel deshalb bekanntlich auch zur Herleitung von Ausdrücken für die phononische (oder auch elektronische) Wärmeleitfähigkeit verwendet (vgl. [79, S. 258 u. S. 300]). Zudem kann die Formel auch zur Herleitung der Strahlungsleitfähigkeit λ_S (Gl. 2.33) benutzt werden (s. Anh. A).

kann der Strukturfaktor G' dem Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten \bar{v}/\bar{v}^* gleichgesetzt werden. Dies erscheint plausibel, da sowohl die Schallausbreitung als auch der phononische Wärmetransport im porösen Medium durch die geometrische Struktur beeinflusst werden. Das Phononendiffusionsmodell kann deshalb als theoretische Fundierung des rein phänomenologischen Strukturfaktor-Modells gesehen werden und durch Messung der Schallgeschwindigkeiten ist die Bestimmung von G' möglich. Beide Modelle werden deshalb zusammengefasst und gemeinsam nur noch als Strukturfaktor-Modell (Abkürzung: SF-Modell) bezeichnet. Als alternative Möglichkeit zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit in porösen Medien verbleibt das Kontaktwiderstandsmodell (Abkürzung: KW-Modell). Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser beiden Modelltypen sollen im Folgenden diskutiert werden.

Eine Abhängigkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F vom Belastungsdruck ist explizit nur im KW-Modell enthalten, eine Temperatur- und Dichteabhängigkeit jedoch in beiden Modellen. Die Temperaturabhängigkeit $\lambda_F(T)$ resultiert beim KW-Modell aus $\lambda_F^*(T)$ und $Y(T)$ (s. hierzu [161, S. 41 f.]); beim SF-Modell ergibt sie sich explizit nur aus $\lambda_F^*(T)$. Zwar sind bekanntermaßen auch Schallgeschwindigkeiten temperaturabhängig, es ist jedoch davon auszugehen, dass sich die beiden Abhängigkeiten von $\bar{v}(T)$ und $\bar{v}^*(T)$ gegenseitig kompensieren. Experimentelle Untersuchungen hierzu liegen allerdings nicht vor.

Bezüglich der Dichteabhängigkeit von λ_F finden sich in der Literatur auch empirische Ansätze der Form:

$$\lambda_F \sim \left(\frac{\rho_B}{\rho_T} \right)^a \quad (2.69)$$

Der Exponent a variiert dabei je nach Materialtyp. So gilt $a = 1$ für Schäume [68], was darauf hindeutet, dass hier jedes Molekül in gleichem Maße sowohl zur Masse als auch zur Wärmeleitfähigkeit beiträgt. Für Aerogele und pyr. Kieselsäure liegt a zwischen 1,5 und 2 [67; 68]; hierbei kann ein Zusammenhang zur Perkolationsstheorie hergestellt werden [126]. Aufgrund des KW-Modells würde man gemäß Gl. 2.63 $a = 1,33$ erwarten. Für das SF-Modell (vgl. Gl. 2.65) gilt nicht zwingend $a = 1$, da die Dichteabhängigkeit des Strukturfaktors³⁹ G' berücksichtigt werden muss, welche sich auch in einer Dichteabhängigkeit der gemessenen Schallgeschwindigkeiten \bar{v} niederschlägt [144; 145].

Sowohl das KW-Modell als auch das SF-Modell liefern eine Proportionalität von λ_F zur temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit $\lambda_F^*(T)$ des massiven Festkörper-Materials. Für exp. Perlit können in guter Näherung die $\lambda_F^*(T)$ -Werte für Quarzglas (a-SiO₂, engl. ‚vitreous silica‘ oder ‚fused silica‘) herangezogen werden [163, S. 51]. Hierfür wird in Anlehnung an HEINEMANN [83, S. 52] wie folgt verfahren: Für $250 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ werden Daten von TOULOUKIAN ET AL. [201, S. 193] verwendet. Da diese jedoch bei hohen Temperaturen einen Strahlungsbeitrag enthalten, wurde für $500 \text{ K} \leq T \leq 1.100 \text{ K}$ eine Ausgleichsgerade durch strahlungsbereinigte Messdaten von MEN' & CHECHEL'NITSKII [135] gelegt und anschließend im Abstand von je 50 K ein Datenpunkt aus der Geradengleichung berechnet. Die so erhaltenen Daten des gesamten Bereichs $250 \text{ K} \leq T \leq 1.100 \text{ K}$ werden durch ein Polynom vierten Grades angenähert:

$$\lambda_F^*(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 + C_4 T^4 \quad (2.70)$$

Hierbei ist T in °C einzusetzen; das Ergebnis für $\lambda_F^*(T)$ ist dann in W/mK. Die Werte der gefitteten Koeffizienten sind $C_0 = 1,329$, $C_1 = 1,937 \cdot 10^{-3}$, $C_2 = -4,563 \cdot 10^{-6}$, $C_3 = 6,675 \cdot 10^{-9}$ und $C_4 = -3,352 \cdot 10^{-12}$. In Abb. 2.4 ist die durch Gl. 2.70 beschriebene Temperaturabhängigkeit zusammen mit den Daten von TOULOUKIAN ET AL. [201, S. 193] und den Messdaten von MEN' & CHECHEL'NITSKII [135] gezeigt.

Zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit von exp. Perlit wird im Rahmen dieser Arbeit das als besser geeignet erscheinende SF-Modell verwendet. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die

³⁹Verschiedene Effekte, die hierzu beitragen, werden von HEINEMANN beschrieben [83, S. 74].

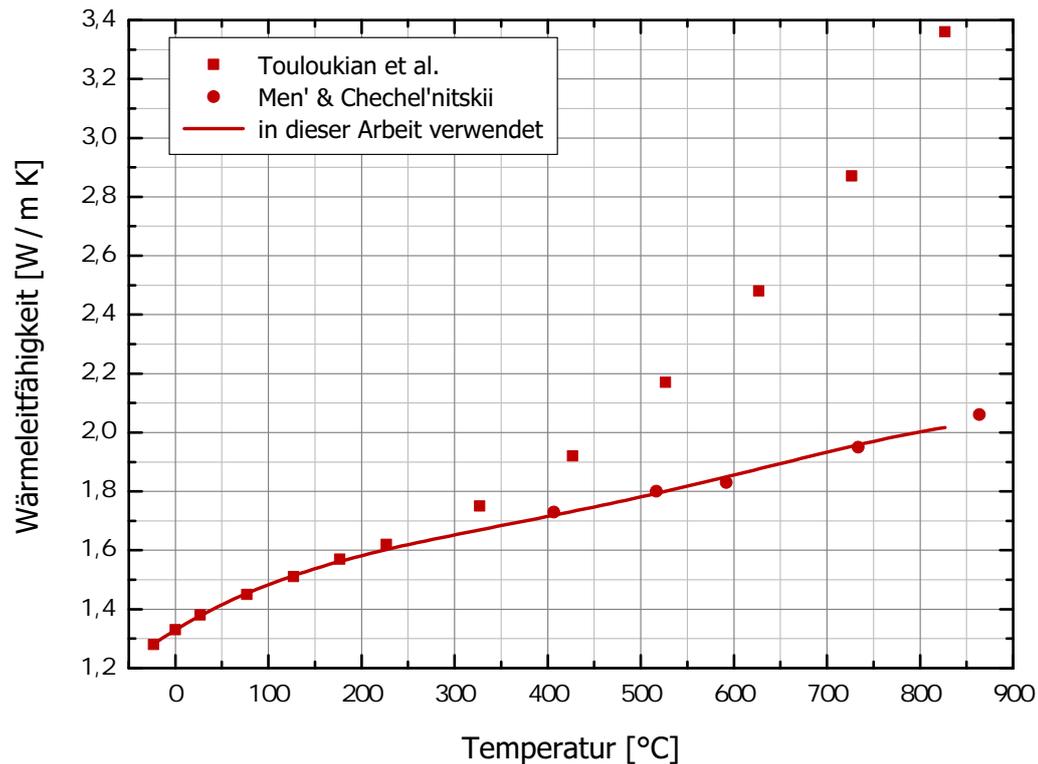


Abbildung 2.4: Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F^* von Quarzglas für Temperaturen zwischen -23°C (250 K) und 827°C (1.100 K). Die in dieser Arbeit verwendeten Werte sind als durchgezogene Kurve dargestellt; sie werden über Gl. 2.70 wiedergegeben. Außerdem sind die zugrundeliegenden experimentellen Daten von TOULOUKIAN ET AL. [201, S. 193] und MEN' & CHECHEL'NITSKII [135] gezeigt.

Perlit-Proben stets in loser Schüttung und ohne mechanische Druckbelastung vorliegen; der Einfluss des Belastungsdrucks wird nicht untersucht. Für unbelastete Proben ist das KW-Modell aus folgendem Grund problematisch: Um aus Gl. 2.63 einen von null verschiedenen Wert für λ_F zu erhalten, muss auch ein Belastungsdruck $p_{MB} \neq 0$ angesetzt werden. In Experimenten hingegen beobachtet man auch ohne mechanische Druckbelastung eine nicht verschwindende Festkörperwärmeleitfähigkeit. KAGANER löst dies dadurch, indem er Gl. 2.63 nur für den Unterschied aus belasteter und unbelasteter Messung heranzieht [96, S. 22]. Demgegenüber liefert das SF-Modell auch bei komplett unbelasteten Proben eine endlich kleine Festkörperwärmeleitfähigkeit. Zudem ist zu berücksichtigen, dass das KW-Modell für Granulate aus massiven Teilchen hergeleitet wurde. Während es direkt auf Fasermaterialien übertragbar ist [96, S. 22 ff.], sind zunächst Anpassungen nötig um es für Pulver mit innerer Porosität zu verwenden. Stattdessen ist das SF-Modell auf ein beliebiges poröses Medium anwendbar.

2.4.5 Kombination von Festkörper- und Gaswärmeleitfähigkeit

Aus dem in Abschn. 2.4.2 erläuterten Strahlungsdiffusionsmodell ergibt sich die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E eines porösen Mediums als Summe der Strahlungsleitfähigkeit λ_S und der gemeinsamen Wärmeleitfähigkeit λ_L der Leitungsmechanismen (s. Gl. 2.35). Dabei ist λ_L allgemein eine Funktion der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase λ_G (Gl. 2.60), der Wärmeleitfähigkeit der (nicht-porösen) Festkörperphase λ_F^* (Gl. 2.70 für a-SiO₂-basierte Materialien), sowie der Materialstruktur des porösen Mediums [202, S. 13]. Im evakuierten Zustand kann die Wärmeleitung nur über die Festkörperphase erfolgen, sodass λ_L durch die in Abschn. 2.4.4 behandelte Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F gegeben ist. Verwendet man für λ_F das

SF-Modell, so ergibt sich:

$$\lambda_L(p \rightarrow 0) = \lambda_F = G \lambda_F^* \quad (2.71)$$

Bei höheren Gasdrücken lässt sich über die Differenz $\lambda_L(p) - \lambda_F$ eine Wärmeleitfähigkeit $\lambda_P(p)$ definieren, welche die gesamte Gasdruckabhängigkeit von λ_L enthält:

$$\lambda_P(p) = \lambda_L(p) - \lambda_F \quad (2.72)$$

Für Schäume gilt in guter Näherung $\lambda_P(p) = \lambda_G(p)$ [68]. Bei Materialien, deren Partikel sich nur an Punktkontakten berühren (d. h. Pulver, Fasermaterialien, Aerogele), stellt man hingegen fest, dass $\lambda_P(p)$ in der Regel größer ist als $\lambda_G(p)$ [199, S. 372; 62, S. 22 f.; 64, S. 43]. Die Erklärung hierfür ist, dass die strukturell bedingten thermischen Widerstände, die im evakuierten Zustand zu einer deutlichen Reduzierung der Festkörperwärmeleitfähigkeit führen, bei Anwesenheit eines Gases kurzgeschlossen werden können [192]. Speziell der Gaswärmeleitung im Zwischenraumvolumen kommt diesbezüglich eine große Bedeutung zu, denn sie ermöglicht ein Kurzschließen der Kontaktwiderstände an den Berührungspunkten der Partikel: Die über die Festkörperphase mit der vergleichsweise hohen Leitfähigkeit λ_F^* fließende Wärme kann über das Gas in den äußeren Poren zwischen den Partikeln übertragen werden; die Kontaktwiderstände werden hierdurch überbrückt. Dieser Effekt, der als Festkörper-Gas-Kopplung bezeichnet wird [13; 68; 159; 193; 225], bewirkt die beobachtete Erhöhung des gasdruckabhängigen Anteils λ_P .

Im allgemeinen Fall kann die gemeinsame Wärmeleitfähigkeit λ_L der Leitungsmechanismen also als Summe zweier Beiträge beschrieben werden:

$$\lambda_L = \lambda_F + \lambda_P \quad (2.73)$$

Hierbei enthält λ_F die ausschließlich über die Festkörperphase stattfindende Wärmeleitung, welche eine Funktion der Materialstruktur (Strukturfaktor G') sowie der Wärmeleitfähigkeit des massiven Festkörperanteils λ_F^* ist. Der gasdruckabhängige Anteil λ_P enthält sowohl die Wärmeleitung in der Gasphase als auch die Festkörper-Gas-Kopplung. Dementsprechend ist λ_P eine Funktion von $\lambda_G(p)$, λ_F^* und der Materialstruktur. Verschiedene Modelle aus der Literatur, mit denen sich λ_L für ein poröses Medium in Anlehnung an dessen Materialstruktur und unter Berücksichtigung sämtlicher soeben beschriebenen Abhängigkeiten berechnen lässt, werden in Abschn. 3.3 vorgestellt.

2.4.6 Zusammenfassung: Effektive Wärmeleitfähigkeit von expandiertem Perlit

Setzt man Gl. 2.73 in Gl. 2.35 ein, so ergibt sich, dass die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E von exp. Perlit aus drei additiven Beiträgen besteht:

$$\lambda_E = \lambda_S + \lambda_F + \lambda_P \quad (2.74)$$

Hierbei sind die Strahlungsleitfähigkeit λ_S durch Gl. 2.42 und die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F durch Gl. 2.65 gegeben. In den gasdruckabhängigen Anteil λ_P gehen die Gaswärmeleitfähigkeit aus Gl. 2.60 sowie der Effekt der Festkörper-Gas-Kopplung (s. Abschn. 2.4.5) ein. Eine Bestimmungsgleichung für λ_P erhält man aus den in Abschn. 3.3 vorgestellten Modellen.

Bei hinreichend niedrigen Gasdrücken verschwindet die Gaswärmeleitung (vgl. Abb. 2.3) und mit ihr auch die Festkörper-Gas-Kopplung, sodass die Wärmeübertragung nur durch Festkörperleitung und Strahlung stattfinden kann. Die Summe dieser beiden Beiträge liefert somit die mit λ_V bezeichnete Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand:

$$\lambda_E(p \rightarrow 0) = \lambda_S + \lambda_F = \lambda_V \quad (2.75)$$

Aus der Definition der eff. Wärmeleitfähigkeit folgt, dass λ_E immer dann eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit ist, wenn dies für mindestens einen ihrer Beiträge zutrifft [206, S. 1211]. Dabei handelt es sich bei λ_F (als Funktion von λ_F^*) sowie λ_P (als Funktion von λ_F^* und λ_G , siehe hierzu die Argumentation auf S. 31 f.) stets um echte Wärmeleitfähigkeiten. Hingegen ist λ_S nur dann eine echte Wärmeleitfähigkeit, wenn die Voraussetzung für das Strahlungsdiffusionsmodell erfüllt ist.

2.5 Wärmedämmstoffe und Isolationstechniken

In praktischen Anwendungen wird der Transport von Wärme durch den Einsatz von Dämmstoffen und sonstigen Isolationstechniken vermieden bzw. reduziert. Deren Wirksamkeit beruht darauf, dass sie mindestens einen der Wärmetransportmechanismen aus Abschn. 2.3 unterbinden oder zumindest verringern. In diesem Abschnitt werden verschiedene Möglichkeiten der Wärmeisolation jeweils kurz beschrieben, wobei speziell auf Anwendungen im Hochtemperatur-Bereich eingegangen wird.

2.5.1 Konventionelle und mikroporöse Niedertemperatur-Dämmstoffe

Konventionelle Dämmstoffe können dadurch charakterisiert werden, dass sie ruhende Luft – einen vergleichsweise guten Isolator – in Hohlräume der Größenordnung $10\ \mu\text{m}$ bis ca. 5 mm einschließen. Ihre Dämmwirkung resultiert daraus, dass Konvektion in den Poren durch Reibungskräfte an den inneren Oberflächen verhindert wird (vgl. Abschn. 2.4). Beispiele für konventionelle Dämmstoffe sind Mineralwolle (als Fasermatten), Polystyrol und Polyurethan (als Hartschaumplatten), sowie Blähglas und Blähton (als Granulat). Zudem zählen natürliche Materialien wie z. B. Kokosfasern, Wolle oder Kork, aber auch exp. Perlit im nicht-evakuierten Zustand, zu den konventionellen Dämmstoffen.

Im Niedertemperatur-Bereich bis ca. $100\ ^\circ\text{C}$ werden konventionelle Dämmstoffe z. B. zur Isolation von Gebäuden, Warmwasserspeichern und -leitungen, oder Kühl- und Gefrierschränken verwendet. Zwar weisen einige der Materialien nur geringe Extinktionskoeffizienten auf, jedoch ist der Strahlungstransport ohnehin nur schwach ausgeprägt. Die Wärmeübertragung erfolgt zum Großteil durch Gas- und Festkörperwärmeleitung, bzw. eine Kombination der beiden Mechanismen (Festkörper-Gas-Kopplung). Die Porendurchmesser der Materialien sind zwar klein genug, um Konvektion zu unterdrücken, jedoch immer noch groß gegenüber der mittleren freien Weglänge der Luftmoleküle. Bei Umgebungsdruck ist die Gaswärmeleitung deshalb voll ausgeprägt und die (Kontinuums-)Wärmeleitfähigkeit ruhender Luft ($25\ \text{mW/m K}$ bei $10\ ^\circ\text{C}$, vgl. Gl. 2.54) stellt eine untere Grenze für die eff. Wärmeleitfähigkeit dar.⁴⁰ Typische Werte liegen bei $10\ ^\circ\text{C}$ zwischen $30\ \text{mW/m K}$ und $70\ \text{mW/m K}$ [206, S. 673].

In Abgrenzung zu konventionellen Materialien weisen mikroporöse Dämmstoffe Hohlräume mit Abmessungen von lediglich ca. $0,1\ \mu\text{m}$ [45, S. 244] oder kleiner auf. Die Porengröße liegt somit in derselben Größenordnung wie die mittlere freie Weglänge der Luft bei Umgebungsbedingungen. Gemäß Abb. 2.3 führt dies dazu, dass die Gaswärmeleitfähigkeit bereits bei Umgebungsdruck um etwa 50 % reduziert ist. Die eff. Wärmeleitfähigkeit kann demnach den Wert von $25\ \text{mW/m K}$ für ruhende Luft unterschreiten, weshalb mikroporöse Dämmstoffe hinsichtlich ihrer Isolationseigenschaften den konventionellen Materialien prinzipiell überlegen sind. Demgegenüber steht jedoch ein wesentlich höherer Preis, was bei Anwendungen oftmals ein wirtschaftliches Hindernis ist.

⁴⁰Eine Ausnahme bilden hier nur geschlossenporige Schäume, die mit einem Gas mit niedrigerer Wärmeleitfähigkeit als Luft gefüllt sind. Beispielsweise wird die Wärmeleitfähigkeit von Phenolharz-Hartschaum mit $20\text{--}45\ \text{mW/m K}$ angegeben [206, S. 673]. Dies ist damit zu erklären, dass zur Aufschäumung das Treibgas Pentan verwendet wird [16], welches eine Wärmeleitfähigkeit von $13,7\ \text{mW/m K}$ [206, S. 448] aufweist. Da der Schaum größtenteils geschlossenporig ist [16], verbleibt das isolierende Treibgas über einen Zeitraum von typischerweise einigen Wochen bis Monaten in den Poren.

Zu den mikroporösen Materialien zählen insbesondere Aerogele [61; 69] und pyrogene Kieselsäure (exakter: pyrogenes Siliziumdioxid) [55; 58, S. 478–485], welche beide durch Festkörper-Primärstrukturen im Nanometer-Bereich charakterisiert sind. Für SiO_2 -Aerogel wurde bei Normalbedingungen eine eff. Wärmeleitfähigkeit von 16 mW/m K gemessen [118]. Ein noch niedrigerer Wert von 12 mW/m K wurde mit einem organischen Resorzin-Formaldehyd-Aerogel erreicht [127]. Für pyr. Kieselsäure werden Werte knapp unter 20 mW/m K gemessen [68].

2.5.2 Hochtemperatur-Dämmstoffe und Trübungsmittel

Wärmedämmstoffe für den HT-Bereich können konventionell oder mikroporös sein und müssen folgende Anforderungen erfüllen: Erstens müssen sie eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen, welche vor allem für die konventionellen Polymer-Dämmstoffe (Polystyrol, Polyurethan) nicht gegeben ist. Diesbezüglich zeichnen sich insbesondere silikatische Materialien wie Calciumsilikat (als Dämmplatte), Erdalkalisilikatwolle (als Fasermatte), oder pyr. Kieselsäure (als Pulver) aus, welche Temperaturen bis ca. 1.000 °C standhalten. Zweitens muss der starken Zunahme der Strahlungsleitfähigkeit mit der Temperatur (vgl. Gl. 2.42) durch hohe Extinktionskoeffizienten entgegengewirkt werden. Diese können sowohl durch eine Erhöhung der Materialdichte des HT-Dämmstoffs (vgl. Gl. 2.43) als auch durch die Zugabe von Trübungsmitteln erreicht werden.

Trübungsmittel (engl. ‚opacifier‘) lassen sich in Form fein zermahlener Pulver in die meisten Isolationsmaterialien integrieren. Sie erhöhen den Extinktionskoeffizienten auf zweierlei Art: Erstens weisen sie eine zum Teil deutlich höhere massenspezifische Extinktion auf als die reinen HT-Dämmstoffe. Zweitens besitzen die Pulverteilchen keine innere Porosität, sodass die Beimischung des Trübungsmittels mit einer (zusätzlichen) Erhöhung der Materialdichte einhergeht. Falls ein gegebener HT-Dämmstoff Strahlungsfenster – also Wellenlängenbereiche mit besonders niedriger Extinktion – aufweist, so ist darauf zu achten, dass diese durch einen entsprechend hohen Extinktionskoeffizienten des Trübungsmittels möglichst vollständig geschlossen werden. Allgemein lassen sich Trübungsmittel danach unterteilen, ob sie Wärmestrahlung vorwiegend absorbieren oder vorwiegend streuen (vgl. [161, S. 102]). Als Maßgröße hierfür kann die Albedo ω_0 herangezogen werden. Zu den vorwiegend absorbierenden Materialien ($0 \leq \omega_0 \leq 0,5$ für die meisten Wellenlängen) gehören beispielsweise Siliziumcarbid (SiC) oder Borcarbid (B_4C) [110]. Auch Magnetit (Fe_3O_4) ist ein guter Absorber, jedoch muss beachtet werden, dass es in der Gegenwart von Sauerstoff zu Fe_2O_3 oxidiert [161, S. 114], welches schlechtere Extinktionseigenschaften aufweist [161, S. 137]. Ähnliches gilt auch für Kohlenstoff-Ruß [64, S. 112]. Vorwiegend streuende Trübungsmittel ($0,5 \leq \omega_0 \leq 1$ für die meisten Wellenlängen) sind z. B. Ilmenit (FeTiO_3) und Rutil (TiO_2) bei Teilchendurchmessern um 4 μm [110].

Abbildung 2.5 zeigt die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit gebräuchlicher, kommerzieller HT-Dämmstoffe. Ergänzend finden sich in Tab. 2.1 weitere Informationen zu den jeweiligen Materialien, nämlich die Dichte, das ggf. beigemischte Trübungsmittel, die maximale Anwendungstemperatur, sowie die Datenquelle der in Abb. 2.5 gezeigten Wärmeleitfähigkeit. Wie die Abbildung verdeutlicht, erreicht getrübt pyr. Kieselsäure die mit Abstand beste Isolationswirkung. Dies ist durch die Mikroporosität und die dementsprechend verringerte Gaswärmeleitung einerseits, sowie durch die Reduzierung des Strahlungstransports aufgrund des beigemischten Trübungsmittels (SiC) andererseits zu erklären. Mit Preisen von ca. 4.000 €/m³ für pyr.-Kieselsäure-Pressplatten ist diese Dämmlösung jedoch sehr kostenintensiv und ca. 4- bis 10-mal teurer als die anderen Materialien.

Auch exp. Perlit wird (belüftet und ungetrübt) bereits als HT-Dämmung verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit der bisher verwendeten Perlit-Typen ist jedoch höher als die der in Abb. 2.5 gezeigten Materialien; sie liegt ca. 60 % über den Werten für Erdalkalisilikatwolle [150].

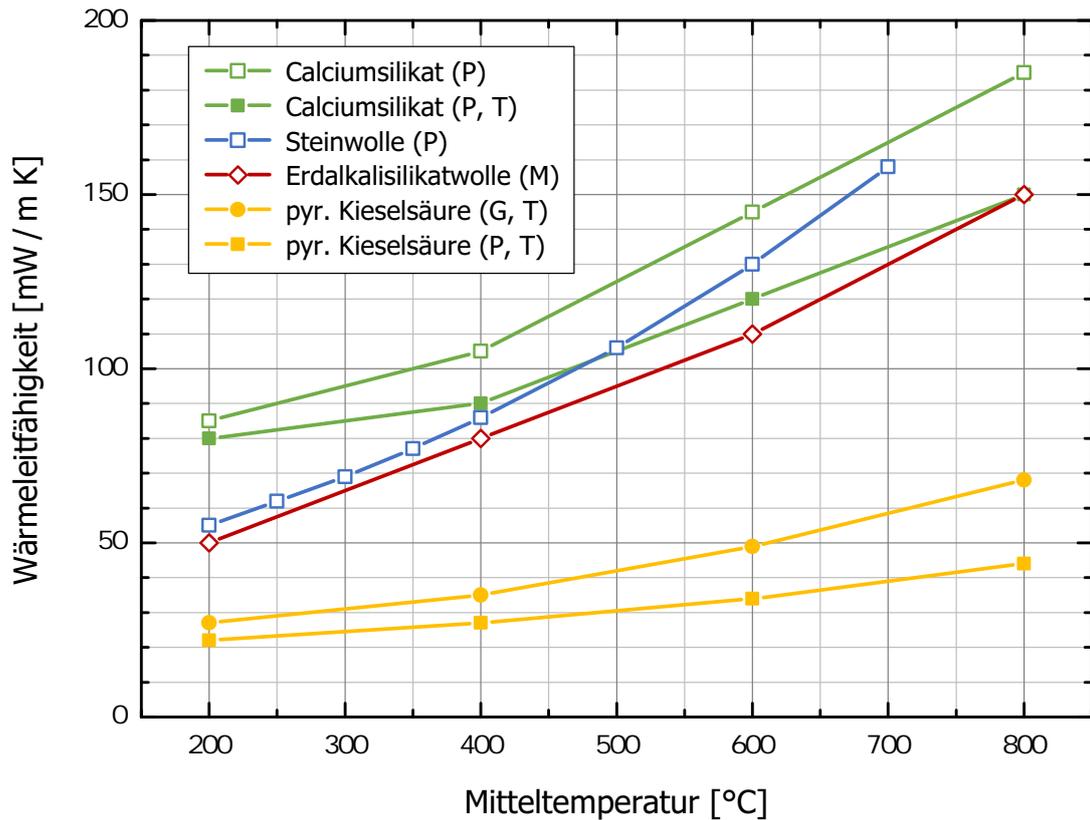


Abbildung 2.5: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_E gängiger HT-Dämmstoffe für Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C. Die Buchstaben in Klammern sowie die Symbole der Datenpunkte geben an, ob das Material als starre Platte (P, Quadratsymbol), flexible Matte (M, Rautensymbol) oder schüttfähiges Granulat (G, Kreissymbol) vorliegt, und ob ein Trübungsmittel (T, ausgefaltetes Symbol) zugemischt ist. Ergänzende Informationen und Datenquellen sind Tab. 2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1: Eigenschaften und Datenquellen der in Abb. 2.5 gezeigten HT-Dämmstoffe.

HT-Dämmstoff	Erscheinungsform	Dichte [kg/m ³]	Trübungsmittel	Maximaltemperatur [°C]	Datenquelle
Calciumsilikat (P)	Platte	285	nein	1.050	[196]
Calciumsilikat (P, T)	Platte	260	ja (ZrO ₂)	1.100	[197]
Steinwolle (P)	Platte aus gepressten Fasern	145	nein	700	[167]
Erdalkalisilikatwolle (M)	Fasermatte	160	nein	1.200	[204]
Pyrogene Kieselsäure (G, T)	Granulat	200	ja (SiC)	950	[137]
Pyrogene Kieselsäure (P, T)	Platte aus gepresstem Pulver	200–250	ja (SiC)	1.000	[138]

2.5.3 Vakuumisolation

Zur Realisierung einer Vakuumisolation (VI) [59, S. 448–467] werden doppelwandige Behälter verwendet, bei denen der Spalt zwischen den Wänden so weit evakuiert ist, dass Konvektion und Gaswärmeleitung vollständig unterdrückt werden. Bei typischen Spaltdicken im Millimeter-Bereich ist hierzu ein Hochvakuum ($p \leq 10^{-4}$ hPa [68]) nötig (vgl. Abb. 2.3). Der Wärmetransport findet dann (neben der Festkörperwärmeleitung über konstruktiv bedingte Wärmebrücken) ausschließlich durch Strahlung statt. Hierbei handelt es sich um einen ungehinderten Strahlungsaustausch zwischen den Wänden, der für hinreichend große Krümmungsradien näherungsweise durch Gl. 2.21 beschrieben wird.⁴¹ Zur Verringerung der durch Strahlung übertragenen Wärmeleistung werden die Wände üblicherweise verspiegelt, sodass sie einen niedrigen Emissionsgrad von $\varepsilon \approx 0,05$ [68] aufweisen. Durch Vergleich von Gl. 2.21 mit Gl. 2.18 lässt sich eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit (s. Abschn. 2.3.4) für die VI definieren.

Anwendungen der Vakuumisolation finden sich bei Isolierkannen und -flaschen sowie in der Kryotechnik, wo die Verwendung sogenannter Dewar-Gefäße üblich ist. Im HT-Bereich ist die VI nicht von praktischer Bedeutung, da die übertragene Strahlungsleistung mit $T_1^4 - T_2^4$ skaliert (Gl. 2.20) und bei hohen Anwendungstemperaturen T_1 selbst mit verspiegelten Oberflächen stark ansteigt (vgl. Abschn. 2.5.5). Somit lohnt sich der technische Aufwand zur Erzeugung des Hochvakuums in der Regel nicht.

2.5.4 Vakuumsuperisolation

REISS bezeichnet eine Wärmeisolation als Superisolation, wenn sie eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als ruhende Luft aufweist⁴². Dabei unterscheidet er diskontinuierliche sowie kontinuierliche Superisolationen [206, S. 1153 f.]. In beiden Varianten erfolgt eine Evakuierung zur Unterdrückung von Gaswärmeleitung und Konvektion. Alternativ wird daher auch die Bezeichnung Vakuumsuperisolation (VSI) verwendet. Sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Superisolationen unterbinden bzw. verringern jedoch zusätzlich auch die Festkörperwärmeleitung und den Strahlungstransport. Bei der diskontinuierlichen Superisolation, welche auch Mehrschicht-Isolation (engl. ‚multilayer insulation‘, MLI) genannt wird, erfolgt die Strahlungsunterdrückung durch parallel angeordnete, verspiegelte Folien, welche als Strahlungsschilde wirken. Festkörperwärmeleitung kann nur über stabförmige Abstandshalter (Spacer) erfolgen, welche zwischen die Folien eingebracht werden. MLIs erreichen hervorragende Dämmwerte, sind jedoch technisch sehr aufwendig und dementsprechend kostenintensiv. Sie werden hier nicht ausführlicher beschrieben, da sie für diese Arbeit nicht relevant sind. Eine vertiefte Betrachtung findet sich in der Literatur bei verschiedenen Autoren [59, S. 483–510; 96, S. 104–123; 199, S. 381–399; 206, S. 1155–1173].

Bei der kontinuierlichen Superisolation wird ein Pulver- oder Faserdämmstoff in einen vakuumdichten Hohlraum eingebracht und evakuiert. Das zur Unterdrückung der Gaswärmeleitung notwendige Vakuum hängt dabei von der effektiven Porengröße des Dämmstoffs ab (vgl. Abb. 2.3). Für mikroporöse Materialien mit d_c zwischen 10 und 100 nm ist $p \approx 1$ hPa bereits ausreichend, während konventionelle Dämmstoffe mit typischen Porengrößen im Bereich von 10 μm bis 1 mm niedrigere, aber technisch immer noch gut zu realisierende Gasdrücke ($p \approx 10^{-3}$ hPa) erfordern. Aufgrund der hohen Kontaktwider-

⁴¹Für eine exakte Beschreibung des Strahlungsaustauschs zwischen den üblicherweise zylindrischen oder sphärischen Oberflächen, siehe [59, S. 449 ff.].

⁴²Genau genommen bezieht sich REISS nicht auf die Wärmeleitfähigkeit, sondern auf den Wärmestrom und definiert eine Superisolation so, dass „unter gleichen Versuchsbedingungen die Verlustwärmeströme durch die thermische Isolierung hindurch deutlich kleiner sind als durch ruhende Luft.“ [206, S. 1153]. Dies ist notwendig, da diese Definition auch die diskontinuierlichen Folienisolationen umfasst, für die sich nur eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit definieren lässt. Die in dieser Arbeit untersuchten kontinuierlichen Pulverisolationen haben jedoch eine echte Wärmeleitfähigkeit, weshalb hier die Definition nicht über den Wärmestrom, sondern über die Wärmeleitfähigkeit erfolgen kann.

stände zwischen den Pulverteilchen bzw. Fasern weisen kontinuierliche Superisolationen nur geringe Festkörperwärmeleitfähigkeiten auf (s. Abschn. 2.4.4). Die Wärmeübertragung durch Strahlung wird durch Absorption und Streuung des eingebrachten Materials wirksam reduziert. Hierbei gilt üblicherweise das Strahlungsdiffusionsmodell und die Strahlungseleitfähigkeit hängt somit im Wesentlichen vom Extinktionskoeffizienten sowie von der Temperatur ab (Gl. 2.33).

Die Verwendung pulverförmiger Dämmstoffe zur Realisierung einer VSI – man kann dann von einer Vakuumpulverisolation (VPI) sprechen – geht zurück auf experimentelle Untersuchungen, die erstmals von DEWAR [44] und später von SMOLUCHOWSKI [181] durchgeführt wurden. Es folgten Beiträge von ABERDEEN & LABY [1] sowie KANNULIK & MARTIN [97].⁴³ In den 1950er und 1960er Jahren wurde die VPI insbesondere mit exp. Perlit für Anwendungen in der Kryotechnik intensiv erforscht [70; 96; 108]. Hauptanwendungsbereich ist hier die Wärmeisolation großer Vorratsbehälter für Flüssiggase, vor allem N₂ (Siedetemperatur –196 °C) und O₂ (–183 °C), aber auch H₂ (–259 °C). Hierzu werden doppelwandige, meist zylindrische Speicherbehälter benutzt, wobei das Perlit-Pulver in den vakuumdichten Hohlraum zwischen Innen- und Außenbehälter (Ringspalt) gefüllt wird. Die bei Tieftemperatur-Anwendungen erreichten eff. Wärmeleitfähigkeiten liegen zwischen 1 mW/mK und 4 mW/mK [70; 163]. In den 1980er Jahren wurde eine VPI mit exp. Perlit zur Dämmung von Fernwärmerohren bis 180 °C untersucht [40; 157]. Schließlich wurde die Perlit-VPI vor einigen Jahren erfolgreich auf Langzeit-Warmwasserspeicher mit Speichertemperaturen bis 150 °C übertragen [12; 13; 73]. In diesem Temperaturbereich beträgt die eff. Wärmeleitfähigkeit aufgrund des höheren Strahlungsanteils ca. 5–8 mW/mK [13; 40].

Eine zur VPI verwandte Isolationsmethode sind sogenannte Vakuumisulationspaneelle (VIP) [66; 68]. Hier wird das Pulver – in der Regel unter Zugabe eines Bindemittels – zu ebenen Paneelen gepresst, mit einer vakuumdichten, dünnen Folie umhüllt und evakuiert. Als Pulvermaterial wird vorwiegend pyr. Kieselsäure verwendet, wobei zum Teil auch Trübungsmittel zur Verringerung des Strahlungstransports hinzugefügt werden. So können bei Raumtemperatur eff. Wärmeleitfähigkeiten von 4 mW/mK erreicht werden [29; 180]. In der jüngeren Vergangenheit wurden auch alternative Materialien sowie Materialmischungen untersucht [3; 140; 142]. VIPs werden u. a. zur Gebäudedämmung, im Transportbereich, sowie in Kühl- und Gefrierschränken eingesetzt.

Mit der temperaturabhängigen Kontinuumswärmeleitfähigkeit der Luft (Abb. 2.2) lässt sich die eingangs vorgestellte Definition von REISS für eine Superisolation auch auf den HT-Bereich übertragen. Sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Superisolationen werden auch bei hohen Temperaturen eingesetzt: So wurden MLIs von SPINLER für die Anwendung in HT-Brennstoffzellen untersucht, wobei aus Kostengründen jedoch auf eine Evakuierung verzichtet wurde [184; 185]. Evakuierte Faserisolationen finden sich z. B. in der Luft- und Raumfahrttechnik [38; 152]. Eine HT-VPI wurde insbesondere zu Beginn der 1980er Jahre als Wärmeisolation einer Natrium-Schwefel-Batterie für Elektrofahrzeuge bis ca. 380 °C untersucht; hierbei wurde getrübe pyr. Kieselsäure als Basismaterial verwendet [28; 160].

2.5.5 Gesamtübersicht: Wärmeisolation bei hohen Temperaturen

Als Zusammenfassung der in den vorangehenden Abschnitten vorgestellten Isolationstechniken zeigt Abb. 2.6 deren Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Anwendungstemperaturen. Hierfür wird die Temperatur T_1 der heißen Seite auf der Abszisse variiert; die Temperatur der kalten Seite beträgt konstant $T_2 = 20$ °C. Die Berechnung der gezeigten Datenpunkte wurde wie folgt durchgeführt:

- Als konventioneller HT-Dämmstoff wurde Erdalkalisilikatwolle gewählt und die in Abb. 2.5 (rote Datenpunkte) gezeigte temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(T)$ durch ein Polynom

⁴³Eine ausführliche Historie der VPI findet sich bei FULK [70, S. 66 ff.].

zweiten Grades angenähert. Anschließend wurde hieraus die mittlere Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_E$ gemäß Gl. 2.40 (erstes Gleichheitszeichen) für die Temperaturen T_1 und T_2 berechnet.

- Als mikroporöser HT-Dämmstoff wurde getrübbte pyr.-Kieselsäure gewählt (grüne Quadrate in Abb. 2.5) und exakt gleich verfahren wie für Erdalkalisilikatwolle.
- Für die Vakuumisolation, welche ergänzend ebenfalls gezeigt ist, wurde die Geometrie ebener, paralleler Platten angenommen und zunächst der flächenspezifische Wärmestrom \dot{Q}/A gemäß Gl. 2.21 berechnet. Hierfür wurde $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,05$ gesetzt, was einer typischen reflektierenden Metalloberfläche entspricht. Unter Verwendung der Fourier-Gleichung (Gl. 2.18) wurde \dot{Q}/A in eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_A umgerechnet, wobei für die Isolationsdicke (Plattenabstand) d ein typischer Wert von 5 cm angenommen wurde. Aufgrund von $\lambda_A \sim d$ schneidet die VI bei kleineren bzw. größeren Dämmstärken entsprechend besser bzw. schlechter ab als in Abb. 2.6 gezeigt.
- Für die HT-VPI wurde $\bar{\lambda}_E$ gemäß Gl. 2.40 für die Temperaturen T_1 und T_2 berechnet. Hierbei wurde $\lambda_L = 5 \text{ mW/m K}$ (als temperaturunabhängig angenommene, reine Festkörperwärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand), sowie $\hat{n}_E^2 = 1$ und $\hat{E}_R^* = 10.000 \text{ m}^{-1}$ gesetzt. Diese Werte sollten für ein optimiertes und getrübbtes Isolationspulver mit hoher Wahrscheinlichkeit erreicht werden (vgl. Kap. 3).

Abbildung 2.6 zeigt allgemein, dass das Evakuieren des Dämmvolumens als Isolationstechnik vor allem bei niedrigeren Temperaturen effektiv ist, während mit steigender Temperatur stattdessen eine Reduzierung des Strahlungstransports durch Absorption und Streuung unumgänglich wird. Die Kombination beider Ansätze, die ausschließlich bei der HT-VPI stattfindet, führt stets zur besten Isolationswirkung.

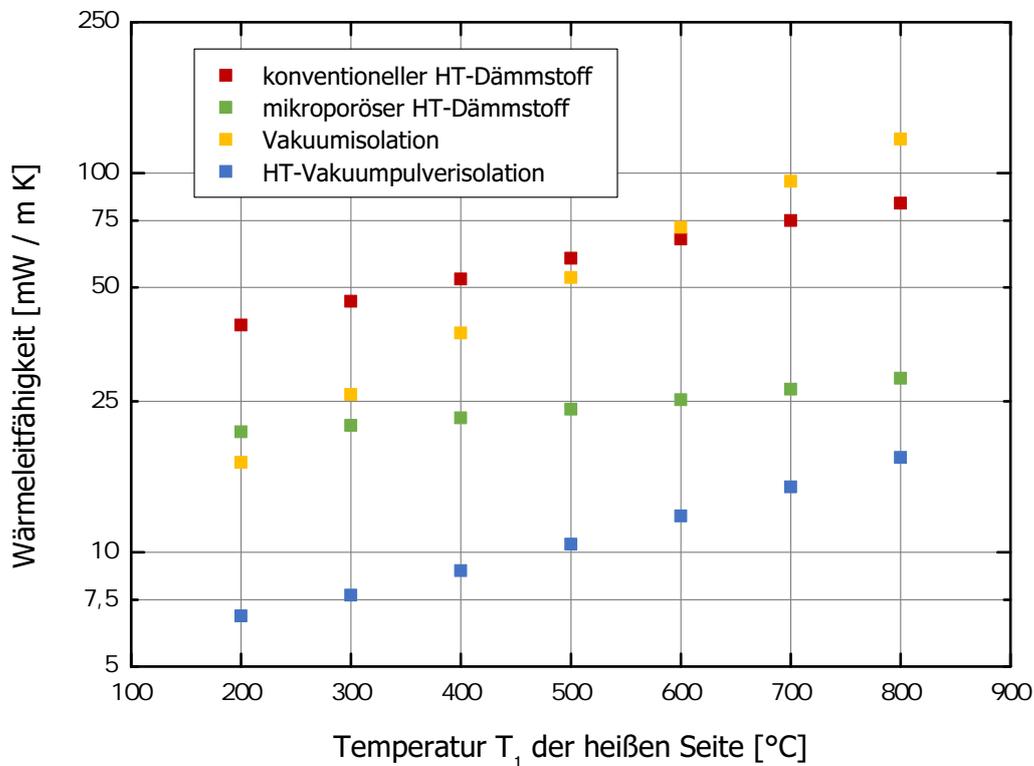


Abbildung 2.6: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Isolationstechniken als Funktion der Temperatur T_1 auf der heißen Seite (auf der Abszisse variiert) bei konstanter Temperatur $T_2 = 20^\circ\text{C}$ auf der kalten Seite. Bei der VI ist die scheinbare Wärmeleitfähigkeit für die Geometrie ebener, paralleler Platten mit einem Plattenabstand von 5 cm gezeigt.

Die VI schneidet zwar bei 200 °C noch besser ab als die beiden Dämmstoffe, wird jedoch mit steigender Temperatur im Vergleich zunehmend schlechter. Der konventionelle Dämmstoff ist bei den niedrigeren Temperaturen aufgrund voll ausgeprägter Gaswärmeleitung die schlechteste Variante, überholt jedoch bei höheren Temperaturen die VI wegen seiner – wenn auch nur mäßigen – Extinktionseigenschaften. Der getrübbte mikroporöse Dämmstoff ist wegen seiner reduzierten Gaswärmeleitfähigkeit stets besser als der konventionelle und nähert sich aufgrund seiner hohen Strahlungsextinktion bei hohen Temperaturen sogar der HT-VPI an. Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass die Extinktion der HT-VPI durchaus noch höher liegen kann als für diese Beispielrechnung angenommen, was zu einem größeren Abstand zwischen mikroporösem Dämmstoff und HT-VPI führt.

2.6 Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren

Die experimentelle Ermittlung der durch Gl. 2.74 gegebenen eff. Wärmeleitfähigkeit eines Materials wird durch eine Reihe verschiedener Messverfahren ermöglicht. Diese lassen sich prinzipiell in stationäre und dynamische Verfahren unterteilen, je nachdem, ob die zeitliche Ableitung des Temperaturfelds innerhalb der Probe verschwindet oder nicht. Bei stationären Methoden erfolgt die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Probe über das Fourier'sche Gesetz (Gl. 2.17), während bei dynamischen Methoden die zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung⁴⁴ herangezogen wird. Im Folgenden werden bei den stationären Verfahren (Abschn. 2.6.1) insbesondere das Plattenverfahren, sowie bei den dynamischen Verfahren (Abschn. 2.6.2) insbesondere das Hitzdrahtverfahren vorgestellt, da diese beiden Messmethoden im experimentellen Teil der Arbeit zum Einsatz kommen. Dabei werden jeweils nur der prinzipielle Messaufbau sowie die mathematische Beschreibung behandelt. Auf Besonderheiten, die sich aus der Anwendung der Messverfahren auf poröse Medien ergeben, wird in Abschn. 3.4 näher eingegangen.

2.6.1 Stationäre Verfahren

Plattenverfahren

Beim Plattenverfahren (Abkürzung GHP von engl. ‚guarded hot plate‘) wird das Probenmaterial zwischen ebene, parallele Platten eingebracht, welche (üblicherweise elektrisch) beheizt und dadurch auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden.⁴⁵ Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Messaufbau, bei dem sich zwei Varianten unterscheiden lassen: Beim Zweiplattenverfahren (Abb. 2.7a) erfolgt ein Sandwich-artiger Aufbau, bestehend aus einer unteren kalten Platte (3a), einer Probe (2a), einer zentralen heißen Platte (1), einer identischen zweiten Probe (2b) sowie einer oberen kalten Platte (3b). Ausgehend von der heißen Platte der Temperatur T_1 fließt ein Wärmestrom \dot{Q} durch beide Proben zu den kalten Platten, welche jeweils auf der Temperatur $T_2 < T_1$ gehalten werden. Zur Unterdrückung lateraler Wärmeverluste wird ein Schutzring (4) verwendet, der die heiße Platte vollständig umgibt und sich auf gleicher Temperatur T_1 befindet. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass ein eindimensionaler Wärmestrom vorliegt. Im stationären Fall, also wenn sowohl die Heizleistungen als auch die Temperaturen der einzelnen Platten zeitlich konstant sind, teilt sich die Heizleistung P_{HP} der heißen Platte symmetrisch auf die beiden Wärmeströme \dot{Q} auf, welche von der heißen Platte jeweils nach oben und unten fließen.

⁴⁴Die Wärmeleitungsgleichung wird auch als Fourier'sche Differentialgleichung bezeichnet. Diese Bezeichnung wird hier nicht verwendet, um Verwechslungen mit dem Fourier'schen Gesetz (Gl. 2.17, in dieser Arbeit auch als Fourier-Gleichung bezeichnet) auszuschließen.

⁴⁵Je nachdem, in welchem Temperaturbereich das Plattenverfahren angewandt wird, kann auch eine Kühlung der Platten erforderlich sein, welche üblicherweise über externe Kühlkreisläufe erfolgt. Im Folgenden wird jedoch angenommen, dass die Messungen deutlich oberhalb der Raumtemperatur erfolgen, sodass es genügt, die Platten zu beheizen.

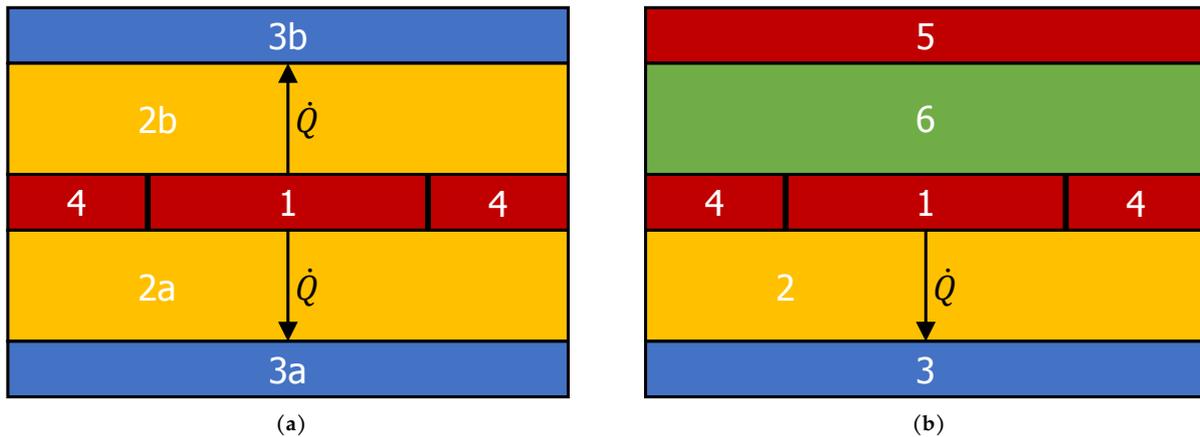


Abbildung 2.7: Schematischer Messaufbau (vertikaler Querschnitt) beim Plattenverfahren. Abb. (a): Zweiplattenverfahren, Abb. (b): Einplattenverfahren.

Aufgrund der ebenen Geometrie lässt sich \dot{Q} aus Gl. 2.18 berechnen und für die Wärmeleitfähigkeit λ des Probenmaterials ergibt sich:

$$P_{HP} = 2\dot{Q} = 2\lambda \frac{A}{d} (T_1 - T_2) \Rightarrow \lambda = \frac{P_{HP} d}{2A(T_1 - T_2)} \quad (2.76)$$

Hierbei bezeichnet A die Oberfläche der heißen Platte und d die Probendicke. Beim Einplattenverfahren (Abb. 2.7b) wird nur eine kalte Platte und entsprechend auch nur eine Probe verwendet. Um den Wärmestrom von der heißen Platte in Richtung der von der Probe abgewandten Seite zu unterdrücken, wird eine zusätzliche Schutzheizung (5), welche auf Temperatur T_1 der heißen Platte gehalten wird, sowie eine Dämmschicht (6) verwendet. In diesem Fall gilt $P_{HP} = \dot{Q}$ und die Wärmeleitfähigkeit kann direkt aus Gl. 2.18 berechnet werden. Die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ beträgt beim Plattenverfahren typischerweise 5 K bis 20 K. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit wird üblicherweise der Mitteltemperatur $(T_1 + T_2)/2$ zugeordnet.

Wie auch von WULF festgestellt, liegt der Vorteil des stationären Plattenverfahrens im Vergleich zu dynamischen Verfahren vor allem in der einfachen mathematischen Bestimmungsgleichung. Nachteilig ist der hohe konstruktive Aufwand, der betrieben werden muss, um die Eindimensionalität des Wärmestroms sicher zu stellen. Außerdem ist die Wartezeit bis zum Erreichen des stationären Zustands sehr lange (mehrere Stunden), insbesondere bei Proben mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten. Weiterhin ist keine Messung bei exakt definierter Temperatur möglich; vielmehr liegt stets eine Temperaturdifferenz ΔT an der Probe an, was streng genommen dazu führt, dass eine mittlere Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}$ gemäß Gl. 2.40 (erstes Gleichheitszeichen) gemessen wird [220, S. 15].

Weitere stationäre Messverfahren

Beim Plattenverfahren wird ausgenutzt, dass die allgemeine Fourier-Gleichung (Gl. 2.17) bei ebener Geometrie einen eindimensionalen Wärmestrom in kartesischen Koordinaten liefert. Die Eindimensionalität ist jedoch auch in zylinder- bzw. kugelsymmetrischen Messaufbauten gegeben, wenn entsprechend Zylinder- bzw. Kugelkoordinaten verwendet werden. Analog zum Plattenverfahren existieren deshalb auch das Rohrverfahren in zylindrischer sowie das Kugelverfahren in sphärischer Geometrie. Eine Übersicht findet sich in der Arbeit von WULF [220, S. 14 f.].

Weiterhin handelt es sich beim Plattenverfahren um ein Absolutverfahren, welches die Wärmeleitfähigkeit der Probe direkt aus den Messgrößen P_{HP} , T_1 , T_2 , A und d liefert (Gl. 2.76). Ferner existieren auch Relativverfahren, die auf dem Vergleich mit einer Referenzprobe bekannter Wärmeleitfähigkeit basieren und ebenfalls von WULF [220, S. 15] beschrieben werden.

2.6.2 Dynamische Verfahren

Hitzdrahtverfahren

Beim Hitzdrahtverfahren (auch: Heißdrahtverfahren, Abkürzung THW von engl. ‚transient hot-wire‘) wird der zeitliche Temperaturanstieg eines elektrisch beheizten Drahts zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Probenmaterials herangezogen. Bezüglich der räumlichen Anordnung des Drahts sowie eines ggf. zusätzlich verwendeten Temperatursensors können drei Varianten unterschieden werden [202, S. 16]:

- Das Kreuzdrahtverfahren, bei dem die Temperaturmessung über ein Thermoelement erfolgt, welches in der Mitte des Drahts befestigt ist.
- Das Paralleldrahtverfahren, wo das Thermoelement in einiger Entfernung parallel zum Draht in der Probe angebracht ist.
- Die Heizdraht-Widerstandstechnik, bei der die Temperatur des Drahts direkt über seinen elektrischen Widerstand gemessen wird.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Heizdraht-Widerstandstechnik verwendet und als Hitzdrahtverfahren bezeichnet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.8 gezeigt: Der Draht wird durch die Probe (gelb eingezeichnet) geführt⁴⁶ und mit zeitlich konstanter Leistung elektrisch beheizt. Die Spannung U zwischen zwei innerhalb der Probe liegenden Anschlusskontakten sowie die Stromstärke I als Spannungsabfall U_S über einen Shuntwiderstand R_S bekannter Größe werden simultan gemessen. Über das Verhältnis

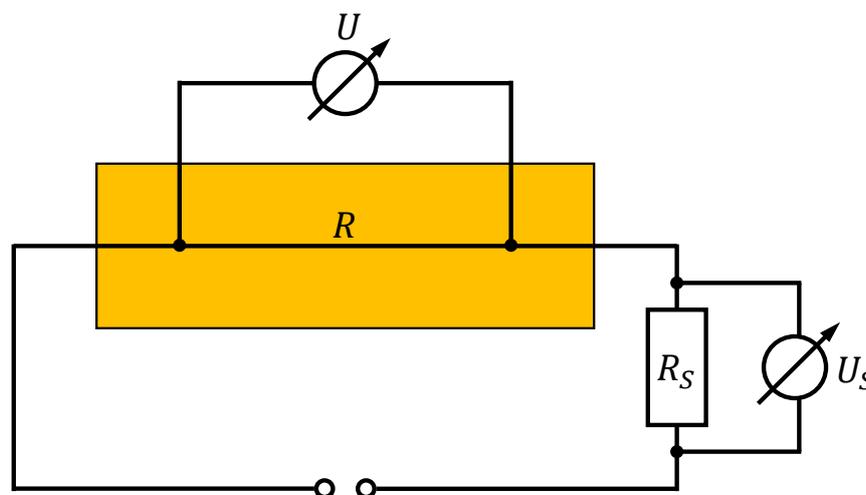


Abbildung 2.8: Schematischer Messaufbau beim Hitzdrahtverfahren.

⁴⁶Zur Vermessung von Festkörpern wird der Draht üblicherweise zwischen zwei quaderförmige, aneinander gepresste Hälften gelegt, wobei zusätzlich eine Nut in das Festkörpermaterial gefräst werden kann.

U/I erhält man den elektrischen Widerstand R des Drahtabschnitts zwischen den beiden Anschlusskontakten, aus dem bei bekannter Temperaturabhängigkeit $R(T)$ des Drahtmaterials die Drahttemperatur T_D berechnet werden kann. Gleichzeitig ergibt das Produkt UI die elektrische Heizleistung P . Gegenüber den beiden anderen Varianten des Hitzdrahtverfahrens hat die Hitzdraht-Widerstandstechnik deshalb den Vorteil, dass der Draht gleichzeitig Heizelement und Temperatursensor ist. Außerdem wird nicht nur die lokale Temperatur an der Position des Thermoelements gemessen, sondern die mittlere Temperatur des Hitzdrahts auf der gesamten Strecke zwischen den Anschlusskontakten.

Zur mathematischen Beschreibung des Hitzdrahtexperiments betrachtet man den Draht als ideale, unendlich ausgedehnte Linienquelle in einem homogenen, quellenfreien Medium unendlicher Ausdehnung, welches die Wärmeleitfähigkeit λ , die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c aufweist, und löst die zugehörige zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung [220, S. 16]

$$\frac{dT}{dt} - \frac{\lambda}{\rho c} \nabla^2 T = 0 \quad (2.77)$$

mit den gegebenen Anfangs- und Randbedingungen [202, S. 17]. Hieraus ergibt sich für die Übertemperatur ΔT_D des Hitzdrahts (d. h. die Differenz aus zeitabhängiger Drahttemperatur T_D und Anfangstemperatur T_0) [48, S. 9]:

$$\Delta T_D = -\frac{\hat{p}_l}{4\pi\lambda} \text{Ei}\left(-\frac{r_D^2}{4\hat{a}t}\right) \quad (2.78)$$

Dabei bezeichnet

$$\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u} du = \gamma + \ln|x| + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k!k} \quad (2.79)$$

die Integraleponentialfunktion, $\hat{a} = \lambda/\rho c$ die Temperaturleitfähigkeit und \hat{p}_l die längenspezifische Heizleistung, welche sich aus dem Verhältnis der Heizleistung $P = UI$ und der Drahtlänge l zwischen den beiden Anschlusskontakten ergibt. Für sehr kleine positive Argumente x , d. h. kleine Drahtradien r_D und große Zeiten t gilt die Näherung $\text{Ei}(-x) \approx \gamma + \ln x$ (vgl. Gl. 2.79) [220, S. 17] mit der Euler'schen Konstante γ . Angewandt auf Gl. 2.78 erhält man für die Drahtübertemperatur ΔT_D die sogenannte Langzeitnäherung [48, S. 9]:

$$\Delta T_D(r_D, t) = \frac{\hat{p}_l}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4\hat{a}t}{r_D^2 \exp \gamma}\right) \quad (2.80)$$

Wird nun ΔT_D gegen $\ln t$ aufgetragen, so ergibt sich bei hinreichend langen Zeiten eine Gerade und aus der Steigung $\hat{p}_l/4\pi\lambda$ lässt sich die Wärmeleitfähigkeit λ der Probe bestimmen.

Der wesentliche Vorteil des Hitzdrahtverfahrens ist die kurze Messdauer, welche für eine Einzelmessung typischerweise zwischen 20 s und 600 s liegt. WULF nennt zudem den simpleren Messaufbau sowie die Tatsache, dass die ermittelte Wärmeleitfähigkeit – anders als beim Plattenverfahren – auf eine definierte Temperatur bezogen werden kann, da ΔT_D in der Regel nur wenige K beträgt. Diese Vorteile werden mit einer wesentlich komplexeren mathematischen Beschreibung erkaufte [220, S. 15].

Weitere dynamische Messverfahren

Varianten des Hitzdrahtverfahrens, bei denen anstelle des beheizten Drahts dünne Metallfolien in Form von Streifen, Scheiben oder Platten verwendet werden, sind bei WULF beschrieben. Ihre mathematische Behandlung ist prinzipiell ähnlich, jedoch führt die abgewandelte Geometrie zu komplexeren Randbedingungen, die sich darin widerspiegeln, dass die Bestimmungsgleichungen für die Wärmeleitfähigkeit nur numerisch gelöst werden können [220, S. 19 ff.].

Schließlich kann noch das dynamische Laser-Flash-Verfahren genannt werden, welches die Temperaturleitfähigkeit $\hat{a} = \lambda / \rho c$ liefert und somit bei Kenntnis von ρ und c auch die Bestimmung von λ ermöglicht. Zur Untersuchung poröser Dämmstoffe ist dieses jedoch Verfahren ungeeignet, da sehr kleine Probenkörper benötigt werden [220, S. 12], und somit die statistische Verteilung von Gas- und Festkörperphase innerhalb eines zufällig ausgewählten Probenkörpers das Ergebnis der Messung beeinflusst.

2.7 Separation der Beiträge zur effektiven Wärmeleitfähigkeit

Eine Messung der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E mittels der in Abschn. 2.6 beschriebenen Verfahren liefert zunächst keine Aussage darüber, in welcher Höhe die Beiträge λ_S , λ_F und λ_P (s. Abschn. 2.4.6) in den Messwert für λ_E eingehen. Für ein analytisches Verständnis des Wärmetransports in einem zu untersuchenden Material ist diese Information jedoch erforderlich. Deshalb werden nachfolgend Methoden beschrieben, die eine Trennung der verschiedenen Beiträge ermöglichen.

Trivialerweise lässt sich der gasdruckabhängige Anteil λ_P experimentell separieren, indem das Material evakuiert wird. Misst man also die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(p)$ als Funktion des Gasdrucks und zusätzlich auch die Wärmeleitfähigkeit λ_V im vollständig evakuierten Zustand, so erhält man $\lambda_P(p)$ direkt aus der Differenz $\lambda_E(p) - \lambda_V$ (s. Gl. 2.74 u. 2.75). Die folgenden Ausführungen widmen sich deshalb im Speziellen der Separation des Strahlungsanteils λ_S . Nachdem zur Berechnung von λ_S gemäß Gl. 2.42 im Wesentlichen nur der Rosseland-gemittelte, eff. Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* erforderlich ist, werden verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von \hat{E}_R^* vorgestellt. Diesbezüglich existiert zum einen eine kalorimetrische Methode (Abschn. 2.7.1), welche neben \hat{E}_R^* auch die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F liefert. Zusätzlich kann \hat{E}_R^* über Infrarot-spektroskopische Messungen bestimmt werden (Abschn. 2.7.2). Prinzipiell ist auch eine rein theoretische Berechnung von \hat{E}_R^* auf Grundlage der Lorenz-Mie-Streutheorie möglich [25, S. 33–39; 33]. Hierzu müssen jedoch massive, sphärische oder zylindrische Partikel vorliegen. Für exp. Perlit scheidet diese Methode aufgrund der inneren Porosität aus.

2.7.1 Kalorimetrische Methode zur Bestimmung der Festkörperwärmeleitfähigkeit und des Extinktionskoeffizienten

Mit dem auf anisotrope Streuung erweiterten Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* erhält man aus Gl. 2.35 für die Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(T)$:

$$\lambda_E(T) = \lambda_L(T) + \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R^*(T)} \stackrel{p \rightarrow 0}{=} \lambda_F + \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R^*} = \lambda_F + B T^3 \quad (2.81)$$

Das zweite Gleichheitszeichen gilt nur, wenn angenommen wird, dass sowohl λ_L als auch \hat{E}_R^* (zumindest näherungsweise) nicht von T abhängen. Aufgrund der relativ ausgeprägten Temperaturabhängigkeit des in $\lambda_L(T)$ eingehenden gasdruckabhängigen Anteils (vgl. Abb. 2.2) gilt dies üblicherweise nur, wenn die Gaswärmeleitung durch Evakuieren vollständig unterdrückt ist. Die im Vergleich wesentlich schwächere Temperaturabhängigkeit der Festkörperwärmeleitung (vgl. Abb. 2.4) spielt gegenüber der stark temperaturabhängigen Strahlungsleitfähigkeit hingegen nur eine untergeordnete Rolle. Bei hinreichend niedrigen Gasdrücken gilt $\lambda_L = \lambda_F$ (Gl. 2.71) und $\lambda_E = \lambda_V$ (Abschn. 2.4.6). Trägt man nun bei verschiedenen Temperaturen gewonnene Messdaten für $\lambda_V(T)$ gegen T^3 auf, so erhält man eine Gerade (drittes Gleichheitszeichen in Gl. 2.81). Der Achsenabschnitt entspricht dabei der Festkörperwärmeleitfähigkeit

λ_F und aus der Geradensteigung

$$B = \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}}{3 \hat{E}_R^*} \quad (2.82)$$

lässt sich der Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* bestimmen [161, S. 90]. Da in eine kalorimetrische Messung sowohl anisotrope Streuung als auch die Strahlungsbeiträge aller Wellenlängen eingehen, liefert die T^3 -Auftragung den gewünschten Rosseland-gemittelten, eff. Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* [206, S. 1183]. Wird $\lambda_E(T)$ über ein Messverfahren bestimmt, bei dem die Probe einer Temperaturdifferenz ausgesetzt ist (z. B. GHP-Verfahren), so ist T^3 prinzipiell durch T_S^3 (Gl. 2.41) zu ersetzen. Bei Temperaturen zwischen 20 °C und 800 °C gilt jedoch allgemein, dass T_S in sehr guter Näherung der Mitteltemperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ gleichgesetzt werden kann, solange die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ klein ($\Delta T \lesssim 20$ K) ist.

Für mikroporöse Materialien ist die Gaswärmeleitung auch im nicht-evakuierten Zustand bereits reduziert (s. Abschn. 2.5.1). Deshalb lässt sich die hier beschriebene Methode auch auf belüftete Messungen mit $\lambda_E(T) = \lambda_L + B T^3$ vergleichsweise gut anwenden [206, S. 1183 u. 1185]. Treten allgemein bei der T^3 -Auftragung Abweichungen von einem linearen Zusammenhang auf, deutet dies darauf hin, dass mindestens eine der Größen λ_L (bzw. λ_F) und \hat{E}_R^* temperaturabhängig sind, oder dass das Medium in einem oder mehreren Wellenlängenbereichen eine zu geringe optische Dicke aufweist [161, S. 90].

2.7.2 Infrarot-spektroskopische Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

Spektroskopische Messungen im Infrarot (IR) bieten eine zusätzliche, unabhängige Möglichkeit zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten poröser Medien. Das grundlegende Vorgehen ist beispielsweise bei CAPS ET AL. [26], FRICKE ET AL. [65] und KUHN ET AL. [112] beschrieben.

Bei rein absorbierenden bzw. isotrop streuenden Materialien genügt es gemäß CAPS ET AL. [26], einen mittels einer IR-Quelle erzeugten Strahl (senkrecht) auf eine Probe zu richten und den spektralen Transmissionsgrad \hat{T}_Λ hinter der Probe in Strahlungsrichtung mit einem IR-Detektor zu messen. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$\hat{T}_\Lambda = \exp(-\tau_{0,\Lambda}) \quad (2.83)$$

lässt sich die optische Dicke $\tau_{0,\Lambda}$ der Probe bestimmen. Weiterhin erhält man bei bekanntem Flächengewicht⁴⁷ m_A der Probe den spektralen, massenspezifischen Extinktionskoeffizienten \hat{e}_Λ [26]:

$$\hat{e}_\Lambda = \frac{\hat{E}_\Lambda}{\rho} = \frac{\hat{E}_\Lambda d}{\frac{m}{A}} = \frac{\tau_{0,\Lambda}}{m_A} \quad (2.84)$$

Nach Anwendung des Rosseland-Mittels (Gl. 2.31) ergibt sich \hat{e}_R und nach Multiplikation mit der separat bestimmten Dichte ρ schließlich \hat{E}_R (Gl. 2.43).

Für Materialien mit anisotroper Streuung ist zur Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit anstelle von \hat{e}_Λ der effektive Extinktionskoeffizient \hat{e}_Λ^* erforderlich. Gemäß CAPS ET AL. kann das Lambert-Beer'sche Gesetz in diesem Fall jedoch nicht zur Bestimmung von \hat{e}_Λ^* verwendet werden [26]. Stattdessen wird eine auf KAGANER [95] zurückgehende Drei-Fluss-Näherung zur Lösung der Strahlungstransportgleichung für ein kaltes, d. h. nicht-emittierendes Medium⁴⁸ verwendet, welche den folgenden Zusammenhang

⁴⁷Die flächenspezifische Masse (Flächengewicht) m_A der Probe lässt sich wesentlich genauer ermitteln als die Probendicke d (vgl. [83, S. 33]), da spektroskopische Messungen an dünnen Proben (typische Dicke zwischen 30 μm und 2 mm [112]) durchgeführt werden.

⁴⁸Üblicherweise werden spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Hier kann die von der Probe emittierte, thermische Strahlungsintensität gegenüber der Intensität der einfallenden Strahlung vernachlässigt werden.

liefert [65]:

$$\hat{T}_{\Lambda,H} = \frac{\frac{5}{9}j^2 - \frac{5}{4}}{1 - j^2} \left(\exp(-\tau_{0,\Lambda}^*) - \exp(-j\tau_{0,\Lambda}^*) - \frac{2}{5}K \sinh(j\tau_{0,\Lambda}^*) \frac{\exp(-\tau_{0,\Lambda}^*(1-j)) - 5K}{\exp(2j\tau_{0,\Lambda}^*) - K^2} \right) + \exp(-\tau_{0,\Lambda}^*) \quad (2.85)$$

Hierbei ist $\hat{T}_{\Lambda,H}$ der spektrale, hemisphärische Transmissionsgrad; die Definitionen der Parameter j und K lauten:⁴⁹

$$j = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1 - \omega_{0,\Lambda}^*}{1 - \frac{\omega_{0,\Lambda}^*}{4}}} \quad K = \frac{1 - \frac{2}{3}j}{1 + \frac{2}{3}j} \quad (2.86)$$

Weiterhin bezeichnen $\tau_{0,\Lambda}^*$ die effektive optische Dicke (vgl. Gl. 2.36) und $\omega_{0,\Lambda}^*$ eine ebenfalls auf anisotrope Streuung erweiterte Albedo⁵⁰[112]:

$$\tau_{0,\Lambda}^* = \tau_{0,\Lambda} (1 - \omega_{0,\Lambda} \bar{\mu}) = \hat{E}_{\Lambda}^* d \quad (2.87)$$

$$\omega_{0,\Lambda}^* = \frac{\omega_{0,\Lambda} (1 - \bar{\mu})}{1 - \omega_{0,\Lambda} \bar{\mu}} \quad (2.88)$$

Über Gl. 2.85 kann nun $\tau_{0,\Lambda}^*$ aus einer Messung von $\hat{T}_{\Lambda,H}$ bestimmt werden; dafür muss jedoch $\omega_{0,\Lambda}^*$ bekannt sein. Dies erfordert die Messung des spektralen, hemisphärischen Reflexionsgrads $\hat{R}_{\Lambda,H,\infty}$ einer zusätzlich zu präparierenden, optisch dicken Probe. Aus dieser Messung ergibt sich $\omega_{0,\Lambda}^*$ gemäß [26; 65]:

$$\hat{R}_{\Lambda,H,\infty} = \frac{1 - \frac{2}{3}j}{1 + j} \Leftrightarrow \omega_{0,\Lambda}^* = \frac{5\hat{R}_{\Lambda,H,\infty} (\hat{R}_{\Lambda,H,\infty} + 4)}{(2\hat{R}_{\Lambda,H,\infty} + 3)(4\hat{R}_{\Lambda,H,\infty} + 1)} \quad (2.89)$$

Aus der mittels Kombination von Gl. 2.85 mit Gl. 2.89 gewonnenen, effektiven optischen Dicke $\tau_{0,\Lambda}^*$ lässt sich wiederum zunächst der spektrale, massenspezifische, effektive Extinktionskoeffizient $\hat{e}_{\Lambda}^* = \tau_{0,\Lambda}^*/m_A$ (Gl. 2.84), anschließend das Rosseland-Mittel \hat{e}_R^* (Gl. 2.31) und schließlich $\hat{E}_R^* = \hat{e}_R^* \rho$ (Gl. 2.43) berechnen.

Speziell für pulverförmige anisotrop streuende Medien wird von KUHN ET AL. eine verfeinerte Methode zur Bestimmung von \hat{e}_{Λ}^* beschrieben: Hierzu werden die Pulverproben auf dünnen Folien als Probenträger präpariert. Anschließend werden die spektralen, hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ gemessen. Als Vorteil gegenüber Gl. 2.85 und Gl. 2.89 können beide Messungen an derselben Probe, die eine optische Dicke von typischerweise 2 bis 3 aufweisen sollte, durchgeführt werden. Die Auswertemethode berücksichtigt die IR-optischen Eigenschaften des Probenträgers. Aufgrund der Komplexität der Lösung wird eine Fit-Routine angewandt, welche aus den gemessenen Größen $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ die effektive optische Dicke $\tau_{0,\Lambda}^*$ und die effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ liefert. Durch Messung des Flächengewichts m_A erhält man \hat{e}_{Λ}^* (vgl. Gl. 2.84). [112]

Ein Vorteil der spektroskopischen Bestimmung von \hat{E}_R^* ist der geringere Zeitaufwand im Vergleich zu temperaturabhängigen, kalorimetrischen Messungen. Zudem liefert die spektroskopische Messung stets einen spektral aufgelösten Extinktionskoeffizienten, sodass nach Anwendung des Rosseland-Mittels die Temperaturabhängigkeit $\hat{E}_R^*(T)$ bekannt ist. Hingegen ist die kalorimetrische Methode streng genommen nur bei grauen Medien (mit $d\hat{E}_R^*(T)/dT = 0$) überhaupt anwendbar; bei schwach temperaturabhängigem $\hat{E}_R^*(T)$ ergibt sich näherungsweise ein Mittelwert über den gesamten Temperaturverlauf [206, S. 1183].

⁴⁹Anstelle von Gl. 2.85 in Verbindung mit Gl. 2.86 wird bei CAPS ET AL. [26] ein geringfügig abweichender Zusammenhang angegeben. Dieser wird hier jedoch nicht zitiert, denn er liefert im Grenzfall $\omega_{0,\Lambda}^* \rightarrow 1$ das physikalisch unsinnige Ergebnis $\hat{T}_{\Lambda,H} > 1$.

⁵⁰Wird die in Fußnote 25 beschriebene, alternative Normierung der Streuphasenfunktion verwendet, so berechnet sich $\omega_{0,\Lambda}^*$ abweichend von Gl. 2.88 gemäß $\omega_{0,\Lambda}^* = (\omega_{0,\Lambda} - \bar{\mu})/(1 - \bar{\mu})$ [26; 65].

Kapitel 3

Literaturübersicht und Stand des Wissens

Dieses Kapitel widmet sich dem für die Arbeit relevanten Stand des Wissens und behandelt im Rahmen einer Literaturübersicht die folgenden Themen: Zunächst werden in Abschn. 3.1 wissenschaftliche Untersuchungen vorgestellt, bei denen exp. Perlit bereits als VPI-Material verwendet wurde, unabhängig vom Temperaturbereich der zugehörigen Anwendung, und unabhängig davon, ob hierbei ein Trübungsmittel eingesetzt wurde. Anschließend werden in Abschn. 3.2 Untersuchungen gezeigt, bei denen alternative VSI-Basismaterialien mit Trübungsmitteln versehen wurden, um hierdurch eine Vakuumsuperisolation speziell für den Hochtemperatur-Bereich zu realisieren. Im darauffolgenden Abschn. 3.3 werden verschiedene Modellgleichungen aus der Literatur zur Berechnung der Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit (s. Abschn. 2.4.5) vorgestellt. Im Anschluss daran werden in Abschn. 3.4 nochmals die beiden Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren (GHP- und THW-Verfahren) behandelt. Nachdem die allgemeinen Prinzipien beider Verfahren bereits in Abschn. 2.6 beschrieben wurden, werden nun Besonderheiten dargestellt, die sich aus der Anwendung der Verfahren auf hochporöse Probenmaterialien ergeben. Ausgehend vom Stand des Wissens werden in Abschn. 3.5 schließlich die Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit abgeleitet und die verwendete Methodik beschrieben.

3.1 Vakuumpulverisolation mit expandiertem Perlit

Nach umfangreicher Recherche ist zum jetzigen Zeitpunkt keine wissenschaftliche Arbeit bekannt, bei der eine VPI mit exp. Perlit oberhalb einer Mitteltemperatur von 300 °C untersucht wurde. Stattdessen decken die bisherigen Untersuchungen vor allem den Tieftemperatur-Bereich (Abschn. 3.1.1) und den Niedertemperatur-Bereich zwischen Raumtemperatur und ca. 200 °C (Abschn. 3.1.2) ab.

3.1.1 Untersuchungen im Tieftemperatur-Bereich

Für Anwendungen in der Kryotechnik, vorwiegend zur Kälteisolation von verflüssigtem Stickstoff, wurde evakuiertes exp. Perlit bereits in den 1950er und 1960er Jahren intensiv erforscht. Exemplarisch hierfür können die zum Teil in Abschn. 2.5.4 bereits zitierten Arbeiten von FULK ET AL. [71], FULK [70], GLASER [74], KROPSCHOT & BURGESS [108] und HOFMANN [87] genannt werden. Typischerweise ist die Perlit-VPI hier einer warmen Seite, die sich auf Raumtemperatur befindet, sowie einer kalten Seite, welche die

Siedetemperatur von Stickstoff ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) annimmt, ausgesetzt. FULK ET AL. präsentieren hierzu im Jahr 1956 die Ergebnisse entsprechender Wärmeleitfähigkeitsmessungen. Im Optimalfall, d. h. bei einer Dichte von etwa 150 kg/m^3 , werden für reines Perlit Werte um 1 mW/m K erreicht; es handelt sich hierbei jedoch um scheinbare Wärmeleitfähigkeiten, deren Absolutwerte nur eine begrenzte Aussagekraft haben.⁵¹ Weiterhin zeigen FULK ET AL. Messdaten für Mischungen aus exp. Perlit und Aluminium-Pulver als Trübungsmittel. Bei einem Mischungsanteil des Trübungsmittels⁵² von ca. $w = 45\%$ ergibt sich ein Minimum der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit von ebenfalls 1 mW/m K . Nachdem für die Mischungen ein Perlit-Material verwendet wurde, welches eine niedrigere Dichte und somit eine höhere Strahlungsleitfähigkeit aufweist als das reine Perlit mit $\rho = 150\text{ kg/m}^3$, wird mit der getriebenen Pulvermischung keine Verbesserung gegenüber dem optimalen, ungetriebenen Material erreicht. [71] In einer nachfolgenden Veröffentlichung aus dem Jahr 1959 präsentiert FULK nochmals ausführlich die Messdaten ohne Trübungsmittel und beschreibt auch die verwendete Messapparatur. Zudem begründet FULK, warum es sich bei den Messwerten in der Regel nur um scheinbare Wärmeleitfähigkeiten handelt. [70]

Auch GLASER untersucht sowohl reines exp. Perlit als auch eine Mischung mit Kohlenstoff-Pulver als Trübungsmittel. Für die Isolationsanwendung mit Raumtemperatur auf der warmen und $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der kalten Seite gibt er für das reine Perlit eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit von $1,6\text{ mW/m K}$ an. Die getriebene Mischung weist einen Trübungsmittelanteil von $w = 40\%$ und eine Wärmeleitfähigkeit von $0,4\text{ mW/m K}$ auf. [74]

Im Jahr 1963 berichten auch KROPSCHOT & BURGESS über Messungen an ungetriebenem und getriebenem Perlit-Pulver. Für das ungetriebene Material werden im Optimalfall erneut scheinbare Wärmeleitfähigkeiten um 1 mW/m K im evakuierten Zustand angegeben. Zur Herstellung getriebener Mischungen werden Aluminium- und Kupfer-Pulver verwendet. Bessere Ergebnisse werden mit Aluminium erreicht. Zum ersten Mal wird auch der Einfluss des Mischverfahrens beschrieben: Allgemein hat exp. Perlit die Eigenschaft, dass die einzelnen Körner durch mechanische Krafteinwirkung auseinanderbrechen können. Verwendet man ein Mischverfahren mit hoher mechanischer Beanspruchung, stellen KROPSCHOT & BURGESS fest, dass sich durch das Zerbrechen der Partikel die Dichte der Mischung erhöht. Das Minimum der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit wird dann bereits bei einem Trübungsmittelanteil von ca. 10% bis 15% erreicht. Unter Verwendung eines schonenderen Mischverfahrens hingegen liegt das Optimum bei etwa $w = 45\%$, wie bereits von FULK ET AL. [71] berichtet. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit der getriebenen Pulvermischungen bei optimalem Mischungsverhältnis liegt allgemein zwischen etwa $0,7\text{ mW/m K}$ und $1,4\text{ mW/m K}$. Die Unterschiede ergeben sich aus der Dichte und Körnung des verwendeten Perlit-Materials. Weiterhin merken KROPSCHOT & BURGESS an, dass Aluminium-Pulver, wenn es mit exp. Perlit gemischt wird, ab einem bestimmten Mischungsanteil ($w \gtrsim 20\%$) in einer Sauerstoff-Atmosphäre zur Selbstentzündung neigt. [108]

Zwei Jahre später beschreibt HOFMANN ebenfalls Messungen an reinem und getriebenem Perlit-Pulver. Als Trübungsmittel verwendet er ebenfalls Aluminium-Pulver bei einem Mischungsanteil von $w = 20\%$. Anders als bei den bisherigen Autoren handelt es sich bei den Messwerten von HOFMANN nicht um scheinbare, sondern um effektive Wärmeleitfähigkeiten. Für das ungetriebene, evakuierte Perlit-Material misst HOFMANN einen Wert von ca. $1,5\text{ mW/m K}$ bei einer Dichte von 50 kg/m^3 . Durch Beimischung des Trübungsmittels erhöht sich die Dichte auf 58 kg/m^3 ; die gemessene Wärmeleitfähigkeit verringert sich auf etwa $0,9\text{ mW/m K}$. [87]

⁵¹Konkret zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Dichten (zwischen 50 kg/m^3 und ca. 140 kg/m^3) eine Abhängigkeit vom Emissionsgrad der Berandungen. Bei der höchsten Dichte von 150 kg/m^3 ist der Unterschied nur sehr gering. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass bei dieser Dichte der Extinktionskoeffizient ausreichend hoch für eine optisch dicke Probe ist (vgl. Gl. 2.43). Der zugehörige Messwert von ca. 1 mW/m K wäre dann eine echte Wärmeleitfähigkeit (vgl. Abschn. 3.4.2).

⁵²Mischungsanteile für Pulvermischungen werden in dieser Arbeit prinzipiell als Massenanteile angegeben. Die Einheit % ist demzufolge als Gewichts-% zu verstehen. Der Mischungsanteil des Trübungsmittels wird mit w bezeichnet.

Der Wissensstand zur Wärmeisolierung in der Kryotechnik gegen Ende der 1960er Jahre wird von KAGANER im Rahmen einer Monografie dargestellt. Dabei beschreibt KAGANER unterschiedliche Isolations-techniken, insbesondere VPI und MLI (s. Abschn. 2.5.4), theoretische Ansätze zur Berechnung des jeweiligen Wärmetransports, verschiedene evakuierbare Dämmstoffe (insbesondere auch exp. Perlit), experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeiten unterschiedlicher Materialien, sowie praktische Aspekte, wie beispielsweise Wärmebrücken, die Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums und verschiedene Ausführungen kryotechnischer Isolationssysteme. [96] Für ungetrübtes, evakuiertes Perlit-Pulver werden erneut Wärmeleitfähigkeiten um 1 mW/m K angegeben [96, S. 87].

Spätere Arbeiten anderer Autoren (z. B. [195]) liefern gegenüber dem bereits beschriebenen Wissensstand keine fundamental neuen Erkenntnisse, sodass innerhalb dieses Abschnitts nachfolgend nur noch zwei Arbeiten präsentiert werden, welche in besonderem Maße relevant sind. Zunächst ist die Arbeit von KLIMESCH zu erwähnen, in der verschiedene Mischverfahren für Pulverdämmstoffe und Trübungsmittel beschrieben werden, wobei die einzelnen Verfahren sich bezüglich der mechanischen Beanspruchung der Materialien während des Mischvorgangs unterscheiden. Als besonders schonend stellt sich ein Mischverfahren heraus, bei dem die Komponenten in ein verschließbares Behältnis eingebracht werden, welches anschließend von Hand geschüttelt wird. Hierbei ist keine signifikante Erhöhung der Probenichte feststellbar. [102, S. 18–21] Zudem weist KLIMESCH die Gültigkeit von Gl. 2.68 für exp. Perlit bei Raumtemperatur nach [102, S. 43], was als Bestätigung für die Anwendbarkeit des Strukturfaktor-Modells gesehen werden kann (vgl. Abschn. 2.4.4).

Weiterhin ist die Arbeit von RETTELBACH zu nennen, in der die eff. Wärmeleitfähigkeit verschiedener evakuierter Pulverdämmstoffe im Tieftemperatur-Bereich zwischen -263 °C und 2 °C untersucht wird. Neben Aerogelen und gef. Kieselsäure verwendet RETTELBACH auch ein Perlit-Granulat, welches einen Korndurchmesser zwischen 1 mm und 2 mm sowie eine Schüttdichte von 40 kg/m^3 aufweist. Er misst die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(T)$ dieses Materials zwischen -263 °C und -23 °C , wobei Werte zwischen ca. $0,4 \text{ mW/m K}$ und $4,6 \text{ mW/m K}$ erreicht werden. Anschließend ermittelt RETTELBACH die reine Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_F(T)$, indem er den gemäß Gl. 2.42 berechneten Strahlungsanteil $\lambda_S(T)$ subtrahiert. Hierbei greift er auf IR-spektroskopisch bestimmte Extinktionskoeffizienten zurück. Durch Vergleich von $\lambda_F(T)$ mit der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von a-SiO₂ (Kieselglas) beweist RETTELBACH die Gültigkeit von Gl. 2.64 für exp. Perlit. Somit liegt ein weiterer Beweis für die Anwendbarkeit des Strukturfaktor-Modells vor. Verglichen mit den übrigen, in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen fallen die Absolutwerte der eff. Wärmeleitfähigkeit (ca. 2 mW/m K bereits bei -173 °C Mitteltemperatur) bei RETTELBACH vergleichsweise hoch aus. Dies lässt sich damit erklären, dass die Messungen grundsätzlich unter mechanischer Druckbelastung mit $p_{MB} = 15 \text{ kPa}$ bzw. $p_{MB} = 100 \text{ kPa}$ durchgeführt werden, was zu einer Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit führt (Gl. 2.63). [163; 164]

3.1.2 Untersuchungen im Niedertemperatur-Bereich

Für Dämmanwendungen im Niedertemperatur-Bereich wurde die Perlit-VPI erst ab Beginn der 1980er Jahre untersucht, also zu einem Zeitpunkt, als sie in der Kryotechnik bereits seit über 20 Jahren zum Stand der Technik gehörte. Zur Vakuumsuperisolation doppelwandiger Fernwärmeleitungen untersucht DEIMLING erstmals den Wärmetransport durch Faserdämmstoffe und verschiedene Perlit-Pulver. Dazu misst er die eff. Wärmeleitfähigkeit bei Mitteltemperaturen im Bereich $30 \text{ °C} \leq \bar{T} \leq 110 \text{ °C}$ und Gasdrücken im Bereich $0,1 \text{ hPa} \leq p \leq 1.000 \text{ hPa}$. Bei $p = 0,1 \text{ hPa}$ weisen die untersuchten Perlit-Pulver eff. Wärmeleitfähigkeiten zwischen ca. 5 mW/m K und 15 mW/m K auf, wobei diese Werte mit hoher Wahrscheinlichkeit noch einen gewissen Anteil an Wärmeleitung über das Restgas enthalten. [40; 41] Einige Jahre

später berichtet RATH über weitere Untersuchungen an Faserdämmstoffen und Perlit-Pulvern zur Vakuumsuperisolation von Fernwärmeleitungen. Dabei betrachtet er denselben Temperatur- und Gasdruckbereich wie DEIMLING und misst für ungetrübte Perlit-Pulver auch ähnliche eff. Wärmeleitfähigkeiten. Wie in der Kryotechnik verwendet RATH zusätzlich Aluminium-Pulver als Trübungsmittel. Hierdurch erreicht er bei grobkörnigen Perlit-Pulvern eine Reduzierung der eff. Wärmeleitfähigkeit, die allerdings vergleichsweise gering ausfällt (maximal 16 %). Bei einem feinkörnigen Perlit-Pulver, für das die Zugabe von Aluminium-Pulver aus Sicherheitsgründen (Explosionsgefahr) nicht untersucht werden kann, werden jedoch insgesamt noch niedrigere Wärmeleitfähigkeiten als bei den grobkörnigeren, getriebenen Perlit-Pulvern gemessen. [157]

Im Rahmen der Entwicklung hochdämmender Fassadenelemente in Form von evakuierten Glaspaneelen untersuchen CAPS ET AL. zwischen 1994 und 1997 verschiedene evakuierbare Pulverdämmstoffe sowie Mischungen mit Trübungsmitteln. Dabei messen sie die Wärmeleitfähigkeit der Pulver und Mischungen bei Mitteltemperaturen im Bereich $20\text{ °C} \leq \bar{T} \leq 300\text{ °C}$. Im Hinblick auf die Anwendung, wo die evakuierten Dämmpaneele dem atmosphärischen Luftdruck ($p_{MB} = 100\text{ kPa}$) ausgesetzt sind, erfolgen diese Messungen prinzipiell unter mechanischer Druckbelastung. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit der $\alpha\text{-SiO}_2$ -Pulver wird über das Strukturfaktor-Modell (Gl. 2.64) beschrieben. In Bezug auf die eingesetzten Pulvermischverfahren stellen auch CAPS ET AL. fest, dass Mischverfahren mit hoher mechanischer Beanspruchung (z. B. Stiftmühle) zwar eine homogene Durchmischung bewirken, jedoch einige der Pulverkörner dabei zerbrechen. Bei Anwendung des schonenden Handmischverfahrens mit einer Kelle verbleiben hingegen Inhomogenitäten der Mischung. Zunächst untersuchen CAPS ET AL. reines, evakuiertes Perlit-Pulver und messen bei Raumtemperatur und dem niedrigsten Belastungsdruck von $p_{MB} = 10\text{ kPa}$ eine eff. Wärmeleitfähigkeit von 4 mW/m K . Im unbelasteten Zustand beträgt die Schüttdichte des exp. Perlits 100 kg/m^3 . Weiterhin bestimmen CAPS ET AL. IR-spektroskopisch den massenspezifischen Extinktionskoeffizienten⁵³ $\hat{\epsilon}_\Lambda$ zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$. Hieraus berechnen sie das Rosseland-Mittel und erhalten für Raumtemperatur den Wert $\hat{\epsilon}_R = 40\text{ m}^2/\text{kg}$. Anschließend untersuchen CAPS ET AL. verschiedene Pulvermischungen, wobei neben einem Trübungsmittel stets auch pyr. bzw. gef. Kieselsäure beigemischt wird. Bei Raumtemperatur und $p_{MB} = 10\text{ kPa}$ wird die niedrigste eff. Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_E = 2,2\text{ mW/m K}$) von einer Mischung aus 70 % exp. Perlit, 20 % pyr. Kieselsäure und 10 % Ruß erreicht. Ein ähnlich niedriger Wert ($\lambda_E = 2,5\text{ mW/m K}$) wird auch für eine Mischung aus 40 % exp. Perlit, 40 % gef. Kieselsäure und 20 % Fe_3O_4 gemessen. Bei $\bar{T} = 150\text{ °C}$ weist diese Mischung einen Wert von $\lambda_E = 4\text{ mW/m K}$ auf. Die übrigen Messungen oberhalb von Raumtemperatur werden mit höherer Druckbelastung ($p_{MB} = 100\text{ kPa}$) durchgeführt und sind somit nicht direkt vergleichbar. Zusätzlich geben CAPS ET AL. auch die aus temperaturabhängigen Messungen (vgl. Abschn. 2.7.1) bestimmten massenspezifischen Extinktionskoeffizienten der getriebenen Pulvermischungen an. Hierbei werden sowohl mit 20 % Fe_3O_4 als auch mit 10 % Ruß als Trübungsmittel Werte um $50\text{ m}^2/\text{kg}$ erreicht. Aufgrund unterschiedlicher Dichten der Pulvermischungen ergibt sich für die Mischung mit 20 % Fe_3O_4 ein höherer Extinktionskoeffizient ($\hat{E}_R = 15.400\text{ m}^{-1}$) als für die Mischung mit 10 % Ruß ($\hat{E}_R = 11.300\text{ m}^{-1}$). [31; 32]

Zur Wärmeisolation doppelwandiger, zylindrischer Warmwasserspeicher untersuchen BEIKIRCHER ET AL. zwischen 2010 und 2012 eine VPI mit reinem exp. Perlit. Dabei betrachten sie den Temperaturbereich $20\text{ °C} \leq \bar{T} \leq 180\text{ °C}$. Die Dichte des exp. Perlits liegt zwischen 55 kg/m^3 und $92,4\text{ kg/m}^3$. Zunächst bestimmen BEIKIRCHER ET AL. über IR-spektroskopische Messungen den massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ zwischen $1,4\text{ }\mu\text{m}$ und $18\text{ }\mu\text{m}$ und berechnen anschließend das Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*$. Im betrachteten Temperaturbereich liegt $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ bei ca. $40\text{ m}^2/\text{kg}$. Sowohl das Extinktionsspektrum als auch die Absolutwerte von $\hat{\epsilon}_R^*$ sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Messung von CAPS ET AL. [31].

⁵³Es kann davon ausgegangen werden, dass CAPS ET AL. in Wahrheit den massenspezifischen, effektiven Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ bestimmen (vgl. Fußnote 58). Hierzu lassen sich in [31] jedoch keine genauen Informationen finden.

Weiterhin führen BEIKIRCHER ET AL. Wärmeleitfähigkeitsmessungen durch, aus denen sie ein Rechenmodell für die eff. Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Perlit-Materials in Abhängigkeit von Temperatur, Gasdruck und Dichte entwickeln. Im evakuierten Zustand sowie bei $\bar{T} = 50\text{ °C}$ (gewöhnlicher Warmwasserspeicher) lässt sich λ_E durch Verwendung einer Dichte von ca. $\rho = 60\text{ kg/m}^3$ minimieren; der entsprechende Wert beträgt 7 mW/m K . Hiervon entfallen knapp 3 mW/m K auf Festkörperwärmeleitung und etwas mehr als 4 mW/m K auf den Strahlungsanteil. [12; 13]

Im Jahr 2014 berichten ALAM ET AL. über Untersuchungen an Pulvermischungen, die aus exp. Perlit, pyr. Kieselsäure und SiC als Trübungsmittel bestehen. Hintergrund ist die Kostenreduzierung von Vakuuminulationspaneelen (VIPs, s. Abschn. 2.5.4). Dabei erhöht sich die gemessene eff. Wärmeleitfähigkeit der Pulvermischungen mit zunehmendem Perlit-Anteil. Unter Kostengesichtspunkten empfehlen ALAM ET AL. als Optimum eine Mischung, die 30 % exp. Perlit und 10–15 % SiC enthält. Diese erreicht bei Raumtemperatur und $p \leq 0,5\text{ hPa}$ eine eff. Wärmeleitfähigkeit von $7,6\text{ mW/m K}$. [3]

Einige Jahre nach BEIKIRCHER ET AL. untersuchen auch GERSCHITZKA ET AL. eine VPI mit exp. Perlit zur Isolation von Warmwasserspeichern bei der Mitteltemperatur $\bar{T} = 50\text{ °C}$. Sie verwenden dabei sowohl ein grobkörniges ($\rho = 73\text{ kg/m}^3$) als auch ein feinkörniges ($\rho = 183\text{ kg/m}^3$) Perlit-Pulver. Die gemessenen eff. Wärmeleitfähigkeiten im evakuierten Zustand ($p = 0,02\text{ hPa}$) betragen $11,5\text{ mW/m K}$ für das grobkörnige, sowie $8,3\text{ mW/m K}$ für das feinkörnige exp. Perlit. Die Messwerte sind somit etwas höher als bei BEIKIRCHER ET AL. Zudem untersuchen GERSCHITZKA ET AL. Mischungen aus dem grobkörnigen exp. Perlit und pyr. Kieselsäure mit dem Ziel, durch die Mikroporosität der pyr. Kieselsäure niedrigere Wärmeleitfähigkeiten bei höheren Gasdrücken ($1\text{ hPa} \leq p \leq 10\text{ hPa}$) zu erreichen. Als Optimum identifizieren sie hierbei eine Mischung, die aus 70 % exp. Perlit und 30 % pyr. Kieselsäure besteht. [73; 115]

3.2 Hochtemperatur-Vakuumsuperisolation mit alternativen Basismaterialien

Alternative Materialien, mit denen sich eine HT-VSI realisieren lässt, sind insbesondere pyr. und gef. Kieselsäure (als Pulver) sowie Aerogele (als Monolith, Granulat oder Pulver). Da diese beiden Materialtypen eine vergleichsweise niedrige Extinktion aufweisen, werden nicht nur im HT-Bereich, sondern zum Teil auch für Anwendungen bei Raumtemperatur üblicherweise Trübungsmittel beigemischt. Allgemein lassen sich auch Fasermaterialien für eine HT-VSI verwenden; bei ihnen erfolgt eine Erhöhung der Extinktion jedoch außer durch Beimischung von Trübungsmitteln [227] vor allem durch Beschichtung mit reflektierenden Metallen [26; 161, S. 175–184]. Nachfolgend werden wissenschaftliche Arbeiten beschrieben, bei denen die eff. Wärmeleitfähigkeit der eingangs genannten alternativen VSI-Materialien im HT-Bereich, d. h. mindestens bei einer Mitteltemperatur von $\bar{T} = 200\text{ °C}$ gemessen wird. Außerdem werden Untersuchungen zu den Extinktionskoeffizienten verschiedener Trübungsmittel unabhängig von der Temperatur vorgestellt, da die hieraus abgeleiteten Ergebnisse sich direkt auf den HT-Bereich übertragen lassen.

Im Jahr 1974 beschreibt DICKSON gasdruckabhängige Messungen an verschiedenen HT-Dämmstoffen. Dabei untersucht er auch eine Isolation auf Basis von pyr. Kieselsäure; es werden jedoch keine Angaben zum verwendeten Trübungsmittel und zum Mischungsverhältnis gemacht. Bei Temperaturen von $T = 675\text{ °C}$ auf der heißen und $T = 30\text{ °C}$ auf der kalten Seite der Isolation misst DICKSON im evakuierten Zustand ($p = 1,33\text{ hPa}$) eine eff. Wärmeleitfähigkeit von ca. 13 mW/m K . [45]

Zu Beginn der 1980er Jahre finden in Deutschland umfangreiche Untersuchungen einer HT-VSI mit getrüberter pyr. Kieselsäure statt. Die beabsichtigte Anwendung ist eine Natrium-Schwefel-Batterie für Elek-

trofahrzeuge⁵⁴, die eine Arbeitstemperatur von mindestens $T = 290\text{ °C}$ benötigt. Um die Einsatzfähigkeit der Fahrzeuge auch nach längeren Standzeiten (max. 48 Stunden) zu gewährleisten, ist eine hoch-effiziente HT-Wärmedämmung erforderlich. Aufgrund der rechteckigen Form der Batterien muss das Isolationsmaterial zudem druckbelastbar (atmosphärischer Luftdruck, $p_{MB} = 100\text{ kPa}$) sein, sodass entsprechende Wärmeleitfähigkeitsmessungen stets unter diesem Belastungsdruck durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von BÜTTNER ET AL. [24], CAPS ET AL. [28], REISS [160], CAPS ET AL. [33] und REISS [161, S. 101–148] zu nennen. Diese Auflistung umfasst die wichtigsten, jedoch nicht alle Arbeiten, da z. B. alternativ auch Faserisolationen untersucht werden [227]. Im Einzelnen lassen sich die Untersuchungen wie folgt zusammenfassen:

- BÜTTNER ET AL. beschreiben eine stationäre Plattenapparatur für Wärmeleitfähigkeitsmessungen und führen Messungen an zu Platten verpressten Pulvermischungen durch, die aus pyr. Kieselsäure, Fe_3O_4 und TiO_2 als Trübungsmittel, sowie Glasfasern (zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Pressplatten) bestehen. Der Trübungsmittelanteil beträgt hierbei $w = 17\%$. Bei einer maximalen (Strahlungs-)Mitteltemperatur von $T_S = 230\text{ °C}$ werden eff. Wärmeleitfähigkeiten zwischen 8 mW/m K und 9 mW/m K gemessen. [24]
- CAPS ET AL. führen IR-spektroskopische Messungen an pyr. Kieselsäure und verschiedenen Trübungsmitteln zur Bestimmung des massenspezifischen Extinktionskoeffizienten durch. Um das Strahlungsfenster von pyr. Kieselsäure unterhalb von $8\text{ }\mu\text{m}$ effektiv zu schließen, stellen sich Fe_3O_4 , FeTiO_3 und SnO als geeignet heraus. [28]
- REISS führt ebenfalls Experimente an pyr. Kieselsäure und verschiedenen Trübungsmitteln (Fe_3O_4 , SiC , TiO_2 , ZrO_2) durch. Als Bewertungskriterium zieht er jedoch nicht den Extinktionskoeffizienten, sondern den Transmissionsgrad heran, wobei die niedrigste Transmission mit Fe_3O_4 erreicht wird. Anschließend stellt REISS Pulvermischungen unter Verwendung eines Rhönradmischers sowie eines Fluidmischers her. Dabei stellt er eine unvollständige Dispergierung des Trübungsmittels Fe_3O_4 fest. Die Größe der verbleibenden Agglomerate stellt sich jedoch als vorteilhaft in Bezug auf Mie-Streuung heraus. Schließlich verpresst REISS verschiedene Pulvermischungen, die aus pyr. Kieselsäure, Fe_3O_4 , TiO_2 und Glasfasern bestehen und einen Trübungsmittelanteil von $w = 17\%$ aufweisen, zu Platten und führt Wärmeleitfähigkeitsmessungen durch. Ebenso wie bereits BÜTTNER ET AL. [24] erhält er dabei Wärmeleitfähigkeiten zwischen 8 mW/m K und 9 mW/m K bei $T_S = 230\text{ °C}$. [160]
- CAPS ET AL. führen wiederum IR-spektroskopische Messungen an Trübungsmitteln durch. Erneut stellen sich insbesondere Fe_3O_4 , sowie in geringerem Maße auch MoTe_2 als geeignet heraus. [33]
- Ein Gesamtüberblick der durchgeführten Untersuchungen findet sich schließlich bei REISS [161, S. 101–148].

Zwischen 1989 und 1992 untersuchen FRICKE ET AL. verschiedene VSI-Materialien und Trübungsmittel. Zunächst stellen sie monolithische Aerogele her, die mit Kohlenstoff-Ruß getrübt sind. Aufgrund der hervorragenden Absorptionseigenschaften des Rußes werden gute Ergebnisse bereits bei einem Trübungsmittelanteil von $w = 5\%$ bzw. $w = 10\%$ erreicht. Bei einer maximalen Strahlungsmitteltemperatur von $T_S \approx 280\text{ °C}$ beträgt die eff. Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand ca. 15 mW/m K . Weiterhin zermahlen FRICKE ET AL. ein kommerzielles Aerogel-Granulat zu feinen Pulvern und mischen ebenfalls

⁵⁴Nachdem das Problem der Selbstentzündung der Batterien nicht vollständig abgestellt werden konnte, wurde die Entwicklung der Natrium-Schwefel-Batterie für die Anwendung in Fahrzeugen schließlich eingestellt (vgl. [89]).

5 % bzw. 10 % Ruß hinzu. Die eff. Wärmeleitfähigkeit dieser Pulvermischungen wird bei einem Belastungsdruck von $p_{MB} = 10 \text{ kPa}$ gemessen. Für die Mischung mit $w = 5 \%$ wird ein Wert von 10 mW/m K bei $T_S \approx 300 \text{ °C}$ ermittelt.⁵⁵ Außerdem untersuchen FRICKE ET AL. auch eine kommerzielle, zu Formteilen verpresste Pulvermischung, die aus pyr. Kieselsäure, FeTiO_3 als Trübungsmittel ($w \approx 33 \%$), sowie Glasfasern besteht. Bei einer Strahlungsmitteltemperatur von $T_S \approx 250 \text{ °C}$ und einem Belastungsdruck von $p_{MB} = 10 \text{ kPa}$ wird eine eff. Wärmeleitfähigkeit von 6 mW/m K bestimmt. Schließlich führen FRICKE ET AL. auch IR-spektroskopische Messungen an TiO_2 und verschiedenen Ruß-Sorten durch und bestimmen jeweils den spektralen, massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten \hat{e}_λ^* . [64]

Im Jahr 1993 veröffentlichen KUHN ET AL. die Ergebnisse aus theoretischen Betrachtungen und Experimenten zum massenspezifischen Extinktionskoeffizienten von a- SiO_2 -Pulvern und Trübungsmitteln. Dabei stellen sie insbesondere eine theoretische Beschreibung des Effekts der abhängigen Streuung vor. Bei hohen Packungsdichten der Streuzentren können diese nicht mehr als unabhängig voneinander betrachtet werden, da die Streuung an einem Teilchen durch die Anwesenheit benachbarter Streuzentren beeinflusst wird. Dies führt dazu, dass der Streukoeffizient \hat{S} (s. Abschn. 2.4.2) abhängig vom Abstand der Streuzentren und somit vom Festkörpervolumenanteil $1 - \Phi$ des Mediums wird. Aus entsprechenden Berechnungen für ein streuendes Trübungsmittel (TiO_2) ergibt sich bei einer Porosität von $\Phi = 0,9$ bereits eine Reduktion des Streukoeffizienten \hat{S} um ca. 50 %. Weiterhin beschreiben KUHN ET AL. mithilfe der Lorenz-Mie-Streutheorie den Einfluss der TiO_2 -Partikelgröße auf die Extinktion. In Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung lässt sich ein optimaler Teilchendurchmesser der Streuzentren bestimmen; für IR-Strahlung liegt dieses Optimum je nach Temperatur zwischen $2 \text{ }\mu\text{m}$ und $3 \text{ }\mu\text{m}$. Zudem berechnen KUHN ET AL. den spektralen, massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten \hat{e}_λ^* für Mischungen aus pyr. Kieselsäure und TiO_2 bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. In sehr guter Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Messungen zeigt sich hier folgendes Bild: Bis zu einem Trübungsmittelanteil von $w = 70 \%$ steigt \hat{e}_λ^* nahezu linear an, durchläuft dann ein Maximum bei $w = 85 \%$, und fällt bei noch höheren Trübungsmittelanteilen aufgrund von abhängiger Streuung wieder ab.⁵⁶ Schließlich führen KUHN ET AL. auch Untersuchungen zu absorbierenden Trübungsmitteln durch. Hierzu bestimmen sie die Extinktionsspektren verschiedener Kohlenstoff-Ruße und rußgetriebener Aerogele, wobei der Trübungsmittelanteil zwischen 5 % und 15 % variiert. [111]

Zwei Jahre später beschreibt EBERT Wärmeleitfähigkeitsmessungen an evakuierten, rußgetriebenen, monolithischen Aerogelen zwischen $T = 27 \text{ °C}$ und $T = 612 \text{ °C}$ (Probentemperatur). Der Trübungsmittelanteil beträgt $w = 2,8 \%$. Bei $T = 287 \text{ °C}$ wird eine eff. Wärmeleitfähigkeit von 14 mW/m K angegeben, die in guter Übereinstimmung mit den Werten von FRICKE ET AL. [64, S. 28] ist. Bei der maximalen Temperatur von $T = 612 \text{ °C}$ beträgt die eff. Wärmeleitfähigkeit 38 mW/m K . [48, S. 69–73]

Ebenfalls im Jahr 1995 präsentieren KUHN ET AL. IR-spektroskopische Messungen an getriebenen Aerogelen. Als Trübungsmittel werden B_4C , Fe_3O_4 , FeTiO_3 , SiC und TiO_2 verwendet. Dabei messen KUHN ET AL. den spektralen, massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten \hat{e}_λ^* der getriebenen Aerogele bei $w = 20 \%$ (bzw. $w = 30 \%$ für TiO_2) und berechnen anschließend das Rosseland-Mittel \hat{e}_R^* für $T = 500 \text{ °C}$. Die höchsten \hat{e}_R^* -Werte werden unter Verwendung von FeTiO_3 , TiO_2 sowie Fe_3O_4 erreicht. Auch das absorbierende Trübungsmittel B_4C liefert gute Ergebnisse, während SiC demgegenüber deutlich schlechter abschneidet. [110] Dies könnte dadurch bedingt sein, dass der verwendete Partikeldurchmesser ($1,5 \text{ }\mu\text{m}$) wesentlich von denen der übrigen Trübungsmittel (zwischen $3,5 \text{ }\mu\text{m}$ und $5 \text{ }\mu\text{m}$) abweicht. Gemäß NAPP ET AL. [141] liegt der optimale Partikeldurchmesser für SiC zwischen $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ und $4 \text{ }\mu\text{m}$ (s. u.).

⁵⁵Die Ergebnisse für die getriebenen Aerogel-Pulver werden auch von HÜMMER ET AL. veröffentlicht [90].

⁵⁶Anders ausgedrückt erhöht sich oberhalb von $w = 70 \%$ bei Zumischung weiterer Streuzentren zwar die Dichte der Pulvermischung, jedoch der Extinktionskoeffizient \hat{E}_λ^* wegen abhängiger Streuung nicht mehr im selben Maße. Dies führt zu einem Maximum und schließlich zu einer Abnahme von \hat{e}_λ^* in Abhängigkeit von w .

Im Rahmen der in Abschn. 3.1.2 bereits vorgestellten Untersuchung messen CAPS ET AL. auch die eff. Wärmeleitfähigkeit von Pulvermischungen, die aus gef. Kieselsäure in Kombination mit verschiedenen Trübungsmitteln bestehen. Nachfolgend werden die Messwerte, die jeweils bei der höchsten Mitteltemperatur ($\bar{T} = 250\text{ °C}$) und einer mechanischen Druckbelastung von $p_{MB} = 100\text{ kPa}$ bestimmt wurden, verglichen: Unter Verwendung von FeTiO_3 als Trübungsmittel wird die niedrigste eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E bei einem Mischungsanteil von $w = 30\%$ gemessen; sie beträgt ca. 9 mW/m K . Ein besseres Ergebnis wird mit Ruß erreicht, wo bereits $w = 10\%$ genügt, um $\lambda_E \approx 6\text{ mW/m K}$ zu erhalten. Die insgesamt niedrigste eff. Wärmeleitfähigkeit der gesamten Untersuchung wird mit Fe_3O_4 als Trübungsmittel bei $w = 30\%$ ermittelt; als Messwert ergibt sich $4,5\text{ mW/m K}$. Auch SiC liefert gute Ergebnisse; bei $w = 20\%$ beträgt λ_E knapp 6 mW/m K .⁵⁷ Eine weitere Probe, die 20% SiC enthält, allerdings nur bei $p_{MB} = 10\text{ kPa}$ und maximal $\bar{T} = 230\text{ °C}$ vermessen wird, erreicht unter diesen Bedingungen eine eff. Wärmeleitfähigkeit von 4 mW/m K [31, S. 64]. Für SiC als Trübungsmittel führen CAPS ET AL. auch verschiedene IR-spektroskopische Untersuchungen des Extinktionskoeffizienten und Berechnungen gemäß der Lorenz-Mie-Streutheorie durch; diese Ergebnisse sind jedoch auch in einer späteren Veröffentlichung von NAPP ET AL. [141] enthalten und werden deshalb dort behandelt (s. nächster Absatz). Die Extinktionskoeffizienten der von CAPS ET AL. untersuchten Pulvermischungen auf Basis von gef. Kieselsäure liegen zwischen 5.600 m^{-1} für 30% FeTiO_3 und 26.000 m^{-1} für 30% Fe_3O_4 . Weiterhin messen CAPS ET AL. auch die eff. Wärmeleitfähigkeit einer Pressplatte, die aus pyr. Kieselsäure und ca. 30% TiO_2 als Trübungsmittel besteht. Diese erreicht einen Wert von 7 mW/m K bei $\bar{T} = 250\text{ °C}$ und $p_{MB} = 100\text{ kPa}$. [31; 32]

Im Jahr 1999 untersuchen NAPP ET AL. Mischungen aus gef. Kieselsäure mit SiC als Trübungsmittel. Zunächst berechnen sie den Brechungsindex von SiC unter Verwendung eines Oszillator-Modells für Wellenlängen zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$. Weiterhin wenden NAPP ET AL. die Lorenz-Mie-Streutheorie an, um den massenspezifischen Extinktionskoeffizienten⁵⁸ $\hat{\epsilon}_\Lambda$ für reines SiC zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$ theoretisch zu berechnen. Beim Vergleich mit IR-spektroskopischen Messungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Zudem berechnen sie $\hat{\epsilon}_\Lambda$ für eine Mischung aus 80% gef. Kieselsäure und 20% SiC. Hierfür gewichten sie die spektralen Beiträge beider Komponenten entsprechend dem Massenanteil in der Mischung. Erneut ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Messungen. Aus den spektralen, massenspezifischen Extinktionskoeffizienten bilden NAPP ET AL. außerdem das Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R$. Auf Grundlage der theoretischen Berechnungen erhalten sie einen Wert von $\hat{\epsilon}_R = 70\text{ m}^2/\text{kg}$; aus den IR-spektroskopischen Messungen ergibt sich $\hat{\epsilon}_R = 72\text{ m}^2/\text{kg}$. Die von CAPS ET AL. [31] durchgeführten kalorimetrischen Messungen für dieselbe Mischung führen weiterhin zu $\hat{\epsilon}_R = 67\text{ m}^2/\text{kg}$, so dass alle drei unabhängigen Möglichkeiten zur Bestimmung von $\hat{\epsilon}_R$ gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Schließlich untersuchen NAPP ET AL. mithilfe theoretischer Berechnungen den Einfluss des SiC-Partikeldurchmessers auf den Extinktionskoeffizienten. Hierbei stellen sich Partikelgrößen zwischen $2,5\text{ }\mu\text{m}$ und $4\text{ }\mu\text{m}$ als optimal heraus. [141]

Zwei Jahre später berichten CAPS ET AL. über Wärmeleitfähigkeitsmessungen an gepressten Platten aus pyr. Kieselsäure, die als Trübungsmittel SiC enthalten. Das Mischungsverhältnis wird jedoch nicht angegeben. Die Messungen werden erneut bei einer mechanischen Druckbelastung von $p_{MB} = 100\text{ kPa}$ durchgeführt. Bei der maximalen Mitteltemperatur von $\bar{T} = 300\text{ °C}$ wird im evakuierten Zustand eine eff. Wärmeleitfähigkeit von $9,2\text{ mW/m K}$ bestimmt. Das Verhältnis $\hat{\epsilon}/\hat{n}^2$ der SiC-getrübten Pressplatten wird mit 10.000 m^{-1} angegeben. [29]

⁵⁷Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen für die Mischung aus gef. Kieselsäure und 20% SiC sind auch in einer späteren Veröffentlichung von CAPS ET AL. enthalten [27].

⁵⁸Nachdem NAPP ET AL. den Einfluss anisotroper Streuung berücksichtigen und somit in Wahrheit den massenspezifischen, effektiven Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ betrachten, kann davon ausgegangen werden, dass die vorgestellten Ergebnisse für $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ gelten.

Zur Entwicklung einer belüfteten HT-Wärmedämmung präsentieren FENG ET AL. im Jahr 2010 Extinktionsspektren verschiedener Mischungen, welche aus pyr. Kieselsäure, Trübungsmitteln und Glasfasern bestehen. Dabei bestimmen sie $\hat{\epsilon}_\Lambda$ über das Lambert-Beer'sche Gesetz aus Transmissionsmessungen, sodass anisotrope Streuung nicht berücksichtigt wird (s. Abschn. 2.7.2). Unter dieser Einschränkung stellen FENG ET AL. fest, dass die besten Ergebnisse mit SiC als Trübungsmittel bei einem Partikeldurchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ und einem Mischungsanteil von $w = 25\%$ erreicht werden. [56]

Im Jahr 2015 berichten SINGH ET AL. über Mischungen aus pyr. Kieselsäure und verschiedenen Trübungsmitteln, um die Wärmeleitfähigkeit von Vakuumisulationspaneelen bei Umgebungstemperatur zu reduzieren. Als Trübungsmittel werden Kohlenstoff-Ruße, SiC und TiO_2 untersucht. Dabei ermitteln SINGH ET AL. – wie auch FENG ET AL. [56] – den massenspezifischen Extinktionskoeffizienten über das Lambert-Beer'sche Gesetz, sodass anisotrope Streuung erneut nicht enthalten ist. Die höchste Extinktion ergibt sich unter Verwendung eines Rußes bei einem Mischungsanteil von $w = 40\%$. [180]

Als Gesamtübersicht dieses Abschnitts werden in Tab. 3.1 sämtliche soeben beschriebenen Vorarbeiten, in denen die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V eines alternativen HT-VSI-Materials im evakuierten Zustand gemessen wurde, gegenübergestellt. Dabei werden insbesondere auch die jeweils verwendeten Trübungsmittel und der Trübungsmittelanteil angegeben.

3.3 Modellgleichungen für die Gasdruckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Wie in Abschn. 2.4.5 beschrieben, ist der gasdruckabhängige Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums im Allgemeinen nicht direkt durch die Wärmeleitfähigkeit λ_G der Gasphase gegeben. Stattdessen muss der Effekt der Festkörper-Gas-Kopplung berücksichtigt werden. Ausgehend von physikalischen Modellvorstellungen lassen sich hierfür verschiedene Bestimmungsgleichungen aufstellen, die üblicherweise den Leitungsanteil $\lambda_L = \lambda_F + \lambda_p$ liefern. In diesem Abschnitt erfolgt eine Übersicht dieser Modelle sowie weiterhin die Identifizierung eines für exp. Perlit geeigneten Modells.

Modelle für Zweiphasensysteme und Kugelschüttungen

Zunächst existiert in der Literatur eine Vielzahl von Modellen zur Berechnung der eff. Wärmeleitfähigkeit von Zweiphasensystemen bzw. Kugelschüttungen. Viele dieser Modelle vernachlässigen die Wärmeübertragung durch Strahlung und liefern somit direkt den reinen Leitungsanteil λ_L (Gl. 2.35). Einige Modelle behandeln den Strahlungstransport als Austauschprozess zwischen den Partikeloberflächen (vgl. Abschn. 2.4.2) und können zur Berechnung von λ_L herangezogen werden, wenn die entsprechenden Strahlungsterme ignoriert werden. Eine ausführliche Übersicht findet sich beispielsweise in den Arbeiten von KHADER ET AL. [100], TSOUSAS & MARTIN [203] und PARZINGER [148, S. 47–70]. Die dort vorgestellten Modelle lassen sich wie folgt in drei Typen unterteilen:

- Die Herangehensweise des Modelltyps I besteht in der Lösung der Laplace-Gleichung für das Temperaturfeld, aus der der Wärmestrom sowie die Wärmeleitfähigkeit abgeleitet werden kann. Die Lösung kann dabei entweder analytisch (z. B. [133; 158]) oder numerisch (z. B. [42; 214]) erfolgen. In der Regel wird jedoch eine idealisierte Materialstruktur beschrieben, sodass die erhaltenen Lösungen für reale Materialien nur bedingt aussagekräftig sind (vgl. [100, S. 113]). Eine analytische Lösung ist für exp. Perlit aufgrund der komplexen und unregelmäßigen Materialstruktur nicht möglich, ohne dass starke Vereinfachungen vorgenommen werden. Eine numerische Lösung

Tabelle 3.1: Gesamtübersicht der in Abschn. 3.2 vorgestellten Untersuchungen zur HT-VSI mit alternativen Basismaterialien. Gezeigt sind die in den Vorarbeiten verschiedener Autoren verwendeten VSI-Basismaterialien und Trübungsmittel, sowie der Trübungsmittelanteil w und die Dichte ρ der jeweiligen Materialkombinationen bzw. Pulvermischungen. Weiterhin ist der mechanische Belastungsdruck p_{MB} und die maximale Strahlungsmitteltemperatur T_S angegeben, bei denen die entsprechenden Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden; ein Stern markiert, dass es sich abweichend um die arithmetische Mitteltemperatur \bar{T} handelt. Schließlich enthält die rechte Spalte die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V , die im evakuierten Zustand, d. h. bei vernachlässigbar kleiner Gaswärmeleitung gemessen wurde.

Referenz	Basismaterial	Trübungsmittel	w [%]	ρ [kg/m ³]	p_{MB} [kPa]	T_S [°C]	λ_V [mW/mK]
DICKSON 1974 [45]	pyr. Kieselsäure	n. a.	n. a.	240	0	404	ca. 13
BÜTTNER ET AL. 1983 [24]	pyr. Kieselsäure	TiO ₂ , Fe ₃ O ₄	17	270	100	230	8–9
	pyr. Kieselsäure	Fe ₃ O ₄	17	270	100	230	8–9
REISS 1983 [160]	pyr. Kieselsäure	TiO ₂ , Fe ₃ O ₄	17	260	650	230	8–9
	pyr. Kieselsäure	Fe ₃ O ₄	17	260	650	230	8–9
FRICKE ET AL. 1993 [64]	monol. Aerogel	Ruß	5	120	0	290	ca. 15
	monol. Aerogel	Ruß	10	150	0	270	13–14
	Aerogel- Pulver	Ruß	5	135	10	300	10
	pyr. Kieselsäure	FeTiO ₃	33	200	10	250	6
EBERT 1995 [48]	monol. Aerogel	Ruß	2,8	153	0	612	38
CAPS ET AL. 1997 [31; 32]	gef. Kieselsäure	FeTiO ₃	30	225	100	250*	9
	gef. Kieselsäure	Ruß	10	182	100	250*	6
	gef. Kieselsäure	Fe ₃ O ₄	30	253	100	250*	4,5
	gef. Kieselsäure	SiC	20	232	100	250*	ca. 6
	gef. Kieselsäure	SiC	20	171	10	230*	4
	pyr. Kieselsäure	TiO ₂	30	240	100	250*	7
Caps et al. 2001 [29]	pyr. Kieselsäure	SiC	n. a.	163	100	300*	9,2

scheidet im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls aus, da nach Möglichkeit ein analytisches Rechenmodell der eff. Wärmeleitfähigkeit für praktische Anwendungen entwickelt werden soll.

- In Modellen des Typs II werden verschiedenen Volumenanteilen des porösen Mediums thermische Widerstände zugeordnet und diese anschließend in Anlehnung an die Materialstruktur zu einem Widerstands-Ersatzschaltbild kombiniert (z. B. [107; 132; 222]). Dies erfolgt unter Ausnutzung der Berechnungsformeln für Parallel- bzw. Reihenschaltungen in Analogie zur Verschaltung elektrischer Widerstände. Der Erfolg dieser Modelle hängt stark davon ab, ob das entwickelte Ersatzschaltbild, welches stets eine Vereinfachung darstellt, den tatsächlichen Wärmestrom durch das Material adäquat beschreibt. Einige Modelle erlauben jedoch eine Anpassung an Messdaten über empirische Parameter.
- Modelle des Typs III betrachten schließlich einen sich zumindest schematisch wiederholenden Ausschnitt des porösen Mediums, die sogenannte Einheitszelle, und berechnen die Wärmeleitfähigkeit dieser Einheitszelle ebenfalls über die Verschaltung thermischer Widerstände (z. B. [122; 171; 182]). Die Modelle beruhen dabei auf der vereinfachenden Annahme, dass entweder die Wärmestromlinien oder die Isothermen streng parallel verlaufen [203]. Gekrümmte Oberflächen innerhalb der Einheitszelle, beispielsweise von Körnern oder Poren, können über die Verschaltung infinitesimaler Widerstände und anschließende Integration berücksichtigt werden (z. B. [85; 215; 223]). Ähnlich wie bei den Modellen des Typs II hängt der Erfolg der Einheitszellenmodelle stark davon ab, ob die gewählte Einheitszelle tatsächlich repräsentativ für das Material ist.

Eine scharfe Trennung zwischen Modellen der Typen II und III ist nicht immer möglich, da in beiden Varianten thermische Widerstände verschaltet werden. Manche Modelle werden deshalb von verschiedenen Autoren unterschiedlich eingeordnet. Einige der zitierten Modelle wurden außerdem nicht zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit, sondern zur Berechnung des elektrischen Widerstands hergeleitet, können aufgrund der Analogie zwischen Wärmetransport und elektrischem Ladungstransport jedoch direkt übertragen werden.

Bei der Anwendung der soeben beschriebenen Modelltypen auf exp. Perlit treten zusätzlich zu den bereits genannten Schwierigkeiten noch die folgenden Probleme auf: Die Modelle für Zweiphasensysteme (in der Regel Typ I) sind nicht korrekt anwendbar, denn sie basieren für gewöhnlich auf der Annahme, dass eine der Phasen diskontinuierlich ist, also kein zusammenhängendes Volumen bildet. Hingegen sind bei exp. Perlit sowohl Gas- als auch Festkörperphase kontinuierlich: Das Gasvolumen zwischen den einzelnen Partikeln bildet eine durchgängige Phase und die Partikel berühren sich an Kontaktflächen, so dass auch der Festkörperanteil zusammenhängend ist. Die Modelle für Kugelschüttungen (in der Regel Typ II oder III) sind ebenfalls nicht direkt anwendbar, denn sie behandeln üblicherweise Schüttungen aus massiven Partikeln und berücksichtigen keine Körner mit innerer Porosität.

Bereits DEIMLING unternimmt in seiner Arbeit (s. Abschn. 3.1.2) den Versuch, die von ihm gemessene gasdruckabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit mit verschiedenen Modellen des Typs I bis III zu beschreiben. Dabei stellt er fest, dass sich die Modellgleichungen nicht für eine quantitative Vorhersage der eff. Wärmeleitfähigkeit der Perlit-Pulverschüttung eignen [40, S. 117; 41]. Ähnliche Beobachtungen werden auch von RATH gemacht [157, S. 92 f.]. Es ist anzunehmen, dass dies auf die soeben beschriebenen Limitierungen der Modelle zurückzuführen ist.

Modelle für Pulverschüttungen mit innerer Porosität

Aufgrund der Ergebnisse von DEIMLING und RATH kann davon ausgegangen werden, dass zur Beschreibung der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit und insbesondere des gasdruckabhängigen Anteils λ_p

ein Modell gefunden werden muss, welches mindestens die folgenden Kriterien erfüllt:

1. Das Modell muss eine Schüttung aus sich berührenden Teilchen beschreiben, sodass sowohl Gas als auch Festkörperphase kontinuierlich sind.
2. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Teilchen eine innere Porosität besitzen.
3. Neben dem gasdruckabhängigen Anteil λ_P muss sich aus der Bestimmungsgleichung auch eine reine Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (s. Abschn. 2.4.4) ergeben, die auch bei vollständig unterdrückter Gaswärmeleitung im Vakuum einen Beitrag zu λ_E liefert.

Diesbezüglich wird nachfolgend die vorhandene Literatur analysiert, um entsprechende Modelle zu identifizieren. Zunächst finden sich verschiedene Modelle zur Berechnung der eff. Wärmeleitfähigkeit von Aerogelen. Diese wurden beispielsweise von SWIMM ET AL. [192; 193], WEI ET AL. [217], ZHAO ET AL. [225] oder XIE ET AL. [221] vorgestellt und sind nicht direkt den oben bereits beschriebenen Typen I bis III zuzuordnen. Sie scheiden aufgrund des Kriteriums 2 jedoch aus, da Aerogele im Wesentlichen eine gewundene Kette aus massiven Primärpartikeln (d. h. ohne innere Porosität) darstellen.

Weiterhin beschreibt KAGANER [96, S. 9–18] ein Modell zur Berechnung der eff. Wärmeleitfähigkeit einer Pulverschüttung mit innerer Porosität. Ausgehend von einer Einheitszellenbetrachtung, die in ähnlicher Art und Weise bereits von HENGST [85] durchgeführt wurde, leitet KAGANER eine Berechnungsformel für λ_L einer Kugelschüttung her. Zunächst gilt diese nur für massive Teilchen mit der Partikelleitfähigkeit λ_F^* ; jedoch nimmt KAGANER selbst eine Erweiterung auf Körner mit innerer Porosität vor, indem er λ_F^* ersetzt durch die Wärmeleitfähigkeit λ_K eines porösen Kornes. Dabei wird λ_K über eine von RUSSELL [171] hergeleitete Formel für poröse Medien mit zellenartiger Struktur berechnet. Folglich sind die Kriterien 1 und 2 erfüllt. Der von KAGANER angegebene Ausdruck lautet [96, S. 16]:

$$\lambda_L = \lambda_G \left(\frac{5,8 (1 - \Phi_Z)^2}{1 - \frac{\lambda_G}{\lambda_K}} \left(\frac{1}{1 - \frac{\lambda_G}{\lambda_K}} \ln \left(\frac{\lambda_K}{\lambda_G} \right) - 1 - \frac{1 - \frac{\lambda_G}{\lambda_K}}{2} \right) + 1 \right) \quad (3.1)$$

Hierbei berechnet sich λ_K nach RUSSELL mit der Kornporosität Φ_K (Gl. 2.13) wie folgt [171]:⁵⁹

$$\lambda_K = \lambda_F^* \frac{\Phi_K^{2/3} + \frac{\lambda_F^*}{\lambda_G} (1 - \Phi_K^{2/3})}{\Phi_K^{2/3} - \Phi_K + \frac{\lambda_F^*}{\lambda_G} (1 - \Phi_K^{2/3} + \Phi_K)} \quad (3.2)$$

Für den evakuierten Zustand mit $\lambda_G \rightarrow 0$ ergibt sich $\lambda_L \rightarrow 0$ aus Gl. 3.1. Das Modell von KAGANER erfüllt deshalb das Kriterium 3 nicht. Zudem stellt auch DEIMLING fest, dass das Modell für exp. Perlit keine zuverlässigen Ergebnisse liefert [40, S. 117].

In derselben Arbeit stellt KAGANER noch eine weitere Bestimmungsgleichung vor [96, S. 70–77]. Anders als die Modelle des Typs I bis III basiert diese Gleichung nicht streng auf physikalischen Gesetzen (wie beispielsweise der Laplace-Gleichung bzw. den Rechenregeln zur Verschaltung thermischer Widerstände), sondern weist eher einen phänomenologischen Charakter auf. Sie wird von KAGANER speziell für ein Pulver, bei dem das Innenraumvolumen V_I und das Zwischenraumvolumen V_Z (vgl. Abschn. 2.1.1) mit jeweils verschiedenen effektiven Porendurchmessern $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ (vgl. Abschn. 2.4.3) unterschieden werden können, hergeleitet und erfüllt deshalb die Kriterien 1 und 2. Gemäß KAGANER lässt sich λ_E wie folgt ausdrücken [96, S. 72]:

$$\lambda_E = \lambda_V + \frac{\lambda_I}{1 + \frac{2\beta L}{d_{c,I}}} + \frac{\lambda_Z}{1 + \frac{2\beta L}{d_{c,Z}}} \quad (3.3)$$

⁵⁹Gl. 3.2 wird in der Literatur üblicherweise RUSSELL zugeschrieben; eine mathematisch äquivalente Gleichung wurde jedoch schon von LICHTENECKER [122, S. 228] hergeleitet.

Hierbei ist λ_V die durch Gl. 2.75 gegebene Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand. Nachdem λ_V auch die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F enthält, erfüllt Gl 3.3 zudem auch das Kriterium 3. Die Konstanten λ_I und λ_Z repräsentieren die bei hohen Gasdrücken maximal ausgeprägte Gaswärmeleitung im Innen- bzw. Zwischenraumvolumen.

Zudem präsentieren TAKEGOSHI ET AL. [194] im Jahr 1984 ein Modell, das sie speziell zur Berechnung der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit entwickeln. Hierbei modifizieren sie ein Modell von YAGI & KUNII [222] für Pulverschüttungen und erweitern es gleichzeitig auf Teilchen mit innerer Porosität, indem sie – wie bereits KAGANER [96, S. 9–18] – eine Wärmeleitfähigkeit λ_K der porösen Körner einführen. Somit sind erneut die Kriterien 1 und 2 erfüllt. Der Strahlungstransport wird von TAKEGOSHI ET AL. als Austauschprozess zwischen den Partikeloberflächen beschrieben. Betrachtet man stattdessen – wie in dieser Arbeit – die Strahlungsausbreitung in einem Kontinuum (s. Abschn. 2.4.2), so kann das Modell trotzdem zur Berechnung von λ_L verwendet werden, wenn die Strahlungsterme ignoriert werden. Hiermit ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für λ_L [194]:

$$\lambda_E = \hat{\varepsilon} \lambda_G + \frac{1 - \hat{\varepsilon} - \hat{\delta}}{\frac{\hat{\varphi}}{\lambda_G} + \frac{1 - \hat{\varphi}}{\lambda_K}} + \hat{\delta} \lambda_K \quad (3.4)$$

Dabei ist $\hat{\delta}$ ein Parameter, der mit den Berührungsflächen der Partikel assoziiert werden kann. Ferner sind die Parameter $\hat{\varepsilon}$ und $\hat{\varphi}$ wie folgt definiert:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{\Phi_Z - \hat{\varphi}}{1 - \hat{\varphi}} \quad \hat{\varphi} = 0,3 \Phi_Z^{1,6} \left(\frac{\lambda_K}{\lambda_0} \right)^{-0,044} \quad (3.5)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit λ_K eines Kornes leiten TAKEGOSHI ET AL. folgenden Ausdruck her [194]:⁶⁰

$$\lambda_K = \zeta \lambda_F^* + \frac{1 - \zeta}{\frac{\zeta}{\lambda_F^*} + \frac{1 - \zeta}{\lambda_G}} \quad (3.6)$$

Die Parameter ζ und $\bar{\zeta}$ berechnen sich wie folgt aus der Kornporosität Φ_K :⁶¹

$$\zeta = 2 \left(1 - \Phi_K^{1/3} \right) \left(1 - \frac{1 - \Phi_K^{1/3}}{2} \right) = 1 - \Phi_K^{2/3} \quad \bar{\zeta} = 1 - \Phi_K^{1/3} \quad (3.7)$$

Im evakuierten Zustand mit $\lambda_G \rightarrow 0$ erhält man aus den Gln. 3.4 u. 3.6 folgenden Ausdruck:

$$\lambda_L(p \rightarrow 0) = \hat{\delta} \lambda_K = \hat{\delta} \zeta \lambda_F^* \quad (3.8)$$

Dieser kann durch Vergleich mit Gl. 2.71 mit der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F in Verbindung gebracht werden. Hieraus ergibt sich für den Strukturfaktor $G = \hat{\delta} \zeta$. Somit erfüllt das durch die Gln. 3.4 bis 3.7 gegebene Modell von TAKEGOSHI ET AL. [194] das Kriterium 3.

Modellauswahl für expandiertes Perlit

Sowohl Gl. 3.3 von KAGANER [96, S. 70–77], als auch das Modell von TAKEGOSHI ET AL. [194] (Gln. 3.4 bis 3.7) erfüllen alle drei der vorangehend definierten Kriterien. Beide erscheinen deshalb prinzipiell dazu

⁶⁰Setzt man die Parameter ζ und $\bar{\zeta}$ aus Gl. 3.7 in Gl. 3.6 ein, so ergibt sich ein Ausdruck für λ_K , der mathematisch äquivalent mit einer ebenfalls bereits von LICHTENECKER [122, S. 228] hergeleiteten Gleichung ist.

⁶¹Die von TAKEGOSHI ET AL. [194] ursprünglich angegebenen Gleichungen wurden hierzu umgeformt.

geeignet, die eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit und insbesondere den gasdruckabhängigen Anteil λ_p zu beschreiben. Im Vergleich beider Modelle lässt sich folgendes festhalten:

- Gleichung 3.3 ist mathematisch deutlich einfacher als das Modell von TAKEGOSHI ET AL., bei dem die Gln. 3.4 bis 3.7 kombiniert werden müssen.
- Beide Modelle enthalten nicht weiter definierte Parameter, die an Messdaten angepasst werden müssen. Im Fall von Gl. 3.3 sind dies λ_I und λ_Z sowie die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$. Im Modell von TAKEGOSHI ET AL. treten die freien Parameter $\hat{\delta}$ und Φ_Z sowie zusätzlich ein in λ_G eingehender effektiver Porendurchmesser d_c (vgl. Gl. 2.60) auf. Idealerweise sollten empirische Modelle mit möglichst wenig freien Parametern auskommen, sodass das Modell von TAKEGOSHI ET AL. diesbezüglich zu bevorzugen ist. Andererseits hat Gl. 3.3 jedoch den Vorteil, dass ein Material wie exp. Perlit vermutlich besser abgebildet werden kann, wenn – entsprechend der realen Materialstruktur – unterschiedliche effektive Porendurchmesser für das Innen- und Zwischenraumvolumen angesetzt werden.
- Bezüglich des Kriteriums, wie oft beide Modelle bereits erfolgreich verwendet wurden, um die Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit einer Pulverschüttung mit innerer Porosität zu beschreiben, zeigt sich folgendes Bild: TAKEGOSHI ET AL. sind in der Lage, die von ihnen gemessenen eff. Wärmeleitfähigkeiten von exp. Perlit gut mit ihrem eigenen Modell zu beschreiben; hierbei setzen sie $\hat{\delta} = 0$ [194]. Hingegen stellt RATH fest, dass das Modell seine Messwerte für exp. Perlit nur unzureichend wiedergibt [157, S. 92 f.]. HÜMMER ET AL. wenden Gl. 3.3 auf Aerogel-Pulver an und erhalten eine gute Übereinstimmung mit ihren Messdaten [90].⁶² Zudem verwenden BEIKIRCHER & DEMHARTER eine Variante von Gl. 3.3 und können hiermit ihre Messwerte für exp. Perlit erfolgreich beschreiben. Dabei setzen sie $\lambda_I = \lambda_0$ und durch Anpassung an die Messdaten ergibt sich $\lambda_Z = 0,54 \lambda_0$ [13].

Nachdem eine einfache mathematische Beschreibung höher gewichtet wird als ein zusätzlicher empirischer Parameter, und nachdem RATH keine zufriedenstellende Übereinstimmung des Modells von TAKEGOSHI ET AL. mit seinen Messdaten für exp. Perlit feststellt, wird Gl. 3.3 ausgewählt, um die Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit im Rahmen dieser Arbeit zu beschreiben. Dabei ergibt sich der gasdruckabhängige Anteil λ_p (vgl. Gl. 2.74 u. 2.75) direkt aus Gl. 3.3:

$$\lambda_p = \frac{\lambda_I}{1 + \frac{2\beta L}{d_{c,I}}} + \frac{\lambda_Z}{1 + \frac{2\beta L}{d_{c,Z}}} \quad (3.9)$$

Nachfolgend wird Gl. 3.9 noch geringfügig modifiziert: Wie der Vergleich mit Gl. 2.60 zeigt, müssen λ_I und λ_Z offensichtlich proportional zur Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 sein. Zudem lassen sich die beiden Terme der Form $2\beta L/d_c$ jeweils durch die Einführung von Halbwertsdrücken ersetzen. Hieraus ergibt sich:

$$\lambda_p = \frac{\Psi_I \lambda_0}{1 + \frac{p_{H,I}}{p}} + \frac{\Psi_Z \lambda_0}{1 + \frac{p_{H,Z}}{p}} = \Psi_I \lambda_{G,I} + \Psi_Z \lambda_{G,Z} \quad (3.10)$$

Dabei bezeichnen $\lambda_{G,I}$ und $\lambda_{G,Z}$ die durch die zugehörigen Halbwertsdrücke $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ charakterisierte Gaswärmeleitfähigkeit in den inneren bzw. äußeren Poren. Weiterhin sind Ψ_I und Ψ_Z empirische Parameter, welche – ebenso wie die in $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ eingehenden effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ (s. Gl. 2.61) – an Messdaten angepasst werden müssen.

⁶²Bei Aerogel-Pulvern unterscheiden sich $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ aufgrund der Mikroporosität der Partikel um mehrere Größenordnungen voneinander. Es existiert deshalb ein Bereich mittlerer Gasdrücke, wo λ_Z bereits voll ausgeprägt, aber λ_I noch unterdrückt ist (vgl. Abb. 2.3). Dies führt zu einem Zwischenplateau der eff. Wärmeleitfähigkeit, was in den Messdaten von HÜMMER ET AL. [90] gut zu beobachten ist.

Die in Abschn. 2.4.5 beschriebene Festkörper-Gas-Kopplung lässt sich in Gl. 3.10 dadurch berücksichtigen, dass die Summe $\Psi_I + \Psi_Z$ Werte größer als eins annehmen kann. In diesem Zusammenhang lässt sich nochmals eine Verbindung zu der Arbeit von BEIKIRCHER & DEMHARTER [13] (s. o.) herstellen: Dort wurde gezeigt, dass die Festkörper-Gas-Kopplung allgemein dadurch berücksichtigt werden kann, dass die Gaswärmeleitfähigkeit λ_G mit einem Vorfaktor multipliziert wird. Jedoch interpretieren BEIKIRCHER & DEMHARTER den Kopplungseffekt ausschließlich als Kurzschließen der intergranularen Kontaktwiderstände über das Gas im Zwischenraumvolumen. Die von ihnen benutzte Version von Gl. 3.10 enthält somit den Faktor Ψ_I nicht (dies entspricht $\Psi_I = 1$) [13]. Ihre Gleichung weist deshalb insofern einen Mangel auf, als dass das Innenraumvolumen nicht mit einem Vorfaktor versehen ist und somit im Hinblick auf die Festkörper-Gas-Kopplung anders behandelt wird als das Zwischenraumvolumen. Nachdem bei exp. Perlit jedoch auch innerhalb der Partikel strukturelle thermische Widerstände⁶³ existieren, welche in Anwesenheit eines Gases kurzgeschlossen werden können, sind beide Hohlraumvolumen prinzipiell analog zu behandeln. Gleichung 3.10 kann somit auch als Erweiterung der Gleichung von BEIKIRCHER & DEMHARTER [13] angesehen werden, da sie für die Gaswärmeleitung in den inneren Poren ebenso einen Vorfaktor enthält, und somit die Festkörper-Gas-Kopplung in den inneren und äußeren Poren gleichförmig beschreibt.

3.4 Anwendung der Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren auf poröse Medien

Von den in Abschn. 2.6 beschriebenen Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren ist das Plattenverfahren das gängigste stationäre und das Hitzdrahtverfahren das gängigste instationäre Verfahren. Beide Messverfahren wurden in der Literatur bereits vielfach auf verschiedene Arten von porösen Medien (z. B. VSI-Materialien, feuerfeste Dämmstoffe) und unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (z. B. Temperatur, Gasdruck) angewandt. Dabei treten je nach Kombination aus Materialeigenschaften und Messbedingungen jedoch unterschiedliche Effekte auf, die jeweils systematische Fehler bei der Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit, bzw. Abweichungen zwischen beiden Messverfahren hervorrufen können. Anhand von relevanten Arbeiten aus der Literatur werden diese Effekte nachfolgend im Einzelnen beschrieben. Gleichzeitig wird beurteilt, inwiefern die Effekte für den experimentellen Teil dieser Arbeit, wo die eff. Wärmeleitfähigkeit von ggf. evakuiertem exp. Perlit bei hohen Temperaturen gemessen wird, bedeutsam sind. Hierzu wird in Abschn. 3.4.1 zunächst auf allgemeine Effekte, wie beispielsweise Kontaktwiderstände und parasitäre Wärmeverluste eingegangen. Anschließend befasst sich Abschn. 3.4.2 mit den Auswirkungen eines nicht-diffusiven Strahlungstransports, der bei unzureichender Extinktion in beiden Messverfahren zu scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten (s. Abschn. 2.3.4) führen kann. Schließlich werden in Abschn. 3.4.3 Unterschiede der Messergebnisse aus Platten- und Hitzdrahtverfahren bei Umgebungsdruck behandelt.

3.4.1 Allgemeine Effekte

Bedingt durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit von porösen Medien und insbesondere VSI-Materialien ist der Wärmestrom durch eine zu vermessende Probe – vor allem im evakuierten Zustand – vergleichsweise gering. Durch parasitäre Wärmeverluste können sich somit nicht vernachlässigbare Messfehler

⁶³Wie zu Beginn von Abschn. 2.4.4 genannt, sind dies beispielsweise Verengungen, tote Enden oder auch Poren, welche den Wärmefluss auf Umwege zwingen.

ergeben. Zudem sind auch thermische Kontaktwiderstände an den Probenrändern, welche das Messergebnis verfälschen können, gegebenenfalls zu berücksichtigen. Diese beiden Effekte sind sowohl für das GHP- als für das THW-Verfahren von Bedeutung.

Plattenverfahren

Laterale, parasitäre Wärmeverluste können im GHP-Verfahren trotz der Verwendung von Schutzringen auftreten, da heiße Platte und Schutzring aufgrund von Fehlertoleranzen bei der Temperaturmessung nicht exakt auf derselben Temperatur gehalten werden können. Diesbezüglich beschreiben HEINEMANN ET AL. ein entsprechendes Korrekturverfahren. Dabei wird die Wärmeleitfähigkeit der Probe zweimal bei jeweils unterschiedlichen Temperaturdifferenzen $(\Delta T)_1$ und $(\Delta T)_2$ gemessen; hieraus erhält man die Messwerte λ_1 und λ_2 . Die korrigierte Wärmeleitfähigkeit berechnet sich dann wie folgt:

$$\lambda_{kor} = \frac{\lambda_1 (\Delta T)_1 - \lambda_2 (\Delta T)_2}{(\Delta T)_1 - (\Delta T)_2} \quad (3.11)$$

Das Korrekturverfahren entspricht mathematisch einer Extrapolation auf $\Delta T \rightarrow \infty$, wo der Wärmestrom durch die Probe groß gegenüber den lateralen Wärmeverlusten ist. Neben diesen werden dadurch auch weitere von ΔT unabhängige Messfehler – wie beispielsweise Fehler der Temperaturmessung – eliminiert. [84]

Für den Kontaktwiderstand⁶⁴ W_K , der bei GHP-Messungen zwischen dem Probenkörper und beiden Messplatten auftritt, kann gemäß TLEOUBAEV & BRZEZINSKI [200] ein Richtwert von $3 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck verwendet werden. Für den Flächenwärmewiderstand $W = d/\lambda$ der Probe ergibt sich mit typischen Werten für Dicke (3 cm) und Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums (50 mW/m K, vgl. Abschn. 2.5.1) hingegen $W = 0,6 \text{ m}^2 \text{ K/W}$. Der Kontaktwiderstand kann dementsprechend in guter Näherung vernachlässigt werden. Bei Messungen im Vakuum steigt W_K zwar an, da die Gaswärmeleitung zwischen den Messplatten und dem Probenkörper verringert bzw. unterdrückt wird. In vergleichbarem Maße reduziert sich jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit der Probe und damit erhöht sich ihr Wärmewiderstand. Die beiden Effekte kompensieren sich somit näherungsweise gegenseitig. Eine analoge Überlegung gilt für Messungen bei hohen Temperaturen: Hier steigt die Wärmeleitfähigkeit der Probe und damit sinkt ihr Wärmewiderstand. Gleichzeitig kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich der Kontaktwiderstand aufgrund des zunehmenden Strahlungsaustauschs zwischen Messplatten und Probenoberfläche ebenso verringert, sodass er erneut vernachlässigt werden kann. Für Temperaturen bis 800 °C geben HEINEMANN ET AL. an, dass die Fehlerquellen Leistungsmessung, laterale Wärmeverluste, Dickenmessung und Kontaktwiderstände zusammen eine Messunsicherheit von ca. 5 % verursachen. Nachdem die ersten drei Fehlerquellen jeweils ca. 1 % bis 2 % ausmachen, ergibt sich für den Kontaktwiderstand auch bei hohen Temperaturen ein maximaler Fehler von etwa 1 %. [84]

Hitzdrahtverfahren

Nach seiner erstmaligen Beschreibung durch STÅLHANE & PYK [187] im Jahr 1931 wurde das Hitzdrahtverfahren lange Zeit vorwiegend zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen sowie massiven Festkörpern verwendet. Erstmals im Jahr 1993 beschreiben EBERT ET AL. [49] die Anwendung des THW-Verfahrens auf poröse VSI-Materialien (evakuierte Aerogele), die aufgrund ihrer strukturellen thermischen Widerstände durch eine sehr niedrige (Festkörper-)Wärmeleitfähigkeit (nur

⁶⁴Hierzu wird der Wärmedurchgangswiderstand W betrachtet, der sich über das Verhältnis $\Delta T/\dot{q} = d/\lambda$ (Gl. 2.18) berechnet, und auch R-Wert genannt wird. W hat die Einheit $\text{m}^2 \text{ K/W}$ und ist der Kehrwert des Wärmedurchgangskoeffizienten (U-Wert).

wenige mW/m K) charakterisiert sind. Aufgrund dieser Materialeigenschaft ergeben sich Abweichungen zum in Abschn. 2.6.2 beschriebenen Modell der idealen Linienquelle. Diese Abweichungen sind bei Messungen an evakuierten Proben am stärksten ausgeprägt und weder vernachlässigbar noch durch entsprechende Gestaltung des Experiments vermeidbar. Die hierfür relevanten Effekte sind gemäß EBERT im Einzelnen [48, S. 12 f.]:

- axiale, parasitäre Wärmeverluste, die durch die endliche Länge des Hitzdrahts bedingt sind und aufgrund des geringen radialen Wärmestroms verstärkt auftreten,
- der thermische Kontaktwiderstand zwischen dem Hitzdraht und dem umgebenden Probenmaterial, der insbesondere bei evakuierten Proben stark ansteigt, sowie
- der nicht-verschwindende Durchmesser des Hitzdrahts⁶⁵ (bei der Vermessung von VSI-Materialien werden üblicherweise zehnmal dickere Drähte verwendet als bei Flüssigkeiten).

Ausgehend hiervon entwickeln EBERT ET AL. eine erweiterte analytische Lösung, die das THW-Experiment unter Berücksichtigung dieser Effekte beschreibt. Diese Lösung ist mathematisch deutlich komplexer als die sonst üblicherweise verwendete Langzeitnäherung (Gl. 2.80) und muss über eine Fit-Prozedur an Messdaten für ΔT_D als Funktion von $\ln t$ angepasst werden. [48; 49]

Fazit für expandiertes Perlit

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die in diesem Abschnitt beschriebenen Effekte für keines der beiden Messverfahren ein Hindernis bezüglich der Anwendung auf exp. Perlit darstellen. Für das GHP-Verfahren existiert ein einfaches Korrekturverfahren (Gl. 3.11) zur Eliminierung lateraler Wärmeverluste. Zudem können Kontaktwiderstände gegenüber dem hohen thermischen Widerstand der Probe in guter Näherung vernachlässigt werden. Im THW-Verfahren können die auftretenden Abweichungen von der idealen Linienquelle (axiale Wärmeverluste, Kontaktwiderstand, Drahtdurchmesser), die im evakuierten Zustand maximal und mit zunehmendem Gasdruck geringer ausgeprägt sind, durch Verwendung der erweiterten Lösung von EBERT ET AL. [48; 49] berücksichtigt werden.

3.4.2 Nicht-diffusiver Strahlungstransport

Die niedrige Dichte poröser Medien hat grundsätzlich auch niedrige Extinktionskoeffizienten (s. Gl. 2.43) und somit große freie Weglängen der Photonen (s. Gl. 2.22) zur Folge. Dies bedeutet gegebenenfalls, dass der Strahlungstransport im Experiment nicht streng diffusiv erfolgt, und dass eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit (Abschn. 2.3.4), welche von den experimentellen Randbedingungen abhängt, gemessen wird.

Plattenverfahren

Zur Beurteilung, ob ein diffusiver Strahlungstransport vorliegt oder nicht, ist im GHP-Verfahren die optische Dicke τ_0 der zu vermessenden Probe maßgeblich. Diese ergibt sich gemäß $\tau_0 = \hat{E} d$ aus dem Extinktionskoeffizienten \hat{E} und der Probendicke d . Im Folgenden wird die Probe als optisch dünnes Medium bezeichnet, wenn τ_0 zumindest in bestimmten Wellenlängenbereichen nicht ausreichend hoch ist,

⁶⁵Während parasitäre Wärmeverluste und Kontaktwiderstände in beiden Messverfahren auftreten, ist dieser Effekt ausschließlich im THW-Verfahren zu berücksichtigen und besitzt keine Entsprechung im GHP-Verfahren.

um das Strahlungsdiffusionsmodell aus Abschn. 2.4.2 anwenden zu können. Dadurch kann thermische Strahlung am Ort x_0 ihren Ursprung auch an weiter entfernten Orten innerhalb des Mediums bzw. an den Berandungen haben, sodass die Strahlungswärmestromdichte \dot{q}_S vom Emissionsgrad der Begrenzungsflächen abhängt. Zunächst wird der hypothetische Fall eines optisch dünnen Mediums ohne Wärmeleitung betrachtet; zudem soll das Medium einen wellenlängenunabhängigen Extinktionskoeffizienten \hat{E} aufweisen (grauges Medium). Hierfür gilt gemäß HOWELL ET AL. [88, S. 583 i.V.m. S. 30]:

$$\dot{q}_S = \frac{\hat{n}^2 \sigma_{SB} (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{3}{4} \hat{E} d + \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (3.12)$$

Durch Vergleich mit dem Fourier'schen Gesetz (Gl. 2.18) lässt sich damit unter Verwendung von Gl. 2.41 folgende Strahlungsleitfähigkeit ableiten:

$$\lambda_{S,A} = \frac{4 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T_S^3}{\frac{3}{4} \hat{E} d + \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} d \quad (3.13)$$

Nachdem in diesen Ausdruck die Emissionsgrade ε_1 und ε_2 sowie der Plattenabstand d eingehen, handelt es sich um eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit [206, S. 1182]. Nur für optisch dicke Medien ($\tau_{0,\Lambda} \geq 15$ [206, S. 1177 u. S. 1212]) und möglichst nicht-reflektierende (schwarze) Berandungen ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \approx 1$) kann der Nenner in Gl. 3.13 durch $3 \hat{E} d/4$ angenähert werden, sodass sich die Strahlungsleitfähigkeit aus dem Diffusionsmodell (Gl. 2.42) ergibt.⁶⁶

Reale Materialien, in denen zusätzlich auch Wärmeleitung auftritt, werden von FRICKE & CAPS [63], FRICKE ET AL. [65] und HEINEMANN [83] beschrieben. Dabei zeigt sich, dass die obigen Prinzipien erhalten bleiben, auch wenn die mathematische Beschreibung aufgrund der Kombination von Strahlungs- und Leitungswärmetransport deutlich komplexer wird: Für optisch dünne Medien wird im GHP-Experiment eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit gemessen, die von ε_1 , ε_2 und d abhängt. Zudem ist die additive Näherung nicht mehr gültig; vielmehr kommt es zu einer Kopplung zwischen Strahlungs- und Leitungstransport. Als Folge kann der Gesamtwärmestrom \dot{q} durch ein optisch dünnes Material deutlich höher sein als die Summe aus Strahlungs-Wärmestrom \dot{q}_S nach Gl. 3.12 und Leitungswärmestrom \dot{q}_L , der sich mit Gl. 2.18 aus der kombinierten Gas- und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_L ergibt [83, S. 82 ff.]. Das Ergebnis der GHP-Messung hängt somit vom verwendeten Messaufbau ab; nur für optisch dicke Medien sowie schwarze Berandungen ergibt sich wieder die rein materialspezifische, eff. Wärmeleitfähigkeit der Probe. [63; 65; 83]

Die Bedingung $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \approx 1$ für die Messplatten lässt sich relativ einfach erfüllen, indem geeignete Materialien bzw. Oberflächenbeschichtungen verwendet werden. Um scheinbare Wärmeleitfähigkeiten im GHP-Verfahren zu vermeiden, ist deshalb nur eine möglichst hohe optische Dicke der Probe (mindestens $\tau_{0,\Lambda} \geq 15$) erforderlich. Bei typischen geometrischen Probendicken von $d = 3$ cm ist diese Bedingung erfüllt, wenn der Extinktionskoeffizient $\hat{E} \geq 500 \text{ m}^{-1}$ ist. Bei nicht-grauen Medien gilt diese Forderung für den Spektralbereich mit der niedrigsten Extinktion (vgl. [206, S. 1177]). Für $\hat{E} < 500 \text{ m}^{-1}$ ist innerhalb gewisser Grenzen eine Kompensation durch Erhöhung der Probendicke möglich.

Hitzdrahtverfahren

Neben den Abweichungen von der idealen Linienquelle analysiert EBERT auch den Einfluss thermischer Strahlung auf das Ergebnis des THW-Experiments, da die von ihm untersuchten Aerogele eine nied-

⁶⁶Es sei darauf hingewiesen, dass die Gln. 3.12 bzw. 3.13 neben dem Grenzfall „optisch dickes Medium“ auch den Grenzfall „völlig transparentes Medium“ umfasst: Mit $\hat{E} = 0$ führt Gl. 3.12 direkt zu Gl. 2.21.

rige Dichte und ohne die Zugabe von Trübungsmitteln auch eine niedrige massenspezifische Extinktion ($0,1 \text{ m}^2/\text{kg} \leq \hat{\epsilon}_\Lambda \leq 10 \text{ m}^2/\text{kg}$ im Wellenlängenbereich $3 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 7 \mu\text{m}$) aufweisen. Hierzu führt EBERT numerische Berechnungen durch, um den gekoppelten Wärmetransport durch Strahlung und Leitung im zeitlichen Verlauf der Messung zu beschreiben. Aus den Berechnungen ergibt sich, dass das THW-Verfahren bei moderater Extinktion aufgrund von Strahlungseffekten eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit liefert. Diese hängt vom Emissionsgrad der Drahtoberfläche ϵ_D ab und entspricht einer Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit. Bei Raumtemperatur und einer angenommenen Festkörperwärmeleitfähigkeit von $\lambda_F = 5 \text{ mW/m K}$ im evakuierten Zustand muss $\hat{E} \geq 15.000 \text{ m}^{-1}$ sein, um in guter Näherung die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit der Probe messen zu können. [48; 50]

Im Jahr 2002 beschreibt TRAN ebenfalls Strahlungseffekte im THW-Verfahren für poröse Medien. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden 2004 auch durch GROSS & TRAN veröffentlicht. Ebenso wie EBERT führt TRAN numerische Berechnungen des gekoppelten Wärmetransports durch Strahlung und Leitung durch. Jedoch betrachtet er belüftete Proben mit einem deutlich höheren Leitungsanteil der eff. Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$). Auf Grundlage seiner numerischen Ergebnisse gibt TRAN einen minimalen Extinktionskoeffizienten \hat{E}_{min} an, den das Material aufweisen muss, um die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E mittels des THW-Verfahrens bestimmen zu können. Für $\hat{E} < \hat{E}_{min}$ führen Strahlungseffekte wiederum zu einer von ϵ_D abhängigen, scheinbaren Wärmeleitfähigkeit und zu einer Unterbestimmung von λ_E . Dabei ist \hat{E}_{min} temperaturabhängig und TRAN gibt die Werte $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ bei Raumtemperatur, $\hat{E}_{min} = 50.000 \text{ m}^{-1}$ bei $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\hat{E}_{min} = 100.000 \text{ m}^{-1}$ bei $T = 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ an. [80; 202]

Zur Beantwortung der Frage, ob eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit gemessen wird oder nicht, ist im THW-Verfahren gemäß den numerischen Berechnungen von EBERT und TRAN nur der Extinktionskoeffizient \hat{E} des Probenmaterials entscheidend. Dies stellt einen Unterschied zum GHP-Verfahren dar, wo die optische Dicke $\tau_0 = \hat{E} d$ ausschlaggebend ist. Dementsprechend kann das Problem der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren nicht dadurch umgangen werden, dass die geometrischen Abmessungen der Probe erhöht werden.⁶⁷

Fazit für expandiertes Perlit

Wie in diesem Abschnitt ausgeführt wurde, sind Abweichungen vom Strahlungsdiffusionsmodell im GHP-Verfahren nur für $\hat{E} < 500 \text{ m}^{-1}$ von Bedeutung. Im ungünstigsten Fall weist exp. Perlit eine Schüttdichte von $\rho \approx 50 \text{ kg/m}^3$ auf (s. Abschn. 3.1) und im Wellenlängenbereich mit der niedrigsten Extinktion (zwischen $7 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$) beträgt $\hat{\epsilon}_\Lambda \approx 10 \text{ m}^2/\text{kg}$ [13]. Die Bedingung $\hat{E}_\Lambda \geq 500 \text{ m}^{-1}$ ist folglich stets erfüllt. Zur zuverlässigen experimentellen Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit im HT-Bereich ist das GHP-Verfahren somit gut geeignet.

Anders stellt es sich beim THW-Verfahren dar: Selbst bei der höchsten Schüttdichte ($\rho \approx 150 \text{ kg/m}^3$, s. Abschn. 3.1) erhält man mit dem massenspezifischen Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^* \approx 40 \text{ m}^2/\text{kg}$ (s. ebenfalls Abschn. 3.1) einen Extinktionskoeffizienten von $\hat{E}_R^* \approx 6.000 \text{ m}^{-1}$ für exp. Perlit. Dieser ist kleiner als die von TRAN [202] angegebenen Minimalwerte ($\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ bereits bei Raumtemperatur) und auch kleiner als der Minimalwert, der sich aus der Untersuchung von EBERT [48] ableiten lässt ($\hat{E}_{min} = 15.000 \text{ m}^{-1}$

⁶⁷Diese Feststellung ergibt sich zunächst nur aus den numerischen Berechnungen von EBERT und TRAN, welche sich auf \hat{E} beziehen. Es lässt sich jedoch durch Übertragung von Gl. 3.13 auf zylindrische Geometrie auch hier ein analytisches Kriterium für diffusiven Strahlungstransport angeben. Problematisch dabei ist, dass die Abhängigkeit von den Emissionsgraden, insbesondere vom Emissionsgrad des Innenzylinders, in diesem Fall genau entgegengesetzt zu den Ergebnissen von EBERT und TRAN ist (vgl. Abschn. 7.1), denn für reflektierende Oberflächen wird ein höherer Extinktionskoeffizient benötigt, um das Kriterium zu erfüllen. Die Fragestellung, wann im Hitzdrahtexperiment eine wahre Wärmeleitfähigkeit gemessen werden kann, lässt sich nach derzeitigem Wissensstand deshalb nur auf Grundlage der numerischen Berechnungen beantworten, aus welchen sich Mindestextinktionskoeffizienten \hat{E}_{min} ableiten lassen.

bei Raumtemperatur). Folglich ist das THW-Verfahren nach derzeitigem Wissensstand nicht auf exp. Perlit anwendbar.

3.4.3 Unterschied der gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck

Die Wärmeleitfähigkeit feuerfester, poröser HT-Dämmstoffe (z. B. Calciumsilikat, Feuerleichtstein, Silikatfasern) bei Umgebungsdruck wurde in verschiedenen Untersuchungen in der Literatur sowohl mit dem Plattenverfahren als auch mit dem Hitzdrahtverfahren bis ca. 1.500 °C gemessen. Eine Übersicht hierzu findet sich in der Arbeit von WULF [220, S. 23–29]. Dazu ist anzumerken, dass je nach Untersuchung auch andere Varianten des Plattenverfahrens als das GHP-Verfahren und andere Varianten des Hitzdrahtverfahrens als die Heizdraht-Widerstandstechnik (vgl. Abschn. 2.6) zum Einsatz kommen. Beispielsweise finden Messungen mit Varianten des Plattenverfahrens zum Teil auch mit sehr hoher Temperaturdifferenz zwischen den Messplatten statt, da eine der beiden Platten (z. B. mit einer Wasserkühlung) auf näherungsweise Raumtemperatur gehalten wird. [220]

In der Literaturübersicht von WULF zeigt sich, dass das Hitzdrahtverfahren bei Umgebungsdruck auffällig oft systematisch höhere Messergebnisse liefert als das Plattenverfahren. Je nach Untersuchung ergibt sich eine Erhöhung der mit dem Hitzdrahtverfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit um bis zu 30 %. Dies ist insofern bemerkenswert, da bereits einige der von WULF zitierten Autoren verschiedene Erklärungsversuche für diese Abweichungen anführen und hierbei in der Regel feststellen, dass man aufgrund der diskutierten Effekte sogar eine Unterbestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtverfahren erwarten würde. Die angeführten Gründe sind in der Regel Strahlungseffekte, der Einfluss der Temperaturdifferenz im Plattenverfahren gegenüber einer quasi konstanten Proben temperatur im Hitzdrahtverfahren, sowie eine Anisotropie der untersuchten Materialien (insbesondere bei Faserdämmstoffen, aber auch bei Feuerleichtstein). [220, S. 23–29] Dabei scheiden Strahlungseffekte (d. h. nicht-diffusiver Strahlungstransport) auch gemäß den numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] als Erklärung aus, da sie wie beschrieben ausschließlich zu einer Unterbestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtverfahren führen (s. Abschn. 3.4.2). Für den Einfluss der Temperaturdifferenz konnte WULF durch theoretische Überlegungen zeigen, dass die Messergebnisse der Plattenverfahren nicht nach oben, sondern nach unten korrigiert werden müssen, sodass der Unterschied zwischen Platten- und Hitzdrahtverfahren dadurch sogar größer wird [220, S. 39 ff.].

Es verbleibt die Anisotropie der Materialien, die tatsächlich zu einer Erhöhung der im Hitzdrahtverfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit führt [220, S. 18 f.]. Bei der Anwendung des THW-Verfahrens auf exp. Perlit ist eine Anisotropie jedoch auszuschließen, denn die Annahme einer Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in einer statistisch angeordneten Pulverschüttung ist nicht plausibel. Allerdings werden Unterschiede zwischen Platten- und Hitzdrahtverfahren auch für isotrope Materialien wie beispielsweise Calciumsilikat beobachtet [220, S. 29 f.]. Es scheint demnach ein bisher unbekannter Effekt zu existieren, der die Erhöhung der im Hitzdrahtverfahren bei Umgebungsdruck gemessenen Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Nachdem für exp. Perlit bisher keine entsprechenden THW-Messungen vorliegen, ist offen, inwiefern dieser Effekt auch hier auftritt.

3.5 Problemstellung, Zielsetzung und Methodik der Arbeit

Wie die Literaturübersicht in Abschn. 3.1 zeigt, wurde eine Pulvermischung mit exp. Perlit und Trübungsmitteln bisher nur bis zu einer Mitteltemperatur von maximal 300 °C untersucht, ohne die gleichzeitige Beimischung von pyr. Kieselsäure sogar nur bis 110 °C. Die bislang im Zusammenhang mit exp. Perlit

verwendeten Trübungsmittel sind zudem nicht HT-tauglich. Das vor allem im Tieftemperatur-Bereich sowie von RATH [157] bis 110 °C eingesetzte Aluminium weist einen Schmelzpunkt von ca. 660 °C auf und ist somit für die maximale Anwendungstemperatur der Perlit-VPI (800 °C) nicht geeignet. Zudem berichten KROPSCHOT & BURGESS [108] sowie RATH [157, S. 79] über Sicherheitsgefährdungen (Selbstentzündung, Explosionsgefahr) durch Aluminium-Pulver. Die von CAPS ET AL. [31] verwendeten Trübungsmittel Ruß und Fe₃O₄ können aufgrund von Oxidation im HT-Bereich ebenfalls nicht benutzt werden (s. Abschn. 2.5.2). Primäres Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, erstmals eine bis 800 °C verwendbare, getrübbte VPI-Pulvermischung auf Perlit-Basis herzustellen und zu untersuchen. Hierzu muss sowohl ein geeignetes kommerzielles Perlit-Pulver als auch ein Trübungsmittel mit hoher massenspezifischer Extinktion identifiziert werden. Nachdem unter Verwendung eines geeigneten Mischverfahrens Pulvermischungen aus den beiden Komponenten hergestellt werden, ist das optimale Mischungsverhältnis, welches zu einer Minimierung der eff. Wärmeleitfähigkeit führt, zu ermitteln. Anschließend muss die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit der optimierten Mischung im evakuierten Zustand bestimmt werden. Dabei werden die folgenden experimentellen Methoden und Verfahren eingesetzt: Die Messung der eff. Wärmeleitfähigkeit kann zunächst nur über das GHP-Verfahren erfolgen, nachdem das THW-Verfahren gemäß den numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] für exp. Perlit aller Voraussicht nach nur scheinbare Wärmeleitfähigkeiten liefern wird (s. Abschn. 3.4.2). Ergänzend werden auch IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, auf deren Grundlage einerseits ein geeignetes Trübungsmittel identifiziert werden soll. Andererseits sollen die zu bestimmenden Extinktionspektren der Perlit-Pulver bzw. Pulvermischungen herangezogen werden, um die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten $\hat{E}_R^*(T)$ zu ermitteln. Nachdem der Extinktionskoeffizient von exp. Perlit eine schwache Wellenlängenabhängigkeit aufweist [13], ist dies mit der kalorimetrischen Methode (Abschn. 2.7.1) nicht möglich (vgl. Abschn. 2.7.2). Bezüglich \hat{E}_R^* wird für die optimierte, getrübbte Pulvermischung ein (mittlerer) Absolutwert von mindestens 10.000 m⁻¹ angestrebt, um den Anstieg der eff. Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur wirksam zu reduzieren. Dieser Wert ergibt sich konkret aus der Forderung, dass die Strahlungsleitfähigkeit gemäß Gl. 2.42 (mit $\hat{n}^2 = 1$) bei einer anwendungstypischen Strahlungsmitteltemperatur von $T_S = 400$ °C die Bedingung $\lambda_S < 10$ mW/mK erfüllen soll. Die Ergebnisse der in Abschn. 3.2 vorgestellten Arbeiten zeigen, dass ein solcher Extinktionskoeffizient unter Verwendung der dort behandelten Trübungsmittel realistisch ist. Auf Grundlage der experimentellen Untersuchungen soll auch ein analytisches Rechenmodell entwickelt werden, welches die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit der Perlit-HT-VPI im Hinblick auf praktische Anwendungen mathematisch beschreibt. Sämtliche Ergebnisse der in diesem Absatz beschriebenen Arbeiten werden in Kap. 6 präsentiert.

Aufgrund der in Abschn. 2.6.2 genannten Vorteile des THW-Verfahrens – insbesondere der Zeitersparnis gegenüber GHP-Messungen – wäre es attraktiv, wenn sich das Verfahren auch auf poröse Medien, die wie exp. Perlit nur eine moderate Extinktion im Bereich $1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$ aufweisen, verlässlich anwenden ließe. Dies ist vornehmlich dadurch begründet, dass derartige Materialien eine wichtige Klasse von HT-Dämmstoffen darstellen. Wie oben bereits erwähnt, sind hierbei gemäß den Arbeiten von EBERT [48] und TRAN [202] prinzipiell scheinbare Wärmeleitfähigkeiten zu erwarten. Der für eine sichere Anwendung des THW-Verfahrens mindestens erforderliche Extinktionskoeffizient ist bereits bei Raumtemperatur mit $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ angegeben [202, S. 112]. Allerdings wurden die rein numerischen Ergebnisse beider Arbeiten bislang noch nicht ausreichend experimentell verifiziert. Auch wenn experimentelle Hinweise auf die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit durch das THW-Verfahren sowie vereinzelte Vergleichsmessungen bereits existieren [48, S. 48], ist bis heute keine systematische und quantitative Überprüfung der numerischen Berechnungen erfolgt. Die Ergebnisse einer derartigen Überprüfung wären jedoch eine für das THW-Verfahren wichtige Erkenntnis von wissen-

schaftlichem Interesse. Nachdem sich aufgrund der Materialeigenschaften von (ggf. getrübt) exp. Perlit hierzu die Möglichkeit bietet (näheres s. Abschn. 7.2), soll eine experimentelle Verifizierung der numerischen Ergebnisse nun erstmals im Rahmen dieser Arbeit stattfinden. Dabei soll versucht werden, das THW-Verfahren so weiterzuentwickeln, dass es durch eine entsprechende Korrektur der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit auch auf poröse Medien mit moderater Extinktion angewendet werden kann. Für diese Untersuchung werden die in Kap. 6 mit dem GHP-Verfahren an verschiedenen Probenmaterialien durchgeführten Messungen der temperaturabhängigen eff. Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand mit dem THW-Verfahren wiederholt und anschließend verglichen. Die hieraus abgeleiteten Ergebnisse sind in Kap. 7 beschrieben; dort werden auch die numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] nochmals im Detail erläutert sowie zum Teil re-evaluiert.

Für die praktische Anwendung der Perlit-HT-VPI ist auch die Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit relevant. Diese bestimmt den maximal zulässigen Gasdruck im Isolationsvolumen und die erforderliche Vakuumdichtigkeit der äußeren Einhüllung. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist deshalb die experimentelle Bestimmung des gasdruckabhängigen Anteils λ_p (s. Abschn. 2.4.5), sodass das in Kap. 6 erstellte Rechenmodell um den Beitrag λ_p erweitert werden kann. Ausgangspunkt zur theoretischen Beschreibung von λ_p ist die in Abschn. 3.3 vorgestellte Bestimmungsgleichung von KAGANER [96, S. 70–77] (Gl. 3.10). Von wissenschaftlichem Interesse ist in diesem Zusammenhang die experimentelle und theoretische Untersuchung der Festkörper-Gas-Kopplung in exp. Perlit bei hohen Temperaturen. Schließlich soll die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit der Perlit-Pulver bzw. Pulvermischungen auch bei Umgebungsdruck gemessen werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse soll beurteilt werden, ob eine nicht-evakuierte, ggf. getrübt HT-Dämmung mit exp. Perlit unter Berücksichtigung von eff. Wärmeleitfähigkeit und Kosten konkurrenzfähig zu bereits erhältlichen HT-Dämmstoffen ist. Dabei werden – wie bereits in Kap. 7 – sowohl das GHP- als auch das THW-Verfahren eingesetzt, sodass festgestellt werden kann, ob die in Abschn. 3.4.3 beschriebenen Abweichungen der Messergebnisse beider Verfahren auch bei exp. Perlit auftreten. Nach Möglichkeit soll die Korrektur der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit des THW-Verfahrens aus Kap. 7 hierbei bereits berücksichtigt werden. Sämtliche Ergebnisse, die sich auf die eff. Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gasdrucks oder bei Umgebungsdruck beziehen, werden in Kap. 8 vorgestellt.

Bevor die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit in den Kapiteln 6–8 präsentiert und diskutiert werden, werden nachfolgend zunächst die untersuchten Perlit-Pulver (Kap. 4) sowie die eingesetzten experimentellen Verfahren (Kap. 5) beschrieben.

Kapitel 4

Beschreibung der untersuchten Probenmaterialien

In diesem Kapitel werden die experimentell untersuchten Perlit-Pulver (Abschn. 4.1) und Trübungsmittel (Abschn. 4.2), sowie zusätzlich das verwendete Verfahren zur Herstellung von Mischungen der beiden Komponenten (Abschn. 4.3) beschrieben.

4.1 Perlit-Pulver

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Perlit-Pulver unterschiedlicher Dichte und Körnung untersucht, deren wichtigste Eigenschaften in Tab. 4.1 aufgelistet sind. Als erstes Material wurde das exp. Perlit „Technoperl® - C1,5“ des österreichischen Herstellers „Stauss-Perlite GmbH“ ausgewählt. Dieses wird im Folgenden als „P-1,5“ bezeichnet. P-1,5 wird vom Hersteller speziell für VPI-Anwendungen in der Kryotechnik vertrieben. Weiterhin wurde es bereits von BEIKIRCHER ET AL. [11; 12; 13] zur Wärmeisolation von Warmwasserspeichern und Solarkollektoren bis maximal $\bar{T} = 180\text{ °C}$ untersucht, sodass auf die dort erarbeiteten Ergebnisse aufgebaut werden kann.

Da aufgrund der niedrigen Schüttdichte von P-1,5 nach Gl. 2.43 auch mit niedrigen Extinktionskoeffizienten zu rechnen ist, wurde außerdem ein Perlit-Pulver mit möglichst hoher Schüttdichte untersucht. Diesbezüglich wurde das Material „Eurocell® - 140“ desselben Herstellers ausgewählt, welches nachfolgend als „P-0,14“ bezeichnet wird. Gegenüber P-1,5 weist P-0,14 eine deutlich feinere Körnung sowie eine mehr als dreimal so hohe Schüttdichte auf. Anders als für P-1,5 liegt für P-0,14 keine Herstellerangabe der Sintertemperatur vor. Nachdem die Schmelztemperaturen beider Materialien jedoch gut übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass die in Tab. 4.1 angegebenen Temperaturen allgemein für exp. Perlit gelten. Somit dürfte die Sintertemperatur von P-0,14 ähnlich wie die von P-1,5 sein.

Tabelle 4.1: Eigenschaften (Herstellerangaben) der in dieser Arbeit untersuchten Perlit-Pulver.

Bezeichnung	Schüttdichte [kg/m ³]	Maximale Korngröße [mm]	Schmelztemperatur [°C]	Sintertemperatur [°C]
P-1,5	53	1,5	1200 – 1400	850 – 900
P-0,14	180	0,14	1260	ca. 850 – 900

Die durchschnittliche Partikelgröße und die innere Struktur der beiden Probenmaterialien werden nachfolgend anhand verschiedener Mikroskop-Aufnahmen näher analysiert. Bereits im Zusammenhang mit der Arbeit von BEIKIRCHER ET AL. wurden REM-Aufnahmen des Perlits P-1,5 angefertigt; diese wurden bereits in Abb. 2.1 gezeigt [11, S. 95 ff.; 13]. Weiterhin wurde von BEIKIRCHER & DEMHARTER bereits eine lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme mehrerer Partikel veröffentlicht [13]. Ergänzend wurden nun im Rahmen dieser Arbeit zusätzliche Lichtmikroskop-Bilder von P-1,5 aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.1 zu sehen. Wie aus dem Vergleich der Abbildungen ersichtlich ist, sind die auf den REM-Aufnahmen zu sehenden Partikel im Hinblick auf die Korngröße von P-1,5 nicht unbedingt repräsentativ: Aus den Abbn. 2.1a u. 2.1b ergibt sich ein typischer Partikeldurchmesser von ca. 200–300 μm . Demgegenüber sind die in Abb. 4.1a gezeigten Körner deutlich größer und weisen Durchmesser von ca. 500–1.000 μm auf. Diese Beobachtung wird durch das Lichtmikroskop-Bild von BEIKIRCHER & DEMHARTER bestätigt, wo mehrere Partikel ebenfalls größer als 500 μm sind [13]. Als typische Korngröße von P-1,5 lässt sich somit der Bereich zwischen 200 μm und 1.000 μm festhalten. Abgesehen davon sind jedoch auch wesentlich kleinere Bruchstücke in der Pulverschüttung enthalten (s. Abb. 2.1a).

Bezüglich der inneren Strukturgröße der P-1,5-Partikel besteht eine bessere Übereinstimmung zwischen den REM-Aufnahmen und Lichtmikroskop-Bildern: Das aufgebrochene Korn in Abb. 2.1a offenbart einen Porendurchmesser von etwa 20–30 μm . Vergleichbare, wenn auch nicht exakt identische Strukturgrößen (ca. 20–50 μm) sind auch in Abb. 4.1b, welche eine Lichtmikroskop-Nahaufnahme der Partikelstruktur darstellt, zu erkennen. Es ist anzumerken, dass die Struktur von P-1,5 in Abb. 4.1 eher schwammartig und offenporig, in den Abbn. 2.1a u. 2.1b jedoch eher zellenartig und geschlossenporig erscheint. Auf diesen Unterschied, der für exp. Perlit allgemein besteht, wurde bereits in Abschn. 2.2.4 hingewiesen.

Für das Probenmaterial P-0,14 wurden im Rahmen dieser Arbeit REM-Aufnahmen angefertigt, die in Abb. 4.2 gezeigt sind. Zur Bestimmung eines möglichst repräsentativen Korndurchmessers wurde zunächst eine Übersicht möglichst vieler Körner (Abb. 4.2a) aufgenommen. Hieraus ergeben sich typische Partikelgrößen im Bereich 20–100 μm . Somit unterscheidet sich nicht nur der maximale Korndurchmesser beider Materialien in etwa um den Faktor 10 (vgl. Tab. 4.1), sondern auch die typische Partikelgröße.

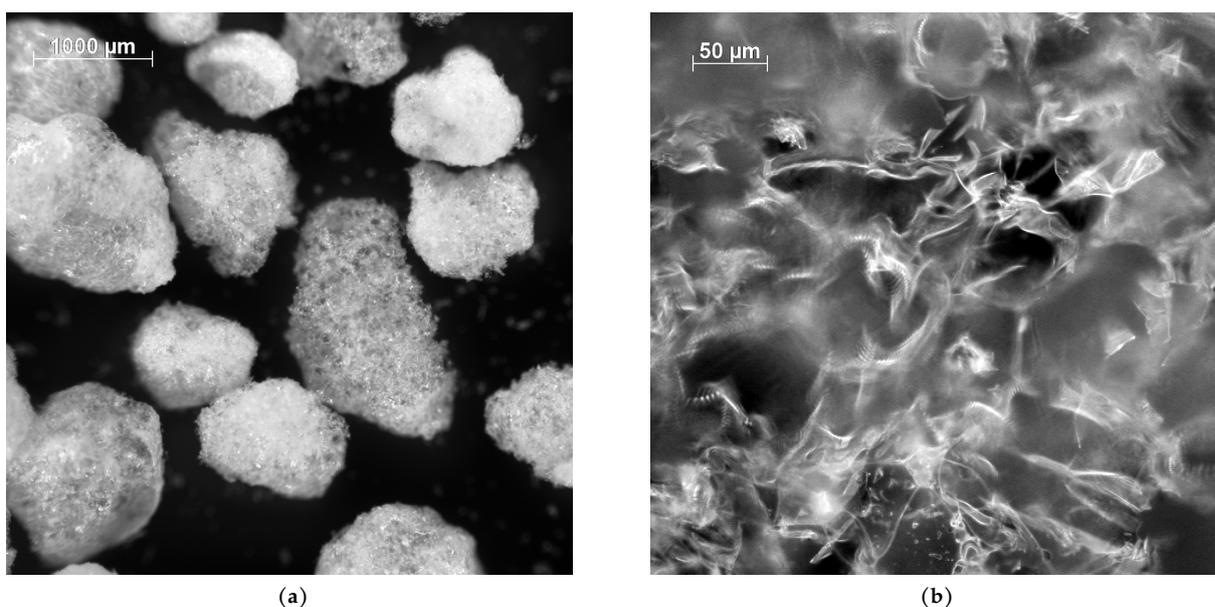


Abbildung 4.1: Lichtmikroskop-Bilder von P-1,5. Abb. (a): Übersicht mehrerer Körner. Abb. (b): Nahaufnahme der von außen sichtbaren Struktur eines Korns. Da das Mikroskop bei Objekten mit vertikaler Ausdehnung (Körner) nur innerhalb einer Ebene fokussieren kann, sind bestimmte Bereiche des Bilds leicht verschwommen.

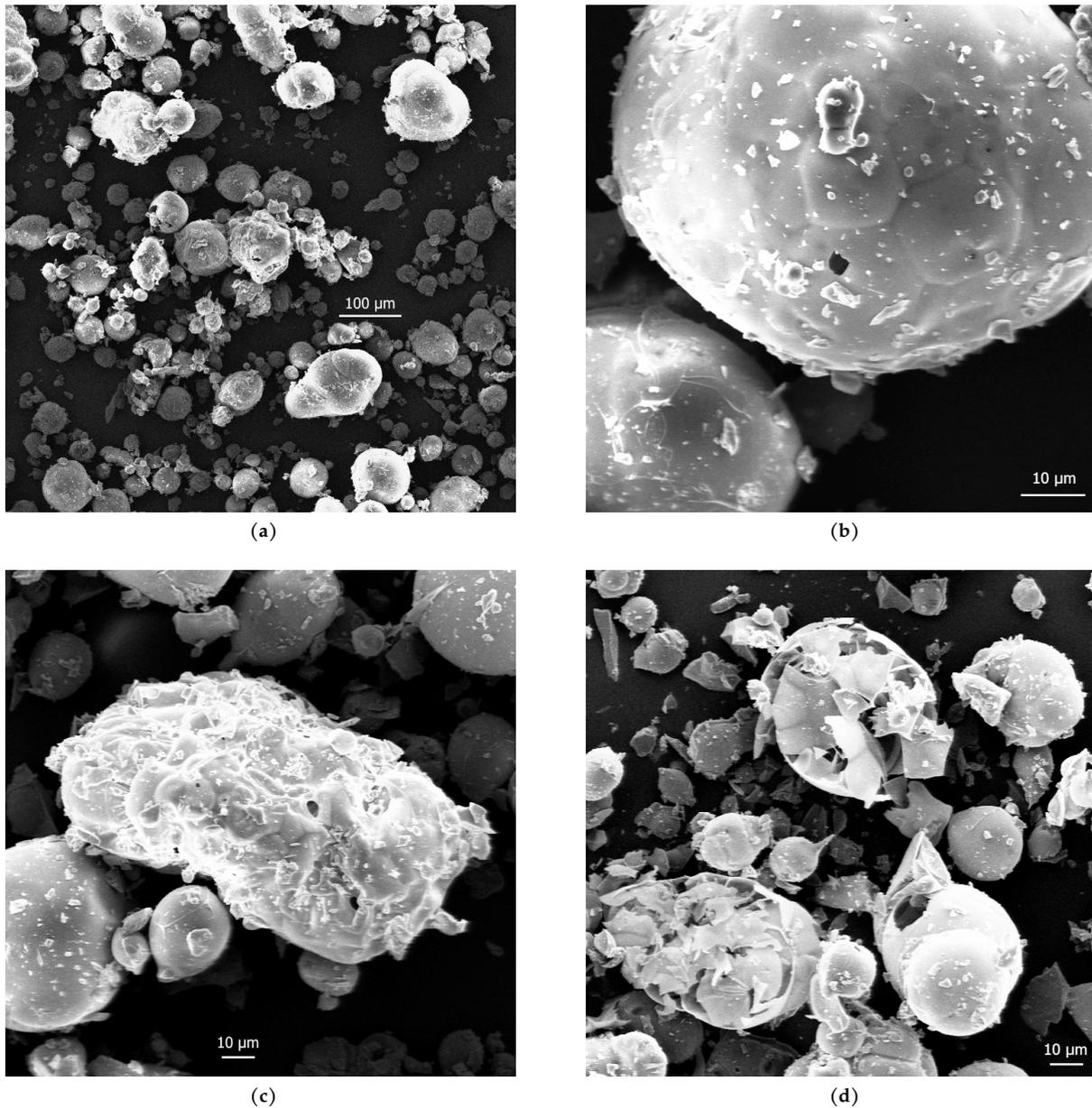


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von P-0,14. Abb. (a): Übersichtsaufnahme mit mehreren Körnern. Abb. (b): Nahaufnahme eines runden Korns. Abb. (c): Nahaufnahme eines Korns mit unregelmäßiger Form. Abb. (d): Ausschnitt mit zerbrochenen Körnern.

Der innere Porendurchmesser von P-0,14 ist in Abb. 4.2b erkennbar: Dort zeichnen sich die Porenwände im Inneren des Korns als leichte Vertiefungen an der äußeren Schale ab. Dies deutet auf Poren in der Größenordnung 10–20 µm hin. Partikel mit schwammartiger Struktur sind in Abb. 4.2 nicht zu erkennen; ein großer Teil der Körner erscheint geschlossporig. Jedoch sind sowohl Löcher in den Porenwänden (Abb. 4.2b) als auch vollständig zerbrochene Partikel und Fragmente als Bestandteil des Pulvers (Abb. 4.2d) zu beobachten. Dies war auch bereits für P-1,5 festgestellt worden (vgl. Abbn. 2.1a u. 2.1b).

Im Vergleich der Partikelform beider Materialien fällt auf, dass P-0,14 einige nahezu kugelförmige sowie im Allgemeinen eher runde Körner (s. Abb. 4.2b) enthält. Unregelmäßig geformte Körner, wie z. B. in Abb. 4.2c zu sehen, sind seltener. Dies stellt einen Unterschied zu P-1,5 dar, dessen Partikel tendenziell unförmiger sind (vgl. Abbn. 2.1a u. 4.1a).

4.2 Trübungsmittel

Zur Auswahl der zu untersuchenden Trübungsmittel wurden die folgenden Kriterien angelegt: Erstens sollten die Materialien bereits in einer der Arbeiten, welche im Rahmen der Literaturübersicht in Abschn. 3.2 vorgestellt wurden, erfolgreich eingesetzt worden sein. Zweitens sollten die Trübungsmittel in Pulverform mit einer mittleren Korngröße von ca. 2–4 μm verfügbar sein. Dieser Bereich der mittleren Korngröße wurde basierend auf den Ergebnissen der in Abschn. 3.2 behandelten Arbeiten gewählt, wo sich in Berechnungen gemäß der Lorenz-Mie-Streutheorie gezeigt hatte, dass Partikeldurchmesser zwischen 2 μm und 3 μm [111] bzw. zwischen 2,5 μm und 4 μm [141] ein Optimum in Bezug auf die Extinktion von Wärmestrahlung im HT-Bereich darstellen.

Wie in Abschn. 3.5 bereits erläutert, scheiden die Trübungsmittel Aluminium, Ruß und Fe_3O_4 für den HT-Bereich aus. Von den verbleibenden Materialien wurden mit Siliziumcarbid (SiC) und Borcarbid (B_4C) zwei von REISS [161, S. 102] als vorwiegend absorbierend klassifizierte, sowie mit Rutil (TiO_2) und Ilmenit (FeTiO_3) zwei als vorwiegend streuend klassifizierte Trübungsmittel ausgewählt. Bei den absorbierenden Materialien waren mehrere Körnungen mit jeweils geeigneten mittleren Partikelgrößen verfügbar; diese wurden allesamt mit in die Untersuchung aufgenommen. Die einzelnen Körnungen unterscheiden sich nicht nur in der mittleren Korngröße sondern auch in der Breite der Korngrößenverteilung.

Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Trübungsmittel. Die angegebenen mittleren Korngrößen beruhen auf Herstellerinformationen und sind lediglich als Richtwerte zu verstehen. Die Schüttdichten wurden mit einem Messzylinder und einer Laborwaage bestimmt. Bedingt durch die schlanke Form des Messzylinders entstanden beim Einfüllen der Trübungsmittel Bereiche, in denen die Pulverschüttung auffällig weniger dicht als üblich war. Deshalb wurde der Messzylinder vor Ablesen des Füllvolumens einige Male leicht gegen eine flache Unterlage gestoßen; hierdurch setzte sich das Pulver in den Bereichen inhomogener Dichte.

Tabelle 4.2: Übersicht der untersuchten Trübungsmittel.

Bezeichnung	Material	Mittlere Korngröße [μm]	Schüttdichte [kg/m^3]
SIC-1	SiC	3–5	830
SIC-2	SiC	1–3	870
SIC-3	SiC	3,5–4,8	1100
SIC-4	SiC	2,2–3,0	870
SIC-5	SiC	1,2–1,8	840
B4C-1	B_4C	3	880
B4C-2	B_4C	2	870
RUT	TiO_2	2,2	1700
ILM	FeTiO_3	2,7	1800

4.3 Herstellung von Pulvermischungen

Um möglichst homogene Pulvermischungen aus exp. Perlit und Trübungsmittel herzustellen, wurde ein Rhönradmischer verwendet. Hierzu werden die zu mischenden Komponenten in ein zylindrisches Gefäß (Fass) eingefüllt, welches mit einem Deckel verschlossen wird. Anschließend wird das Fass diagonal in ein Rhönrad⁶⁸ eingespannt. Nun wird das Rhönrad mit horizontal ausgerichteter Rotationsachse auf eine Mischstation gestellt und über elektrisch angetriebene Rollen zum Rotieren gebracht. Aufgrund der diagonalen Aufhängung des Fasses im Rhönrad wird die Pulvermasse sowohl durch die Rotation als auch durch ein Hin- und Herschwenken in Längsrichtung durchmischt. Es handelt sich hierbei um ein schonendes Mischverfahren, bei dem die Partikel keiner großen mechanischen Belastung ausgesetzt sind.

Die Dauer des Mischvorgangs konnte an der Mischstation eingestellt werden und betrug 2–3 h. Inhomogenitäten der fertigen Pulvermischungen waren mit bloßen Auge nicht erkennbar. Verklumpungen des Trübungsmittels, die beim Einfüllen in das Fass teilweise noch zu beobachten waren, wurden durch die während des Mischvorgangs auftretende Reibung der Klumpen aneinander aufgelöst.

⁶⁸Als Rhönrad wird allgemein ein Rad bezeichnet, bei dem zwei Reife über Querstreben miteinander verbunden sind.

Kapitel 5

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden Versuchsaufbau und -durchführung der verwendeten experimentellen Verfahren beschrieben.⁶⁹ Hierzu gehören IR-spektroskopische Messungen (Abschn. 5.1), sowie Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem GHP-Verfahren (Abschn. 5.2) und mit dem THW-Verfahren (Abschn. 5.3). Die Ausführungen umfassen jeweils auch die Themen Probenpräparation und Messunsicherheit. Für das THW-Verfahren wird zudem eine Best-Practice-Methode zur Auswertung der Messkurven mit der erweiterten Lösung von EBERT ET AL. [48; 49] (s. Abschn. 3.4.1) angegeben.

5.1 Infrarot-Spektroskopie

Das Prinzip der nachfolgend beschriebenen IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde bereits in Abschn. 2.7.2 vorgestellt. Die Messungen erfolgten im Wesentlichen nach der Methode von KUHN ET AL. [112]. Sie wurden von der Arbeitsgruppe „Angewandte IR-Metrologie“ am ZAE Bayern durchgeführt.

Probenpräparation

Zur Präparation dünner Pulverproben mit der benötigten optischen Dicke von idealerweise 2 bis 3 werden Polyethylen-Folien als Probenträger verwendet (vgl. Abschn. 2.7.2). Auf diese werden die Pulver mittels des von KUHN ET AL. beschriebenen Verfahrens des Vakuumdispergierens aufgebracht. Dabei befindet sich der Probenträger am Boden einer Vakuumkammer, die über ein Ventil plötzlich belüftet wird. Das an der Ventilöffnung platzierte Pulver wird beim Öffnen des Ventils vom Luftstrom mit in die Kammer gesogen, in deren Volumen es sich durch turbulente Strömung zunächst gleichmäßig verteilt. Nach einiger Zeit sinken die Partikel durch die Schwerkraft nach unten auf den Probenträger und bilden dort eine dünne Schicht, deren Dicke von der Menge des eingebrachten Pulvers abhängt. [112]

Versuchsaufbau und -durchführung

Um die Wellenlängenabhängigkeit der hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ zu ermitteln, wird ein Fourier-Spektrometer verwendet, dessen Funktionsweise von HEINEMANN

⁶⁹Teile dieses Kapitels wurden bereits in einer wissenschaftlichen Publikation vorveröffentlicht, siehe hierzu S. 234.

beschrieben wird: Die von einer IR-Quelle in einem breiten Spektralband (1,4–18 μm) erzeugte kontinuierliche Strahlung wird in einem Michelson-Interferometer zunächst in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Anschließend wird im Interferometer über einen beweglichen Spiegel ein Laufzeitunterschied x der Teilstrahlen hergestellt. Schließlich werden die Teilstrahlen wieder überlagert, wodurch sich aufgrund des Laufzeitunterschieds eine Phasenverschiebung ergibt. Der Detektor des Spektrometers misst nun die Strahlungsintensität \hat{I} in Abhängigkeit von x ; dabei ist $\hat{I}(x)$ proportional zur Fourier-Transformation der spektralen Intensität $\hat{I}(\Lambda)$. Man erhält $\hat{I}(\Lambda)$ somit durch inverse Fourier-Transformation; diese wird numerisch auf einem Messrechner durchgeführt. [83, S. 32 f.] Das gesamte Verfahren wird auch als Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Abkürzung: FTIR-Spektroskopie) bezeichnet.

Zur Bestimmung von $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ ist es weiterhin erforderlich, die von der Probe in den gesamten Halbraum transmittierte bzw. reflektierte Strahlungsintensität zu erfassen. Dies erfolgt im Experiment über den Einsatz einer Ulbricht-Kugel [26]. Abbildung 5.1 zeigt hierzu drei verschiedene Anordnungen von einfallendem Strahl (1) aus dem Michelson-Interferometer, Probe (2), Ulbricht-Kugel (3) und Detektor (4). Die erste Anordnung (Abb. 5.1a) beschreibt eine Referenzmessung ohne Probe; diese dient der Bestimmung der Intensität $\hat{I}_0(\Lambda)$ des einfallenden Strahls. Transmissions- und Reflexionsmessung erfolgen in der zweiten (Abb. 5.1b) bzw. dritten Anordnung (Abb. 5.1c); hieraus ergeben sich die Intensitäten $\hat{I}_{T,H}(\Lambda)$ und $\hat{I}_{R,H}(\Lambda)$. Schließlich erhält man $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$, indem man $\hat{I}_{T,H}(\Lambda)$ und $\hat{I}_{R,H}(\Lambda)$ jeweils auf die Referenzintensität $\hat{I}_0(\Lambda)$ bezieht:

$$\hat{T}_{\Lambda,H}(\Lambda) = \frac{\hat{I}_{T,H}(\Lambda)}{\hat{I}_0(\Lambda)} \quad \hat{R}_{\Lambda,H}(\Lambda) = \frac{\hat{I}_{R,H}(\Lambda)}{\hat{I}_0(\Lambda)} \quad (5.1)$$

Auswertung und Messunsicherheit

Aus den gemäß Gl. 5.1 bestimmten Messgrößen $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ werden die effektive optische Dicke $\tau_{0,\Lambda}^*$ und die effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ über eine Fit-Routine bestimmt; aus $\tau_{0,\Lambda}^*$ erhält man bei bekanntem Flächengewicht m_A der Probe den spektralen, massenspezifischen, effektiven Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ (vgl. Abschn. 2.7.2). Für die auf diese Weise bestimmten Größen $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ und $\omega_{0,\Lambda}^*$ geben KUHN ET AL. eine Messunsicherheit von maximal 12 % an. [112]

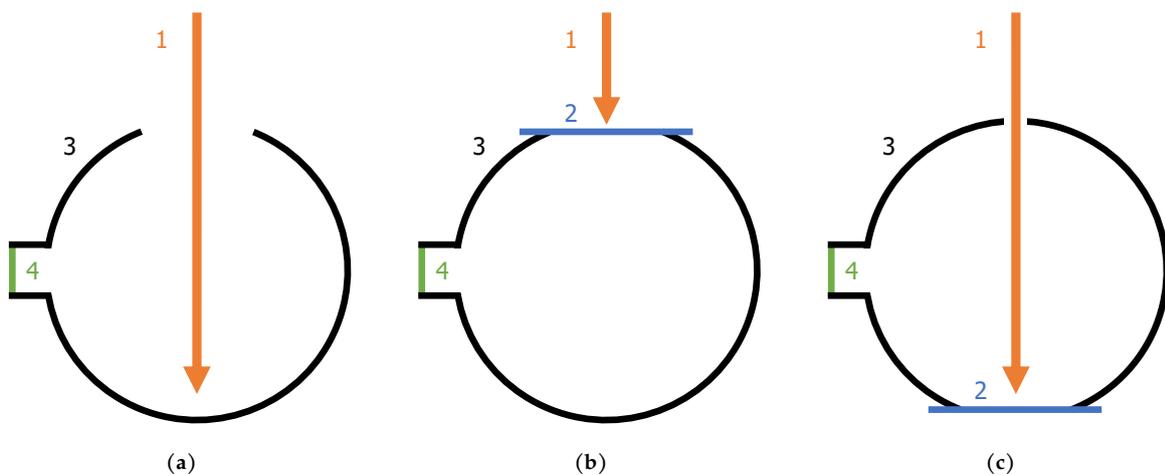


Abbildung 5.1: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ mittels FTIR-Spektroskopie. Abb. (a): Referenzmessung. Abb. (b): Transmissionsmessung. Abb. (c): Reflexionsmessung.

5.2 Stationäres Plattenverfahren

Versuchsaufbau

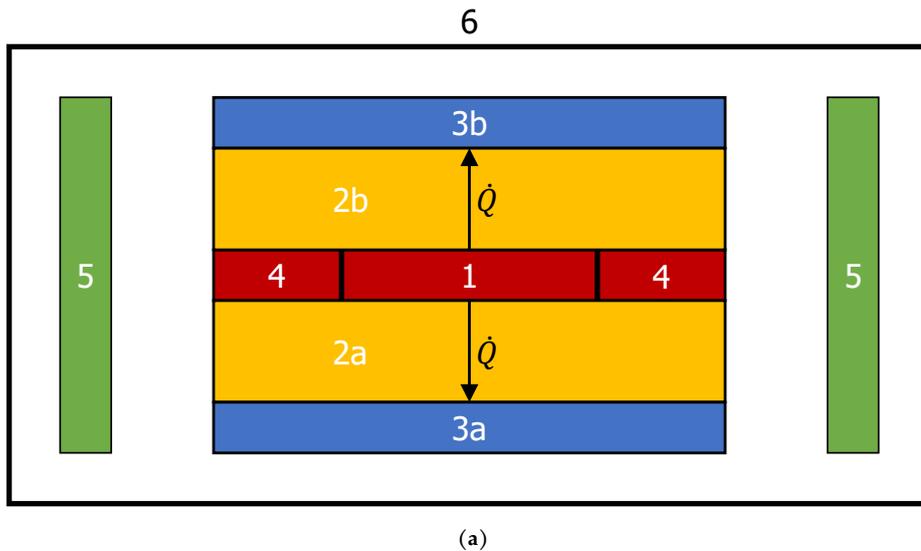
Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem Plattenverfahren (GHP) wurden mit der kommerziellen Apparatur „GHP 456 Titan®“ der Firma „Netzsch-Gerätebau GmbH“ durchgeführt. Diese wird von SCHINDLER ET AL. [176] im Detail beschrieben. Der prinzipielle Messaufbau – es handelt sich hierbei im Wesentlichen um den in Abb. 2.7a bereits gezeigten Aufbau – ist in Abb. 5.2a dargestellt. Die Apparatur besteht aus insgesamt fünf elektrischen Heizelementen, darunter die zentrale heiße Platte (1), der Schutzring (4), sowie die untere (3a) und obere (3b) kalte Platte. Zudem ist eine weitere elektrische Heizung (5) vorhanden, welche die Anordnung der Platten umgibt und als Ofen (engl. ‚furnace‘) bezeichnet wird. Die Ofentemperatur wird auf oder geringfügig unterhalb der mittleren Proben temperatur gehalten; hierdurch werden insbesondere Wärmeverluste in lateraler Richtung und Zuleitungsverluste reduziert. Der gesamte Messaufbau befindet sich in einer Vakuumkammer (6), die zum Einbau der Proben mit einer Hubvorrichtung geöffnet werden kann (s. Abb. 5.2b). Die heiße Platte hat eine Fläche von $A = 148 \times 148 \text{ mm}^2$ und die äußeren Abmessungen des Schutzrings sowie die der beiden kalten Platten betragen $300 \times 300 \text{ mm}^2$. Hieraus ergibt sich auch die erforderliche Fläche der beiden identischen Probenkörper (2a, 2b), welche symmetrisch zwischen die heiße und die beiden kalten Platten gelegt werden. [176]

Zur Temperaturmessung sind an jeder der beheizten Platten (1, 3a, 3b, 4) zwischen fünf und zehn Thermolemente angebracht, deren Temperaturen jeweils gemittelt werden. Ein weiteres Thermolement dient der Messung der Ofentemperatur. Die fünf Heizelemente (1, 3a, 3b, 4, 5) sind jeweils mit einer elektrischen Leistungsquelle verbunden. Die Heizleistung P_{HP} der heißen Platte wird über das Produkt UI berechnet; hierbei ist U die von der Leistungsquelle ausgegebene Spannung und I die als Spannungsabfall über einen Shuntwiderstand R_S gemessene Stromstärke. Ein Mehrkanal-Digitalmultimeter ermittelt die Spannungen der Thermolemente, der Leistungsquelle für die heiße Platte, sowie des Shuntwiderstands. Es überträgt die Daten an ein Messprogramm, welches auf einem Laborrechner ausgeführt wird. Das Messprogramm wertet die Messdaten des Multimeters aus und regelt außerdem die Heizleistung der fünf Leistungsquellen. [176]

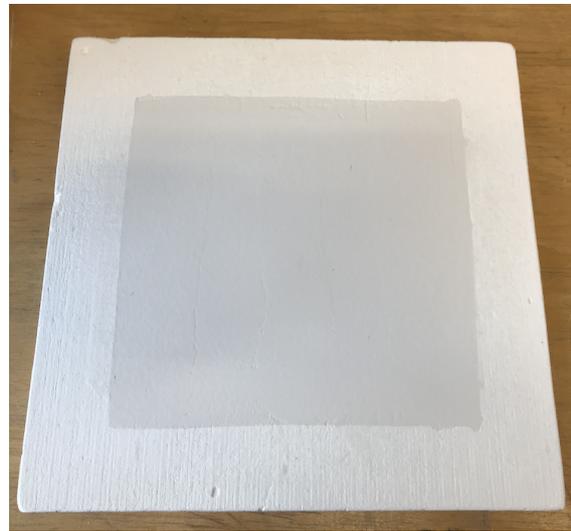
Um die GHP-Apparatur zu evakuieren, kann eine Drehschieberpumpe bzw. eine Turbomolekularpumpe angeschlossen werden. Der Gasdruck in der Vakuumkammer wird hierbei durch kapazitive Membran-Vakuummeter gemessen. Verschiedene Ventile ermöglichen eine Regelung der durch die Vakuumpumpe bereitgestellten Saugleistung und eine Belüftung der Vakuumkammer. Sofern die Apparatur nicht vollständig evakuiert ist, müssen die Messungen in einer Stickstoff-Atmosphäre erfolgen, da das Material der Messplatten (Wolfram) bei hohen Temperaturen und Kontakt mit Sauerstoff nicht ausreichend korrosionsbeständig ist. Hierzu wird die Vakuumkammer zunächst bei Raumtemperatur auf unter 0,1 hPa evakuiert und anschließend über ein Ventil mit Stickstoff geflutet. Aufgrund der Temperaturbeständigkeit der eingesetzten Materialien und Bauteile sind mit der Apparatur allgemein Messungen bis zu einer maximalen Temperatur von ca. 650 °C möglich. Gleichzeitig sind Messungen bei Raumtemperatur nicht möglich, da keine aktive Kühlung für die kalten Platten vorhanden ist.

Versuchsdurchführung

Zu Beginn einer Messung werden die Probenkörper zwischen die Messplatten gelegt und die Vakuumkammer geschlossen. Über eine Aufhängevorrichtung werden dadurch auch die zentrale Einheit, bestehend aus heißer Platte und Schutzring, sowie die obere kalte Platte abgesenkt, sodass die Messplatten



(b)



(c)

Abbildung 5.2: Messaufbau und Probenpräparation für GHP-Messungen. Abb. (a): Schematischer Aufbau der verwendeten Plattenapparatur. Abb. (b): Apparatur im geöffneten Zustand; auf der unteren kalten Platte ist der mit einer Phlogopit-Platte abgedeckte Probenhalter zu sehen. Abb. (c): Mit P-0,14 befüllter Probenhalter aus Calciumsilikat (Abmessung: $300 \times 300 \text{ mm}^2$).

und die Probenkörper in direkten Kontakt miteinander kommen. Anschließend werden im Messprogramm die gewünschte Mitteltemperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ und die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ der Messung, sowie zusätzlich die Probendicke d eingestellt. Nach Start der Messung werden die heiße Platte und der Schutzring vom Messprogramm auf die Temperatur T_1 , sowie die obere und die untere kalte Platte auf die Temperatur T_2 geregelt. Innerhalb eines Zyklus von einer Minute werden sämtliche Temperaturen und die Heizleistung P_{HP} der heißen Platte über das Multimeter gemessen. Daraufhin werden die elektrischen Leistungen der Heizelemente entsprechend angepasst. Weiterhin wird der aktuelle Messwert der Wärmeleitfähigkeit über Gl. 2.76 berechnet.

Der Messzyklus wird solange wiederholt, bis das Kriterium der Stationarität erreicht ist, d. h. bis sämtliche Temperaturen und Heizleistungen zeitlich konstant sind. Hierzu berechnet das Messprogramm verschiedene Größen als Stationaritätsparameter und vergleicht diese mit Grenzwerten, die im Messprogramm eingestellt werden können. Die Stationaritätsparameter sind im Einzelnen: Differenz ΔT zwi-

schen Solltemperatur und gemessener Isttemperatur für jedes der fünf Heizelemente; Standardabweichung $\hat{\sigma}_T$ der Temperatur für jedes der fünf Heizelemente; Standardabweichung $\hat{\sigma}_P$ der Heizleistung für jedes der fünf Heizelemente; Standardabweichung $\hat{\sigma}_\lambda$ der Wärmeleitfähigkeit. Dabei geht in ΔT jeweils nur der aktuelle Messwert ein, während zur Berechnung von $\hat{\sigma}_T$, $\hat{\sigma}_P$ und $\hat{\sigma}_\lambda$ die jeweiligen Messdaten über einen Zeitraum von 90 Minuten herangezogen werden. Wenn in einem Messzyklus alle 16 Stationaritätsparameter gleichzeitig kleiner als der eingestellte Grenzwert sind, wird die Messung beendet und der Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit aus den vergangenen 90 Minuten als Messergebnis ausgegeben. Die für diese Arbeit verwendeten Grenzwerte sind in Tab. 5.1 gezeigt. Von diesen Werten wurde in Einzelfällen um maximal einen Faktor von ca. 2 nach oben abgewichen, wenn der zugehörige Stationaritätsparameter auch nach längerer Zeit den sonst üblichen Grenzwert aus Tab. 5.1 nicht unterschritt.

Typischerweise dauert es ca. 3–4 h bis alle Heizelemente ungefähr auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt sind, sowie zusätzlich ca. 3 h bis die Stationaritätskriterien erfüllt sind. Wird dann bei der gleichen Mitteltemperatur eine Folgemessung – z. B. mit anderer Temperaturdifferenz – durchgeführt, so entfällt der Aufheizvorgang und das Ergebnis der Folgemessung liegt nach weiteren ca. 3 h vor.

Angewandte Korrekturverfahren

Um Messfehler durch laterale Wärmeverluste zu eliminieren, wurde für sämtliche GHP-Messungen das in Abschn. 3.4.1 beschriebene Korrekturverfahren von HEINEMANN ET AL. [84] angewendet. Hierfür wurde jeweils bei zwei verschiedenen Temperaturdifferenzen $(\Delta T)_1 = 10$ K und $(\Delta T)_2 = 20$ K gemessen und die korrigierte Wärmeleitfähigkeit nach Gl. 3.11 berechnet.

Da die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E insbesondere aufgrund des Strahlungsanteils λ_S eine nicht-lineare Temperaturabhängigkeit aufweist, wird im GHP-Verfahren nicht exakt die eff. Wärmeleitfähigkeit bei der Mitteltemperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ der Messplatten bestimmt. Stattdessen liefert die Messung eine mittlere eff. Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_E$, die von den Temperaturen T_1 und T_2 abhängt (vgl. Gl. 2.40). Der Temperaturverlauf innerhalb der Probe ist dabei ebenfalls nicht-linear. Mit zunehmender Temperaturdifferenz ΔT wird der Unterschied zwischen $\lambda_E(\bar{T})$ und $\bar{\lambda}_E(T_1, T_2)$ größer. Diesbezüglich hat WULF ein Korrekturverfahren entwickelt [220, S. 39–45]. Wendet man dieses Verfahren auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten GHP-Messungen an, so stellt sich jedoch heraus, dass die Korrektur vernachlässigbar klein ($\leq 0,1\%$) ist. Der Grund hierfür sind die geringen Temperaturdifferenzen von maximal 20 K.

Tabelle 5.1: Grenzwerte der Stationaritätsparameter für die Beendigung einer GHP-Messung. Aufgelistet sind die Differenz ΔT zwischen Soll- und Isttemperatur, die Standardabweichung $\hat{\sigma}_T$ der Temperatur, die Standardabweichung $\hat{\sigma}_P$ der Heizleistung und die Standardabweichung $\hat{\sigma}_\lambda$ der Wärmeleitfähigkeit. Die Grenzwerte für ΔT , $\hat{\sigma}_T$ und $\hat{\sigma}_P$ werden jeweils individuell für jedes der fünf Heizelemente festgelegt; letztere umfassen die heiße Platte (HP), den Schutzring (GR), die untere (LCP) und obere (UCP) kalte Platte, sowie den Ofen (FUR). Hingegen ist $\hat{\sigma}_\lambda$ ein globaler Wert, der keinem Heizelement zugeordnet werden kann.

Heizelement	ΔT [K]	$\hat{\sigma}_T$ [K]	$\hat{\sigma}_P$ [W]	$\hat{\sigma}_\lambda$ [W/m K]
HP	0,01	0,01	0,05	
GR	0,05	0,05	0,25	
LCP	0,1	0,1	0,5	0,001
UCP	0,1	0,1	0,5	
FUR	0,2	0,2	1	

Probenpräparation

Für GHP-Messungen an exp. Perlit ist eine Vorrichtung notwendig, die das lose Pulver in der Apparatur an Ort und Stelle hält. Um die Pulverproben in horizontaler Richtung einzuschließen, wurden rahmenförmige Probenhalter aus Calciumsilikat (s. Abb. 5.2c) hergestellt. Diese haben eine äußere Abmessung von $300 \times 300 \text{ mm}^2$ und eine Rahmenbreite von ca. 45 mm. Das Pulver nimmt somit eine Fläche von etwa $210 \times 210 \text{ mm}^2$ innerhalb der Rahmen ein. Nachdem diese Fläche noch deutlich größer als die Fläche der heißen Platte ($148 \times 148 \text{ mm}^2$) ist, kann davon ausgegangen werden, dass der streng vertikale Wärmefluss zwischen der heißen Platte und den kalten Platten, und somit auch das Messergebnis durch die Probenrahmen nicht verfälscht wird. Die Rahmendicke (vertikale Ausdehnung), die gleich der Dicke d_{pul} der Pulverschicht ist, beträgt ca. 30 mm. Um die Probenpräparation auch außerhalb der GHP-Apparatur durchführen zu können, und aufgrund des Spalts zwischen heißer Platte und Schutzring, ist zudem eine vertikale Eingrenzung des Pulvers notwendig. Aus diesem Grund wurden die Probenrahmen oben und unten jeweils mit dünnen Platten aus Phlogopit⁷⁰ bedeckt. Diese Platten der Dicke $d_{phl} = 0,5 \text{ mm}$ wurden auf die Abmessungen $300 \times 300 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Die unteren beiden Platten wurden mit einem HT-beständigen Kleber an den Probenrahmen fixiert und die oberen beiden Platten wurden auf die Probenhalter gelegt, nachdem das Pulver eingefüllt wurde (vgl. Abb. 5.2b).

Anders als die Probenrahmen aus Calciumsilikat führen die Phlogopit-Platten zu zusätzlichen thermischen Widerständen zwischen der heißen Platte und den kalten Platten. Somit beeinflussen sie den Wärmefluss und die gemessene Wärmeleitfähigkeit. Da ihre Dicke d_{phl} jedoch klein gegenüber der Dicke d_{pul} der Pulverschicht ist, und nachdem die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{pul} der Perlit-Probe in der selben Größenordnung wie die Wärmeleitfähigkeit des Phlogopits (Herstellerangabe: $\lambda_{phl} = 70 \text{ mW/m K}$) liegt, dominiert der thermische Widerstand der Probe. Da ein eindimensionaler Wärmefluss vorliegt, kann die Sandwich-artige Anordnung, bestehend aus der Pulverschicht und zwei Phlogopit-Platten, als einfache Reihenschaltung thermischer Widerstände aufgefasst werden. Dies führt zu folgendem Zusammenhang:

$$\frac{d_{Ges}}{\lambda_{Ges}} = \frac{d_{pul}}{\lambda_{pul}} + 2 W_{phl+K} = \frac{d_{pul}}{\lambda_{pul}} + 2 \left(\frac{d_{phl}}{\lambda_{phl}} + W_K \right) \quad (5.2)$$

Der gesamte Wärmedurchgangswiderstand d_{Ges}/λ_{Ges} der Anordnung setzt sich zusammen aus dem Wärmedurchgangswiderstand d_{pul}/λ_{pul} der Pulverschicht sowie zwei identischen Beiträgen W_{phl+K} , die durch das Einführen der Phlogopit-Platten bedingt sind. Bezüglich W_{phl+K} muss nicht nur der Wärmedurchgangswiderstand d_{phl}/λ_{phl} der Platten an sich berücksichtigt werden, sondern auch der zusätzliche Kontaktwiderstand W_K zwischen den Platten und der Pulverschicht.

Nach Anwendung des Korrekturverfahrens (Gl. 3.11) liefert die GHP-Messung die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{Ges} der gesamten Anordnung aus Pulverschicht und Phlogopit-Platten. Daraus lässt sich die gewünschte eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{pul} des Pulvers berechnen, indem Gl. 5.2 nach λ_{pul} aufgelöst wird. Zudem muss $d_{Ges} = d_{pul} + 2 d_{phl}$ mit $d_{phl} = 0,5 \text{ mm}$ eingesetzt, und die Dicke d_{pul} der Probenrahmen mit einer Schieblehre gemessen werden:

$$\lambda_{pul} = d_{pul} \left(\frac{d_{pul} + 2 d_{phl}}{\lambda_{Ges}} - 2 W_{phl+K} \right)^{-1} \quad (5.3)$$

Um diese Gleichung verwenden zu können, muss jedoch auch der Term W_{phl+K} , der im Allgemeinen gasdruck- und temperaturabhängig ist, bekannt sein. Eine Bestimmung von $W_{phl+K} = d_{phl}/\lambda_{phl} + W_K$ auf Grundlage theoretischer Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{phl} und

⁷⁰Hierbei handelt es sich um ein glimmerartiges, d. h. schichtartig aufgebautes, silikatisches Mineral (Phyllosilikat).

zur Temperatur- und Gasdruckabhängigkeit des Kontaktwiderstands W_K erscheint mit der erforderlichen Genauigkeit nicht möglich. Deshalb wurde W_{Phl+K} über Kalibrationsmessungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden zwei Calciumsilikat-Platten, die bereits von EBERT & HEMBERGER [51] für einen Ringvergleich verschiedener Plattenapparaturen benutzt wurden, als Referenzproben verwendet. Mit diesen Referenzproben wurden in der GHP-Apparatur zwei Kalibrationsmessungen durchgeführt: Erstens wurde die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{Ref} der reinen Calciumsilikat-Platten (Dicke: d_{Ref}) bestimmt. Zweitens wurde die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{Ref,Ges}$ einer Sandwich-artigen Anordnung (Dicke: $d_{Ref,Ges}$), bei der die Calciumsilikat-Platten oben und unten mit den Phlogopit-Platten bedeckt waren, gemessen. Bei beiden Messungen wurde wiederum das Korrekturverfahren (Gl. 3.11) angewandt. Die Sandwich-artige Anordnung aus Referenzprobe und zwei Phlogopit-Platten lässt sich ebenfalls über eine Reihenschaltung thermischer Widerstände beschreiben, sodass analog zu Gl. 5.2 gilt:

$$\frac{d_{Ref,Ges}}{\lambda_{Ref,Ges}} = \frac{d_{Ref}}{\lambda_{Ref}} + 2 W_{Phl+K} \quad (5.4)$$

Bestimmt man nun die Dicke d_{Ref} der Calciumsilikat-Platten mit einer Schieblehre, so ergibt sich aus Gl. 5.4 mit $d_{Ref,Ges} = d_{Ref} + 2 d_{Phl}$ und $d_{Phl} = 0,5 \text{ mm}$ eine Bestimmungsgleichung für W_{Phl+K} :

$$W_{Phl+K} = \frac{1}{2} \left(\frac{d_{Ref} + 2 d_{Phl}}{\lambda_{Ref,Ges}} - \frac{d_{Ref}}{\lambda_{Ref}} \right) \quad (5.5)$$

Aufgrund der Temperatur- und Gasdruckabhängigkeit von W_{Phl+K} wurde die Kalibration für sämtliche Mitteltemperaturen und Gasdrücke durchgeführt, bei denen später auch Messungen mit exp. Perlit als Probenmaterial stattfanden. Demnach erfolgten die Kalibrationsmessungen sowohl in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck als auch im evakuierten Zustand ($10^{-3} \text{ hPa} \lesssim p \lesssim 10^{-2} \text{ hPa}$) jeweils bei den Temperaturen 100°C , 200°C , 400°C und 600°C . Die hieraus gemäß Gl. 5.5 bestimmten experimentellen Daten für W_{Phl+K} sind in Abb. 5.3 gezeigt und lassen sich wie folgt physikalisch interpretieren: Bei Umgebungsdruck ist der Kontaktwiderstand W_K offensichtlich vernachlässigbar und es gilt:

$$W_{Phl+K} = \frac{d_{Phl}}{\lambda_{Phl}} = \frac{0,5 \text{ mm}}{70 \text{ mW/mK}} = 7,14 \text{ m}^2 \text{ K/W} \quad (5.6)$$

Die horizontale, blau gestrichelte Linie in Abb. 5.3 wurde mit diesem Wert für W_{Phl+K} gezeichnet und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Eine Temperaturabhängigkeit von λ_{Phl} ist nicht zu beobachten, auch wenn man für die phononische Wärmeleitfähigkeit in einem kristallinen Festkörper prinzipiell einen reziproken Zusammenhang der Form $\lambda_{Phl} \sim T^{-1}$ erwarten würde [79, S. 262]. Die experimentellen Werte für den evakuierten Zustand lassen sich gut über die orange gestrichelte Kurve in Abb. 5.3 beschreiben, für die folgende Bestimmungsgleichung gewählt wurde:

$$W_{Phl+K} = \frac{d_{Phl}}{\lambda_{Phl}} + W_K = C_1 + \frac{C_2}{T^3} \quad (5.7)$$

Dabei ist $C_1 = d_{Phl}/\lambda_{Phl} = 7,14 \text{ m}^2 \text{ K/W}$ (s. o.) der als fester Parameter gesetzte Wärmedurchgangswiderstand der Phlogopit-Platte und C_2 eine an die Messdaten angepasste Konstante.⁷¹ Offensichtlich nimmt der im evakuierten Zustand nicht zu vernachlässigende Kontaktwiderstand mit T^3 ab. Dieses Ergebnis ist physikalisch sinnvoll, denn allgemein lässt sich der Kontaktwiderstand als Quotient einer effektiven Dicke und einer Wärmeleitfähigkeit des Kontaktübergangs beschreiben. Für den Strahlungsanteil der Wärmeleitfähigkeit erwartet man auch theoretisch eine Proportionalität zu T^3 (vgl. Gl. 2.33).

⁷¹Für sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen von mathematischen Gleichungen an experimentelle, numerische oder tabellierte Daten (s. bereits Kap. 2 sowie Kap. 6 bis 8 und Anh. B) wurde die Software „OriginPro 8G“ verwendet.

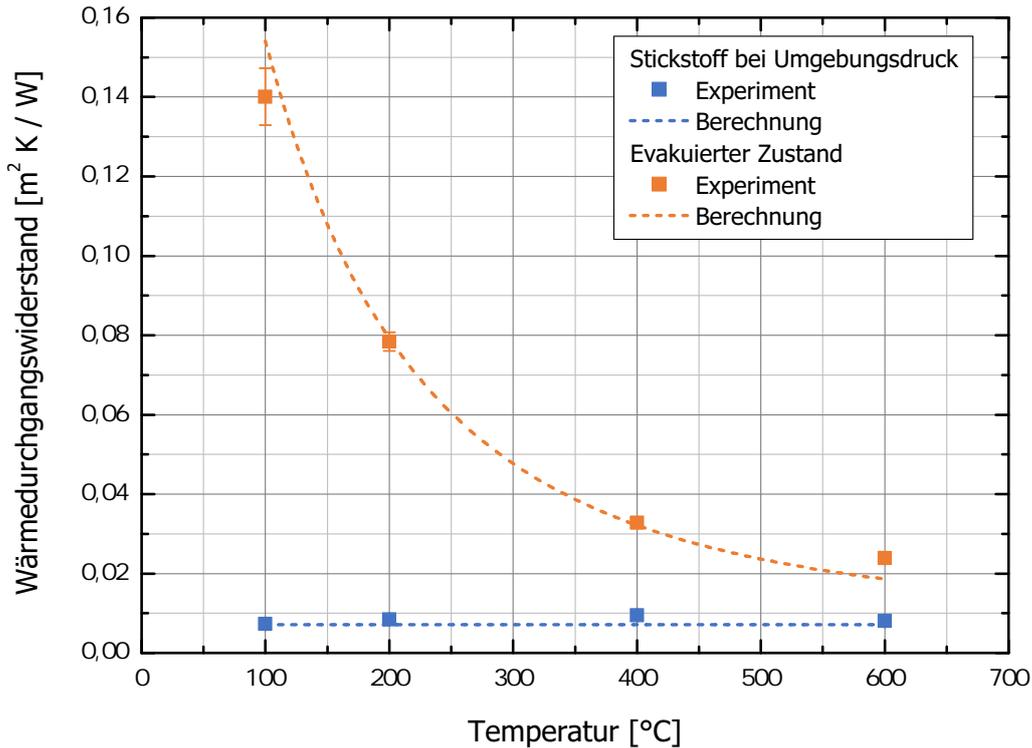


Abbildung 5.3: Wärmedurchgangswiderstand W_{phl+K} , bedingt durch Einführen einer Phlogopit-Platte zwischen Probenkörper und Messplatte in der GHP-Apparatur, in Abhängigkeit der Temperatur (Mitteltemperatur der Messplatten). Das Diagramm zeigt W_{phl+K} sowohl für eine Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck als auch im evakuierten Zustand.

Die in Abb. 5.3 gezeigten Werte für W_{phl+K} können nun in Gl. 5.3 eingesetzt werden, um aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit λ_{Ges} die gewünschte eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{Pul} der Pulverprobe bei verschiedenen Temperaturen (100 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ und 600 $^{\circ}\text{C}$) und Gasatmosphären (Stickstoff bei Umgebungsdruck und Vakuum) zu berechnen. Durch dieses Vorgehen wird implizit angenommen, dass der Kontaktwiderstand zwischen Phlogopit-Platte und Pulverprobe gleich dem Kontaktwiderstand zwischen Phlogopit-Platte und Referenzprobe ist. Nachdem die Pulverprobe und die Referenzprobe eine ähnliche Oberflächenrauheit aufweisen, erscheint diese Annahme gerechtfertigt. Ohnehin spielt der Kontaktwiderstand nur im evakuierten Zustand eine Rolle. Verwendet man nun Gl. 5.3, um λ_{Pul} aus λ_{Ges} zu berechnen, so liegt die relative Differenz $\delta\lambda_{Pul} = (\lambda_{Pul} - \lambda_{Ges}) / \lambda_{Ges}$ zwischen 0,5 % und 3 % für das Probenmaterial P-0,14 sowie zwischen 0,5 % und 17 % für P-1,5. Dies bestätigt die anfängliche Feststellung, dass der thermische Widerstand der Pulverschicht groß gegenüber dem zusätzlichen, durch Einführung der Phlogopit-Platten bedingten thermischen Widerstand ist.

Um Proben für die GHP-Apparatur zu präparieren, wurden die zu untersuchenden Pulver(mischungen) in die Probenhalter gefüllt. Überschüssiges Pulver wurde mit einem Vierkantstab abgezogen. Allgemein muss für Pulver berücksichtigt werden, dass beispielsweise durch Klopfen, Schütteln oder mechanischen Druck unterschiedliche Verdichtungsgrade mit unterschiedlichen Schüttdichten (bzw. Stampfdichten) entstehen (vgl. Abschn. 2.1.2). So wurden für das Probenmaterial P-1,5 Dichten zwischen 52 kg/m^3 und 76 kg/m^3 nur dadurch erreicht, dass das Pulver auf unterschiedliche Art und Weise unter leichtem Klopfen in ein Gefäß eingefüllt wurde. Während der Probenpräparation für die GHP-Apparatur wurde deshalb darauf geachtet, dass erstens eine reproduzierbare Dichte und zweitens ein Wert möglichst nahe an der Herstellerangabe (s. Tab. 4.1) erreicht wurde. Die Schüttdichten der hergestellten Pulverproben betragen $\rho_B = (56,0 \pm 0,6) \text{ kg}/\text{m}^3$ für P-1,5 und $\rho_B = (180,4 \pm 1,9) \text{ kg}/\text{m}^3$ für P-0,14.

Subtraktion der Wärmeleitung über das Restgas bei evakuierten Messungen

Der niedrigste Gasdruck, der in der GHP-Apparatur erreicht werden konnte, betrug zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ hPa und $5 \cdot 10^{-2}$ hPa bei Temperaturen bis 400°C und zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ hPa und $2 \cdot 10^{-1}$ hPa bei 600°C . Der Einfluss der Gaswärmeleitung ist bei diesen Gasdrücken noch nicht so weit unterdrückt, dass er komplett vernachlässigt werden kann. Folglich sind die gemessenen eff. Wärmeleitfähigkeiten λ_E nicht mit der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V im vollständig evakuierten Zustand gleichzusetzen, sondern sie enthalten einen geringen gasdruckabhängigen Anteil λ_P . Dieser muss gemäß Gl. 2.74 u. 2.75 subtrahiert werden. Zur Berechnung von λ_P wurde dabei das in Abschn. 3.3 vorgestellte Modell von KAGANER [96, S. 70–77] (Gl. 3.9) verwendet. Dieses wurde an gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen angepasst; für dazwischenliegende Temperaturen wurde eine Interpolation vorgenommen. Es stellte sich heraus, dass das Verhältnis λ_P/λ_E für P-1,5 zwischen 1 % und 4 %, sowie für P-0,14 zwischen 0,5 % und 1,8 % lag. Die Subtraktion von λ_P stellt deshalb nur eine kleine Korrektur dar.

Messunsicherheit

Wie im Rahmen der Versuchsdurchführung beschrieben wurde, berechnet das Messprogramm minutlich die Standardabweichung $\hat{\sigma}_\lambda$ der gemessenen Wärmeleitfähigkeit. Am Ende einer Messung lässt sich hieraus die statistische Messunsicherheit $\Delta\lambda = \hat{\sigma}_\lambda/\sqrt{N}$ ermitteln, wobei $N = 90$ die Anzahl der Datenpunkte ist, die zur Berechnung des Messergebnisses bei stationären Bedingungen herangezogen werden. Die resultierende relative Messunsicherheit $\Delta\lambda/\lambda$ liegt für eine Einzelmessung typischerweise zwischen 0,05 % und 1 %. Durch Anwendung des Korrekturverfahrens (Gl. 3.11) vergrößert sich $\Delta\lambda/\lambda$, da die statistische Unsicherheit zweier Einzelmessungen kombiniert werden muss. Gemäß den Regeln zur Fehlerfortpflanzung ergeben sich Werte zwischen 0,1 % und 3 %. Die Korrektur des Wärmewiderstands der Phlogopit-Platten (Gl. 5.3) führt aufgrund von statistischen Unsicherheiten in d_{pul} ($< 0,5\%$) und W_{phl+k} (3–5 % für evakuierte Messungen, 7–13 % für Messungen bei Umgebungsdruck) zu einer weiteren Erhöhung von $\Delta\lambda/\lambda$. Durch Fehlerfortpflanzung ergibt sich schließlich eine statistische Unsicherheit der GHP-Messungen zwischen 2,5 % und 5,5 %.

5.3 Dynamisches Hitzdrahtverfahren

Versuchsaufbau

Das Prinzip des für Hitzdraht-Messungen verwendeten Versuchsaufbaus wurde bereits in Abschn. 2.6.2 beschrieben und ist in Abb. 2.8 gezeigt. Zur Vermessung von Pulverproben werden quaderförmige Probenbehälter verwendet. Ein solcher Behälter ist in Abb. 5.4a zu sehen. Der Hitzdraht (1) ist dabei zwischen den seitlichen Deckflächen (2a, 2b) des Probenbehälters mittig aufgehängt und wird durch kleine Löcher nach außen geführt. Beide Enden werden an eine elektrische Leistungsquelle (vgl. Abb. 2.8) angeschlossen, die eine zeitlich konstante ($< 0,1\%$ Abweichung) Heizleistung ausgibt. Zudem werden die beiden Potentialdrähte (3a, 3b), die am Hitzdraht (1) angeschweißt sind, durch zusätzliche Löcher seitlich aus dem Probenbehälter geführt. Zur Messung der Heizleistung $P = UI = U U_S/R_S$ werden der Spannungsabfall U_S über einen Shuntwiderstand R_S , sowie die Potentialdifferenz U zwischen den beiden Schweißpunkten simultan gemessen (vgl. Abschn. 2.6.2 u. Abb. 2.8); hierzu wird ein Mehrkanal-Multimeter verwendet. Die Leistungsquelle und das Multimeter sind an einen Messrechner angeschlossen und werden von einem Messprogramm gesteuert und ausgelesen.

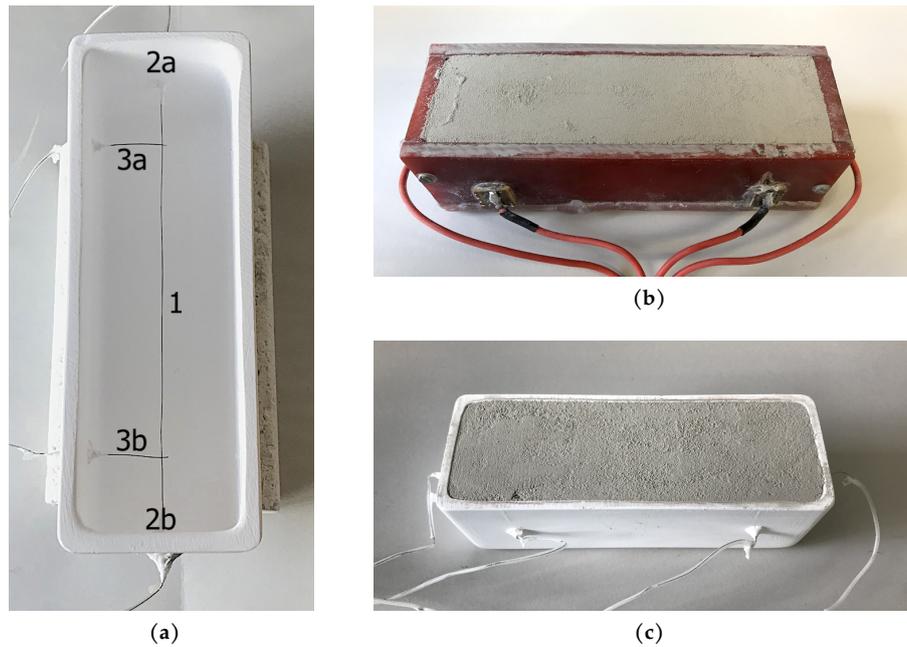


Abbildung 5.4: Messaufbau und Probenpräparation für THW-Messungen. Abb. (a): Keramik-Probenbehälter mit Hitzdraht und Anschlussleitungen. Der Durchmesser des Drahts beträgt $200\ \mu\text{m}$, die Länge des Abschnitts zwischen den Schweißpunkten ca. $8\ \text{cm}$. Abb. (b): Mit Pulvermischung gefüllter Plastik-Probenbehälter für Messungen bei Raumtemperatur. Der Durchmesser des Drahts beträgt hier abweichend $100\ \mu\text{m}$. Abb. (c): Mit Pulvermischung gefüllter Keramik-Probenbehälter für Messungen bei hohen Temperaturen. Vor Durchführung der Messungen wurden jeweils noch passende Deckel auf die Probenbehälter gelegt.

Zur Auswertung der THW-Messungen wird die längenspezifische Heizleistung \hat{p}_l des Hitzdrahts benötigt (vgl. Gl. 2.80). Hierfür wird die Länge l des Drahtabschnitts zwischen den Schweißpunkten mit einem Lichtmikroskop, welches über eine Funktion zur Längenmessung verfügt, sowie als zusätzliche Kontrolle mit einer Schieblehre gemessen und im Messprogramm eingegeben. Die Temperatur T_D des Hitzdrahts wird über seinen elektrischen Widerstand $R = U/I = U R_S / U_S$ ermittelt. Dazu ist die Umkehrfunktion $T(R)$ des temperaturabhängigen Widerstands $R(T)$ des Drahtmaterials erforderlich. Dieser wird über eine quadratische Gleichung beschrieben:

$$R(T) = R_0 \left(1 + C_1 T [^\circ\text{C}] + C_2 (T [^\circ\text{C}])^2 \right) \quad (5.8)$$

Hierbei ist R_0 der Widerstand bei $T = 0\ ^\circ\text{C}$. Zur Bestimmung von R_0 wird vor Beginn einer jeden Messreihe eine Kalibrationsmessung durchgeführt. Die Temperaturkoeffizienten C_1 und C_2 sind für verschiedene Drahtmaterialien im Messprogramm hinterlegt (vgl. [48, S. 61]). Die zeitabhängige Übertemperatur ΔT_D des Hitzdrahts wird vom Messprogramm aus der Differenz zwischen Drahttemperatur T_D und Anfangstemperatur T_0 berechnet und ausgegeben. Für detailliertere Informationen über den Messaufbau wird auf die Arbeit von EBERT [48] verwiesen.

Probenpräparation

Für THW-Messungen bei Raumtemperatur wird die Pulverprobe in einen Probenbehälter aus Plastik (s. Abb. 5.4b) mit den Abmessungen $110 \times 31 \times 30\ \text{mm}^3$ eingefüllt. Der Hitzdraht hat einen Durchmesser von $D = 100\ \mu\text{m}$ und eine Länge von $l \approx 8\ \text{cm}$; als Drahtmaterial wird reines Platin verwendet. Gasdruckabhängige und evakuierte Messungen finden in einer Vakuumkammer statt, die auf $10^{-4}\ \text{hPa}$ evakuiert werden kann.

Bei hohen Temperaturen (200–800 °C) wird anstelle des Plastik-Probenbehälters ein Gefäß aus Silikatkeramik (s. Abb. 5.4c) mit den Abmessungen $115 \times 36 \times 38 \text{ mm}^3$ verwendet. Nachdem reines Platin für Temperaturen über 525 °C kein geeignetes Drahtmaterial ist [48, S. 60], wird stattdessen eine Legierung aus 90 % Platin und 10 % Rhodium benutzt. Der Platin-Rhodium-Draht hat einen Durchmesser von $D = 200 \text{ }\mu\text{m}$ und ebenfalls eine Länge von $l \approx 8 \text{ cm}$. Messungen bei hohen Temperaturen und Umgebungsdruck erfolgen in einem Laborofen. Um gasdruckabhängige und evakuierte Messungen zu ermöglichen, kann eine vakuumdichte Keramik-Röhre von knapp 90 cm Länge so in dem Ofen positioniert werden, dass beide Enden der Röhre aus der Ofenkammer herausragen. Der Probenbehälter wird dann in die Mitte der Röhre geschoben und dort beheizt. An den äußeren Enden der Röhre sind Vakuumflansche angebracht, sodass eine Vakuumpumpe und Vakuumdrucksensoren angeschlossen sowie die elektrischen Zuleitungen herausgeführt werden können. Als Vakuumpumpe kann wahlweise eine Drehschieberpumpe oder eine Turbomolekularpumpe verwendet werden. Die Messung des Gasdrucks erfolgt durch kapazitive Membran-Vakuummeter. Der niedrigste Gasdruck, der in der Keramik-Röhre erreicht werden kann, ist selbst bei $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ kleiner als 10^{-3} hPa .

Auch bei der Probenpräparation für die THW-Messungen wurde auf eine reproduzierbare Dichte mit möglichst geringer Abweichung zur Herstellerangabe (s. Tab. 4.1) geachtet. Dabei wurden Schüttdichten von $\rho_B = (56,7 \pm 1,5) \text{ kg/m}^3$ für P-1,5 und $\rho_B = (180,7 \pm 2,2) \text{ kg/m}^3$ für P-0,14 erreicht. Diese Werte sind somit auch in sehr guter Übereinstimmung mit den Schüttdichten der mittels GHP-Verfahren untersuchten Pulverproben (s. Abschn. 5.2).

Versuchsdurchführung

Sobald die gewünschte Kombination aus Temperatur und Gasdruck im Versuchsraum (Vakuumkammer, Ofen oder Keramik-Rohr) erreicht ist, wird zunächst eine Testmessung durchgeführt, die dem Anpassen der Heizleistung dient. Dabei wird die Heizleistung so eingestellt, dass die Übertemperatur ΔT_D des Hitzdrahts am Ende der Messung ca. 5–8 K beträgt. Als Messdauer t_M wird je nach Messung ein Wert zwischen 30 s und 300 s gewählt. Dieser richtet sich unter anderem nach der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Probenmaterials, sowie dem Kontaktwiderstand zwischen Probe und Draht.

Zur Verringerung der statistischen Unsicherheit des THW-Verfahrens werden typischerweise 5–10 Einzelmessungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Anschließend werden die Messkurven der zeitabhängigen Übertemperatur ΔT_D gemittelt. Nach jeder einzelnen Messung ist die Drahttemperatur gegenüber dem thermischen Gleichgewicht um 5–8 K erhöht; gleichzeitig hat sich in der Probe ein Temperaturgradient aufgebaut. Diese beiden Effekte würden zu großen Messfehlern führen, falls direkt im Anschluss eine weitere Messkurve aufgenommen würde. Stattdessen muss zwischen den Einzelmessungen eine Wartezeit t_W verstreichen, in der Draht und Probe zurück in das thermische Gleichgewicht relaxieren. Gemäß Mc LAUGHLIN & PITTMAN ist die sich relaxierende Übertemperatur ΔT_D bei gegebenem Drahtradius r_D wie folgt mit der Messzeit t_M und der Wartezeit t_W verknüpft [134]:

$$\frac{\Delta T_D(t_M+t_W)}{\Delta T_D(t_M)} \approx \frac{\ln\left(\frac{t_M+t_W}{t_W}\right)}{\ln\left(\frac{4\hat{a}t_M}{r_D^2 \exp\gamma}\right)} \quad (5.9)$$

Zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit $\hat{a} = \lambda/\rho c$ wird die spezifische Wärmekapazität von exp. Perlit benötigt. Hierfür wurde der Wert $c = 837 \text{ J/kg K}$ aus [149] eingesetzt. Unter Verwendung von Gl. 5.9 wurde t_W so gewählt, dass $\Delta T_D(t_M+t_W)$ nicht mehr als ca. 0,2 K über der Anfangstemperatur T_0 des thermischen Gleichgewichts liegt. Je nach Messdauer und Probenmaterial ergeben sich hiermit Wartezeiten zwischen 2 min und 20 min.

Versuchsauswertung

Zur Auswertung der gemittelten Messkurven für die zeitabhängige Übertemperatur ΔT_D wird die in Abschn. 3.4.1 beschriebene erweiterte Lösung von EBERT ET AL. [48; 49] verwendet und an die jeweiligen Messdaten angepasst. Hierzu wird auf dem Messrechner ein Auswerteprogramm ausgeführt, sodass die gemessenen Daten direkt evaluiert werden können. Als Ergebnis der Fit-Prozedur gibt das Programm die Wärmeleitfähigkeit der Probe, den Kontaktwiderstand⁷² zwischen Draht und Probe, sowie einen vertikalen Temperaturversatz aus [48, S. 53]. Für die Auswertung wurde nicht die gesamte Messkurve bis zur Messdauer t_M herangezogen, sondern nur das Zeitintervall zwischen einer Anfangszeit t_A und einer Endzeit t_E . Nachfolgend wird beschrieben, wie t_A und t_E im Einzelfall ermittelt wurden. Zur Veranschaulichung zeigen die Abbn. 5.5 u. 5.6 exemplarische Messkurven, in denen ΔT_D gegen $\ln t$ aufgetragen ist. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Messpunkte sehr gut durch die erweiterte Lösung (Fit-Kurve) beschrieben werden.

Für die ersten Sekunden einer jeden Messung wurden Abweichungen zwischen der angepassten Lösung und den experimentellen Daten festgestellt. Dies kann mit einem Zeitversatz zwischen Strom- und Spannungsmessung erklärt werden, der vor allem dann zu einer Abweichung führt, wenn die Drahttemperatur schnell ansteigt [48, S. 64 u. S. 70]. Aufgrund der hohen Kontaktwiderstände, die bei pulverförmigen Proben insbesondere im Vakuum auftreten, ist dieser Effekt in den Abbn. 5.5b u. 5.6b besonders stark ausgeprägt. Würde man dort die Fit-Kurve für Zeiten $t < t_A$ verlängern, würde sie zum Teil deutlich unterhalb der Messdaten liegen. Allgemein enthalten die ΔT_D -Daten zu Beginn der Messung jedoch noch keine Information über die Wärmeleitfähigkeit der Probe, da die vom Draht ausgehende Temperaturwelle zunächst den Kontaktwiderstand überwinden muss. In den $\Delta T_D(\ln t)$ -Messkurven zeigt sich dies dadurch, dass ΔT_D zunächst nicht-linear ansteigt. Erst nach einer gewissen Zeit t_K (typischerweise 3–50 s) kann ein Übergang in den linearen Bereich beobachtet werden (vgl. Abbn. 5.5 u. 5.6)⁷³. Um die Messdaten für $t < t_K$ nicht übermäßig stark zu gewichten, wurde die Anfangszeit t_A der Auswertung so gewählt, dass die Abweichung zwischen angepasster Lösung und Messdaten nicht größer als ca. 3 % wurde. Die t_A -Werte, die sich hierdurch ergeben, sind stets mehrere Sekunden vor dem Zeitpunkt t_K , der den Übergang in den linearen Bereich markiert. Bei belüfteten Messungen (Abbn. 5.5a u. 5.6a) liegen sie zudem nur kurz hinter dem Startzeitpunkt der Messung.

Wie auch das Modell der idealen Linienquelle (Abschn. 2.6.2) geht die erweiterte Lösung (Abschn. 3.4.1) von einem unendlich ausgedehnten Probenmedium aus. Sobald die Temperaturwelle die äußere Berandung der Probe erreicht, treten deshalb Abweichungen der Drahttemperatur von der jeweiligen Lösung auf. Hieraus ergibt sich eine maximal zulässige Auswertezeit t_E in Abhängigkeit des äußeren Probenradius r_P [48, S. 11 f.]:

$$t_E = \frac{r_P^2}{\hat{C} \hat{a}} = \frac{r_P^2 \rho c}{\hat{C} \lambda} \quad (5.10)$$

Für die Konstante \hat{C} gibt MANI [129] den Wert $\hat{C} = 28$ an; zur Herleitung setzt er voraus, dass die Erhöhung der Temperatur $T(r_P)$ an der Probenberandung vernachlässigbar klein sein soll. Gemäß HEALY ET AL. hat \hat{C} hingegen den Wert $\hat{C} = 5,783$ [82]; hierbei wird gefordert, dass ein Korrekturterm für die Drahttemperatur T_D in guter Näherung ignoriert werden kann. Das Kriterium von HEALY ET AL. erscheint physikalisch sinnvoller, denn eine geringfügige Erhöhung von $T(r_P)$ führt noch nicht zwangsläufig zu einer

⁷²Dieser wird nicht direkt ausgegeben, sondern das Auswerteprogramm ermittelt eine Größe, die proportional zum Kontaktwiderstand ist [48, S. 53].

⁷³Der Übergang der Messkurven in den linearen Bereich erfolgt über einen längeren Zeitraum und nicht zu einem klar definierten Zeitpunkt. Es ist deshalb nicht möglich, einen exakten Wert für t_K anzugeben. Die in den Abbn. 5.5b u. 5.6b durch horizontal eingezeichnete Linien angegebenen Werte sind deshalb nur als Richtwerte, die ungefähr in der Mitte des Übergangsintervalls liegen, zu verstehen.

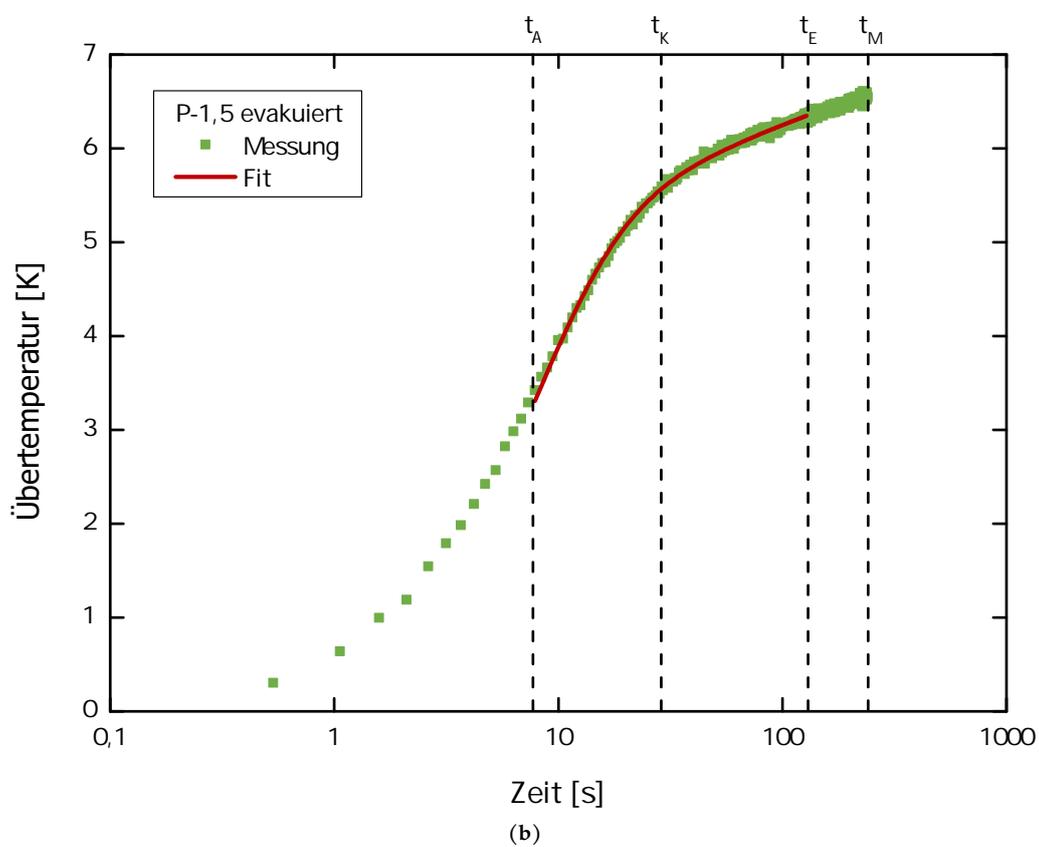
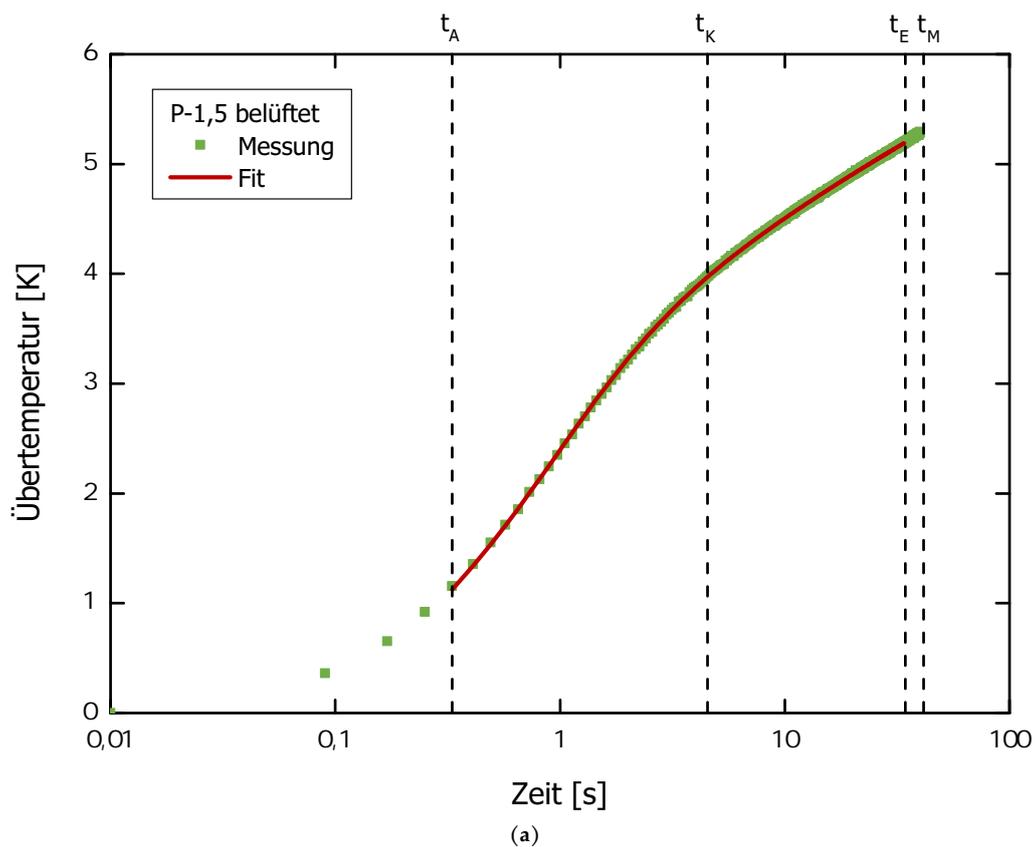


Abbildung 5.5: Exemplarische THW-Messkurven für P-1,5 bei $T = 200^\circ\text{C}$. Abb. (a), oben: Belüftete Messung ($p \approx 980 \text{ hPa}$). Abb. (b), unten: Messung im evakuierten Zustand ($p \leq 10^{-3} \text{ hPa}$).

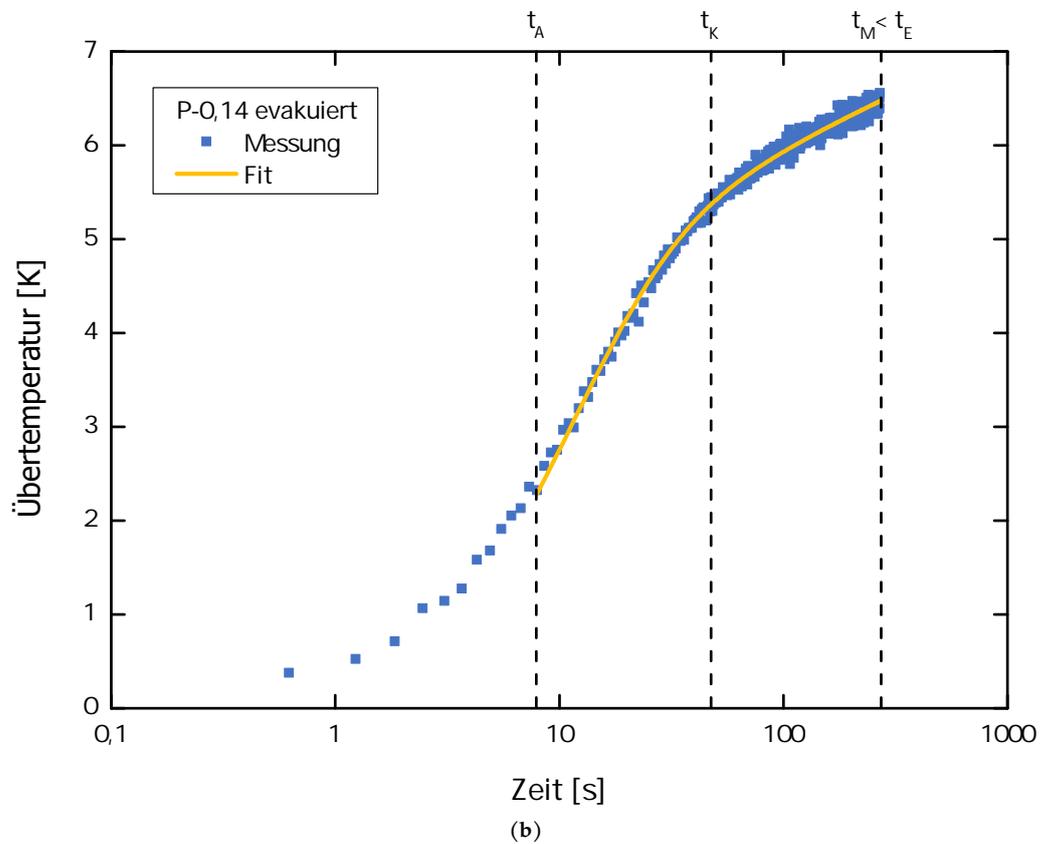
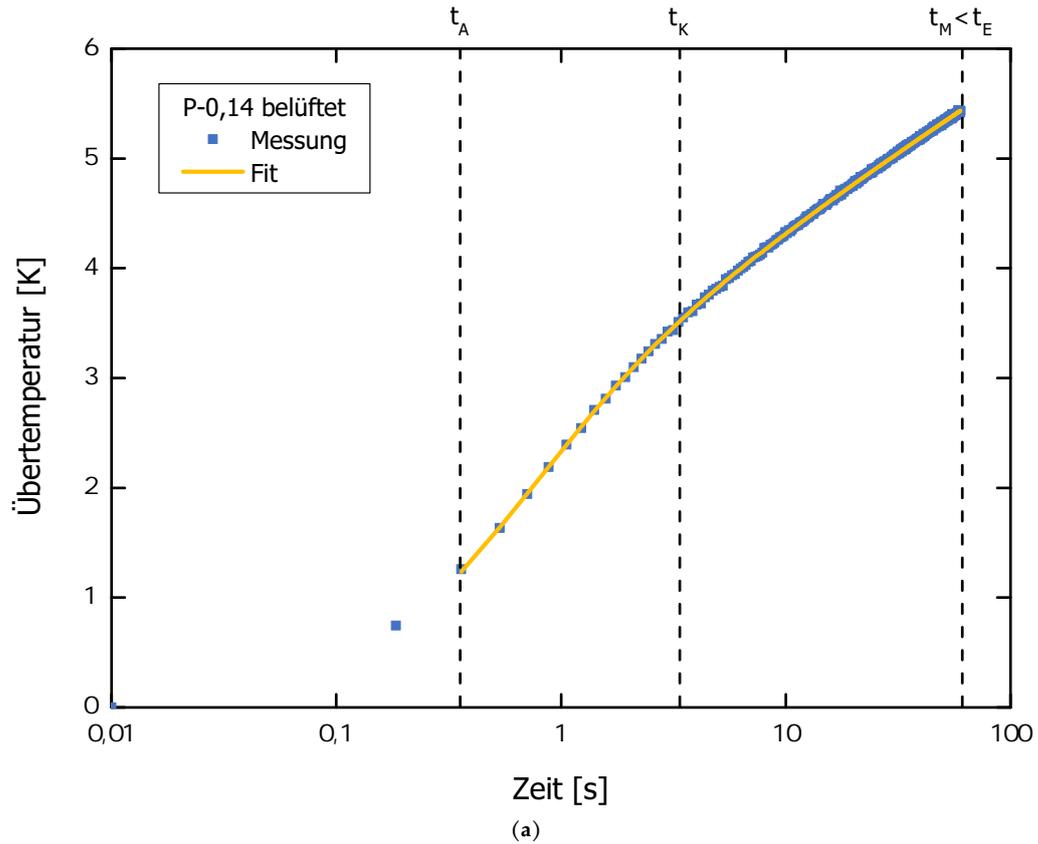


Abbildung 5.6: Exemplarische THW-Messkurven für P-0,14 bei $T = 200^\circ\text{C}$. Abb. (a), oben: Belüftete Messung ($p \approx 980 \text{ hPa}$). Abb. (b), unten: Messung im evakuierten Zustand ($p \leq 10^{-3} \text{ hPa}$).

bedeutsamen Abweichung des Anstiegs von T_D . Nachdem aber nur T_D für das THW-Messergebnis entscheidend ist, wird für diese Arbeit $\hat{C} = 5,783$ gesetzt. Verglichen mit P-1,5 ergeben sich für P-0,14 durch die höhere Dichte und die im Allgemeinen niedrigere Wärmeleitfähigkeit aus Gl. 5.10 deutlich größere Werte für die Endzeit t_E der Auswertung. In der Regel sind diese sogar größer als die jeweils gewählte Messdauer t_M (vgl. Abbn. 5.6a u. 5.6b). Eine längere Messdauer hätte jedoch für P-0,14 kein genaueres Ergebnis im Sinne der Auswertung geliefert, da der lineare Bereich der Messkurve, der Informationen über die Wärmeleitfähigkeit enthält, bereits ausreichend lang ist. Für P-1,5 hingegen ist die maximale Auswertzeit nach Gl. 5.10 in der Regel kleiner als die gewählte Messzeit t_M (vgl. Abbn. 5.5a u. 5.5b).

Messunsicherheit

Für die Messunsicherheit des THW-Verfahrens in der hier angewandten Form müssen zwei unterschiedliche Beiträge in Betracht gezogen werden: Erstens ist eine relative Unsicherheit von $\Delta\lambda/\lambda = 2\%$ zu berücksichtigen, die sich aus der verwendeten Apparatur ergibt. Dieser Wert wurde durch Vergleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten für die Flüssigkeiten Glycerin und Toluol mit Literaturwerten ermittelt [48, S. 64]. Er enthält auch sämtliche Messtoleranzen der Gerätschaften, wie beispielsweise der Multimeter. Zweitens führt die Anwendung des THW-Verfahrens auf Materialien mit niedriger Wärmeleitfähigkeit und hohen Kontaktwiderständen unter Benutzung der erweiterten Lösung von EBERT ET AL. [48; 49] zu einer zusätzlichen Unsicherheit. Diese wird von EBERT ET AL. [49] mit ca. 10 % und von EBERT [48, S. 54] mit typischerweise 5–10 %, je nach Eigenschaften der Probe auch weniger als 5 % angegeben. Um diese Unsicherheit präziser zu quantifizieren, wurde die Fit-Prozedur für exemplarische Messkurven mehrere Male durchgeführt, wobei jeweils verschiedene Werte für t_A und t_E verwendet wurden. Dabei ergaben sich je nach Wahl des Auswertzeitraums unterschiedliche Fit-Ergebnisse. Die statistische Unsicherheit, die aus den Abweichungen dieser Ergebnisse zueinander resultierte, betrug in der Regel ca. 5 %, für Messungen am Probenmaterial P-0,14 bei hohen Gasdrücken sogar weniger (ca. 2 %). Die gesamte Messunsicherheit $\Delta\lambda/\lambda$ des THW-Verfahrens, die sich aus der Kombination beider Beiträge ergibt, liegt demnach im Normalfall bei ca. 5,5 %, und für P-0,14 je nach Gasdruck bei nur ca. 3 %. Die einzige Ausnahme hiervon, die lediglich für P-1,5 und $T = 800\text{ °C}$ zu beachten ist, wird nachfolgend noch beschrieben.

Experimentelle Schwierigkeiten für das Probenmaterial P-1,5 und deren Bewältigung

Für P-1,5 war eine Auswertung der Messungen im evakuierten Zustand zunächst nicht möglich, da der Kontaktwiderstand sehr hohe Werte annahm. Diese konnten von der Fit-Prozedur nicht bewältigt werden, sodass Programmabstürze auftraten. Das Problem konnte dadurch behoben werden, dass der Hitzdraht mit einer dünnen Schicht Vakuumsfett (bei Raumtemperatur) bzw. einer HT-stabilen Wärmeleitpaste (bei 200–800 °C) überzogen wurde. Durch Testmessungen bei Gasdrücken zwischen 0,03 hPa und 1.000 hPa konnte gezeigt werden, dass die gemessene Wärmeleitfähigkeit hierdurch innerhalb der Messgenauigkeit nicht beeinflusst, der Kontaktwiderstand jedoch um etwa den Faktor 2 reduziert wurde. Folglich wurde das Vakuumsfett bzw. die Wärmeleitpaste für sämtliche Messungen mit P-1,5 verwendet, wodurch auch die Messungen im evakuierten Zustand ausgewertet werden konnten.

Eine weitere Schwierigkeit im Zusammenhang mit P-1,5 trat während der Auswertung der gasdruckabhängigen Messungen bei 800 °C sowie der evakuierten Messungen bei 200–800 °C auf: Bedingt durch den trotz Wärmeleitpaste immer noch hohen Kontaktwiderstand war der Zeitpunkt t_K , der das Überwinden des Kontaktwiderstands und den Übergang in den linearen Bereich der Messkurve markiert, relativ

spät im Verlauf der Messung erreicht. Gleichzeitig ergaben sich aus Gl. 5.10 vergleichsweise kleine Werte für t_E . Dies führte zu einer höheren Messunsicherheit, da der lineare Bereich der Messkurve, der die entscheidende Information über die Wärmeleitfähigkeit enthält, gemäß Gl. 5.10 abgeschnitten werden musste. Konkret wurde beobachtet, dass das Ergebnis der Fit-Prozedur stärker als üblich von der Wahl der Anfangs- und Endzeitpunkte t_A und t_E abhängig war. Aus diesem Grund wurden die Werte für t_E bei den entsprechenden Messungen um 15–25 % erhöht, sodass ein längerer Ausschnitt des linearen Bereichs für die Auswertung herangezogen werden konnte. Obwohl die verwendeten t_E -Werte somit größer sind als die maximal zulässigen Werte gemäß Gl. 5.10, kann davon ausgegangen werden, dass der hierdurch verursachte Fehler vernachlässigbar klein ist: Erstens war die Verlängerung des Auswertzeitraums nie größer als t_K . Es darf jedoch angenommen werden, dass eine Verlängerung um maximal den Betrag von t_K zulässig ist, denn in Gl. 5.10 ist der Kontaktwiderstand nicht berücksichtigt und die Temperaturwelle breitet sich erst dann durch die Probe aus, wenn sie den Kontaktwiderstand überwunden hat. Zweitens wäre das Auftreffen der Temperaturwelle auf die äußere Probenberandung dadurch bemerkbar geworden, dass sich die $\Delta T_D(\ln t)$ -Messkurve bei großen Zeiten einer Horizontalen annähert. Ein derartiger Kurvenverlauf wurde jedoch bei keiner der entsprechenden Messungen beobachtet. Mit dem verlängerten Auswertzeitraum als Bezugsgrundlage ergaben sich für die evakuierten Messungen bei $T \leq 600^\circ\text{C}$ durch Variation von t_A und t_E Unsicherheiten $\Delta\lambda/\lambda$, die innerhalb des sonst üblichen Bereichs von ca. 5 % lagen (vgl. hierzu die obigen Ausführungen zur Messunsicherheit). Bei $T = 800^\circ\text{C}$ (unabhängig vom Gasdruck) musste jedoch immer noch eine erhöhte Unsicherheit von ca. 8 % akzeptiert werden. Dies ist im Wesentlichen der Tatsache geschuldet, dass sich aufgrund der niedrigen Dichte und gleichzeitig hohen Wärmeleitfähigkeit der Probe aus Gl. 5.10 sehr niedrige t_E -Werte (12–16 s) ergaben, sodass selbst nach Verlängerung von t_E um t_K (ca. 3 s) der lineare Bereich der Messkurve zwischen t_A und t_E immer noch sehr kurz war.

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse für evakuierte Probenmaterialien

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zur eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V im evakuierten Zustand (d. h. bei vernachlässigbarer Gaswärmeleitung) präsentiert und diskutiert.⁷⁴ Aufgrund des kleinen Festkörperanteils λ_F wird λ_V maßgeblich durch den Strahlungsanteil λ_S und somit den Extinktionskoeffizienten $\hat{E}_R^* = \rho \hat{e}_R^*$ festgelegt (s. Gln. 2.42 u. 2.43). Dabei wird \hat{e}_R^* durch FTIR-Spektroskopie und λ_V mit dem GHP-Verfahren gemessen; die Ergebnisse werden in Abschn. 6.1 zunächst für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 vorgestellt. Zur Erhöhung von \hat{E}_R^* wird in Abschn. 6.2 ein geeignetes Trübungsmittel identifiziert und ausgewählt, wobei die Wahl – auch unter Kostenaspekten – auf ein Siliziumcarbid-Pulver fällt. Weiterhin wird in Abschn. 6.3 der optimale Mischungsanteil w des Trübungsmittels ermittelt, für den sich experimentell $w = 40\%$ ergibt. Schließlich werden \hat{e}_R^* und λ_V in Abschn. 6.4 auch für die optimierte, getrübe Pulvermischung untersucht. Abschließend wird in Abschn. 6.5 ein Rechenmodell präsentiert, mit dem sich λ_V für die untersuchten Probenmaterialien wiedergeben lässt.

6.1 Untersuchung reiner, ungetrübter Perlit-Pulver

Für die beiden ungetrübten Probenmaterialien P-1,5 und P-0,14 werden nachfolgend die experimentellen Ergebnisse zum massenspezifischen Extinktionskoeffizienten \hat{e}_R^* (Abschn. 6.1.1) und zur Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V (Abschn. 6.1.2) beschrieben. Auf Grundlage der durchgeführten Messungen erfolgt mittels zweier verschiedener Auswerteverfahren die Bestimmung der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F und des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* . Diese beiden Größen definieren gemeinsam den Absolutwert von λ_V in Abhängigkeit der Temperatur. Abschließend wird ein Fazit hinsichtlich der Eignung beider Probenmaterialien für HT-VPI-Anwendungen gezogen (Abschn. 6.1.3).

6.1.1 Infrarot-spektroskopisch ermittelter Extinktionskoeffizient

Darstellung der Messergebnisse

Der spektrale, massenspezifische, eff. Extinktionskoeffizient \hat{e}_λ^* wurde durch FTIR-Spektroskopie – wie in Abschn. 5.1 beschrieben – bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt die Messergebnisse für P-1,5 und P-0,14 im

⁷⁴Teile dieses Kapitels wurden bereits in wissenschaftlichen Publikationen vorveröffentlicht, siehe hierzu S. 234.

Wellenlängenbereich $1,4 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 18 \mu\text{m}$. Außerhalb dieses Bereichs war eine Untersuchung mit dem verwendeten Spektrometer nicht möglich. Ergänzend ist auch die effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ (Gl. 2.88) in Abb. 6.1 enthalten. Das aus den spektralen $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ -Werten gemäß Gl. 2.32 berechnete Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*$ ist in Abb. 6.2 dargestellt; hierbei wurde nur über das experimentell zugängliche Wellenlängenintervall zwischen $1,4 \mu\text{m}$ und $18 \mu\text{m}$ integriert. Nachdem die durch das Planck'sche Gesetz gegebene Strahlungsstromdichte für $20^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ überwiegend in diesen Spektralbereich fällt, ist es im Wesentlichen ausreichend, nur diesen Bereich zu betrachten. Mögliche Abweichungen, die sich daraus ergeben, dass Wellenlängen außerhalb des Intervalls nicht berücksichtigt wurden, werden später in diesem Abschnitt diskutiert. Die spektroskopische Untersuchung des Probenmaterials P-0,14 erfolgte vollständig im Rahmen dieser Arbeit. Die Daten für P-1,5 wurden hingegen bereits im Zusammenhang mit der Arbeit von BEIKIRCHER & DEMHARTER [13] ermittelt; sie sind zum Vergleich ebenfalls in den Abbildungen enthalten.

Diskussion des spektralen und Rosseland-gemittelten, massenspezifischen Extinktionskoeffizienten

In Abb. 6.1 zeigt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf des spektralen Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ für beide Materialien. Zudem ist auch eine gute Übereinstimmung mit dem von CAPS ET AL. [31, S. 33] für exp. Perlit gezeigten Extinktionsspektrum festzustellen. Die Wellenlängenbereiche hoher Extinktion bei $8 - 11 \mu\text{m}$ und ca. $12,5 \mu\text{m}$ stellen Absorptionsbanden dar, die charakteristisch für $\alpha\text{-SiO}_2$ -Materialien sind, und mit Streck- bzw. Biegeschwingungen assoziiert werden können [83, S. 40]. Zwischen $10 \mu\text{m}$ und $12 \mu\text{m}$ findet auch vermehrt Streuung statt, wie anhand der Albedo zu erkennen ist. Ausgehend von der ersten Absorptionsbande nimmt $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ hin zu kleineren Wellenlängen drastisch ab. Zwischen $6 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$ weist exp. Perlit ein Strahlungsfenster auf; dort fällt $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ bis auf $10 \text{ m}^2/\text{kg}$. Bei noch kleineren Wellenlängen steigt $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ wieder an, was durch die nun vorwiegend stattfindende Streuung zu begründen ist. Dennoch ist die Extinktion auch im Bereich zwischen $3,5 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ nur unterdurchschnittlich ausgeprägt.

Der Verlauf des Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ mit der Temperatur in Abb. 6.2 lässt sich anhand des spektralen Extinktionskoeffizienten (Abb. 6.1) und der Wellenlängenverteilung des Planck-Spektrums (Abb. 6.3) gut nachvollziehen: Bei Raumtemperatur liegt das Maximum der Strahlungsintensität bei ca. $10 \mu\text{m}$ (Wien'sches Verschiebungsgesetz) und somit in einem Bereich, in dem exp. Perlit aufgrund der Absorptionsbande eine sehr hohe Extinktion aufweist. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum zu kürzeren Wellenlängen und folglich zunächst in den Bereich des Strahlungsfensters zwischen $6 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$. Dementsprechend nimmt auch $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ ab. Bei ca. 200°C wird der niedrigste Wert für $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ erreicht; dort liegt das Wien'sche Maximum bei ca. $6 \mu\text{m}$. Bei weiter steigenden Temperaturen verschiebt sich das Maximum bis auf knapp $3 \mu\text{m}$ bei 800°C . Nachdem der spektrale Extinktionskoeffizient dort wieder ansteigt, nimmt auch $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ zu.

Wie aus den Abbn. 6.1 u. 6.2 ersichtlich ist, weist das Probenmaterial P-0,14 gegenüber P-1,5 eine höhere massenspezifische Extinktion auf, auch wenn sich der Unterschied durch die Messunsicherheit von maximal 12 % (s. Abschn. 5.1) relativiert. Als Erklärung hierfür kann der kleinere Korndurchmesser herangezogen werden, der sich sowohl auf Absorption als auch auf Streuung vorteilhaft auswirkt: Im Fall der Absorption ist aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gl. 2.83) vorwiegend der oberflächennahe Volumenanteil des absorbierenden Materials relevant. Weiter innen liegende Anteile tragen hingegen weniger zur Absorption, jedoch im selben Maße zur Dichte bei. Nachdem die Partikeloberfläche mit kleinerer Partikelgröße im Allgemeinen zunimmt, erwartet man somit für P-0,14 eine höhere massenspezifische Absorption. In Bezug auf Streuung sind Partikelgrößen günstig, die dieselbe Größenordnung aufweisen wie die Wellenlänge der zu streuenden Strahlung. Nachdem thermische Strahlung zwischen Raumtemperatur und 800°C nahezu vollständig im Wellenlängenbereich $1 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 50 \mu\text{m}$ liegt (vgl. Abb. 6.3), ist P-0,14 (typische Korngröße: $10 - 100 \mu\text{m}$) erneut bevorzugt gegenüber P-1,5 ($> 100 \mu\text{m}$).

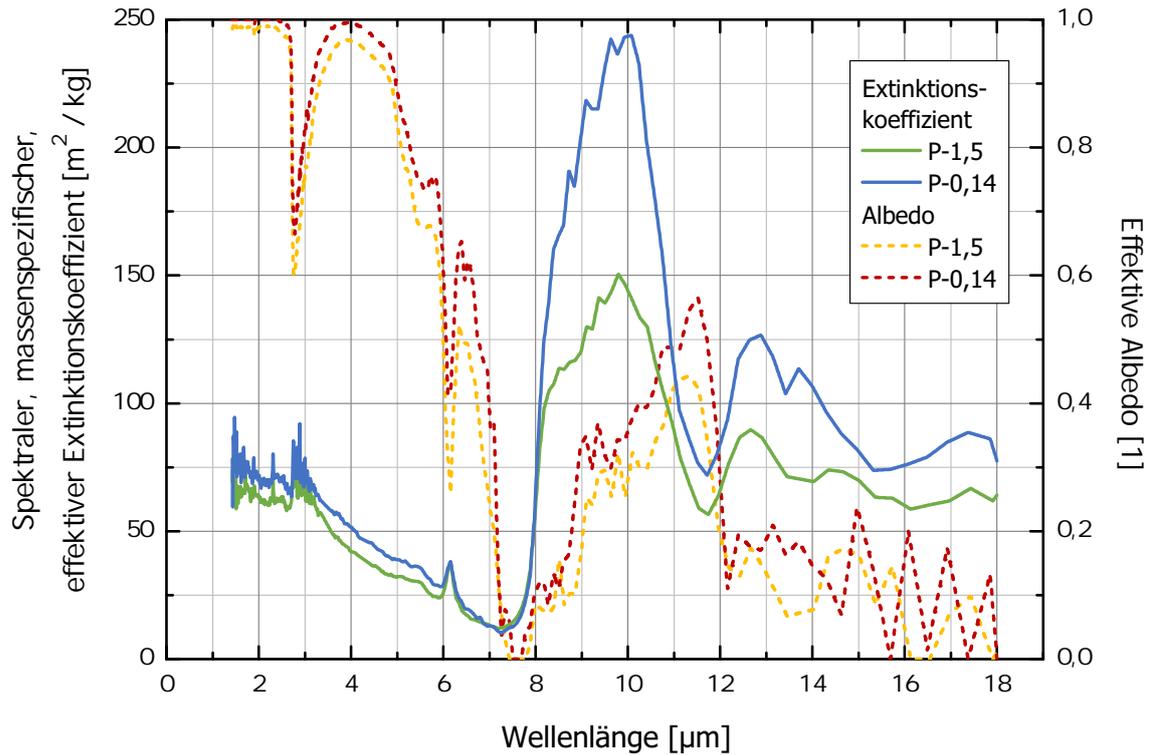


Abbildung 6.1: Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ und effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm . Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12%.

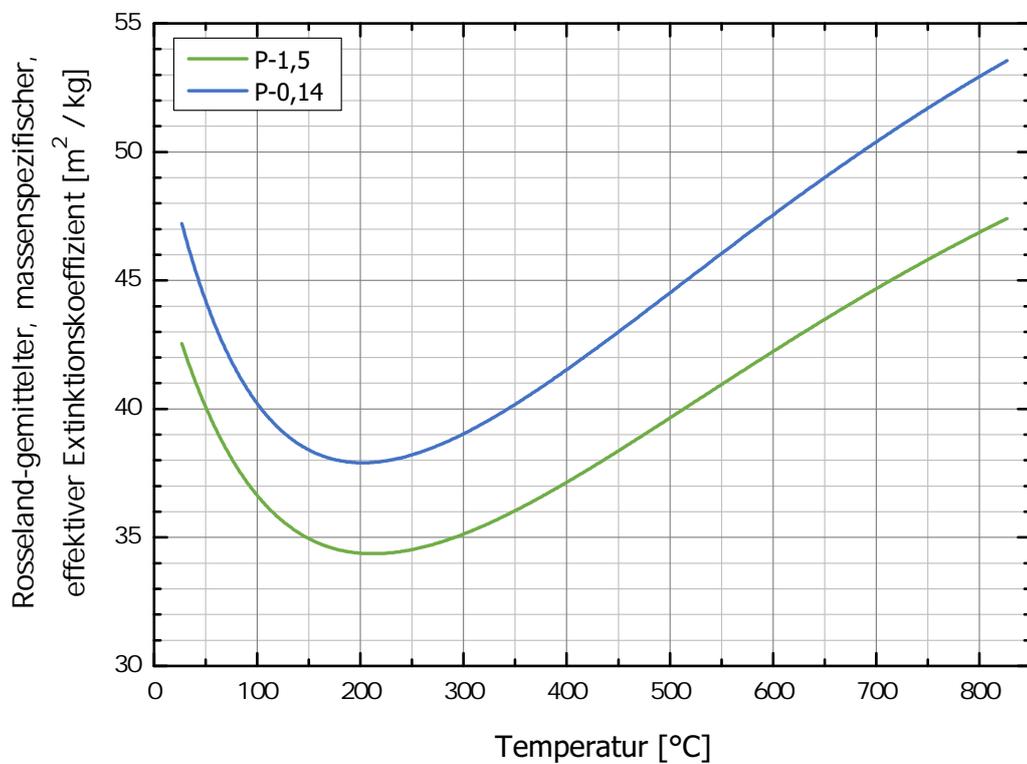


Abbildung 6.2: Rossland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 für Temperaturen zwischen 27 $^{\circ}\text{C}$ und 827 $^{\circ}\text{C}$. Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12%.

Ausgleichsfunktion zur Berechnung des massenspezifischen Rosseland-Mittels

Zur Berechnung der eff. Wärmeleitfähigkeit ist der Zahlenwert des in Abb. 6.2 gezeigten Rosseland-gemittelten, massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten als Funktion der Temperatur entscheidend. Um den Wert von $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ möglichst exakt angeben zu können, wurde der Kurvenverlauf von $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ jeweils durch ein Polynom fünften Grades angenähert:

$$\hat{\epsilon}_R^*(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 + C_4 T^4 + C_5 T^5 \quad (6.1)$$

Hierbei ist T in °C einzusetzen; das Ergebnis für $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ ist dann in der Einheit m^2/kg . Die Werte der gefitteten Koeffizienten C_0 bis C_5 sind in Tab. 6.4 auf S. 115 angegeben.

Einfluss des verwendeten Spektrometers auf die Genauigkeit des Rosseland-Mittels

Für eine vollständige Analyse des experimentell bestimmten Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ muss berücksichtigt werden, dass für die betrachteten Temperaturen (zwischen Raumtemperatur und 800 °C) Teile des Planck-Spektrums außerhalb des Wellenlängenintervalls $1,4\ \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 18\ \mu\text{m}$ liegen, das mit dem verwendeten Spektrometer untersucht werden konnte. Dies soll nachfolgend anhand von Abb. 6.3 diskutiert werden. Dort ist das normierte Planck-Spektrum als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen, sowie die Grenzen des Spektrometers (schwarz gestrichelte Linien) gezeigt. Streng genommen stellen die experimentell bestimmten $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ -Werte, die in Abb. 6.2 dargestellt sind und durch Gl. 6.1 wiedergegeben werden, nur ein Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_{R,\Delta\Lambda}^*$ für den Wellenlängenbereich $\Delta\Lambda$ zwischen $1,4\ \mu\text{m}$

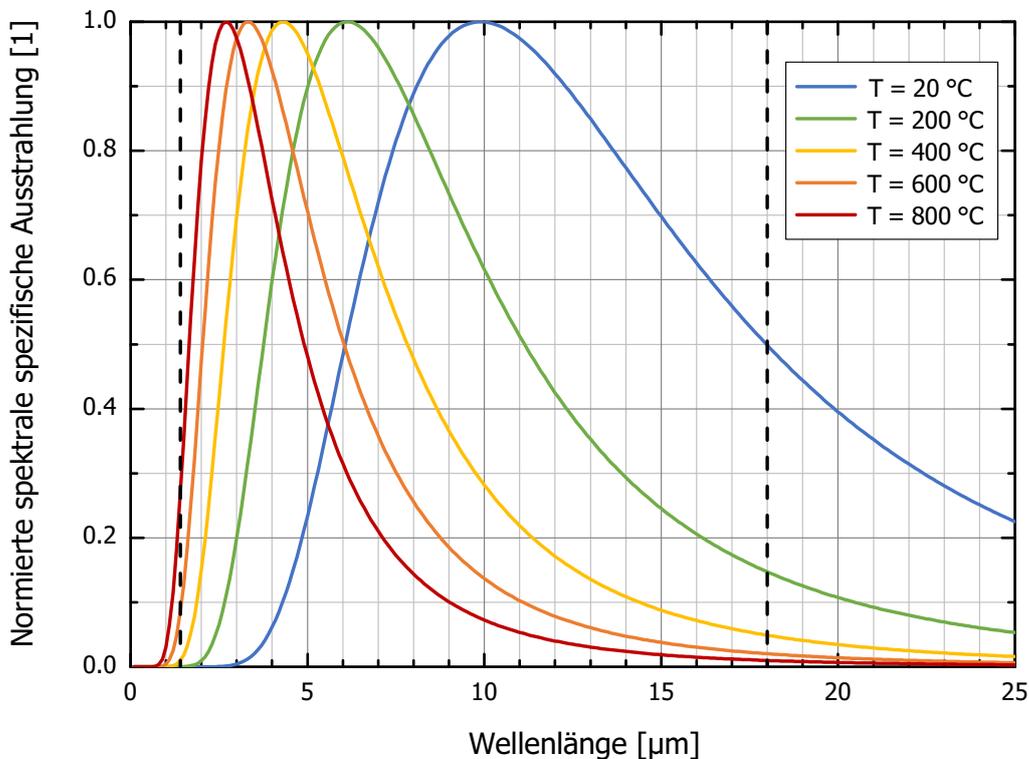


Abbildung 6.3: Wellenlängenverteilung des Planck-Spektrums bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 20 °C und 800 °C . Gezeigt ist die spektrale spezifische Ausstrahlung gemäß des Planck'schen Strahlungsgesetzes, die für jede der fünf Kurven auf das jeweilige Maximum normiert wurde. Die vertikalen, schwarz gestrichelten Linien deuten den Spektralbereich $1,4\ \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 18\ \mu\text{m}$ an, innerhalb dem die Messung des massenspezifischen, eff. Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ mit dem verwendeten Spektrometer möglich war.

und $18 \mu\text{m}$ dar. Abweichungen dieser $\hat{e}_{R,\Delta\Lambda}^*$ -Werte zu den korrekten \hat{e}_R^* -Werten, die sich auf das gesamte Spektrum beziehen, sind insbesondere dann zu erwarten, wenn diejenigen Wellenlängen, die bei einer gegebenen Temperatur nicht innerhalb des Intervalls $\Delta\Lambda$ liegen, eine spektrale Extinktion \hat{e}_Λ^* aufweisen, die sich stark von $\hat{e}_{R,\Delta\Lambda}^*$ unterscheidet (vgl. Gl. 2.31 u. 2.32). Diesbezüglich ist anzumerken, dass \hat{e}_Λ^* für kleine Wellenlängen aufgrund von Streuung – beispielsweise an Partikel-Bruchstücken im μm -Bereich – deutlich ansteigt (s. Abb. 6.1), und dass sich dieser Anstieg auch für $\Lambda \leq 1,4 \mu\text{m}$ möglicherweise noch weiter fortsetzt. In Bezug auf die obere Grenze des Spektrometers ($\Lambda = 18 \mu\text{m}$) muss beachtet werden, dass a-SiO₂ bei $\Lambda \approx 21 \mu\text{m}$ eine weitere Absorptionsbande aufweist, bevor \hat{e}_Λ^* dann für höhere Wellenlängen zunächst auf ca. $20 \text{ m}^2/\text{kg}$ (bei ca. $50 \mu\text{m}$) und schließlich auf weniger als $10 \text{ m}^2/\text{kg}$ (bei $100 \mu\text{m}$) abfällt [83, S. 38].

Zudem ist in Bezug auf die Unsicherheit der $\hat{e}_R^*(T)$ -Werte zu berücksichtigen, dass bereits unterhalb von ca. $3 \mu\text{m}$ die Intensität der verwendeten IR-Strahlungsquelle relativ niedrig ist, was zu einer verringerten statistischen Genauigkeit führt. In Abb. 6.1 drückt sich dies in einem ungleichmäßigen („gezackten“) Verlauf der Messkurven aus, wobei die beobachteten Schwankungen nicht durch die experimentelle Unsicherheit von 12 % (s. Abschn. 5.1) abgedeckt sind. Dieser Effekt ist in besonderem Maße für $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ relevant, wo bereits ein signifikanter Anteil an Wellenlängen des Planck-Spektrums kleiner als $3 \mu\text{m}$ ist (vgl. Abb. 6.3). In abgeschwächter Form gilt dies auch für $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusammen mit den oben beschriebenen Abweichungen zwischen $\hat{e}_{R,\Delta\Lambda}^*$ und \hat{e}_R^* lässt sich somit festhalten:

- Für Temperaturen im Bereich $600 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ führt die verringerte statistische Genauigkeit, die sich aus der geringen Intensität der IR-Strahlungsquelle ergibt, zu einer erhöhten Unsicherheit der $\hat{e}_R^*(T)$ -Werte in Abb. 6.2. Zudem werden insbesondere Wellenlängen unter $1,4 \mu\text{m}$ durch das Spektrometer nicht berücksichtigt, was wegen des Anstiegs von \hat{e}_Λ^* bei kleinen Wellenlängen zu einer systematischen Unterbestimmung von \hat{e}_R^* führen dürfte. Diese Unterbestimmung dürfte durch die nicht enthaltene Absorptionsbande bei $\Lambda \approx 21 \mu\text{m}$ noch geringfügig verstärkt werden.
- Im Bereich $200 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die verringerte statistische Genauigkeit mit abnehmender Temperatur weniger relevant, da der Anteil an Wellenlängen, die kleiner als $3 \mu\text{m}$ sind, rapide zurückgeht. Die Kurve für $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt fast vollständig im Spektralbereich des Spektrometers (s. Abb. 6.3). Für niedrigere Temperaturen spielt die untere Grenze ($\Lambda = 1,4 \mu\text{m}$) zudem keine Rolle mehr. Stattdessen nimmt der Anteil des Spektrums mit $\Lambda \geq 18 \mu\text{m}$ zu. Vermutlich wird sich jedoch die Absorptionsbande bei $\Lambda \approx 21 \mu\text{m}$ mit der geringen Extinktion bei noch größeren Wellenlängen kompensieren. Insgesamt dürften die $\hat{e}_{R,\Delta\Lambda}^*$ -Werte in diesem Temperaturbereich somit die geringste Abweichung zum korrekten Wert \hat{e}_R^* aufweisen.
- Für $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ist nur entscheidend, dass der weiter anwachsende Anteil des Spektrums mit $\Lambda \geq 18 \mu\text{m}$ nicht berücksichtigt wird. Nachdem bei diesen Temperaturen auch Wellenlängen bis zu ca. $50 \mu\text{m}$ noch einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des Spektrums ausmachen, und nachdem die Extinktion von a-SiO₂ oberhalb von ca. $25 \mu\text{m}$ schnell abfällt [83, S. 38], wird eine systematische Unterbestimmung von \hat{e}_R^* erwartet. Der absolute Fehler in $\text{mW}/\text{m K}$, der sich hieraus für die Strahlungsleitfähigkeit λ_S und somit für λ_V ergibt, wird aber – verglichen mit $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ – aufgrund der T^3 -Abhängigkeit von λ_S wesentlich kleiner sein.

Zusammengefasst ist also insbesondere oberhalb von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ damit zu rechnen, dass die \hat{e}_R^* -Werte in Abb. 6.2 geringfügig fehlerbehaftet sind. Nachdem die in diesem Kapitel behandelten GHP-Messungen nur bis maximal $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, sind die soeben beschriebenen Effekte hier nicht von besonderer Relevanz. Die Thematik wird jedoch in Abschn. 7.3.2 erneut aufgegriffen, wo THW-Messungen bis $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt werden.

6.1.2 Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Darstellung der Messergebnisse

Die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten Probenmaterialien P-1,5 und P-0,14 wurde mit dem GHP-Verfahren zwischen $T = 100\text{ °C}$ und $T = 600\text{ °C}$ gemessen. Versuchsaufbau und -durchführung, sowie die Subtraktion der Wärmeleitung über das Restgas in der GHP-Apparatur ($1 \cdot 10^{-3}\text{ hPa} \leq p \leq 2 \cdot 10^{-1}\text{ hPa}$) sind in Abschn. 5.2 beschrieben. Die Messergebnisse für λ_V sind in Abb. 6.4 in Abhängigkeit von T (Mitteltemperatur der heißen und kalten Messplatten), und in Abb. 6.5 als Funktion von T^3 gezeigt. Da λ_V bei hohen Temperaturen im Wesentlichen durch die Strahlungsleitfähigkeit λ_S gegeben ist, erwartet man im Vergleich der beiden Materialien theoretisch, dass die höhere Dichte von P-0,14 zu einem höheren Extinktionskoeffizienten und einer entsprechend niedrigeren eff. Wärmeleitfähigkeit führt. Diese Erwartung wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt; insbesondere bei den hohen Temperaturen (400 °C und 600 °C) schlägt sich der Dichteunterschied (ca. Faktor 3) direkt in den λ_V -Messwerten nieder.

Analyse der Messergebnisse mittels kalorimetrischer Methode

Eine detailliertere Analyse der λ_V -Messdaten kann auf zweierlei Art und Weise erfolgen: In einer ersten Variante lassen sich aus der T^3 -Auftragung (Abb. 6.5) die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F und der Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* über die in Abschn. 2.7.1 beschriebene kalorimetrische Methode (Gln. 2.81 u. 2.82) bestimmen. Dabei erhält man λ_F aus dem Achsenabschnitt und \hat{E}_R^* über Gl. 2.82 aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien in Abb. 6.5). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tab. 6.1 für beide Probenmaterialien gezeigt. Zudem enthält die Tabelle auch die zur Bestimmung von \hat{E}_R^* erforderlichen Parameter, d. h. die Geradensteigung B und den mittels Gl. 2.39 berechneten quadrierten effektiven Brechungsindex \hat{n}_E^2 . Zur Berechnung von \hat{n}_E^2 wurden die Schüttdichten ρ_B der Probenmaterialien ($\rho_B = (56,0 \pm 0,6)\text{ kg/m}^3$ für P-1,5 und $\rho_B = (180,4 \pm 1,9)\text{ kg/m}^3$ für P-0,14, s. Abschn. 5.2), sowie $\hat{n}_F = 1,4$ [63] und $\rho_T = 2.550\text{ kg/m}^3$ (vgl. Abschn. 2.2.3) eingesetzt.

Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* von P-0,14 und P-1,5 (s. Tab. 6.1) beträgt ca. 3,5. Währenddessen unterscheiden sich die Schüttdichten ρ_B (s. o.) nur um den Faktor 3,2. Hieraus lässt sich folgern, dass P-0,14 einen um etwa 10 % höheren massenspezifischen Extinktionskoeffizienten \hat{e}_R^* aufweist. Dieses Ergebnis wurde bereits im Rahmen der FTIR-spektroskopischen Untersuchungen offenbart (vgl. Abb. 6.2), war dort jedoch aufgrund der hohen Messunsicherheit (12 %) noch nicht ausreichend abgesichert. Es wird nun durch die GHP-Messungen bestätigt.

Eine Erhöhung der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F aufgrund der höheren Dichte von P-0,14, die sich gemäß Gl. 2.69 vermuten ließe, ist nicht zu beobachten. Stattdessen ist der λ_F -Wert für P-1,5 in Tab. 6.1 sogar höher als für P-0,14. Eine ausführlichere Diskussion der Festkörperwärmeleitfähigkeit beider Probenmaterialien erfolgt später in diesem Abschnitt.

Tabelle 6.1: Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (jeweils als temperaturunabhängig angenommen) der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14, bestimmt durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.5. Zusätzlich sind die für Gl. 2.82 erforderlichen Werte der Geradensteigung B und des quadrierten effektiven Brechungsindex \hat{n}_E^2 (s. Gl. 2.39) angegeben.

Probenmaterial	B [W/m K ⁴]	\hat{n}_E^2 [1]	\hat{E}_R^* [m ⁻¹]	λ_F [mW/m K]
P-1,5	$(1,920 \pm 0,039) \cdot 10^{-10}$	1,016	1.600 ± 37	$6,4 \pm 1,5$
P-0,14	$(5,604 \pm 0,335) \cdot 10^{-11}$	1,052	5.677 ± 345	$3,1 \pm 1,3$

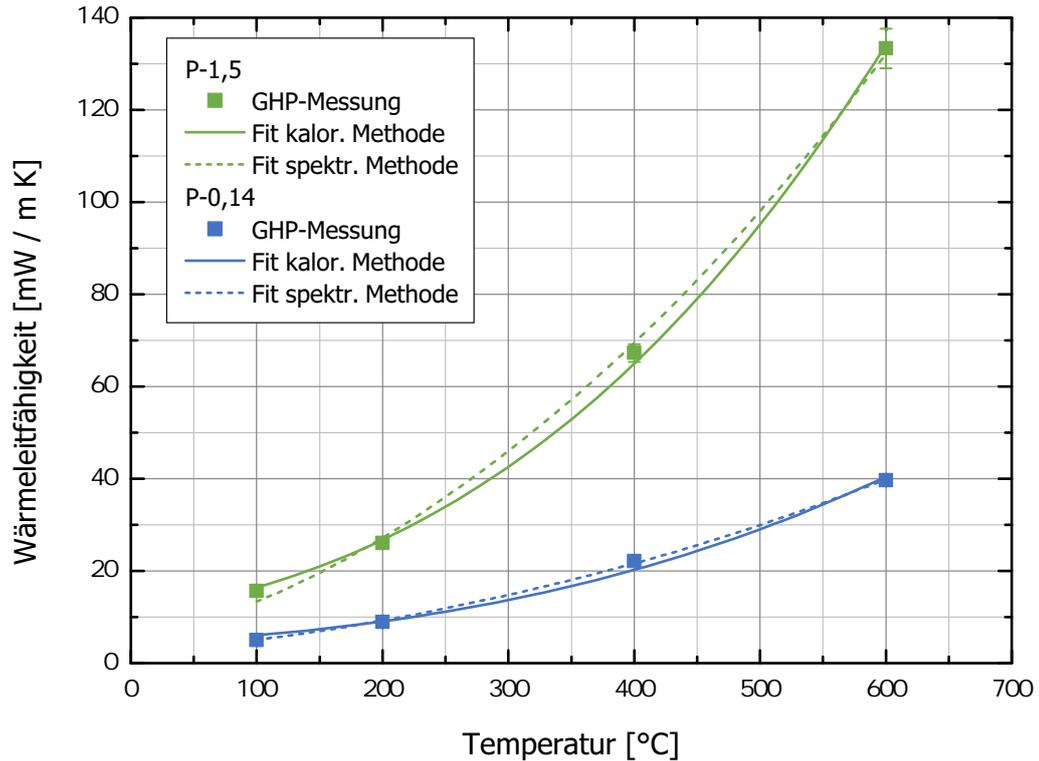


Abbildung 6.4: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 als Funktion der Temperatur. Es sind jeweils GHP-Messwerte sowie zwei Fit-Kurven, die nach Gl. 2.81 (kalorimetrische Methode) bzw. Gl. 6.2 (spektroskopische Methode) bestimmt wurden, gezeigt.

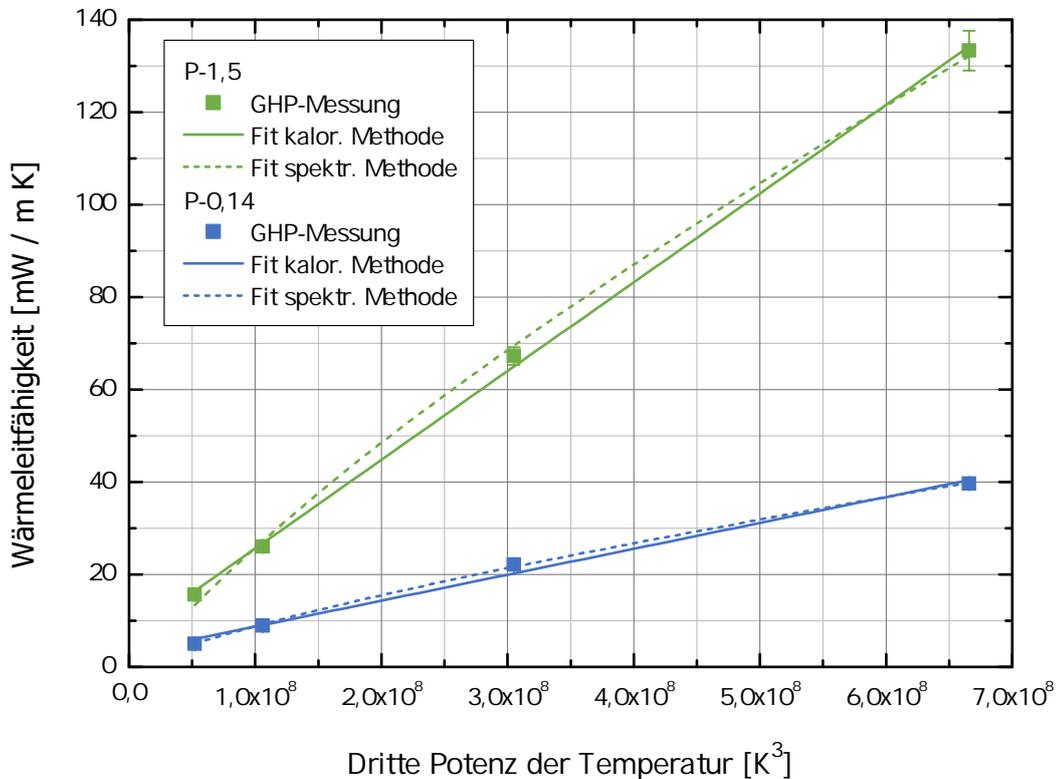


Abbildung 6.5: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 als Funktion von T^3 . Es sind jeweils GHP-Messwerte sowie zwei Fit-Kurven, die nach Gl. 2.81 (kalorimetrische Methode) bzw. Gl. 6.2 (spektroskopische Methode) bestimmt wurden, gezeigt.

Analyse der Messergebnisse mittels spektroskopischer Methode

Wie in Abschn. 2.7.1 bereits erwähnt, werden bei der kalorimetrischen Methode die (schwachen) Temperaturabhängigkeiten von \hat{E}_R^* und λ_F vernachlässigt. In Abb. 6.5 deutet sich jedoch selbst unter Berücksichtigung der Messunsicherheit an, dass die λ_V -Messdaten als Funktion von T^3 für beide Probenmaterialien nicht exakt linear, sondern mit einer leichten konkaven Krümmung verlaufen. Dieses Verhalten kann mit der Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (vgl. Abb. 6.2) erklärt werden. Um beide Temperaturabhängigkeiten zu berücksichtigen, kann als zweite Variante zur Beschreibung der Messwerte für λ_V das folgende Skalierungsmodell verwendet werden [48, S. 71]:

$$\lambda_V(T) = \frac{1}{F} \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \rho_B \hat{e}_R^*(T)} + G \lambda_F^*(T) \quad (6.2)$$

Hierbei ist der erste Summand die mit einem Skalierungsfaktor F versehene Strahlungsleitfähigkeit (s. Gl. 2.42), wobei F Abweichungen im Extinktionskoeffizienten zwischen FTIR-Spektroskopie und kalorimetrischer Messung berücksichtigt [48, S. 71 f.]. Der zweite Summand ist die durch Gl. 2.64 gegebene Festkörperwärmeleitfähigkeit, welche mit G einen weiteren, durch Dichte und Materialstruktur gegebenen Skalierungsfaktor enthält (vgl. Abschn. 2.4.4). Im Strahlungsterm von Gl. 6.2 ist für die Temperatur T streng genommen die Strahlungsmitteltemperatur T_S einzusetzen; aufgrund der kleinen Temperaturdifferenz der GHP-Messung gilt jedoch die Näherung $T_S = \bar{T}$ mit der arithmetischen Mitteltemperatur \bar{T} der heißen und kalten Messplatten.

Die Auswertung der λ_V -Messdaten über Gl. 6.2 wird im weiteren Verlauf als spektroskopische Methode bezeichnet, nachdem für ihre Anwendung in jedem Fall der temperaturabhängige Extinktionskoeffizient $\hat{e}_R^*(T)$ benötigt wird, der über spektroskopische Messungen bestimmt werden muss. Zwar ist zusätzlich auch die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_F^*(T)$ erforderlich; diese kann jedoch in der Regel der Literatur (z. B. [201]) entnommen werden. Zudem ist bei hohen Temperaturen der Strahlungsanteil in Gl. 6.2 betragsmäßig deutlich größer als der Festkörperanteil, so dass $\hat{e}_R^*(T)$ mit höherer Gewichtung in das Ergebnis für $\lambda_V(T)$ eingeht als $\lambda_F^*(T)$.

Zur Anwendung der spektroskopischen Methode wurden die Parameter F und G in Gl. 6.2 an die in Abb. 6.4 gezeigten Messdaten für $\lambda_V(T)$ angepasst. Hierzu wurde der durch Gl. 6.1 zusammen mit den Koeffizienten aus Tab. 6.4 gegebene Extinktionskoeffizient $\hat{e}_R^*(T)$ sowie die Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_F^*(T)$ aus Gl. 2.70 eingesetzt. Die resultierenden Werte für F und G sind in Tab. 6.2 für beide Probenmaterialien gezeigt. Sie lassen sich wie folgt interpretieren: Aus den Werten für F ergibt sich für beide Probenmaterialien, dass der im kalorimetrischen Experiment wirksame Extinktionskoeffizient um etwa 35 % niedriger ist als der (unter optimalen Bedingungen bezüglich Strahlungsextinktion) ermittelte Wert $\hat{e}_R^*(T)$ der FTIR-spektroskopischen Untersuchungen. Zwar muss zusätzlich die relative Messunsicherheit der FTIR-Spektroskopie in Höhe von 12 % (s. Abschn. 5.1) berücksichtigt werden; sie alleine ist als Er-

Tabelle 6.2: Parameter F und G für die ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14, bestimmt durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.4. Zusätzlich sind der Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (jeweils als Mittelwert gemäß Gl. 6.3 bzw. 6.4 für den Temperaturbereich zwischen $T_1 = 100^\circ\text{C}$ und $T_2 = 600^\circ\text{C}$) angegeben.

Probenmaterial	F [1]	G [1]	$\langle \hat{E}_R^* \rangle_{T_1}^{T_2}$ [m^{-1}]	$\langle \lambda_F \rangle_{T_1}^{T_2}$ [mW/m K]
P-1,5	$0,6671 \pm 0,0208$	$(1,16 \pm 1,39) \cdot 10^{-3}$	1.598 ± 53	$2,0 \pm 2,4$
P-0,14	$0,6522 \pm 0,0113$	$(1,05 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$	5.681 ± 116	$1,8 \pm 0,4$

klärung für die Abweichung zur kalorimetrischen Messung jedoch nicht ausreichend. Ein zusätzlicher Erklärungsansatz ist die unterschiedliche Probenpräparation in beiden Experimenten in Verbindung mit abhängiger Streuung: Bei den FTIR-spektroskopischen Messungen kann aufgrund des Vakuumdispensierens zur Probenpräparation (s. Abschn. 5.1) davon ausgegangen werden, dass die Pulverschüttung auf dem Probenträger sehr lose war, und dass ihre Dichte vermutlich sogar kleiner war als die sonst übliche Schüttdichte. Hingegen wurden die Pulverproben für die GHP-Messungen unter leichtem Klopfen in die Probenhalter gefüllt (vgl. Abschn. 5.2), sodass zumindest eine geringe Verdichtung stattfand. Nachdem die Extinktion in exp. Perlit zu einem großen Anteil durch Streuung verursacht wird (vgl. hierzu die Albedo in Abb. 6.1), kann eine gegenseitige Beeinflussung der dichter angeordneten Streuzentren (abhängige Streuung) im GHP-Experiment möglicherweise die Verringerung des Extinktionskoeffizienten gegenüber den FTIR-spektroskopischen Messungen bewirkt haben. Gemäß den Berechnungen von KUHN ET AL. kann eine erhöhte Packungsdichte der Streuzentren prinzipiell zu einer Reduzierung von $\hat{\epsilon}_R^*$ führen [111].

Bezüglich des Proportionalitätsfaktors G für die Festkörperwärmeleitung zeigt sich, dass beide Probenmaterialien einen ähnlichen Wert aufweisen, der einer Reduzierung von $\lambda_F^*(T)$ um etwa den Faktor 1.000 entspricht. Während sich aus Tab. 6.1 eine höhere Festkörperwärmeleitfähigkeit für P-1,5 ergibt, ist in Tab. 6.2 aufgrund der hohen Unsicherheit in G keine eindeutige Aussage möglich. Nachdem die Unsicherheit für P-1,5 sogar größer ist als der eigentliche Wert, ist diesbezüglich auch zu beachten, dass negative Werte für G physikalisch nicht sinnvoll sind. Zusammen mit den Porositäten beider Probenmaterialien ($\Phi = 0,978$ für P-1,5 und $\Phi = 0,929$ für P-0,14, s. Gl. 2.8) lässt sich aus den G -Werten über Gl. 2.65 auch der dichteberinigte Strukturfaktor G' berechnen. Hierbei ergibt sich $G' = (5,27 \pm 6,33) \cdot 10^{-2}$ für P-1,5 und $G' = (1,49 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$ für P-0,14. Der Unterschied beider Materialien lässt sich damit begründen, dass P-0,14 aufgrund seiner kleineren Partikelgröße allgemein eine feinere Struktur aufweist (vgl. Tab. 4.1 bzw. Abbn. 2.1 u. 4.2), die zu höheren strukturbedingten thermischen Widerständen führt und in einem niedrigeren Wert für G' resultiert.

Vergleich zwischen kalorimetrischer und spektroskopischer Methode

Sowohl für die kalorimetrische Methode (Gl. 2.81) als auch für die spektroskopische Methode (Gl. 6.2) sind die Fit-Kurven, die sich aus der jeweiligen Auswertung ergeben, in den Abbn. 6.4 u. 6.5 enthalten. Für beide Probenmaterialien zeigt sich ein ähnlicher Verlauf: Die beiden Kurven schneiden sich jeweils bei ca. $1 \cdot 10^8 \text{ K}^3$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) und bei $6 \cdot 10^8 \text{ K}^3$ ($570 \text{ }^\circ\text{C}$); im dazwischenliegenden Bereich liegt die gestrichelte Kurve der spektroskopischen Methode leicht oberhalb der durchgezogenen Kurve (bzw. Geraden) der kalorimetrischen Methode. Für P-1,5 kann nicht eindeutig festgestellt werden, welche Methode die Messdaten besser beschreibt, da die Abstände der Datenpunkte zu beiden Fit-Kurven vergleichbar groß sind. Hingegen werden die Messdaten für P-0,14 besser durch Gl. 6.2 wiedergegeben: Während die durchgezogene Linie der kalorimetrischen Methode zum Teil Abweichungen zu den Messdaten aufweist, die größer als die Messunsicherheit sind, durchläuft die gestrichelte Fit-Kurve der spektroskopischen Methode für alle vier Messwerte nahezu exakt die Mitte der Datenpunkte. Dies zeigt, dass es für eine möglichst exakte Beschreibung der Messdaten prinzipiell notwendig ist, die bestehenden Temperaturabhängigkeiten von $\lambda_F(T)$ und $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ zu berücksichtigen, wozu die kalorimetrische Methode nicht geeignet ist.

Vergleich der mittels beider Methoden bestimmten Extinktionskoeffizienten

Bei temperaturabhängigem $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ liefert die kalorimetrische Methode – wie am Ende von Abschn. 2.7.1 bereits erwähnt – einen Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_R^*$, der als Mittelwert des betrachteten Temperaturintervalls zu verstehen ist [206, S. 1183]. Dies gilt somit auch für die in Tab. 6.1 gezeigten $\hat{\epsilon}_R^*$ -Werte; diese

sind faktisch Mittelwerte für das Temperaturintervall zwischen 100 °C und 600 °C. Bei der spektroskopischen Methode ergibt sich der temperaturlaufgelöste Extinktionskoeffizient $\hat{E}_R^*(T)$ aus dem Produkt $F \rho \hat{e}_R^*(T)$, wobei $\hat{e}_R^*(T)$ aus Abb. 6.2 zu entnehmen bzw. über Gl. 6.1 zu berechnen ist. Hiermit lassen sich ebenfalls Mittelwerte für das Temperaturintervall zwischen 100 °C und 600 °C bestimmen. Zieht man das arithmetische Mittel heran, und multipliziert man den durchschnittlichen massenspezifischen Extinktionskoeffizienten zwischen 100 °C und 600 °C ($\hat{e}_R^* = 37,03 \text{ m}^2/\text{kg}$ für P-1,5 und $\hat{e}_R^* = 41,24 \text{ m}^2/\text{kg}$ für P-0,14) mit den jeweiligen Werten von F und ρ , so ergeben sich hieraus die mittleren Extinktionskoeffizienten $\hat{E}_R^* = (1.380 \pm 50) \text{ m}^{-1}$ für P-1,5 und $\hat{E}_R^* = (4.850 \pm 100) \text{ m}^{-1}$ für P-0,14.⁷⁵ Diese fallen, verglichen mit den \hat{E}_R^* -Werten aus der kalorimetrischen Methode (Tab. 6.1), deutlich zu niedrig aus und sind zur Beschreibung der zugehörigen Messdaten nur bedingt brauchbar (s. Anh. C). Ein besser geeigneter Mittelwert für das Temperaturintervall zwischen $T_1 = 100 \text{ °C}$ und $T_2 = 600 \text{ °C}$, der mit dem mittleren Anstieg des Strahlungsanteils in Gl. 6.2 als Funktion von T^3 assoziiert werden kann, lässt sich wie folgt berechnen (Herleitung s. Anh. C):

$$\langle \hat{E}_R^* \rangle_{T_1}^{T_2} = F \rho (T_2^3 - T_1^3) \left(\frac{T_2^3}{\hat{e}_R^*(T_2)} - \frac{T_1^3}{\hat{e}_R^*(T_1)} \right)^{-1} \quad (6.3)$$

In Tab. 6.2 sind die nach Gl. 6.3 berechneten $\langle \hat{E}_R^* \rangle$ -Werte für die Probenmaterialien P-1,5 und P-0,14 aufgelistet. Nachdem der Mittelwert $\langle \hat{E}_R^* \rangle$ eine direkte Entsprechung zum mittleren Extinktionskoeffizienten aus der kalorimetrischen Methode ist (s. Anh. C), ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den \hat{E}_R^* -Werten aus Tab. 6.1.

Vergleich der mittels beider Methoden bestimmten Festkörperwärmeleitfähigkeiten

Nachdem λ_F in der kalorimetrischen Methode als temperaturunabhängig angenommen wird, erhält man hier einen konstanten Wert für den gesamten Temperaturbereich zwischen $T_1 = 100 \text{ °C}$ und $T_2 = 600 \text{ °C}$. Die spektroskopische Methode hingegen liefert über das Produkt $G \lambda_F^*(T)$ erneut temperaturlaufgelöste $\lambda_F(T)$ -Werte. Nachdem der Festkörperanteil in Gl. 6.2 linear in λ_V eingeht, ist es – anders als im vorangegangenen Fall des Extinktionskoeffizienten – plausibel, eine mittlere Festkörperwärmeleitfähigkeit $\langle \lambda_F \rangle$ durch einfache integrale Mittelung zu berechnen [220, S. 39]:

$$\langle \lambda_F \rangle_{T_1}^{T_2} = \frac{G}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \lambda_F^*(T) dT \quad (6.4)$$

Die nach Gl. 6.4 berechneten Mittelwerte $\langle \lambda_F \rangle$ sind ebenfalls in Tab. 6.2 enthalten. Sie liegen unter den λ_F -Werten, die sich aus der kalorimetrischen Methode ergeben (vgl. Tab. 6.1). Während für P-0,14 im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten noch eine Übereinstimmung vorliegt, unterscheiden sich die Werte für P-1,5 deutlicher. In einer früheren Untersuchung von BEIKIRCHER & DEMHARTER wurde für P-1,5 der Wert $\lambda_F = (2,5 \pm 1,5) \text{ mW/m K}$ ermittelt [13], der ebenfalls auch unter Berücksichtigung der Unsicherheiten kleiner ist als der Wert in Tab. 6.1. Als Erklärung für die Abweichung kann der leicht gekrümmte (konkave) Verlauf der λ_V -Messdaten in Abb. 6.5 herangezogen werden: Ausgehend von $T = 200 \text{ °C}$ ($T^3 \approx 1 \cdot 10^8 \text{ K}^3$) fallen die Messdaten sowohl für P-1,5 als auch für P-0,14 hin zu kleineren Temperaturen schneller ab als die Ausgleichsgerade, sodass sich ein etwas zu hoher Achsenabschnitt ergibt. Die absolute Krümmung (d. h. der maximale Unterschied der beiden Fit-Kurven in mW/m K) ist dabei für P-1,5 stärker ausgeprägt als für P-0,14, sodass insbesondere für P-1,5 die mittels kalorimetrischer Methode bestimmte Festkörperwärmeleitfähigkeit zu hoch liegt.

⁷⁵Bei der Berechnung der angegebenen Unsicherheiten wurde die jeweilige Unsicherheit in \hat{e}_R^* aus der spektroskopischen Messung ignoriert, da diese bereits durch den Faktor F berücksichtigt wird.

Während also beide Methoden identische Ergebnisse für den mittleren Extinktionskoeffizienten liefern (vorausgesetzt, bei der spektroskopischen Methode wird Gl. 6.3 verwendet), ist eine exakte Bestimmung der (mittleren) Festkörperwärmeleitfähigkeit nur mit der spektroskopischen Methode möglich. Ein abschließender Vergleich der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F beider Probenmaterialien erfolgt deshalb anhand der $\langle\lambda_F\rangle$ -Werte in Tab. 6.2: Diesbezüglich lässt sich trotz der hohen Unsicherheit für P-1,5 festhalten, dass die höhere Dichte von P-0,14 keine wesentliche Erhöhung von λ_F zur Folge hat. Als Erklärung hierfür kann – wie bereits beim Vergleich der Strukturfaktoren G' (s. S. 103) – die feinere Materialstruktur von P-0,14 herangezogen werden, die zu höheren strukturellen Wärmewiderständen führt.

6.1.3 Zwischenfazit: Eignung der Perlit-Pulver für praktische Anwendungen

Aufgrund der vorangehenden experimentellen Ergebnisse kann das Zwischenfazit gezogen werden, dass P-0,14 als Basismaterial einer HT-VPI deutlich besser geeignet ist als P-1,5: Im gesamten Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600 °C weist P-0,14 im evakuierten Zustand eine wesentlich geringere eff. Wärmeleitfähigkeit auf (s. Abb. 6.4). Als Erklärung hierfür ist vorwiegend die signifikant höhere Schüttdichte, sowie in geringerem Ausmaß auch der höhere massenspezifische Extinktionskoeffizient (vgl. Abb. 6.2) zu nennen. Beide Faktoren gemeinsam führen zu einem um den Faktor 3,5 höheren Extinktionskoeffizienten und somit einer entsprechend niedrigeren Strahlungsleitfähigkeit, die insbesondere bei hohen Temperaturen entscheidend ist. Gleichzeitig führt die deutlich höhere Schüttdichte von P-0,14 nicht zu einem entsprechenden Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit. Während P-1,5 zwar erfolgreich für VPI-Anwendungen in der Kryotechnik eingesetzt wird, ist es für HT-Anwendungen jedoch ungeeignet: Berücksichtigt man, dass das Material evakuiert ist, ist die eff. Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_V = (67 \pm 2)$ mW/m K bereits bei $T = 400$ °C im Vergleich mit gängigen HT-Dämmstoffen (Abb. 2.5) nicht konkurrenzfähig. Im Gegensatz liegt λ_V für P-0,14 bei einer (Strahlungs-)Mitteltemperatur von 200 °C noch bei ca. 9 mW/m K (s. Abb. 6.4). Im Hinblick auf praktische Anwendungen, wo die kalte Seite der Isolation ungefähr Raumtemperatur annimmt, entspricht dies bereits einer Temperatur von ca. 350 °C auf der heißen Seite (vgl. Gl. 2.41). In einem mittleren Temperaturbereich kann deshalb eine akzeptable Dämmwirkung bereits mit ungetrübtem, evakuiertem P-0,14 erreicht werden.

Gemäß diesen Erkenntnissen wird im weiteren Verlauf der Arbeit für praktische Anwendungen nur noch das Probenmaterial P-0,14 in Betracht gezogen. Die Experimente mit Trübungsmittel (Abschn. 6.3) finden deshalb ausschließlich mit P-0,14 statt. Jedoch wird P-1,5 in den Kapiteln 7 u. 8 im Hinblick auf die wissenschaftlichen Fragestellungen dieser Arbeit (vgl. Abschn. 3.5) weiterhin untersucht.

6.2 Identifizierung und Auswahl eines geeigneten Trübungsmittels

Darstellung der Messergebnisse

Zur Identifizierung eines geeigneten Trübungsmittels wurden sämtliche der in Tab. 4.2 aufgeführten Materialien mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Der Messaufbau und die Messprozedur (s. Abschn. 5.1) waren dabei identisch zu den Messungen an den Perlit-Pulvern P-1,5 und P-0,14. Für alle untersuchten Trübungsmittel wurde der spektrale, massenspezifische, eff. Extinktionskoeffizienten \hat{e}_Λ^* gemessen; die entsprechenden Daten sind in den Abbn. 6.6 u. 6.8 gezeigt. Anschließend wurde hieraus jeweils das Rosseland-Mittel $\hat{e}_R^*(T)$ berechnet; die Ergebnisse sind in den Abbn. 6.7 u. 6.9 grafisch dargestellt. Dabei sind die Siliziumcarbid-Pulver SIC-1 bis SIC-5 in den Abbn. 6.6 u. 6.7 und die übrigen Trübungsmittel Borcarbid (B4C-1 u. B4C-2), Rutil (RUT) und Ilmenit (ILM) in den Abbn. 6.8 u. 6.9 enthalten. Ergänzend ist in Abb. 6.6 die effektive spektrale Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ von SIC-2 gezeigt.

Analyse der untersuchten Siliziumcarbid-Pulver und Vorauswahl

Zunächst werden die Siliziumcarbid-Pulver SIC-1 bis SIC-5 betrachtet und diskutiert: Die gemessenen \hat{e}_Λ^* -Werte (s. Abb. 6.6) zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CAPS ET AL. [31, S. 62] sowie NAPP ET AL. [141]. Charakteristisch ist das Extinktionsmaximum bei ca. 12 μm , das sich einer Absorptionsbande zuordnen lässt [31, S. 62; 141]. Ausgehend von einem Minimum bei 10 μm steigt die Extinktion in Richtung kleinerer Wellenlängen an, wobei der Verlauf des Anstiegs vom mittleren Teilchendurchmesser abhängt. So erfolgt der Anstieg für das Material SIC-3, welches den größten mittleren Teilchendurchmesser aufweist (s. Tab. 4.2), bereits etwas früher, und für das Material SIC-5, welches den kleinsten mittleren Teilchendurchmesser besitzt, erst etwas später als für die übrigen SiC-Pulver. Dieser Zusammenhang ist plausibel, da Mie-Streuung dann vermehrt stattfindet und zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten führt, wenn der Durchmesser des Streuzentrums und die Wellenlänge der Strahlung eine ähnliche Größe aufweisen [141]. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in jeweils berechneten Rosseland-Mittel wider (s. Abb. 6.7): Allgemein steigt $\hat{e}_R^*(T)$ mit zunehmender Temperatur an, da sich ein größerer Anteil des Planck-Spektrums hin zu kleineren Wellenlängen mit höherer Extinktion verschiebt (vgl. Abb. 6.3). Für SIC-3 verläuft der Anstieg flacher, da ab ca. 4 μm der spektrale Extinktionskoeffizient \hat{e}_Λ^* aufgrund der Korngröße nicht mehr nennenswert zunimmt. Hingegen ist der Anstieg von $\hat{e}_R^*(T)$ für SIC-5 im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 800 °C verglichen mit den übrigen SiC-Pulvern besonders steil, da \hat{e}_Λ^* selbst bei $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ immer noch weiter anwächst. Die in Abschn. 6.1.1 bereits diskutierten Einflüsse des verwendeten Spektrometers müssen jedoch auch hier berücksichtigt werden, sodass die $\hat{e}_R^*(T)$ -Werte in Abb. 6.7 oberhalb von 600 °C vermutlich mit einer erhöhten statistischen Unsicherheit sowie mit einem geringen systematischen Fehler behaftet sind.

Anhand des Rosseland-Mittels (Abb. 6.7) kann bereits eine Vorauswahl der SiC-Pulver getroffen werden. Maßgeblich ist dabei insbesondere der Temperaturbereich zwischen 235 °C und 475 °C; dieser entspricht HT-VPI-Anwendungen mit 400 °C bis maximal 800 °C auf der heißen Seite. Es zeigt sich, dass in diesem Temperaturbereich die höchsten $\hat{e}_R^*(T)$ -Werte von SIC-4 erreicht werden; diese liegen zwischen ca. 260 m^2/kg und 310 m^2/kg . Auch die Materialien SIC-1 bis SIC-3 liefern gute Ergebnisse im Bereich von ca. 230 m^2/kg bis 290 m^2/kg . Lediglich SIC-5 ist im Vergleich deutlich schlechter, da aufgrund der kleinen Korngröße das Rosseland-Mittel erst ab ca. 600 °C auf Werte über 250 m^2/kg ansteigt. Diesbezüglich lässt sich eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von KUHN ET AL. sowie NAPP ET AL. feststellen, die als optimalen Partikeldurchmesser Werte zwischen 2 μm und 3 μm [111] bzw. zwischen 3 μm und 5 μm [141] angeben. Lediglich SIC-5 liegt mit seiner mittleren Korngröße von 1,5 μm (vgl. Tab. 4.2) außerhalb dieses Bereichs. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bis auf SIC-5 alle untersuchten SiC-Pulver ähnlich gute Ergebnisse bezüglich des Extinktionskoeffizienten liefern. Für die Vorauswahl werden deshalb auch die Materialkosten miteinbezogen. Dabei sind die Preise für SIC-1 und SIC-2 identisch; die Materialien SIC-3 und SIC-4 (wie auch SIC-5) sind im Vergleich dazu um mehr als den Faktor 10 teurer. Die Vorauswahl fällt deshalb auf das Trübungsmittel SIC-2, denn es ist bei nur geringfügig schlechterer Extinktion deutlich günstiger als SIC-4, bei deutlich niedrigerem Preis besser als SIC-3, sowie bei gleichem Preis geringfügig besser als SIC-1 (vgl. hierzu den Temperaturbereich zwischen 235 °C und 475 °C in Abb. 6.7).

Analyse der weiteren untersuchten Trübungsmittel und Endauswahl

Bei Betrachtung der übrigen Trübungsmittel (Abbn. 6.8 u. 6.9) zeigt sich, dass die Materialien Rutil (RUT) und Ilmenit (ILM) im Wesentlichen denselben Verlauf von \hat{e}_Λ^* und somit auch von $\hat{e}_R^*(T)$ aufweisen. Anders als bei den bisher untersuchten Perlit- und SiC-Pulvern tritt bei RUT und ILM im Wellenlängenbereich zwischen 8 μm und 12 μm keine Absorptionsbande auf, jedoch steigt \hat{e}_Λ^* hin zu kleineren

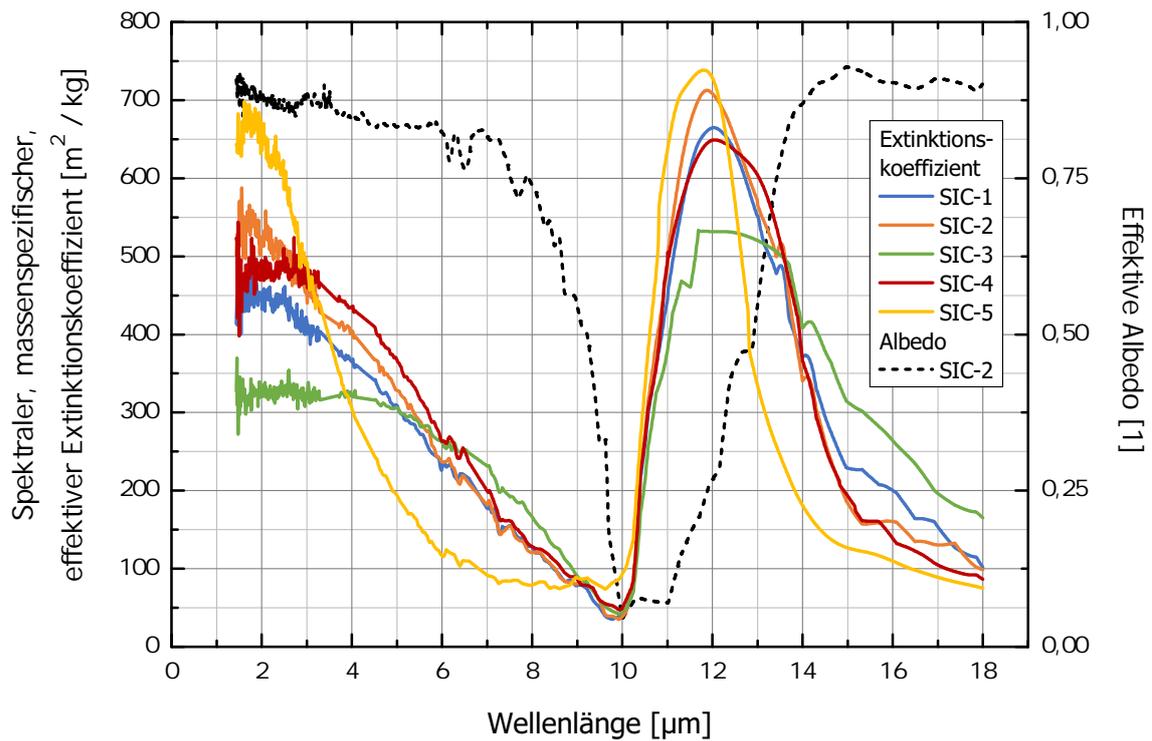


Abbildung 6.6: Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient \hat{e}_Λ^* der Trübungsmittel SIC-1 bis SIC-5 (Siliziumcarbid) und effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ von SIC-2 für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm . Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12 %.

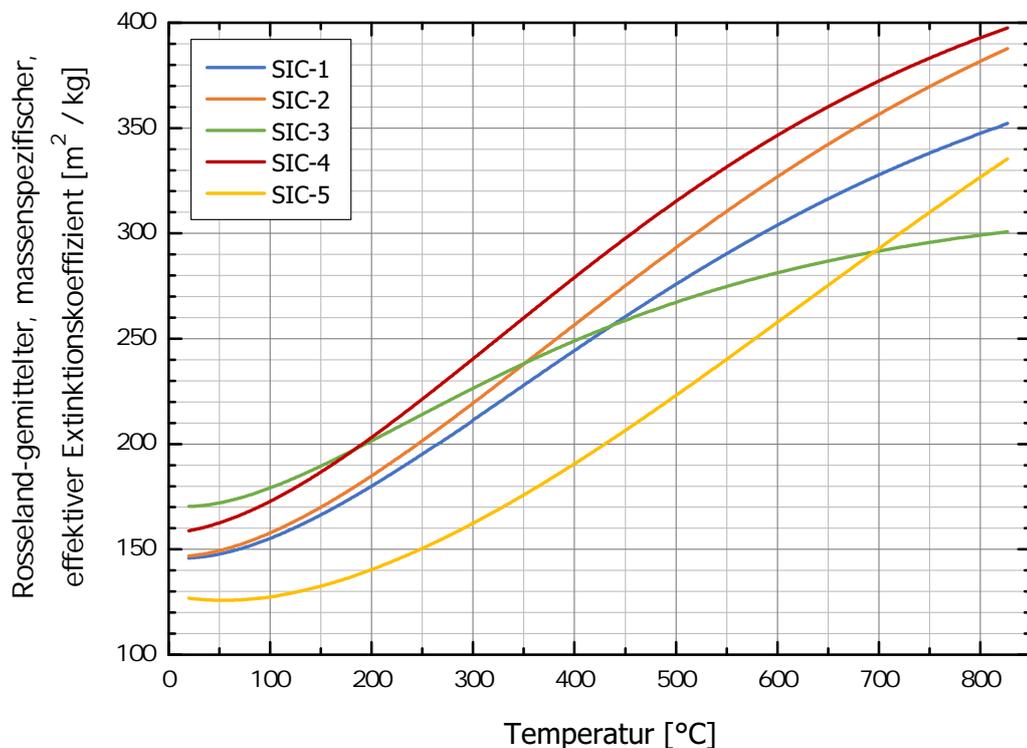


Abbildung 6.7: Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient \hat{e}_R^* der Trübungsmittel SIC-1 bis SIC-5 (Siliziumcarbid) für Temperaturen zwischen 20 $^\circ\text{C}$ und 827 $^\circ\text{C}$. Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12 %.

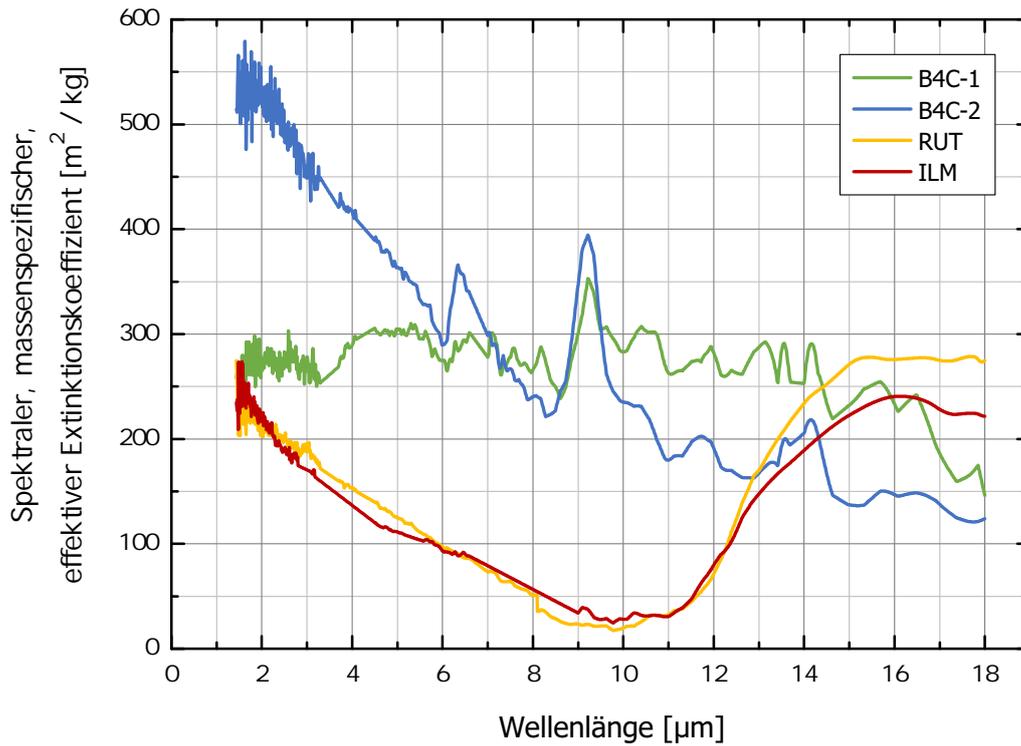


Abbildung 6.8: Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ der Trübungsmittel B4C-1, B4C-2, RUT und ILM (Borcarbid, Rutil, Ilmenit) für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm . Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12%.

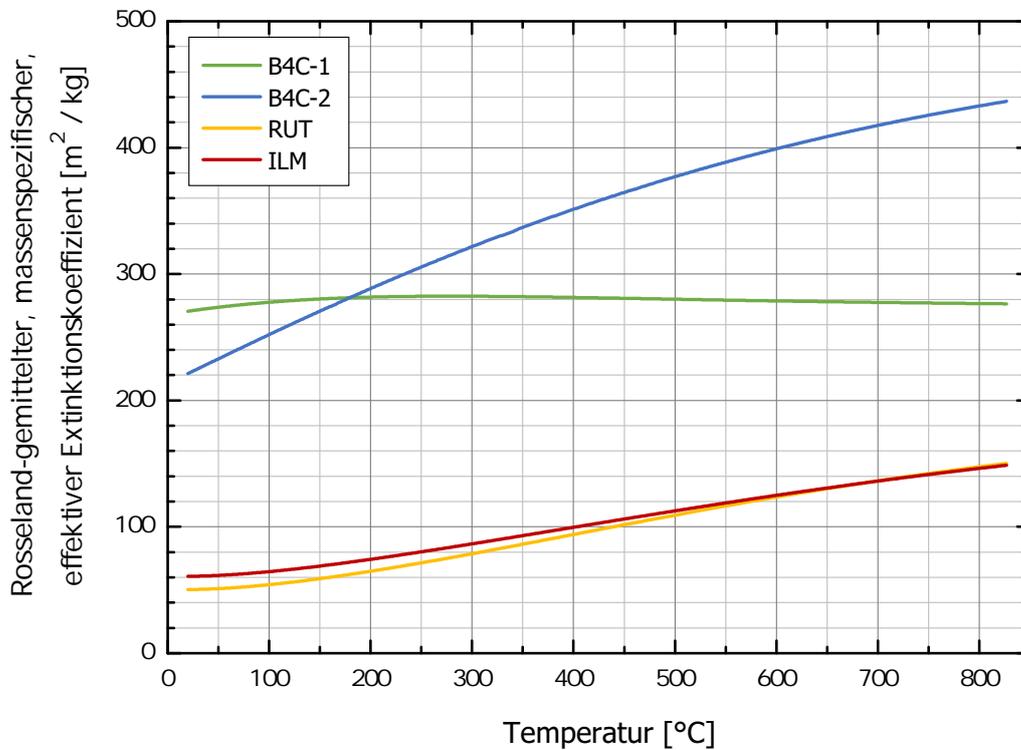


Abbildung 6.9: Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der Trübungsmittel B4C-1, B4C-2, RUT und ILM (Borcarbid, Rutil, Ilmenit) für Temperaturen zwischen 20 °C und 827 °C. Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12%.

Wellenlängen ebenfalls an. Im Vergleich mit den oben beschriebenen SiC-Pulvern ist die massenspezifische Extinktion insgesamt deutlich niedriger; im maßgeblichen Temperaturbereich zwischen 235 °C und 475 °C ist $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ ungefähr um den Faktor 2,5 kleiner als für SIC-2. Diesbezüglich muss zwar berücksichtigt werden, dass letztendlich der Extinktionskoeffizient $\hat{E}_R^*(T) = \rho \hat{\epsilon}_R^*(T)$ entscheidend ist, und dass RUT und ILM eine etwa doppelt so hohe Schüttdichte aufweisen wie die übrigen Trübungsmittel (vgl. Tab. 4.2). Letztere ist jedoch nicht ausreichend, um den niedrigen massenspezifischen Extinktionskoeffizienten $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ zu kompensieren.

Hinsichtlich der beiden untersuchten Borcarbid-Pulver ist festzuhalten, dass beide Materialien im Allgemeinen eine sehr hohe massenspezifische Extinktion aufweisen. Dabei besitzt B4C-1 als einziges der bisher untersuchten Materialien eine relativ gleichmäßige Extinktion im gesamten Spektralbereich. Dies spiegelt sich auch im Rosseland-Mittel wider, welches im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 827 °C nahezu konstant 290 m²/kg beträgt. Für B4C-2 hingegen steigt $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ hin zu kleinen Wellenlängen mit Ausnahme kleiner Maxima (bei $\Lambda = 6,5 \mu\text{m}$ und $\Lambda = 9 \mu\text{m}$) stetig an; entsprechend wird auch $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ mit zunehmender Temperatur größer. Oberhalb von ca. 180 °C sind die $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ -Werte von B4C-2 höher als die von B4C-1. Von allen untersuchten Trübungsmitteln ist B4C-2 das mit der höchsten Extinktion; für Temperaturen über 600 °C steigt $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ auf mehr als 400 m²/kg.

Zur endgültigen Auswahl eines auch unter Kostenaspekten geeigneten Trübungsmittels wird nun das bereits vorausgewählte SIC-2 mit den übrigen Trübungsmitteln RUT, ILM, B4C-1 und B4C-2 verglichen. Dabei wird erneut der Temperaturbereich zwischen 235 °C und 475 °C des Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ (s. Abb. 6.9) betrachtet. Die Materialien RUT und ILM sind gegenüber SIC-2 nicht konkurrenzfähig, denn sie sind um etwa 50 % teurer und weisen zudem einen niedrigeren Extinktionskoeffizienten auf (s. o.). Von den beiden Borcarbid-Pulvern ist B4C-2 aufgrund der um ca. 20 % höheren $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ -Werte bei vergleichbaren Kosten zu bevorzugen. Verglichen mit SIC-2 ist die massenspezifische Extinktion von B4C-2 um 30–50 % höher (bei gleicher Dichte, s. Tab. 4.2). Wäre dies das einzige Kriterium, so müsste die Wahl des Trübungsmittels eindeutig auf B4C-2 fallen. Für die praktische Anwendung der HT-VPI sind jedoch auch die Materialkosten zu beachten. Diese sind für die beiden Borcarbid-Pulver um etwa den Faktor 100 höher als für SIC-2. Aufgrund dieser immensen Kosten würde B4C-2 als Trübungsmittel den Materialpreis pro Kubikmeter einer Perlit-basierten HT-VPI um mehr als den Faktor 20 erhöhen. Eine wirtschaftliche Anwendung wäre somit ausgeschlossen. Aus diesem Grund wird SIC-2 als Trübungsmittel ausgewählt⁷⁶, da es unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit das beste Verhältnis aus hoher Extinktion und niedrigen Materialkosten aufweist.

Albedo des ausgewählten Siliziumcarbid-Pulvers

Abschließend wird die in Abb. 6.6 dargestellte Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ von SIC-2 diskutiert. Während REISS Siliziumcarbid bei mittleren Korngrößen zwischen 0,5 μm und 5 μm als vorwiegend absorbierend klassifiziert [161, S. 102], offenbart die Abbildung, dass im größeren Teil des Spektralbereichs überwiegend Streuung stattfindet. Nur für $9 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 13 \mu\text{m}$ sinkt $\omega_{0,\Lambda}^*$ unter 50 %; dies kann unmittelbar mit der Absorptionsbande, die sich bei $\Lambda = 11 \mu\text{m}$ befindet [31, S. 62], begründet werden. Im übrigen Spektralbereich nimmt die Albedo Werte von bis zu 90 % an. Sie ist somit für $3 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 9 \mu\text{m}$ auch zum Teil deutlich größer als die des von KUHN ET AL. [110] untersuchten SiC-Pulvers. Eine bessere Übereinstimmung liegt hingegen mit dem von CAPS ET AL. verwendeten SiC-Pulver vor, welches unterhalb von 8 μm ebenfalls als vorwiegend streuend bezeichnet wird [31, S. 62]. Anders als bei exp. Perlit (s. Abb. 6.1) steigt $\omega_{0,\Lambda}^*$ bei SIC-2 für kleine Wellenlängen allerdings nicht bis auf 100 % an. Dies bedeutet, dass bei allen Wellenlängen stets auch Absorption stattfindet, wenn auch zum Teil nur in geringem Maße.

⁷⁶Das Material „SIC-2“ wird vom Hersteller „ESK-SIC GmbH“ unter dem Namen „Silcar P8“ vertrieben.

6.3 Optimierung des Trübungsmittelanteils

Beschreibung der hergestellten Proben

Nachdem in Abschn. 6.1 das Perlit-Pulver P-0,14 und in Abschn. 6.2 das Trübungsmittel SIC-2 jeweils als die am besten geeigneten Materialien für eine ökonomische HT-VPI auf Perlit-Basis identifiziert wurden, wurden im Anschluss daran Pulvermischungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen gemäß des in Abschn. 4.3 ausgeführten Verfahrens hergestellt. Anschließend wurden die eff. Wärmeleitfähigkeiten im evakuierten Zustand λ_V der Pulvermischungen mit dem GHP-Verfahren gemessen, um den Trübungsmittelanteil w für die praktische Anwendung der HT-VPI zu optimieren. Insgesamt wurden hierzu fünf Proben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen untersucht, deren Eigenschaften in Tab. 6.3 aufgelistet sind. Ausgangspunkt ist das reine Perlit-Pulver P-0,14, welches zum Vergleich herangezogen und in diesem Abschnitt als M-0 bezeichnet wird. Die fünf Proben M-20 bis M-60 enthalten zwischen 20 und 60 % (Gewichtsprozent) Trübungsmittel in Abstufungen von jeweils 10 %. Um zu überprüfen, ob durch Vibrationen eine Entmischung der Pulver auftritt, die zu einer Erhöhung von λ_V führt, wurde zusätzlich die Probe M-40-R angefertigt. Hierzu wurde eine wie üblich hergestellte Pulvermischung mit $w = 40\%$ im Fass des Rhönradmischers für zwei Stunden auf einen Laborrüttler gestellt. Anschließend wurde der Inhalt des Fasses in die GHP-Probenhalter gefüllt (die obere Hälfte des Inhalts in den ersten Probenhalter und die untere Hälfte in den zweiten) und wie üblich vermessen. Schließlich wird auch die in Abschn. 6.4 untersuchte Probe, die ebenfalls einen Trübungsmittelanteil von 40 % aufweist, zum Vergleich herangezogen und als M-40-A bezeichnet.

Neben dem Trübungsmittelanteil enthält Tab. 6.3 auch die Schüttdichte der fünf vermessenen Proben M-20 bis M-60 sowie der drei zusätzlichen Proben M-0, M-40-R und M-40-A. Diesbezüglich zeigte sich bei der Herstellung der Proben für das GHP-Verfahren, dass die gemessenen Schüttdichten der Mischungen in den Probenhaltern gut über folgende Gleichung beschrieben werden können:

$$\rho_{B,M} = \left(\frac{1-w}{\rho_{B,P}} + \frac{w}{\rho_{B,T}} \right)^{-1} \quad (6.5)$$

Tabelle 6.3: Eigenschaften der zur Optimierung des Trübungsmittelanteils untersuchten Pulvermischungen aus P-0,14 und SIC-2. Hierbei bezeichnen w den Trübungsmittelanteil in Gewichtsprozent, $\rho_{B,M}$ die gemessene Schüttdichte und $\delta\rho$ die prozentuale Abweichung zur gemäß Gl. 6.5 berechneten Schüttdichte.

Bezeichnung	w [%]	$\rho_{B,M}$ [kg/m ³]	$\delta\rho$ [%]
M-0	0,0	180,4 ± 1,9	0,2
M-20	20,0	219,7 ± 2,2	2,7
M-30	30,0	235,6 ± 2,4	-0,3
M-40	40,0	274,7 ± 2,8	4,2
M-40-A	40,0	263,2 ± 2,7	-0,2
M-40-R	40,0	274,9 ± 2,8	4,3
M-50	50,0	306,9 ± 3,1	2,9
M-60	60,0	357,0 ± 3,6	4,0

Hierbei ist $\rho_{B,M}$ die Schüttdichte der Mischung, deren Kehrwert sich als gewichteter Mittelwert aus den Kehrwerten der Schüttdichte $\rho_{B,P}$ des Perlit-Pulvers P-0,14 (180 kg/m^3 , s. Tab. 4.1) und der Schüttdichte $\rho_{B,T}$ des Trübungsmittels SIC-2 (870 kg/m^3 , s. Tab. 4.2) berechnet. Gewichtungsfaktor ist der Trübungsmittelanteil⁷⁷ w . Die gemäß Gl. 6.5 berechnete Schüttdichte stellte sich mit weniger als 5 % Abweichung nahezu von selbst ein, beziehungsweise konnte durch leichtes Klopfen an die Probenhalter während ihrer Befüllung eingestellt werden (s. Tab. 6.3, letzte Spalte). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Partikel des SiC-Pulvers nicht in den bereits vorhandenen Zwischenräumen des Perlit-Pulvers Platz finden, und dass stattdessen die Perlit-Körner durch das Trübungsmittel auseinander gedrängt werden. Dabei ist das Gesamtvolumen V_G der entstehenden Pulvermischung gleich der Summe der jeweiligen Gesamtvolumina der ursprünglichen Perlit- und SiC-Pulverschüttungen.

Effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Trübungsmittelanteils

Die Wärmeleitfähigkeit λ_V der Proben aus Tab. 6.3 wurde mit den GHP-Verfahren jeweils bei einer Mitteltemperatur von 400 °C und ansonsten identisch zu Abschn. 6.1.2 bestimmt. Für den praktischen Einsatz der HT-VPI entspricht dies 20 °C auf der kalten und ca. 675 °C auf der heißen Seite der Isolation und somit einer typischen Anwendungstemperatur. In Abb. 6.10 sind die gemessenen λ_V -Werte als Funktion des Trübungsmittelanteils w dargestellt. Es zeigt sich, dass die Messdaten erstaunlich gut über eine Parabel beschrieben werden können, die an die Daten angepasst wurde und in der Abbildung als gestrichelte Kurve eingezeichnet ist. Aufgrund theoretischer Überlegungen erwartet man, dass die Zumischung des Trübungsmittels ausgehend von der Probe M-0 zunächst zu einer Reduktion von λ_V führen muss, da sich

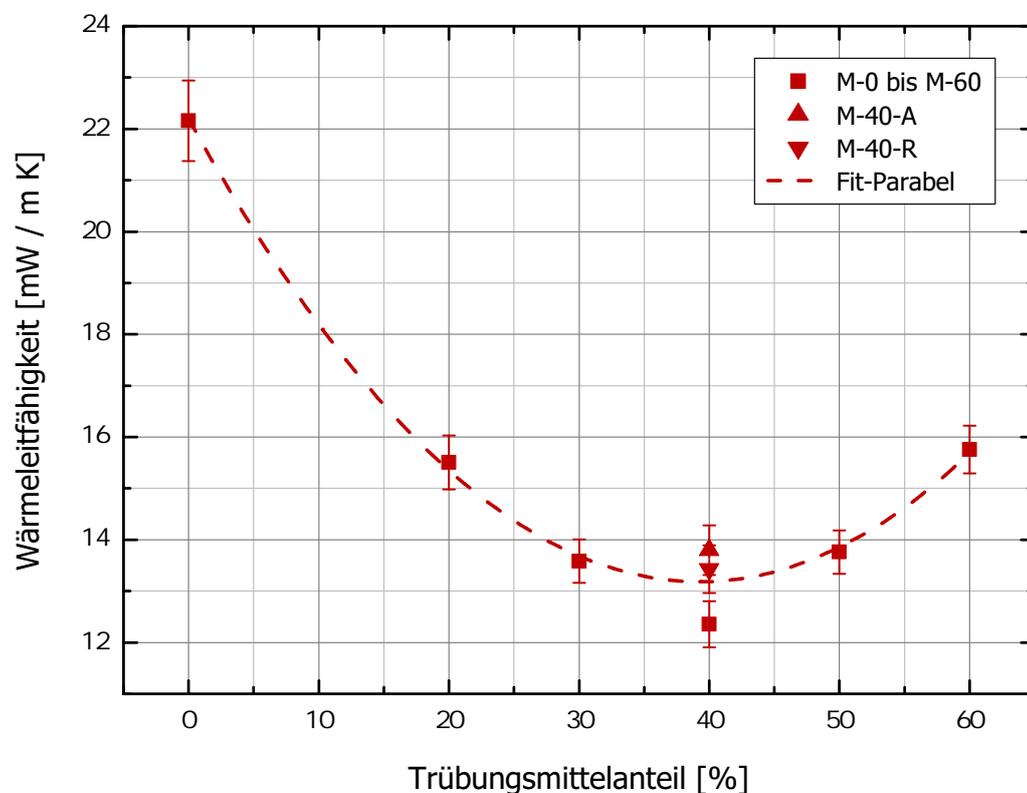


Abbildung 6.10: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_V verschiedener evakuierter Pulvermischungen aus P-0,14 und SIC-2 als Funktion des Trübungsmittelanteils w in Gewichtsprozent bei einer Mitteltemperatur von 400 °C . Ergänzende Angaben zu den Pulvermischungen finden sich in Tab. 6.3.

⁷⁷Es ist zu beachten, dass w in Gl. 6.5 nicht als Prozentzahl ($w = 40 \%$), sondern als Dezimalzahl ($w = 0,4$) einzusetzen ist.

die Extinktion der Pulvermischung erhöht. Da jedoch durch das Auftreten von abhängiger Streuung die Zunahme des Extinktionskoeffizienten ab einem gewissen Punkt nicht mehr proportional erfolgen wird, und da gleichzeitig die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von Siliziumcarbid (Größenordnung: 30 W/m K [52]) einen Anstieg der Festkörperwärmeleitfähigkeit der Pulvermischung verursachen wird, muss erwartungsgemäß ein Optimum des Trübungsmittelanteils existieren, ab dem eine weitere Zumischung des Trübungsmittels zu einem Anstieg von λ_V führt. Dieses Verhalten ist auch in Abb. 6.10 ersichtlich; das Minimum der Parabel liegt bei ca. $w = 40\%$. Dieser Trübungsmittelanteil stellt somit für typische HT-VPI-Anwendungen mit einer Mitteltemperatur von ca. 400 °C den optimalen Wert dar.

Einfluss der Probenpräparation auf das Messergebnis

Vergleicht man die λ_V -Werte der Proben M-40 und M-40-A, die beide einen Trübungsmittelanteil von 40 % aufweisen und ohne Einsatz des Rüttlers hergestellt wurden, so zeigt sich eine Abweichung, die größer als die statistische Unsicherheit der Messwerte ist. Eine Erklärung hierfür ist die etwas höhere Schüttdichte der Probe M-40 (vgl. Tab. 6.3), die erwartungsgemäß zu einer höheren Extinktion und somit zu einem niedrigeren λ_V -Wert führt. Bei Vernachlässigung des geringen Festkörperanteils von λ_V reicht dieser Unterschied in der Schüttdichte (ca. 4 %) bereits aus, um die nach Berücksichtigung der statistischen Unsicherheit verbleibende Abweichung (ebenfalls ca. 4 %) zu erklären. Denkbar ist auch, dass während des gesamten experimentellen Prozesses, der sich aus Herstellung der Pulvermischung, Probenpräparation und GHP-Messung zusammensetzt, Unsicherheiten auftreten, die größer als die reine Unsicherheit der GHP-Messung sind, und die zu einer etwas schlechteren Reproduzierbarkeit des Messergebnisses führen.

Zieht man die Probe M-40-R, bei der zusätzlich der Rüttler verwendet wurde, mit in die Betrachtung ein, so ist zunächst festzustellen, dass der mittlere λ_V -Wert der Proben M-40 und M-40-A im Rahmen der Messunsicherheit reproduziert wird. Offensichtlich führt das Rütteln – zumindest während des hier betrachteten Zeitraums von 2 h – nicht zu einer Entmischung der Pulver, die sich in einer Erhöhung von λ_V niedergeschlagen hätte. Dieses Ergebnis ist wichtig für praktische Anwendungen wie beispielsweise die in Abschn. 1.3 beschriebenen Flüssigaluminium-Transporttiegel, bei denen die HT-VPI Erschütterungen ausgesetzt ist. In Ergänzung zu der im letzten Absatz diskutierten Abweichung der Messdaten bei $w = 40\%$ ist festzuhalten, dass die Probe M-40-R eine zur Probe M-40 vergleichbare Schüttdichte aufweist (s. Tab. 6.3). Trotzdem passt der gemessene λ_V -Wert eher zur Probe M-40-A mit geringfügig niedrigerer Schüttdichte. Dies spricht dafür, dass der Einfluss der Unsicherheiten, die sich aus Herstellung der Pulvermischung, Probenpräparation und GHP-Messung ergeben, auf die beobachteten Abweichungen größer ist als der Einfluss der Schüttdichte. Die Abweichung des λ_V -Werts zwischen den Proben M-40 und M-40-R ist unter Berücksichtigung der Messunsicherheit jedoch minimal, sodass die Reproduzierbarkeit insgesamt immer noch als ausreichend gut zu beurteilen ist. Aufgrund dieser Erkenntnis erfolgte die Berechnung der Fit-Parabel in Abb. 6.10 unter Einbezug der λ_V -Werte aller drei Proben (M-40, M-40-A und M-40-R).

Fazit

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Pulvermischung, die aus 60 % P-0,14 und 40 % SIC-2 besteht, das Optimum für praktische HT-VPI-Anwendungen darstellt. Nachdem die λ_V -Werte für $w = 30\%$ und $w = 50\%$ demgegenüber nur um weniger als 1 mW/m K ansteigen (vgl. Abb. 6.10), handelt es sich hierbei um ein relativ breites Optimum; geringfügige Abweichungen in w führen noch nicht zu einem problematischen Anstieg der eff. Wärmeleitfähigkeit. Zudem erscheint die hergestellte Pulvermischung stabil gegenüber Vibrationen und Erschütterungen.

6.4 Untersuchung der optimierten, getrühten Pulvermischung

Die optimierte Pulvermischung bestehend aus 60 % P-0,14 und 40 % SIC-2 (s. Abschn. 6.3) wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Probenmaterial „P-0,14-T“ bezeichnet. Nachfolgend werden für P-0,14-T – wie bereits in Abschn. 6.1 für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 – der mittels FTIR-Spektroskopie bestimmte massenspezifische Extinktionskoeffizient (Abschn. 6.4.1) sowie die Temperaturabhängigkeit der mit dem GHP-Verfahren gemessenen eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V (Abschn. 6.4.2) behandelt. Auch für die optimierte Pulvermischung P-0,14-T wird anschließend auf Grundlage der Ergebnisse ein Fazit hinsichtlich der Eignung für HT-VPI-Anwendungen gezogen (Abschn. 6.4.3).

6.4.1 Infrarot-spektroskopisch ermittelter Extinktionskoeffizient

In Abb. 6.11 ist der massenspezifische, eff. Extinktionskoeffizient \hat{e}_Λ^* für P-0,14-T als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Neben den FTIR-spektroskopischen Messdaten zeigt die Abbildung auch eine berechnete Kurve (gelb gestrichelt), bei der \hat{e}_Λ^* über einen gewichteten Mittelwert aus den spektralen Daten der Komponenten P-0,14 (s. Abb. 6.1) und SIC-2 (s. Abb. 6.6) bestimmt wurde [31, S. 62; 141]:

$$\hat{e}_{\Lambda,M}^* = (1 - w) \hat{e}_{\Lambda,P}^* + w \hat{e}_{\Lambda,T}^* \quad (6.6)$$

Die Indizes M , P und T beziehen sich dabei auf die Pulvermischung, das reine Perlit-Pulver, sowie das Trübungsmittel. Weiterhin zeigt Abb. 6.12 das aus den spektralen Daten berechnete Rosseland-Mittel $\hat{e}_R^*(T)$. Nachdem $\hat{e}_R^*(T)$ eine nicht-lineare Funktion ist (s. Gl. 2.31), ist die direkte Bildung eines gewichteten Mittelwerts aus den Komponenten analog zu Gl. 6.6 nicht möglich. Jedoch kann aus den gemäß Gl. 6.6 berechneten spektralen Daten ein Rosseland-Mittel berechnet werden [31, S. 62; 141]; die hieraus resultierenden Werte für $\hat{e}_R^*(T)$ sind in Abb. 6.12 ebenfalls enthalten (gelb gestrichelte Kurve).

Für den spektralen Extinktionskoeffizienten \hat{e}_Λ^* von P-0,14-T (Abb. 6.11) zeigt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Daten. Lediglich in den Bereichen hoher Absorption, d. h. bei $8,5 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 10,5 \mu\text{m}$ (Absorptionsmaximum von exp. Perlit) und $11 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 13 \mu\text{m}$ (Absorptionsmaximum von Siliziumcarbid) treten größere Abweichungen zwischen beiden Kurven auf, die nicht durch die Messunsicherheit von 12 % abgedeckt sind. Ähnliche Abweichungen zwischen der gemessenen und der berechneten spektralen Extinktion im Bereich starker Absorption sind auch bei NAPP ET AL. für eine Mischung aus gef. Kieselsäure und SiC festzustellen [141]. Für die \hat{e}_Λ^* -Absolutwerte von P-0,14-T ist es von Vorteil, dass sich das Extinktionsminimum von SIC-2 bei ca. $10 \mu\text{m}$ mit dem Extinktionsmaximum von P-0,14 überlagert. Aus diesem Grund sinkt \hat{e}_Λ^* im gesamten Spektrum nicht unter $50 \text{ m}^2/\text{kg}$, während dies für die beiden Komponenten noch der Fall war (vgl. Abbn. 6.1 u. 6.6).

Obwohl für \hat{e}_Λ^* in Teilen des Spektrums noch größere Unterschiede zwischen der berechneten und der gemessenen Kurve auftreten, sind die Abweichungen der entsprechenden Kurven für die Rosseland-Mittelwerte (Abb. 6.12) stets kleiner als die Messunsicherheit von 12 %. Dies ist dadurch begründet, dass bei hohen Temperaturen vorwiegend der Spektralbereich unterhalb von $10 \mu\text{m}$ für $\hat{e}_R^*(T)$ relevant ist (vgl. Abb. 6.3). Hier kompensieren sich die Abweichungen der spektralen Werte für $8 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 10,5 \mu\text{m}$ einerseits (berechnete Werte sind größer als Messdaten) und $1,4 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 7 \mu\text{m}$ andererseits (berechnete Werte sind kleiner als Messdaten) teilweise gegenseitig. Analog zu Abschn. 6.1.1 wird auch für P-0,14-T der experimentell bestimmte Zahlenwert von $\hat{e}_R^*(T)$ durch ein Polynom fünften Grades angenähert, um ihn im Hinblick auf praktische Anwendungen möglichst genau angeben zu können. Die aus einer entsprechenden Anpassung resultierenden Koeffizienten für Gl. 6.1 sind in Tab. 6.4 zusammen mit den Koeffizienten für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 gezeigt.

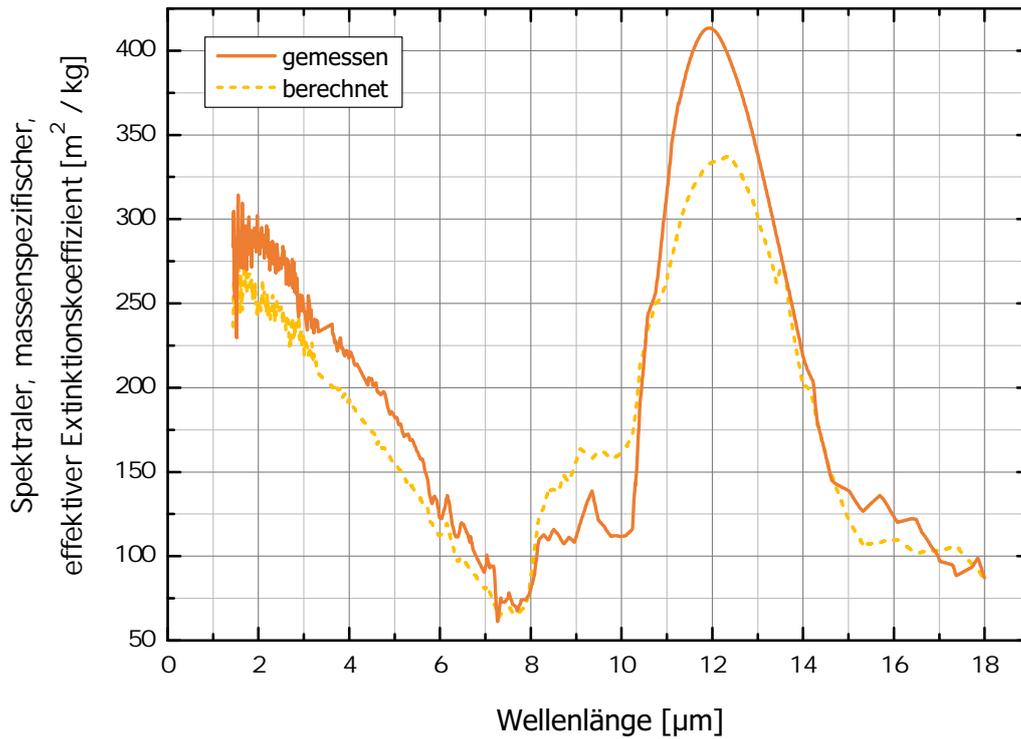


Abbildung 6.11: Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_\lambda^*$ der getriebenen Pulvermischung P-0,14-T für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm . Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12 %.

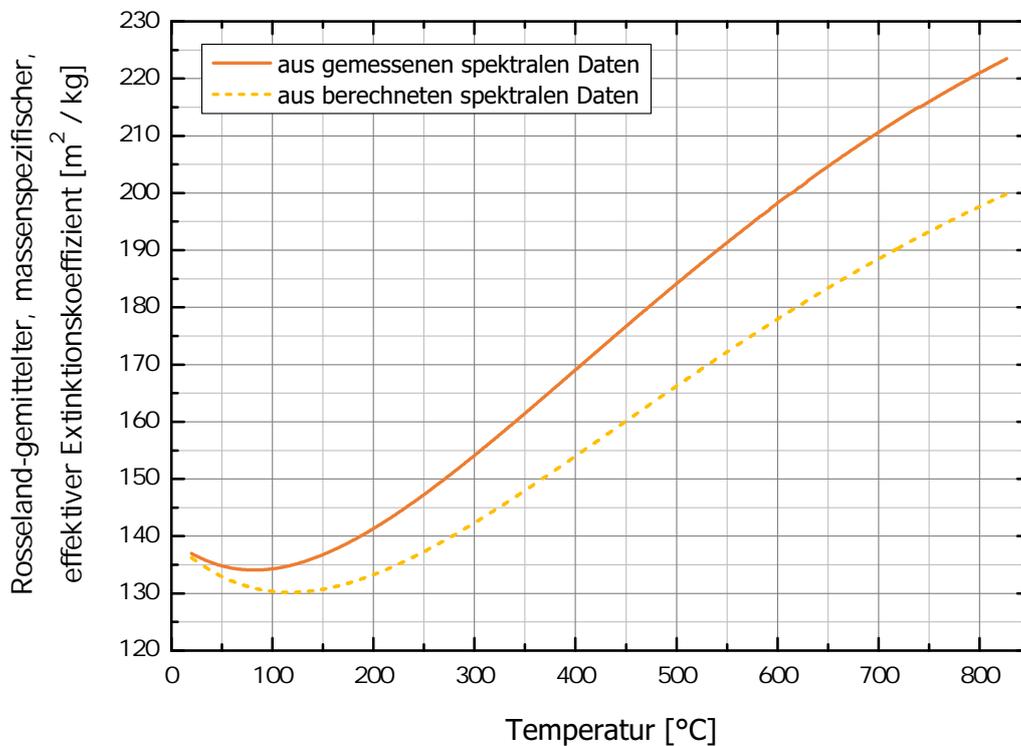


Abbildung 6.12: Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der getriebenen Pulvermischung P-0,14-T für Temperaturen zwischen 20 $^\circ\text{C}$ und 827 $^\circ\text{C}$. Die experimentelle Unsicherheit beträgt maximal 12 %.

Tabelle 6.4: Koeffizienten zur Berechnung des FTIR-spektroskopisch bestimmten Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ gemäß Gl. 6.1 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T. Die experimentelle Unsicherheit der zugrundeliegenden Messungen beträgt maximal 12%.

Probenmaterial	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
P-1,5	45,59	-0,1365	$5,703 \cdot 10^{-4}$	$-1,018 \cdot 10^{-6}$	$9,183 \cdot 10^{-10}$	$-3,345 \cdot 10^{-13}$
P-0,14	50,75	-0,1633	$7,105 \cdot 10^{-4}$	$-1,313 \cdot 10^{-6}$	$1,216 \cdot 10^{-9}$	$-4,508 \cdot 10^{-13}$
P-0,14-T	139,11	-0,1315	$9,905 \cdot 10^{-4}$	$-1,635 \cdot 10^{-6}$	$1,294 \cdot 10^{-9}$	$-4,267 \cdot 10^{-13}$

6.4.2 Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Darstellung der Messergebnisse

Wie bereits für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 wurde die temperaturabhängige eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V des evakuierten Probenmaterials auch für die optimierte Pulvermischung P-0,14-T mit dem GHP-Verfahren zwischen $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 600^\circ\text{C}$ gemessen. Die temperaturabhängigen Messungen wurden an der Probe M-40-A aus Abschn. 6.3 durchgeführt, deren Schüttdichte $\rho_B = (263,2 \pm 2,7) \text{ kg/m}^3$ betrug. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 6.13 als Funktion der Temperatur T und in Abb. 6.14 als Funktion von T^3 dargestellt. Zusätzlich sind bei $T = 400^\circ\text{C}$ die λ_V -Werte der Proben M-40 und M-40-R aus Abschn. 6.3, die eine geringfügig verschiedene Schüttdichte aufwiesen (vgl. Tab. 6.3), in beiden Abbildungen gezeigt. Weiterhin enthalten die Abbildungen auch nochmals das ungetrübte Probenmaterial P-0,14 zum Vergleich. Erwartungsgemäß führt das zugemischte Trübungsmittel qualitativ zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten, die sich dadurch bemerkbar macht, dass der Anstieg der $\lambda_V(T)$ -Werte kleiner ausfällt.

Analyse der Messergebnisse mittels kalorimetrischer und spektroskopischer Methode

Erneut wurden – wie nachfolgend beschrieben – sowohl die kalorimetrische Methode (Abschn. 2.7.1) als auch die spektroskopische Methode (Gl. 6.2) angewandt, um die $\lambda_V(T)$ -Messdaten für P-0,14-T genauer zu analysieren. Die insgesamt drei experimentellen Datenpunkte, die bei $T = 400^\circ\text{C}$ aufgrund der Messungen an mehreren vergleichbaren Proben vorliegen, wurden gemeinsam in die jeweilige Auswertung miteinbezogen. Hierzu wurde der arithmetische Mittelwert der gemessenen Wärmeleitfähigkeit gebildet. Dies ist dadurch begründet, dass die Parameter \hat{E}_R^* und λ_F (bei der kalorimetrischen Methode), beziehungsweise F und G (bei der spektroskopischen Methode) den gesamten Temperaturbereich zwischen $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 600^\circ\text{C}$ gleichmäßig gut wiedergeben sollen. Durch die Bildung des Mittelwerts aus den drei Messwerten bei $T = 400^\circ\text{C}$ wird somit sichergestellt, dass diese Temperatur nicht stärker gewichtet wird. Die aus beiden Auswertemethoden analog zu Abschn. 6.1.2 abgeleiteten Ergebnisse für den Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* und die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F , beziehungsweise die Parameter F und G , sind in den Tabn. 6.5 u. 6.6 enthalten. Die Abbn. 6.13 u. 6.14 zeigen neben den GHP-Messdaten wiederum auch die jeweiligen Fit-Kurven, die sich aus beiden Methoden ergeben.

Um bei der kalorimetrischen Methode aus der Geradensteigung B mittels Gl. 2.82 den Extinktionskoeffizienten zu berechnen, wird der quadrierte effektive Brechungsindex \hat{n}_E^2 der optimierten Pulvermischung benötigt. Nachdem die Gln. 2.38 u. 2.39 jeweils nur für ein aus einer Festkörperkomponente bestehendes poröses Medium, nicht aber für eine Mischung gelten, wurde Gl. 2.38 auf eine Pulvermischung erweitert. Die hierzu notwendigen Schritte sind in Anh. D ausgeführt. Anschließend wurde \hat{n}_E^2 über Gl. D.5

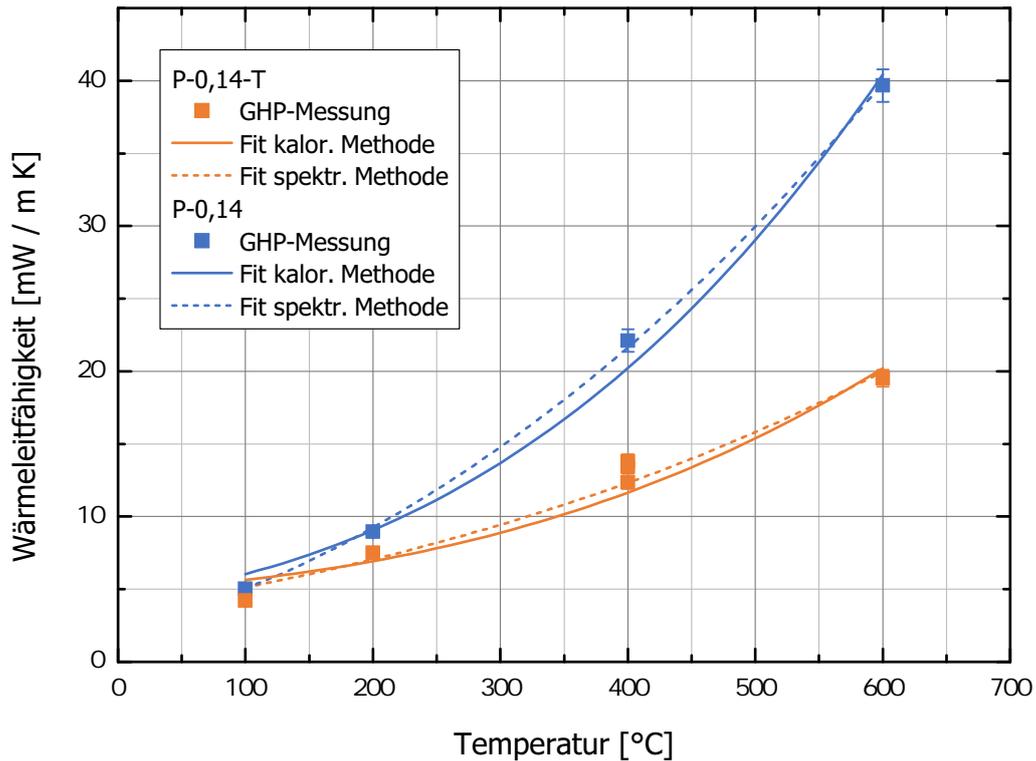


Abbildung 6.13: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, getrübbten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit dem ungetrübbten Perlit-Pulver P-0,14. Es sind jeweils GHP-Messwerte sowie zwei Fit-Kurven, die nach Gl. 2.81 (kalorimetrische Methode) bzw. Gl. 6.2 (spektroskopische Methode) bestimmt wurden, gezeigt.

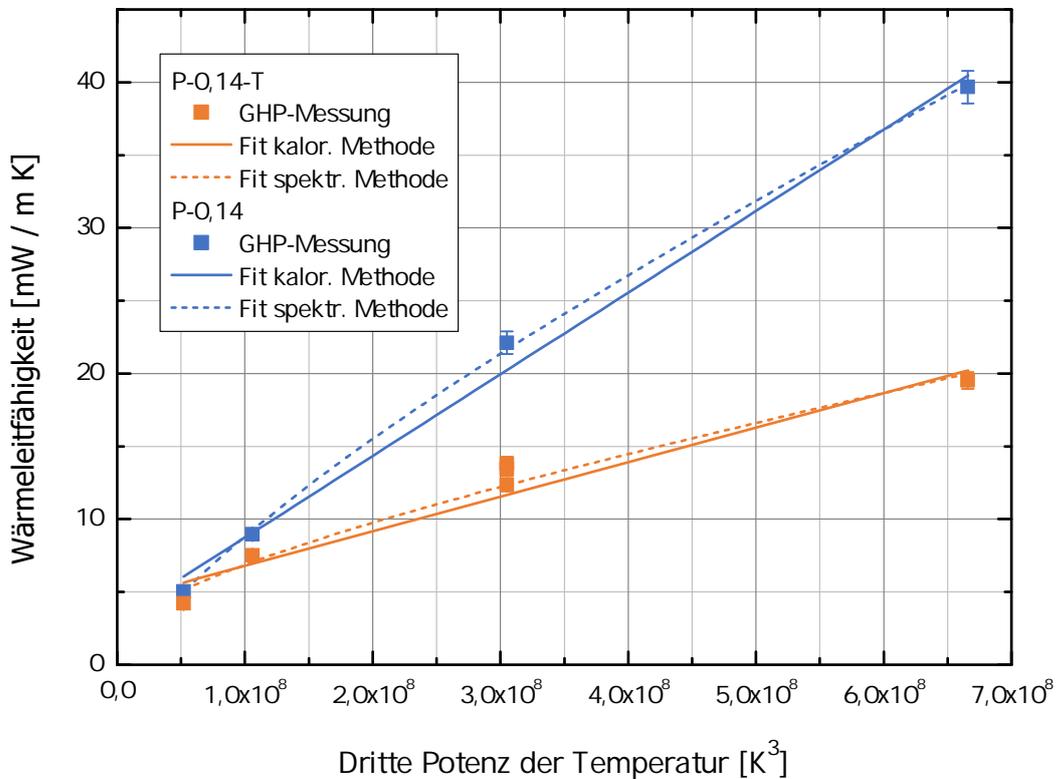


Abbildung 6.14: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, getrübbten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit dem ungetrübbten Perlit-Pulver P-0,14. Es sind jeweils GHP-Messwerte sowie zwei Fit-Kurven, die nach Gl. 2.81 (kalorimetrische Methode) bzw. Gl. 6.2 (spektroskopische Methode) bestimmt wurden, gezeigt.

aus den Brechungsindizes der jeweiligen Festkörperanteile von exp. Perlit ($\hat{n}_{F,P} = 1,4$ [63]) und Siliziumcarbid ($\hat{n}_{F,T} = 2,6$ [52]), sowie den dazugehörigen Reindichten $\rho_{T,P} = 2.550 \text{ kg/m}^3$ (vgl. Abschn. 2.2.3) und $\rho_{T,T} = 3.210 \text{ kg/m}^3$ [52] berechnet.

Bei der Anpassung der Parameter F und G in Gl. 6.2 an die λ_V -Messdaten wurde die Temperaturabhängigkeit des massenspezifischen Extinktionskoeffizienten $\hat{e}_R^*(T)$ für P-0,14-T über Gl. 6.1 zusammen mit den Koeffizienten aus Tab. 6.4 abgebildet. Weiterhin wurde $\lambda_F^*(T)$ über die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von a-SiO₂ (Gl. 2.70) angenähert und somit der Siliziumcarbid-Anteil in der Pulvermischung nicht berücksichtigt. Nachdem das Trübungsmittel jedoch selbst bei $w = 40\%$ aufgrund des Dichteverhältnisses (vgl. Tab. 6.3) nur einen geringen Volumenanteil (ca. 8%) in der Mischung einnimmt, dürfte der Fehler, der sich hieraus für $\lambda_F^*(T)$ ergibt, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Vergleich zwischen kalorimetrischer und spektroskopischer Methode

Wie bereits bei P-1,5 und P-0,14 ist auch bei P-0,14-T der Verlauf der λ_V -Werte in der T^3 -Auftragung (Abb. 6.14) nicht exakt linear, sondern aufgrund der Temperaturabhängigkeit von $\hat{e}_R^*(T)$ (s. Abb. 6.12) leicht konkav gekrümmt. Insgesamt werden die Messdaten besser durch die spektroskopische Methode (orange gestrichelte Kurve) wiedergegeben, was damit zu begründen ist, dass die im Vergleich zu P-0,14 noch stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von $\hat{e}_R^*(T)$ (vgl. Abbn. 6.2 u. 6.14) in der kalorimetrischen Methode (orange durchgezogene Kurve) nicht berücksichtigt wird. Die beiden oberen, sich überlappenden Datenpunkte bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Abbn. 6.13 u. 6.14 weisen jedoch auch zur Fit-Kurve der spektroskopischen Methode eine vergleichsweise hohe Abweichung auf. Bereits in Abschn. 6.3 wurde festgestellt, dass diese beiden Messwerte, die zu den Proben M-40-A und M-40-R gehören, verglichen mit dem Messwert der Probe M-40 bei gleicher Temperatur und gleichem Trübungsmittelanteil relativ hoch liegen (vgl. Abb. 6.10). Als Erklärung wurden zusätzliche Unsicherheiten, die sich aus der Herstellung der Pulvermischung und der Probenpräparation ergeben, herangezogen. Diese Unsicherheiten, die

Tabelle 6.5: Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (jeweils als temperaturunabhängig angenommen) der getrübten Pulvermischung P-0,14-T, bestimmt durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.14, sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14. Zusätzlich sind die für Gl. 2.82 erforderlichen Werte der Geradensteigung B und des quadrierten effektiven Brechungsindex \hat{n}_E^2 (s. Gl. D.5) angegeben.

Probenmaterial	$B [\text{W/mK}^4]$	$\hat{n}_E^2 [1]$	$\hat{E}_R^* [\text{m}^{-1}]$	$\lambda_F [\text{mW/mK}]$
P-0,14	$(5,604 \pm 0,335) \cdot 10^{-11}$	1,052	5.677 ± 345	$3,1 \pm 1,3$
P-0,14-T	$(2,373 \pm 0,338) \cdot 10^{-11}$	1,160	14.780 ± 2.110	$4,4 \pm 1,3$

Tabelle 6.6: Parameter F und G für die getrübte Pulvermischung P-0,14-T, bestimmt durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.13, sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14. Zusätzlich sind der Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (jeweils als Mittelwert gemäß Gl. 6.3 bzw. 6.4 für den Temperaturbereich zwischen $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_2 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$) angegeben.

Probenmaterial	$F [1]$	$G [1]$	$\langle \hat{E}_R^* \rangle_{T_1}^{T_2} [\text{m}^{-1}]$	$\langle \lambda_F \rangle_{T_1}^{T_2} [\text{mW/mK}]$
P-0,14	$0,6522 \pm 0,0113$	$(1,05 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$	5.681 ± 116	$1,8 \pm 0,4$
P-0,14-T	$0,2823 \pm 0,0297$	$(2,22 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$	15.350 ± 1.630	$3,7 \pm 1,0$

im Fehlerbalken der GHP-Messdaten in den Abbn. 6.13 u. 6.14 nicht berücksichtigt sind, führen offensichtlich auch hier zu der erhöhten Abweichung zur Fit-Kurve der spektroskopischen Methode.

Diskussion und Vergleich der mittels beider Methoden bestimmten Extinktionskoeffizienten

Innerhalb der angegebenen Unsicherheiten liefern die kalorimetrische Methode und die spektroskopische Methode für P-0,14-T deckungsgleiche Werte des (mittleren) Extinktionskoeffizienten (s. Tabn. 6.5 u. 6.6). Jedoch ist die Übereinstimmung geringfügig schlechter als im Fall der reinen Perlit-Pulver (vgl. Tabn. 6.1 u. 6.2). Aus der kalorimetrischen Methode ergibt sich für das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von P-0,14-T und P-0,14 ein Wert von ca. 2,6 (s. Tab. 6.5). Eliminiert man das Verhältnis der Schüttdichten (Faktor 1,5), so ergibt sich aus Gl. 2.43, dass der massenspezifische Extinktionskoeffizient durch Zugabe des Trübungsmittels in etwa um den Faktor 1,8 angestiegen ist. Diese Zunahme ist vergleichsweise gering, denn aus den FTIR-spektroskopisch bestimmten Absolutwerten (vgl. Abbn. 6.12 u. 6.2) würde man einen deutlich größeren Anstieg erwarten. Dies zeigt sich auch im Wert des Parameters F (s. Tab. 6.6), der lediglich $F = 0,2823 \pm 0,0297$ beträgt. Der im kalorimetrischen Experiment wirksame Extinktionskoeffizient ist somit um mehr als den Faktor 3 niedriger als der aus den FTIR-spektroskopischen Untersuchungen zu erwartende Wert. Offensichtlich ist die abhängige Streuung, die bereits für P-1,5 und P-0,14 eine Reduktion von F verursachte (s. Abschn. 6.1.2), für P-0,14-T bereits derart stark ausgeprägt, dass diese hohe Abweichung resultiert. Im Allgemeinen ist es nicht unüblich, dass sich die kalorimetrisch bzw. spektroskopisch bestimmten Extinktionskoeffizienten voneinander unterscheiden. Beispielsweise wurde von CAPS ET AL. für eine Mischung aus pyr. Kieselsäure mit Fe_3O_4 als Trübungsmittel eine Abweichung in \hat{E}_R^* um den Faktor 1,5 festgestellt [28]. Dabei handelte es sich um ein vorwiegend absorbierendes Trübungsmittel (vgl. [161, S. 102]), während die FTIR-spektroskopisch bestimmte Albedo für SIC-2 offenbart hat, dass hier vorwiegend Streuung stattfindet (s. Abb. 6.6). Insofern ist es plausibel, dass der Effekt der abhängigen Streuung gegenüber Fe_3O_4 nochmals verstärkt auftritt, und dass die Abweichung deshalb größer ist (vgl. hierzu auch [25, S. 112]). Außerdem zeigen die Berechnungen von KUHN ET AL., dass eine Reduktion des Extinktionskoeffizienten durch abhängige Streuung auch in der hier beobachteten Größenordnung durchaus realistisch ist [111] (vgl. Abschn. 3.2).

Diskussion und Vergleich der mittels beider Methoden bestimmten Festkörperwärmeleitfähigkeiten

Auch die Festkörperwärmeleitfähigkeiten, die sich einerseits aus der kalorimetrischen Methode und andererseits aus der spektroskopischen Methode ergeben, stimmen für P-0,14-T im Rahmen der Unsicherheiten überein (s. Tabn. 6.5 u. 6.6). Zwar liegt der reine Zahlenwert aus der kalorimetrischen Methode aufgrund der konkaven Krümmung der λ_V -Messdaten immer noch geringfügig höher; der Unterschied ist jedoch deutlich kleiner als bei P-1,5, wo die absolute Krümmung auch entsprechend stärker ausgeprägt war (vgl. Abschn. 6.1.2). Im Vergleich der Materialien P-0,14 und P-0,14-T liefert die kalorimetrische Methode das Ergebnis, dass sich die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F durch die Zumischung des Trübungsmittels um den Faktor $1,4 \pm 0,7$ erhöht hat (s. Tab. 6.5). Aus der spektroskopischen Methode erhält man diesbezüglich eine Zunahme um den Faktor $2,1 \pm 0,72$ (s. Tab. 6.6). Im Mittel beider Auswertemethoden ist λ_F somit um den Faktor $1,8 \pm 0,6$ angestiegen, was einer prozentualen Zunahme um $(80 \pm 60)\%$ entspricht. Obwohl die Wärmeleitfähigkeit von Siliziumcarbid in der Größenordnung 30 W/m K liegt [52], fällt diese Erhöhung vergleichsweise klein aus. Dies lässt sich damit begründen, dass auch an den Kontaktpunkten der SiC-Partikel hohe strukturbedingte thermische Widerstände auftreten. Weiterhin ist der Volumenanteil des Trübungsmittels in der Pulvermischung aufgrund des Verhältnisses der Schüttdichten (vgl. Tabn. 4.1 u. 4.2) selbst bei $w = 40\%$ relativ gering (ca. 8%).

Analog zu Abschn. 6.1.2 lässt sich nach Anwendung der spektroskopischen Methode auch für P-0,14-T der dichteberingte Strukturfaktor G' (Gl. 2.65) über die Porosität Φ berechnen. Gemäß Gl. 2.8 ist hierfür die Reindichte $\rho_{T,M}$ der Pulvermischung erforderlich, die über Gl. D.4 aus den Reindichten $\rho_{T,P}$ und $\rho_{T,T}$ (s. o.) bestimmt werden kann. Mit $\rho_{T,M} = 2.780 \text{ kg/m}^3$ erhält man zunächst $\Phi = 0,905$ und anschließend $G' = (2,34 \pm 0,61) \cdot 10^{-2}$. Der Anstieg im Vergleich zu P-0,14 ($G' = (1,49 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$) ist offensichtlich auf die höhere Festkörperwärmeleitfähigkeit des zugemischten Trübungsmittels SiC zurückzuführen.

6.4.3 Zwischenfazit: Eignung der Pulvermischung für praktische Anwendungen

Wie in Abschn. 6.4.2 gezeigt, kann durch die Zumischung des Trübungsmittels SIC-2 zum Probenmaterial P-0,14 bei einem Trübungsmittelanteil von $w = 40\%$ der Extinktionskoeffizient um etwa den Faktor 2,6 erhöht werden. Gleichzeitig erhöht sich die Festkörperwärmeleitfähigkeit um etwa den Faktor 1,8. Bereits oberhalb einer Mitteltemperatur von $\bar{T} = 100^\circ\text{C}$ ist das Verhältnis zwischen Strahlungs- und Festkörperanteil von λ_V jedoch so, dass sich diese beiden Effekte gegenseitig ausgleichen. Dies lässt sich daran erkennen, dass sich die beiden zur spektroskopischen Methode gehörigen Fit-Kurven der Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T in Abb. 6.13 bei $\bar{T} = 100^\circ\text{C}$ schneiden. Für kleinere Temperaturen wäre die Zumischung des Trübungsmittels somit nachteilig, denn sie würde zu höheren λ_V -Werten führen. Für den gesamten HT-Bereich oberhalb von $\bar{T} = 100^\circ\text{C}$ führt die Zumischung des Trübungsmittels jedoch zu einer Verringerung von λ_V , was sich auch direkt in den Messdaten von Abb. 6.13 erkennen lässt. Bei $\bar{T} = 200^\circ\text{C}$ wird λ_V um 14 %, bei $\bar{T} = 300^\circ\text{C}$ bereits um 35 %, und bei $\bar{T} = 400^\circ\text{C}$ um 42 % reduziert.⁷⁸ Während in Abschn. 6.1.3 resümiert wurde, dass für mittlere Anwendungstemperaturen bis ca. 350°C auf der heißen Seite auch das ungetrübbte Perlit-Pulver P-0,14 eine akzeptable Dämmwirkung erreicht, so lässt sich nun festhalten, dass die Verwendung der optimierten Mischung im HT-Bereich stets zu einer Verbesserung der Isolation führt, und insbesondere für hohe Temperaturen (d. h. oberhalb von 350°C auf der heißen Seite) unverzichtbar wird. Bei der maximalen untersuchten Temperatur von $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$ wird λ_V sogar um 49 % reduziert; diese Mitteltemperatur kann jedoch aufgrund der Sintertemperatur von exp. Perlit (s. Tab. 4.1) in praktischen Anwendungen nur dann erreicht werden, wenn die kalte Seite der Isolation wärmer als Raumtemperatur ist.

Berechnet man mittels Gl. 6.2 und den in Tab. 6.6 gezeigten Werten für F und G die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der optimierten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion der Anwendungstemperatur (Temperatur auf der heißen Seite) bei angenommener Raumtemperatur auf der kalten Seite, und vergleicht man diese Werte mit den zu Beginn der Arbeit abgeschätzten Werten der zu entwickelnden HT-VPI in Abb. 2.6, so ergibt sich, dass λ_V für P-0,14-T stets um ca. 10–20 % niedriger ist als für das exemplarische HT-VPI-Material in Abb. 2.6. Dies ist damit begründet, dass für P-0,14-T sowohl eine geringfügig niedrigere Festkörperwärmeleitfähigkeit als auch ein höherer Extinktionskoeffizient erreicht wurde als für die Beispielrechnung in Abb. 2.6 angenommen.

Anhand von Abb. 6.15 kann die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V von P-0,14-T auch mit den in der Literaturübersicht (Abschn. 3.2) vorgestellten HT-VSI-Materialien verglichen werden. In der Abbildung sind für P-0,14-T die Fit-Kurve der spektroskopischen Methode aus Abb. 6.13 und für die übrigen HT-VSI-Materialien die $\lambda_V(T)$ -Daten aus Tab. 3.1 dargestellt. Bei moderaten Temperaturen ($200^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 300^\circ\text{C}$) liegt die Kurve für P-0,14-T in etwa im Mittelfeld der breit gestreuten Literaturdaten. Für $\bar{T} \leq 250^\circ\text{C}$ schneiden einige der HT-VSI-Materialien aus Tab. 3.1 jedoch noch deutlich besser ab. Im Bereich hoher Temperaturen ($300^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 600^\circ\text{C}$) ist festzuhalten, dass dort (und insbesondere für $\bar{T} \geq 400^\circ\text{C}$) bislang überhaupt nur sehr wenige Daten vorliegen. Verglichen mit diesen Literaturdaten erreicht P-0,14-T sehr

⁷⁸Diese prozentualen Werte wurden durch Vergleich der Fit-Kurven der spektroskopischen Methode für die Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T ermittelt.

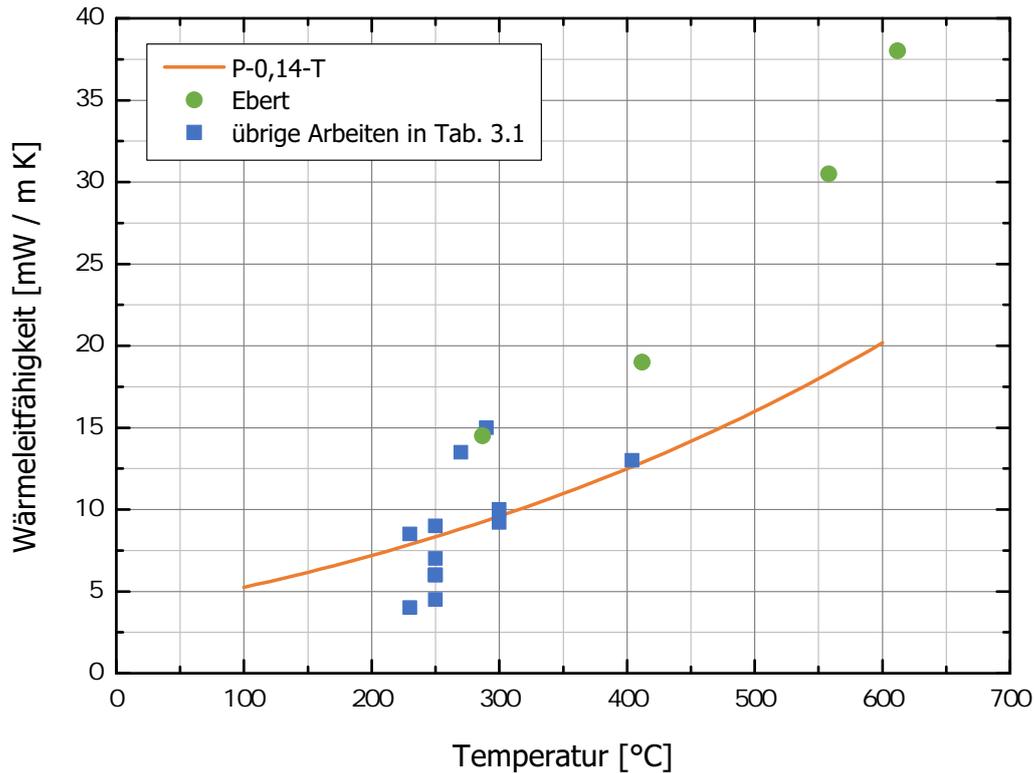


Abbildung 6.15: Vergleich der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V zwischen der evakuierten, getriebenen Pulvermischung P-0,14-T und den in Tab. 3.1 aufgeführten HT-VSI-Materialien. Für das von EBERT untersuchte, ruß-getriebene Aerogel sind neben der eff. Wärmeleitfähigkeit bei der höchsten gemessenen Temperatur auch zusätzliche Messwerte bei niedrigeren Temperaturen gezeigt [48, S. 72].

gute λ_V -Werte. Diese liegen deutlich niedriger als die des von EBERT [48] untersuchten, ruß-getriebenen Aerogels, und ungefähr gleichauf mit den übrigen Datenpunkten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die optimierte Pulvermischung P-0,14-T im gesamten HT-Bereich eine hervorragende Dämmwirkung erzielt. Auch wenn der Extinktionskoeffizient, der aufgrund der FTIR-spektroskopischen Untersuchungen zu erwarten gewesen wäre, aufgrund von abhängiger Streuung nicht erreicht wird (vgl. Abschn. 6.4.2), erfüllt der tatsächliche (d. h. kalorimetrisch ermittelte) Extinktionskoeffizient die in Abschn. 3.5 vorgegebene Zielsetzung $\hat{E}_R^* \geq 10.000 \text{ m}^{-1}$ deutlich. Die Absolutwerte von λ_V sind im betrachteten Temperaturbereich $200 \text{ °C} \leq \bar{T} \leq 600 \text{ °C}$ je nach Temperatur um etwa den Faktor 5,5–12 kleiner als die eff. Wärmeleitfähigkeiten der in Abb. 2.5 gezeigten konventionellen HT-Dämmstoffe bei Umgebungsdruck, und um etwa den Faktor 1,5–3 kleiner als die eff. Wärmeleitfähigkeit der mikroporösen, getriebenen pyr. Kieselsäure bei Umgebungsdruck. Die Eignung von P-0,14-T im Hinblick auf die in Abschn. 1.3 beschriebenen HT-VPI-Anwendungen ist somit insgesamt als sehr gut zu bewerten.

6.5 Rechenmodell der effektiven Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand

Für praktische Anwendungen ist es erforderlich, die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der HT-VPI als Funktion der Anwendungstemperatur möglichst exakt berechnen zu können. Als Grundlage für diese Berechnung wird deshalb nicht die Ausgleichsgerade der kalorimetrischen Methode, sondern die zur spektroskopischen Methode gehörige Gl. 6.2 gewählt. Nur so kann die Temperaturabhängigkeit von λ_V mit der

notwendigen Genauigkeit berücksichtigt werden (vgl. Abbn. 6.4 u. 6.13). Für praktische Anwendungen, bei denen eine große Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur T_1 auf der heißen Seite der Isolation und der Temperatur T_2 auf der kalten Seite auftreten kann, muss Gl. 6.2 wie folgt geringfügig modifiziert werden:

$$\lambda_V(T_1, T_2) = \frac{1}{F} \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T_S^3}{3 \rho_B \hat{\epsilon}_R^*(T_S)} + G \lambda_F^*(\bar{T}) \quad (6.7)$$

Im Strahlungsterm muss zwingend die Strahlungsmitteltemperatur T_S , die sich gemäß Gl. 2.41 aus den Temperaturen T_1 und T_2 ergibt, verwendet werden. Hingegen kann im Festkörperterm in guter Näherung die arithmetische Mitteltemperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ eingesetzt werden.⁷⁹

Auch wenn für praktische Anwendungen vorwiegend das Probenmaterial P-0,14-T, bzw. in geringerem Maße auch noch P-0,14 relevant ist, so kann Gl. 6.7 ebenfalls verwendet werden, um λ_V für P-1,5 zu berechnen. Je nach Material sind hierfür die folgenden Größen einzusetzen:

- Die Parameter F und G sind für P-0,14 und P-0,14-T aus Tab. 6.6, und für P-1,5 aus Tab. 6.2 zu entnehmen. Die quadrierten effektiven Brechungsindizes \hat{n}_E^2 finden sich für P-0,14 und P-0,14-T in Tab. 6.5, und für P-1,5 in Tab. 6.1.
- Der Rosseland-gemittelte, massenspezifische, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*(T_S)$ ist nach Gl. 6.1 zu berechnen, wobei die hierfür benötigten Koeffizienten C_0 bis C_5 für alle Probenmaterialien in Tab. 6.4 enthalten sind.
- Die Wärmeleitfähigkeit der Festkörperphase $\lambda_F^*(\bar{T})$ ist über Gl. 2.70 mit den dort angegebenen Koeffizienten C_0 bis C_4 zu berechnen.

Dabei ist zu beachten, dass sich die Werte für F , G und \hat{n}_E^2 auf die Schüttdichten $\rho_B = 56,0 \text{ kg/m}^3$ für P-1,5, $\rho_B = 180,4 \text{ kg/m}^3$ für P-0,14 und $\rho_B = 263,2 \text{ kg/m}^3$ für P-0,14-T beziehen. Es muss deshalb darauf hingewiesen werden, dass bei größeren Abweichungen in ρ_B , die beispielsweise aufgrund einer Verdichtung durch mechanischen Belastungsdruck auftreten können, das durch Gl. 6.7 gegebene Rechenmodell nicht anwendbar ist. Zumindes der Parameter F wird aufgrund einer Zu- bzw. Abnahme der abhängigen Streuung einen anderen Wert annehmen. Auch G wird sich unter mechanischem Belastungsdruck erhöhen, da die Kontaktfläche der Pulverkörner vergrößert wird. Sollten die in praktischen Anwendungen auftretenden Abweichungen in ρ_B jedoch gering (d. h. maximal $\pm 10\%$) und die Probenmaterialien zudem unbelastet sein, so kann das Rechenmodell wie folgt modifiziert werden: Zunächst dürfte sich eine geringfügige Änderung der Schüttdichte nicht wesentlich auf F auswirken, sodass die entsprechenden Werte unverändert übernommen werden können. Weiterhin kann \hat{n}_E^2 für P-0,14-T über Gl. D.5, und für P-1,5 und P-0,14 über Gl. 2.39 neu berechnet werden. Schließlich lässt sich der Proportionalitätsfaktor G der Festkörperwärmeleitung mit der Beziehung $G_2 = (\rho_{B,2}/\rho_{B,1}) G_1$ konvertieren. Hierbei bezieht sich der Index 1 auf die Schüttdichte und den Proportionalitätsfaktor, die in diesem Kapitel für jedes Probenmaterial angegeben sind, und der Index 2 auf eine andere Schüttdichte des jeweils selben Materials. Dieser Beziehung liegt zugrunde, dass der dichtebereinigte Strukturfaktor G' für jedes Material eine Konstante darstellt (s. Gln. 2.64 u. 2.65).

Das durch Gl. 6.7 gegebene Rechenmodell ist im Temperaturbereich $100^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 600^\circ\text{C}$ durch GHP-Messungen abgesichert. Mit Ausnahme der Messwerte für P-0,14-T bei $\bar{T} = 400^\circ\text{C}$ werden die gemessenen eff. Wärmeleitfähigkeiten λ_V für alle drei Probenmaterialien mit einer Unsicherheit von maximal ca. 6 % durch das Rechenmodell wiedergegeben.

⁷⁹Für eine exakte Berechnung der mittleren Festkörperwärmeleitfähigkeit ist das Integral $\frac{G}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \lambda_F^*(T) dT$ (s. Gl. 6.4) mit $\lambda_F^*(T)$ aus Gl. 2.70 (z. B. numerisch) zu bestimmen [220, S. 39].

Kapitel 7

Weiterentwicklung des Hitzdrahtverfahrens für poröse Medien mit moderater Extinktion

Wie in Abschn. 3.4.2 beschrieben, ist das Hitzdrahtverfahren gemäß derzeitigem Wissensstand nicht zur Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit (und ähnlicher, nicht vollständig opaker poröser Medien) geeignet: Nach den numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] wird bei Materialien mit moderater Extinktion ($1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$) aufgrund von nicht-diffusivem Strahlungstransport eine scheinbare, d. h. von den Randbedingungen des Experiments abhängige Wärmeleitfähigkeit gemessen und hierdurch die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit unterbestimmt. Gemäß TRAN muss der Extinktionskoeffizient bereits bei Raumtemperatur mindestens $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ betragen, um diese Strahlungseffekte im THW-Verfahren zu unterdrücken [80; 202]. Die Extinktion von exp. Perlit ($1.500 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E}_R^* \leq 6.000 \text{ m}^{-1}$, vgl. Tab. 6.1) ist hierfür also nicht ausreichend. Nachdem die experimentelle Überprüfung der numerischen Berechnungen jedoch bis heute aussteht (s. Abschn. 3.5), wurden die in Kap. 6 vorgestellten GHP-Messungen zur Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der drei evakuierten Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T unter Verwendung des THW-Verfahrens wiederholt. Ziel dieser Experimente war zunächst nur, die numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] zu verifizieren. Beim Vergleich der THW-Messergebnisse mit den GHP-Messungen und den numerischen Berechnungen wurde jedoch eine Systematik festgestellt, aus der sich ergibt, dass das THW-Verfahren auf poröse Medien mit moderater Extinktion erweitert werden kann. Hierzu wurde eine einfache Korrektur entwickelt, mit der sich die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des Hitzdrahtverfahrens in die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E (bzw. λ_V bei evakuierten Materialien) umrechnen lässt.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Erkenntnisse und experimentellen Ergebnisse, die zu dieser Weiterentwicklung des THW-Verfahrens führen, vorgestellt.⁸⁰ Zunächst erfolgt in Abschn. 7.1 ein Resümee und eine Re-Evaluierung des bisher rein theoretischen, d. h. auf numerischen Berechnungen beruhenden Wissensstands. Im darauffolgenden Abschn. 7.2 wird ein Zwischenfazit gezogen und das Ziel der durchzuführenden THW-Messungen definiert. Anschließend werden in Abschn. 7.3 erstmals rein experimentelle Ergebnisse zur Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit vorgestellt und diskutiert. Die Folgerungen aus diesen Ergebnissen – insbesondere Folgerungen für die Anwendbarkeit des Hitzdrahtverfahrens auf poröse Medien – werden schließlich in Abschn. 7.4 beschrieben.

⁸⁰Teile dieses Kapitels wurden bereits in einer wissenschaftlichen Publikation vorveröffentlicht, siehe hierzu S. 234.

7.1 Resümee und Re-Evaluierung des Wissensstands

Nachfolgend werden die in Abschn. 3.4.2 bereits kurz vorgestellten Ergebnisse der numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] ausführlich erläutert. In diesem Zusammenhang werden einige der Ergebnisse von TRAN [202] auch neu evaluiert, um eine zusammenhängende Theorie der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtexperiment zu entwickeln.

Unterbestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtverfahren in der Nähe des Gültigkeitsbereichs des Strahlungsdiffusionsmodells

In Zusammenhang mit der Untersuchung evakuierter Aerogele führte EBERT [48] erstmals numerische Berechnungen durch, um den Einfluss von nicht-diffusivem Strahlungstransport auf die im Hitzdrahtexperiment gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} eines porösen Mediums zu analysieren. Die entsprechenden Ergebnisse wurden auch von EBERT & FRICKE [50] veröffentlicht. EBERT transformiert die gekoppelten, nicht-linearen Integro-Differentialgleichungen, die den kombinierten Wärmetransport durch Strahlung und Leitung während des Hitzdrahtexperiments beschreiben, unter Verwendung der Green'schen Funktionen in Integralgleichungen. Anschließend löst er die gekoppelten Integralgleichungen mittels sukzessiver Approximationsmethode (SAM). Hierbei wird angenommen, dass das Probenmaterial evakuiert ist und eine Festkörperwärmeleitfähigkeit von $\lambda_F = 5 \text{ mW/m K}$ sowie eine wellenlängen- und temperaturunabhängige Extinktion (graues Medium) aufweist. Der Extinktionskoeffizient wird im Intervall $10 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 30.000 \text{ m}^{-1}$ variiert; zudem werden sowohl eine schwarze ($\varepsilon_D = 1$) als auch eine reflektierende ($\varepsilon_D = 0,1$) Oberfläche des Hitzdrahts untersucht. Aus jeder SAM-Berechnung ergibt sich zunächst die zeitabhängige Übertemperatur ΔT_D des Hitzdrahts, aus der über Gl. 2.80 die Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} bestimmt wird. Die Anwendung der erweiterten Lösung (s. Abschn. 3.4.1) ist bei dieser Auswertung nicht nötig, da für die numerischen Berechnungen sowohl ein unendlich ausgehnter Hitzdraht als auch ein verschwindender Kontaktwiderstand angenommen werden. [48; 50]

Zunächst betrachtet EBERT THW-Messungen bei Raumtemperatur. Gemäß seinen Ergebnissen lassen sich je nach Extinktionskoeffizient \hat{E} des Probenmaterials drei Bereiche unterscheiden [48, S. 48 f.; 50]:⁸¹

1. Für $\hat{E} \leq 50 \text{ m}^{-1}$ (semitransparente Medien) liefert das Hitzdrahtexperiment eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit, die unabhängig von der Drahtemissivität ε_D ist. Der Strahlungsbeitrag der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit ist proportional zu $\hat{n}^2 \hat{E} T^3$.
2. Im Bereich $50 \text{ m}^{-1} < \hat{E} < 1.000 \text{ m}^{-1}$ ist der berechnete Temperaturanstieg ΔT_D stark gekrümmt, so dass λ_{THW} nicht nach Gl. 2.80 bestimmt werden kann.
3. Für $\hat{E} \geq 1.000 \text{ m}^{-1}$, d. h. in der Nähe des Gültigkeitsbereichs des Strahlungsdiffusionsmodells, ist die Auswertung wieder möglich, jedoch wird die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E des Probenmaterials durch das THW-Verfahren systematisch unterbestimmt. Die Unterbestimmung

$$\Delta \lambda_{THW} = \lambda_E - \lambda_{THW} \quad (7.1)$$

hängt dabei von der Drahtemissivität ε_D ab und ist im Allgemeinen größer für höhere Werte von ε_D . Dies zeigt, dass es sich erneut um eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit handelt. Beispielsweise

⁸¹Die Grenze zwischen dem 2. und dem 3. Bereich wird in [48] abweichend mit $E = 1.500 \text{ m}^{-1}$ angegeben. Der hier präsentierte Wert $E = 1.000 \text{ m}^{-1}$ stammt aus [50].

nimmt die relative Unterbestimmung

$$\delta\lambda_{THW} = \frac{\Delta\lambda_{THW}}{\lambda_E} = \frac{\lambda_E - \lambda_{THW}}{\lambda_E} \quad (7.2)$$

bei $\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$ einen Wert von 12 % für $\varepsilon_D = 0,1$ und einen Wert von ca. 23 % für $\varepsilon_D = 1$ an. Mit steigender Extinktion verringert sich die Unterbestimmung und λ_{THW} nähert sich λ_E an. Für $\hat{E} \geq 15.000 \text{ m}^{-1}$ wird $\delta\lambda_{THW}$ vernachlässigbar klein ($\leq 3 \%$), sodass das Hitzdrahtexperiment hier die Bestimmung des wahren Werts von λ_E ermöglicht. [48; 50]

Nachdem für exp. Perlit nur der dritte Bereich relevant ist, soll er im Folgenden noch näher diskutiert werden. Die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit lässt sich mit dem zeitlichen Verlauf einer Hitzdrahtmessung wie folgt erklären: Direkt zu Beginn der Messung wird thermische Strahlung vom Draht emittiert, sobald dieser sich aufheizt. Die emittierte Strahlung breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit (d. h. quasi instantan) in der noch kalten Probe aus und wird in Bereichen, die mindestens eine freie Weglänge $L = 1/\hat{E}$ vom Draht entfernt sind, vom Probenmaterial absorbiert. Hierdurch findet eine Aufheizung des Probenmaterials statt. Wenn die Temperaturwelle der Wärmeleitung, die sich ausgehend vom Draht radial nach außen ausbreitet, zu einem späteren Zeitpunkt auf die bereits erwärmten Regionen trifft, erfährt sie einen verringerten Temperaturgradienten. Dies reduziert den Wärmestrom vom Draht in die Probe und sorgt – bei gleicher Heizleistung – für einen stärkeren Temperaturanstieg ΔT_D . Die höhere Steigung von ΔT_D wiederum resultiert bei der Auswertung in einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit (vgl. Gl. 2.80) [48, S. 45]. Im Grenzfall $\hat{E} \rightarrow \infty$, wo der Strahlungstransport streng diffusiv ist ($L \rightarrow 0$), wird der soeben beschriebene Strahlungseffekt unterdrückt. Somit erwartet man auch theoretisch, dass das THW-Verfahren hier die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E liefert. Mit kleiner werdendem \hat{E} dringt die vom Draht emittierte Strahlung jedoch tiefer in die Probe ein und verursacht eine zunehmend größere Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$. Nachdem die emittierte Strahlungsleistung zudem proportional zur Drahtemissivität ε_D ist, erwartet man für eine schwarze Drahtoberfläche ($\varepsilon_D = 1$) die maximale Unterbestimmung, während für niedrigere Werte von ε_D auch $\Delta\lambda_{THW}$ abnehmen muss. Aus diesem Grund sind möglichst stark reflektierende Drahtoberflächen zu bevorzugen [48, S. 48]. Schließlich nimmt die emittierte Strahlungsleistung aufgrund des Stefan-Boltzmann-Gesetzes auch mit steigender Temperatur zu. Qualitativ erwartet man deshalb höhere Werte für $\Delta\lambda_{THW}$, was durch weitere Berechnungen von EBERT bei $T = 400 \text{ K}$ und $T = 500 \text{ K}$ bestätigt wird [48, S. 46]. Auf die Temperaturabhängigkeit von λ_{THW} wird im weiteren Verlauf noch näher eingegangen.

Weitere numerische Berechnungen zur Untersuchung von Strahlungseffekten im Hitzdrahtexperiment wurden von TRAN [202] durchgeführt. Die Resultate wurden auch von GROSS & TRAN [80] veröffentlicht. Anders als EBERT [48] löst TRAN die Integro-Differentialgleichungen für den kombinierten Wärmetransport aus Strahlung und Leitung, indem er die Methode der diskreten Ordinaten auf die Strahlungstransportgleichung anwendet. Zur anschließenden Lösung der sich hieraus ergebenden partiellen Differentialgleichungen benutzt TRAN die Methode der finiten Differenzen. Wie auch EBERT [48] führt er die Berechnungen für ein graues Medium und sowohl für einen schwarzen ($\varepsilon_D = 1$) als auch einen reflektierenden ($\varepsilon_D = 0,1$) Draht durch. Jedoch betrachtet TRAN kein evakuiertes Medium; stattdessen nimmt er für den reinen Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit einen Wert von $34,6 \text{ mW/m K}$ an. Dieser ist somit um ein Vielfaches höher als der entsprechende Wert $\lambda_F = 5 \text{ mW/m K}$, auf den sich die Berechnungen von EBERT [48] beziehen.⁸² Insgesamt untersucht TRAN drei verschiedene Temperaturen ($25 \text{ }^\circ\text{C}$,

⁸²Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtverfahren resultiert aus einem Strahlungseffekt und es ist hierfür nicht relevant, ob die reine Wärmeleitung nur über die Festkörper- oder auch über die Gasphase des porösen Mediums stattfindet. Somit spielt es für den Vergleich der Ergebnisse von EBERT [48] und TRAN [202] keine Rolle, dass das Probenmaterial bei EBERT als evakuiert (d. h. $\lambda_L = \lambda_F$), und bei TRAN als nicht-evakuiert (d. h. $\lambda_L = \lambda_F + \lambda_p$) angenommen wird. Allgemein können λ_L und λ_F im Rahmen dieses Kapitels als äquivalent behandelt werden.

500 °C und 1.000 °C) und variiert den Extinktionskoeffizienten für $T = 25$ °C zwischen 1.000 m^{-1} und 10.000 m^{-1} , für $T = 500$ °C zwischen 5.000 m^{-1} und 50.000 m^{-1} , und für $T = 1.000$ °C zwischen 10.000 m^{-1} und 100.000 m^{-1} . Im Allgemeinen sind seine Ergebnisse zu denen von EBERT [48] sehr ähnlich: Außer für sehr hohe Extinktionskoeffizienten liefert das THW-Verfahren eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW} < \lambda_E$. Die relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ nimmt mit zunehmender Extinktion ab, mit steigender Temperatur zu, und mit höherer Drahtemissivität ebenfalls zu. Aufgrund seiner Ergebnisse präsentiert TRAN einen Minimalwert \hat{E}_{min} für den Extinktionskoeffizienten, ab dem nicht nur die resultierenden λ_{THW} -Werte unabhängig von ε_D werden, sondern auch die relative Unterbestimmung in guter Näherung verschwindet (d. h. $\delta\lambda_{THW} \leq 0,2\%$). Aus beidem lässt sich folgern, dass für $\hat{E} \geq \hat{E}_{min}$ die echte Wärmeleitfähigkeit λ_E des Probenmaterials mit dem Hitzdrahtverfahren gemessen werden kann. Dabei ist \hat{E}_{min} temperaturabhängig; für $T = 25$ °C gibt TRAN den Wert $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$, für $T = 500$ °C den Wert $\hat{E}_{min} = 50.000 \text{ m}^{-1}$, und für $T = 1.000$ °C den Wert $\hat{E}_{min} = 100.000 \text{ m}^{-1}$ an. [80; 202]

Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit und daraus abgeleiteter scheinbarer Extinktionskoeffizient

Bis hierher wurden einzelne THW-Messungen für eine Kombination aus Extinktionskoeffizient \hat{E} , Drahtemissivität ε_D , Temperatur T und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F (allgemeiner: Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit), sowie die sich mit diesen Parametern gemäß numerischer Berechnung ergebende absolute ($\Delta\lambda_{THW}$, Gl. 7.1) bzw. relative ($\delta\lambda_{THW}$, Gl. 7.2) Unterbestimmung betrachtet. Im Gegensatz dazu wird im Folgenden eine Serie mehrerer Messungen behandelt, die unter Variation der Temperatur bei ansonsten gleichen Parametern durchgeführt wird. Diesbezüglich hat EBERT aus seiner numerischen Untersuchung mit $\lambda_F = 5 \text{ mW/m K}$ bereits die folgenden Erkenntnisse gewonnen [48, S. 45 f.; 50]:

1. Die scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten λ_{THW} , die für dieselbe Drahtemissivität ($\varepsilon_D = 0,1$) und denselben Extinktionskoeffizienten ($\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$), aber unterschiedliche Temperaturen (300 K, 400 K, und 500 K) numerisch berechnet werden, liegen auf einer Geraden, wenn man sie gegen T^3 aufträgt. Dies erlaubt die Anwendung der kalorimetrischen Methode (s. Abschn. 2.7.1) zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten und der Festkörperwärmeleitfähigkeit (Gl. 2.81).
2. Der Achsenabschnitt der Geraden reproduziert mit weniger als 1% Abweichung den korrekten Wert $\lambda_F = 5 \text{ mW/m K}$ der Festkörperwärmeleitfähigkeit, welcher für die numerischen Berechnungen als konstant (d. h. temperaturunabhängig) angenommen wurde.
3. Bestimmt man hingegen aus der Geradensteigung B über Gl. 2.82 den Extinktionskoeffizienten, so erhält man den Wert $\hat{E} = (1.938 \pm 87) \text{ m}^{-1}$, der gegenüber dem korrekten Wert $\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$ deutlich erhöht ist. Dies entspricht einer Überbestimmung von $(29,2 \pm 5,8)\%$. [48; 50]

Die erste Beobachtung (Linearität in T^3) mag zunächst überraschen, sie ist jedoch physikalisch insofern plausibel, da eine Strahlungsleitfähigkeit – egal ob sie echt (diffusiv) oder scheinbar ist – stets proportional zu T_S^3 ist. Dies gilt sowohl für die beiden Grenzfälle des optisch dicken Mediums (s. Gl. 2.42) bzw. des völlig transparenten Mediums (s. Gln. 2.21 u. 2.18)⁸³, als auch für den Bereich zwischen den Grenzfällen, der durch Gl. 3.13 beschrieben wird.⁸⁴ Aufgrund des kleinen Temperaturhubs im THW-Experiment gilt zudem in guter Näherung $T_S^3 = T^3$. Zusammen mit dem konstanten Wert für λ_F erwartet man somit auch theoretisch, dass λ_{THW} linear in T^3 ist. Weiterhin ist die zweite Beobachtung (Reproduktion von

⁸³Leitet man aus dem durch Gl. 2.21 gegebenen Strahlungswärmestrom über das Fourier'sche Gesetz (Gl. 2.18) eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_A ab, so zeigt der Vergleich mit Gl. 2.41, dass λ_A proportional zu T_S^3 ist.

⁸⁴Die Proportionalität zu T_S^3 gilt im Falle der Gln. 2.21 u. 2.18 sowie Gl. 3.13 zunächst für parallele Platten, lässt sich jedoch auf beliebige Geometrien verallgemeinern.

λ_F) ebenfalls leicht ersichtlich, denn im Grenzfall $T \rightarrow 0$ wird keine Strahlung vom Hitzdraht emittiert. Da jedoch die Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ einem reinen Strahlungseffekt geschuldet ist, muss das THW-Verfahren für $T \rightarrow 0$ den reinen Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials liefern, der im evakuierten Zustand nur aus dem Festkörperanteil λ_F besteht. Schließlich ergibt sich die dritte Beobachtung (Überbestimmung von \hat{E}) theoretisch aus der Kombination der ersten beiden Beobachtungen wie folgt: Nachdem die λ_{THW} -Werte linear in T^3 sind und ihre Verbindungsgerade den korrekten Achsenabschnitt λ_L aufweist, kann die Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ sich nur in einer verringerten Steigung ausdrücken, die gemäß Gl. 2.82 zu einem höheren Extinktionskoeffizienten führt.

Die Erkenntnisse von EBERT motivieren die Einführung eines scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A [48, S. 46; 50], der in folgender Relation zur scheinbaren Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} steht:

$$\lambda_{THW} = \lambda_L + \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_A} \quad (7.3)$$

Dabei ist zu beachten, dass im Fall der numerischen Berechnungen von EBERT [48] ein evakuiertes Medium angenommen wurde, für das $\lambda_L = \lambda_F$ gilt. Nachdem Gl. 7.3 formal identisch zum Ausdruck der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E ist (vgl. Gl. 2.35), muss die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit im THW-Experiment vollständig in \hat{E}_A enthalten sein. Nach Einsetzen von Gl. 7.3 in die Definition der absoluten Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ (Gl. 7.1) ergibt sich, dass $\Delta\lambda_{THW}$ proportional zu T^3 ist:

$$\Delta\lambda_{THW} = \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}} \left(1 - \frac{\hat{E}}{\hat{E}_A} \right) = \lambda_S \left(1 - \frac{1}{\delta\hat{E} + 1} \right) \quad (7.4)$$

Beim zweiten Gleichheitszeichen wurde Gl. 2.33 verwendet⁸⁵ und die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten eingeführt. Letztere wird im Folgenden für den Vergleich zwischen \hat{E} und \hat{E}_A herangezogen, kann als Prozentzahl ausgedrückt werden, und ist wie folgt definiert:

$$\delta\hat{E} = \frac{\hat{E}_A - \hat{E}}{\hat{E}} = \frac{\hat{E}_A}{\hat{E}} - 1 \quad (7.5)$$

Die Korrelation zwischen der Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ und dem scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A (Gl. 7.4) zeigt, dass beide Größen nur unterschiedliche Möglichkeiten zum Ausdruck desselben Sachverhalts sind. Da $\Delta\lambda_{THW}$ von \hat{E} , ε_D , T und möglicherweise λ_L abhängt, lässt sich folgern, dass \hat{E}_A mit Ausnahme der Temperatur von denselben Parametern abhängen muss. Es stellt deshalb eine Vereinfachung des Problems dar, wenn zur Diskussion der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren \hat{E}_A anstatt $\Delta\lambda_{THW}$ benutzt wird, da hierdurch die Temperaturabhängigkeit eliminiert werden kann.

Während \hat{E}_A (und somit auch $\delta\hat{E}$) sicher von \hat{E} und ε_D abhängen, ist die Frage noch ungeklärt, ob auch eine Abhängigkeit von λ_L als noch verbleibendem Parameter besteht. Auf diese Thematik wird später im Laufe dieses Abschnitts noch näher eingegangen.

Re-Evaluierung der numerischen Ergebnisse von TRAN [202]

Bislang wurde die Temperaturabhängigkeit von λ_{THW} nur anhand der numerischen Berechnungen von EBERT [48] diskutiert. Es kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass Gl. 7.3 allgemeingültig ist. Um dies zu verifizieren, werden im Folgenden einige der Ergebnisse von TRAN [202] re-evaluert und die so abgeleiteten Werte für λ_{THW} erstmalig gegen T^3 aufgetragen. Eine derartige T^3 -Auftragung für λ_{THW} bei konstantem \hat{E} und ε_D wurde von TRAN selbst nicht gezeigt. Jedoch wurden

⁸⁵Nachdem für die numerischen Berechnungen stets ein graues Medium angenommen wurde, gilt $\hat{E}_R = \hat{E}$.

bei drei verschiedenen Temperaturen (25 °C, 500 °C und 1.000 °C) Berechnungen für $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ und $\varepsilon_D = 0,1$ durchgeführt und die Ergebnisse in Form der relativen Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ präsentiert [202, S. 86 ff.; 80]. Dazu hat TRAN $\delta\lambda_{THW}$ in Abhängigkeit der längenspezifischen Heizleistung \hat{p}_l (s. Gl. 2.80) für Werte im Bereich $0,25 \text{ W/m} \leq \hat{p}_l \leq 4 \text{ W/m}$ berechnet. Hierbei ergibt sich ein linearer Zusammenhang und man erhält den wahren Wert für $\delta\lambda_{THW}$, indem man die Geraden auf $\hat{p}_l = 0$ extrapoliert [80]. Nachdem neben T und \hat{E} auch die angenommenen Werte der Parameter $\hat{n} = 1$ [202, S. 23] und $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ bekannt sind, lässt sich für jede der drei Temperaturen zunächst die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E des fiktiven Probenmaterials, auf das sich die numerischen Berechnungen von TRAN beziehen, angeben (vgl. Gl. 2.35). Anschließend können die für $\hat{p}_l = 0$ bestimmten $\delta\lambda_{THW}$ -Werte benutzt werden, um λ_{THW} aus Gl. 7.2 zu berechnen. In Abb. 7.1 sind die so resultierenden Daten für λ_E und λ_{THW} (orange Quadrate und Kreise) zusammen mit ihren Verbindungs- bzw. Ausgleichsgeraden als Funktion von T^3 gezeigt. Die Ergebnisse bestätigen eindeutig die von EBERT [48, S. 45 f.; 50] bereits abgeleiteten Erkenntnisse zur Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} : Erstens ist die Linearität von λ_{THW} in T^3 aus Abb. 7.1 offensichtlich. Zweitens liefert der Achsenabschnitt der orange gestrichelt eingezeichneten Ausgleichsgeraden einen Wert von $\lambda_L = (34,85 \pm 0,16) \text{ mW/m K}$, der nur um 0,7% vom korrekten Wert abweicht. Drittens ergibt sich für den scheinbaren Extinktionskoeffizienten, der über Gl. 2.82 aus der Geradensteigung berechnet wurde, ein Wert von $\hat{E}_A = (11.340 \pm 60) \text{ m}^{-1}$. Gegenüber dem korrekten Wert $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ entspricht dies einer relativen Überbestimmung von $\delta\hat{E} = (13,4 \pm 0,6) \%$. Die angegebenen Unsicherheiten resultieren aus der grafischen Extrapolation von $\delta\lambda_{THW}$ auf $\hat{p}_l = 0$.

Zusätzlich hat TRAN bei zwei verschiedenen Temperaturen (25 °C und 500 °C) jeweils eine Berechnung für $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ und $\varepsilon_D = 0,1$ durchgeführt [202, S. 86 ff.; 80]. Auch die hieraus resultierenden Ergeb-

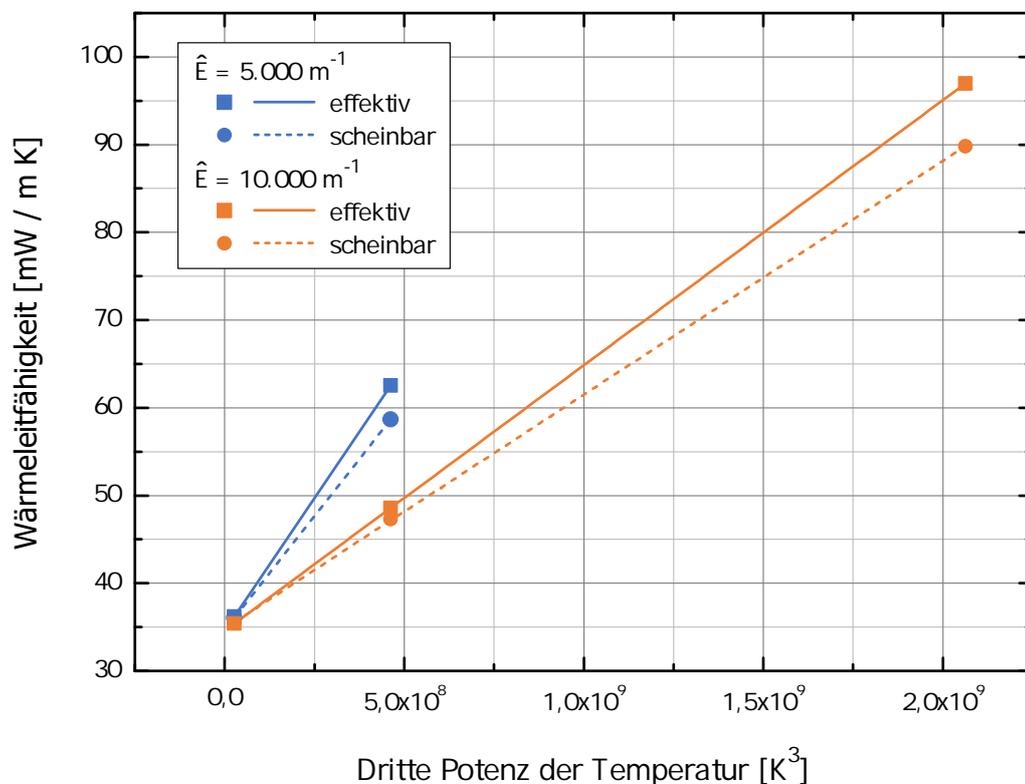


Abbildung 7.1: Vergleich zwischen effektiver Wärmeleitfähigkeit λ_E und numerisch berechneter scheinbarer Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des THW-Verfahrens für $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ und $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ bzw. $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ als Funktion von T^3 . Die Berechnung von λ_E (Quadratsymbole mit Verbindungsgeraden) erfolgte über Gl. 2.35 für die Temperaturen 25 °C, 500 °C und ggf. 1.000 °C. Die Berechnung von λ_{THW} (Kreissymbole mit Ausgleichsgeraden) erfolgte über Gl. 7.2 mit den von TRAN [202, S. 86 ff.; 80] für $\varepsilon_D = 0,1$ numerisch ermittelten, relativen Abweichungen $\delta\lambda_{THW}$.

nisse für $\delta\lambda_{THW}$ können auf $\hat{p}_l = 0$ extrapoliert werden. Anschließend können sowohl λ_E als auch λ_{THW} analog wie oben berechnet werden; die sich ergebenden Werte sind ebenfalls in Abb. 7.1 enthalten (blaue Quadrate und Kreise). Aus dem Achsenabschnitt der blau gestrichelt eingezeichneten Ausgleichsgeraden erhält man $\lambda_L = (34,68 \pm 0,06)$ mW/m K. Somit zeigt sich auch hier, dass der korrekte Wert mit nur minimaler Abweichung (0,3 %) reproduziert wird. Schließlich ergibt sich aus der Geradensteigung $\hat{E}_A = (5,825 \pm 20)$ m⁻¹, entsprechend einer relativen Überbestimmung von $\delta\hat{E} = (16,5 \pm 0,4)$ %.

Mögliche Abhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten vom Leitungsanteil der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Die zweite und dritte der auf S. 125 beschriebenen Erkenntnisse, die von EBERT [48, S. 45 f.; 50] für die Temperaturabhängigkeit von λ_{THW} gewonnen wurden (d. h. die Reproduktion von λ_L und die Überbestimmung von \hat{E}), lassen den Schluss zu, dass das THW-Verfahren nur den Strahlungsanteil λ_S der eff. Wärmeleitfähigkeit, aber nicht den Leitungsanteil λ_L unterbestimmt. Dies wäre ein überraschendes Resultat, denn der auf S. 124 dargestellte Versuch einer physikalischen Erklärung führt eher zu der Annahme, dass der Leitungsanteil zumindest im selben Maße, wenn nicht sogar vorrangig unterbestimmt wird. Für jede reale Temperatur $T > 0$ sind jedoch weder numerisch noch experimentell bestimmte λ_{THW} -Werte dazu geeignet, diese Schlussfolgerung zu bestätigen bzw. zu widerlegen. Dies ist dadurch begründet, dass ein λ_{THW} -Wert keine Aussage über die Aufteilung zwischen Strahlungs- und Leitungsbeitrag liefert, sondern nur über die Summe beider Beiträge. Deshalb können die numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] nicht zur Klärung herangezogen werden. Selbst wenn sich aus der T^3 -Auftragung der korrekte λ_L -Wert und ein erhöhter Extinktionskoeffizient ergeben, so könnte dies auch dadurch begründet sein, dass für $T > 0$ faktisch λ_L unterbestimmt wird, und diese Unterbestimmung proportional zu T^3 ist.

Um diese offene Frage zu beantworten, müsste untersucht werden, ob eine Änderung in λ_L den scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A bzw. die über Gl. 7.4 korrelierte Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ beeinflusst.⁸⁶ Falls sich herausstellen sollte, dass \hat{E}_A und $\Delta\lambda_{THW}$ indifferent gegenüber einer Variation von λ_L sind, so würde dies darauf hindeuten, dass das THW-Verfahren tatsächlich nur den Strahlungsanteil λ_S unterbestimmt. Dieses Resultat würde weiter implizieren, dass \hat{E}_A nur von zwei Parametern (\hat{E} und ε_D) abhängt, und somit die Beschreibung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} weiter vereinfachen. Erneut können die numerischen Berechnungen nicht für diese Fragestellung herangezogen werden, da weder EBERT [48] noch TRAN [202] den jeweils verwendeten Wert für λ_L variiert haben. Da sich die beiden, den Berechnungen zugrunde liegenden λ_L -Werte zudem stark voneinander unterscheiden ($\lambda_L = 34,6$ mW/m K bei TRAN [202, S. 54], $\lambda_L = 5$ mW/m K bei EBERT [48, S. 38]), sind die Ergebnisse beider Autoren in Bezug auf $\Delta\lambda_{THW}$ bzw. \hat{E}_A auch nicht vergleichbar, solange der Einfluss von λ_L auf $\Delta\lambda_{THW}$ nicht bekannt ist.

Obwohl an dieser Stelle also nicht geklärt werden kann, ob die absolute Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ von λ_L abhängt oder nicht, so kann abschließend dennoch festgehalten werden, dass die relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ zweifellos von einer Änderung in λ_L beeinflusst wird. Dies ist schlicht dadurch begründet, dass λ_E sich zusammen mit λ_L ändert und im Nenner von Gl. 7.2 steht. Nachdem TRAN [202] einen deutlich höheren λ_L -Wert benutzt als EBERT [48], kann dies als wesentlicher Grund dafür angesehen werden, dass die von TRAN berechneten $\delta\lambda_{THW}$ -Werte im Allgemeinen deutlich niedriger sind als die Werte, die sich bei EBERT ergeben. Somit ist die relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$, die sich für einen bestimmten Extinktionskoeffizienten aus den numerischen Berechnungen beider Autoren ergibt, sogar noch weniger miteinander vergleichbar als die absolute Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$.

⁸⁶In Gl. 7.4 wird λ_L zwar aufgrund der Bildung der Differenz $\lambda_E - \lambda_{THW}$ eliminiert und kommt deshalb nicht explizit vor; allerdings kann $\Delta\lambda_{THW}$ trotzdem von λ_L abhängen, wenn diese Abhängigkeit in \hat{E}_A enthalten ist.

7.2 Zwischenfazit, Problemstellung und Ziel der experimentellen Untersuchung

Der Inhalt von Abschn. 7.1 kann wie folgt zusammengefasst werden: In der Nähe des Gültigkeitsbereichs des Strahlungsdiffusionsmodells (d. h. für $\hat{E} \geq 1.000 \text{ m}^{-1}$) tritt im THW-Verfahren eine Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ der eff. Wärmeleitfähigkeit auf. Aufgrund dieser Unterbestimmung ergibt sich bei Anwendung der kalorimetrischen Methode auf λ_{THW} -Messdaten eine verringerte Steigung der Ausgleichsgeraden und ein scheinbarer Extinktionskoeffizient \hat{E}_A , der gegenüber dem wahren Wert \hat{E} erhöht ist. Hingegen kann der reine Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit korrekt aus dem Achsenabschnitt bestimmt werden. Diese bereits von EBERT [48, S. 45 f.; 50] beschriebenen Erkenntnisse werden mathematisch durch Gl. 7.3 ausgedrückt. Mit steigendem \hat{E} wird die Unterbestimmung reduziert und \hat{E}_A nähert sich \hat{E} an. Gemäß den numerischen Berechnungen von EBERT [48; 50] erwartet man für die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten (Gl. 7.5) für $\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$ und $\lambda_L = 5 \text{ mW/m K}$ einen Wert von $\delta\hat{E} = (29,2 \pm 5,8) \%$. Weiterhin ergibt sich aus Abb. 7.1 und der damit verbundenen Re-Evaluierung der Ergebnisse von TRAN [80; 202] mit $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$, dass $\delta\hat{E} = (16,5 \pm 0,4) \%$ für $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ und $\delta\hat{E} = (13,4 \pm 0,6) \%$ für $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ betragen sollte. Sämtliche der angegebenen $\delta\hat{E}$ -Werte beziehen sich auf blanke Hitzdrähte mit einer Oberflächenemissivität von $\varepsilon_D = 0,1$. Dieser Wert ist typisch für die in der Praxis verwendeten Drahtmaterialien (z. B. Platin und Platin-Legierungen). Für weniger stark reflektierende, insbesondere schwarze ($\varepsilon_D = 1$) Drahtoberflächen ist allgemein mit höheren Werten von $\Delta\lambda_{THW}$ und $\delta\hat{E}$ zu rechnen. Dieser Fall dürfte für die übliche praktische Anwendung des THW-Verfahrens jedoch weniger relevant sein. Gemäß des derzeitigen theoretischen Wissensstands ist nicht zu klären, ob eine Variation des Leitungsanteils λ_L die zu erwartenden Werte von \hat{E}_A und $\Delta\lambda_{THW}$ beeinflusst oder nicht. Deshalb sind die numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] bislang auch nicht vergleichbar, denn sie beziehen sich auf jeweils stark unterschiedliche Werte von λ_L .

Um das THW-Verfahren sicher anwenden zu können, fordert TRAN, dass der Extinktionskoeffizient des Probenmaterials einen Minimalwert \hat{E}_{min} übersteigen muss, und gibt \hat{E}_{min} gemäß den numerischen Ergebnissen für verschiedene Temperaturen an (vgl. Abschn. 3.4.2) [80; 202, S. 112]. Solange der Strahlungstransport jedoch zumindest näherungsweise diffusiv ist (d. h. $\hat{E} \geq 1.000 \text{ m}^{-1}$) und die Unterbestimmung $\Delta\lambda_{THW}$ (bzw. der scheinbare Extinktionskoeffizient \hat{E}_A) durch numerische Berechnungen bekannt ist, stellt sich jedoch die Frage, ob es nicht möglich ist, das THW-Verfahren auf Materialien mit $\hat{E} < \hat{E}_{min}$ anzuwenden und die gemessene scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} entsprechend zu korrigieren. Allerdings müssen die numerischen Berechnungen zunächst (auch quantitativ) experimentell verifiziert werden. Hierzu müssen sowohl GHP- als auch THW-Messungen an Probenmaterialien mit Extinktionskoeffizienten im Bereich $1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \lesssim 10.000 \text{ m}^{-1}$ in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt werden. Bei Verwendung optisch dicker Proben ($\tau_{0,\Lambda} \geq 15$) liefert das GHP-Verfahren die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit und über die kalorimetrische Methode den wahren Extinktionskoeffizienten. Aufgrund der typischen Probendicke von $d = 3 \text{ cm}$ erfüllt dabei bereits ein Material mit $\hat{E} \geq 500 \text{ m}^{-1}$ die Voraussetzung für $\tau_{0,\Lambda}$ (vgl. Abschn. 3.4.2). Weiterhin liefert die Anwendung der kalorimetrischen Methode auf THW-Messdaten den scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A . Der Vergleich zwischen GHP- und THW-Messungen ermöglicht folglich die rein experimentelle Bestimmung von $\delta\hat{E}$ (s. Gl. 7.5) bzw. $\Delta\lambda_{THW}$ (s. Gln. 7.1 u. 7.4) und dadurch die Verifizierung der numerischen Ergebnisse. Gegenwärtig ist eine derartige experimentelle Untersuchung nicht bekannt. Während TRAN nur numerische Berechnungen und keine Experimente durchgeführt hat [80; 202], hat EBERT zwar numerische Berechnungen und THW-Messungen durchgeführt, aber keine GHP-Messungen [48; 50].

Die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T sind aufgrund ihres jeweiligen Extinktionskoeffizienten (vgl. Tabn. 6.1 u. 6.5) sehr gut für diese experimentelle Verifizierung der numerischen Berechnungen

geeignet. Zudem wurden die notwendigen GHP-Messungen bereits durchgeführt und in Kap. 6 präsentiert. Es ist deshalb Ziel der im nachfolgenden Abschn. 7.3 vorgestellten experimentellen Untersuchung, durch zusätzliche THW-Messungen \hat{E}_A rein experimentell zu bestimmen, und hierdurch die Ergebnisse der numerischen Berechnungen erstmals quantitativ zu überprüfen.

Weiterhin weisen die drei Probenmaterialien im evakuierten Zustand eine Festkörperwärmeleitfähigkeit im Bereich 3–6 mW/mK auf (vgl. Tabn. 6.1 u. 6.5). Diese stimmt gut mit dem in den numerischen Berechnungen von EBERT [48] verwendeten Wert ($\lambda_F = 5$ mW/mK) überein, ist jedoch deutlich kleiner als der von TRAN [202] verwendete Wert ($\lambda_L = 34,6$ mW/mK). Hierdurch ist auch eine experimentelle Untersuchung der bisher offenen Fragestellung, inwiefern $\Delta\lambda_{THW}$ und \hat{E}_A von λ_L (bzw. λ_F) abhängen, möglich: Für die Probenmaterialien mit $\hat{E} \approx 5.000 \text{ m}^{-1}$ (P-0,14) bzw. $\hat{E} \approx 10.000 \text{ m}^{-1}$ (P-0,14-T) können die experimentell bestimmten Werte für \hat{E}_A (bzw. $\delta\hat{E}$) mit den Werten, die sich aus den numerischen Berechnungen von TRAN [202] ergeben, verglichen werden. Der Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem $\delta\hat{E}$ lässt anschließend Rückschlüsse darauf zu, ob \hat{E}_A durch λ_L beeinflusst wird oder nicht.

7.3 Präsentation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen THW-Messungen vorgestellt und diskutiert. Dabei werden in Abschn. 7.3.1 zunächst die gemessenen scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten λ_{THW} der evakuierten Probenmaterialien beschrieben. Im anschließenden Abschn. 7.3.2 werden die λ_{THW} -Daten sowohl mit der kalorimetrischen Methode als auch mit der spektroskopischen Methode (s. Kap. 6) ausgewertet, um die Festkörperwärmeleitfähigkeit und den scheinbaren Extinktionskoeffizienten der Probenmaterialien zu bestimmen. In diesem Zusammenhang erfolgt auch ein Vergleich mit den GHP-Messergebnissen aus Kap. 6 sowie den numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202].

7.3.1 Scheinbare Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand

Probenpräparation, Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Zur experimentellen Bestimmung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} wurden der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung, die in Abschn. 5.3 beschrieben sind, verwendet. Die Messungen wurden im evakuierten Zustand (d. h. $p \leq 10^{-3}$ hPa) durchgeführt. Die hergestellten Materialproben der optimierten, getrübbten Pulvermischung P-0,14-T sind in den Abbn. 5.4b u. 5.4c beispielhaft zu sehen. Ihre Schüttdichte, welche in Abschn. 5.3 noch nicht erwähnt wurde, betrug $\rho_B = (263,2 \pm 2,8) \text{ kg/m}^3$, sodass eine direkte Vergleichbarkeit mit den GHP-Messungen besteht (vgl. Abschn. 6.4.2). Experimentelle Schwierigkeiten, wie z. B. ein zu hoher Kontaktwiderstand, traten bei P-0,14-T nicht auf.

Darstellung der Messergebnisse

In Abb. 7.2 (P-1,5), Abb. 7.3 (P-0,14) und Abb. 7.4 (P-0,14-T) sind die gemessenen λ_{THW} -Werte der drei Probenmaterialien als Funktion von T^3 aufgetragen. Außerdem zeigen die Abbildungen auch die jeweiligen GHP-Messdaten aus Kap. 6, sowie für beide Messverfahren die dazugehörigen Ausgleichsgeraden der kalorimetrischen Methode. Für P-0,14-T ist bei $T = 400$ °C der Mittelwert aus den drei Messpunkten in Abb. 6.10 mit der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Qualitativ lässt sich bereits an

dieser Stelle festhalten, dass die mit dem THW-Verfahren ermittelten Werte systematisch unter denen des GHP-Verfahrens liegen, was auch theoretisch zu erwarten ist.

Die evakuierten THW-Messungen wurden oberhalb von Raumtemperatur mehrmals durchgeführt, wobei die Temperatur sowohl in aufsteigender als auch in absteigender Reihenfolge variiert wurde [220]. Insgesamt wurden für P-1,5 und P-0,14-T jeweils zwei Messreihen (davon eine mit steigender und eine mit fallender Temperatur), sowie für P-0,14 vier Messreihen (davon zwei mit steigender und zwei mit fallender Temperatur) durchgeführt. In den Abbn. 7.2 bis 7.4 beziehen sich die nach oben zeigenden Dreiecke auf Messungen bei den Temperaturen 200 °C, 400 °C, 600 °C und 800 °C in aufsteigender Reihenfolge und die nach unten zeigenden Dreiecke entsprechend auf Messungen bei denselben Temperaturen in absteigender Reihenfolge. Für jede Messreihe wurde jeweils eine eigene Pulverprobe präpariert. Zusätzlich wurden weitere Messpunkte außerhalb der Messreihen aufgenommen; diese sind in den Abbildungen mit Rautensymbolen dargestellt. Es handelt sich hierbei zum einen um die Messungen bei Raumtemperatur, die mit dem abweichenden Messaufbau (unbeheizte Vakuumkammer, reines Platin als Drahtmaterial, Probenbehälter aus Plastik, s. Abschn. 5.3) und wiederum neuen Pulverproben durchgeführt wurden. Zum anderen wurden für P-1,5 eine zusätzliche Messung (bei 400 °C), und für P-0,14 zwei zusätzliche Messungen (bei 400 °C und 600 °C) mit dem regulären Aufbau für evakuierte Hochtemperatur-Messungen (Keramik-Röhre im Laborofen, Platin-Rhodium-Legierung als Drahtmaterial, Probenbehälter aus Keramik, s. Abschn. 5.3) durchgeführt.

Streuung der experimentellen Daten

Im Fall der Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T weisen die λ_{THW} -Werte der verschiedenen THW-Messreihen zwischen 200 °C und 800 °C eine Streuung um ihren jeweiligen Mittelwert auf, die zum Teil

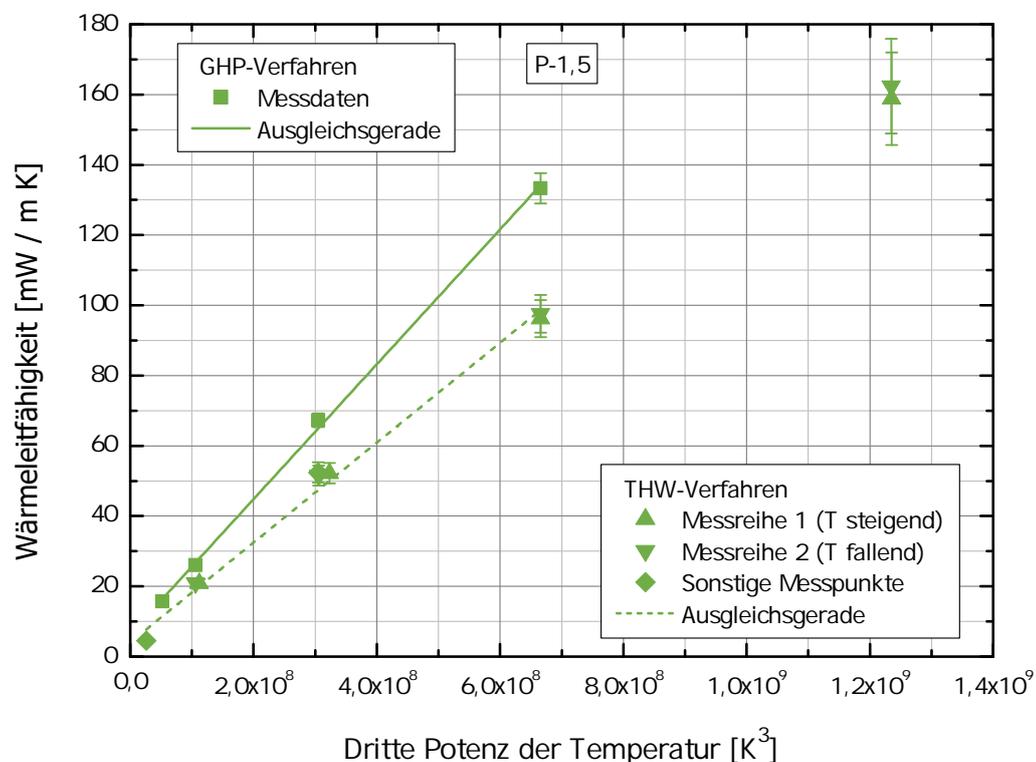


Abbildung 7.2: Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des evakuierten, ungetriebenen Perlit-Pulvers P-1,5 als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus Abb. 6.5. Für beide Verfahren sind auch die Ausgleichsgeraden der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) gezeigt.

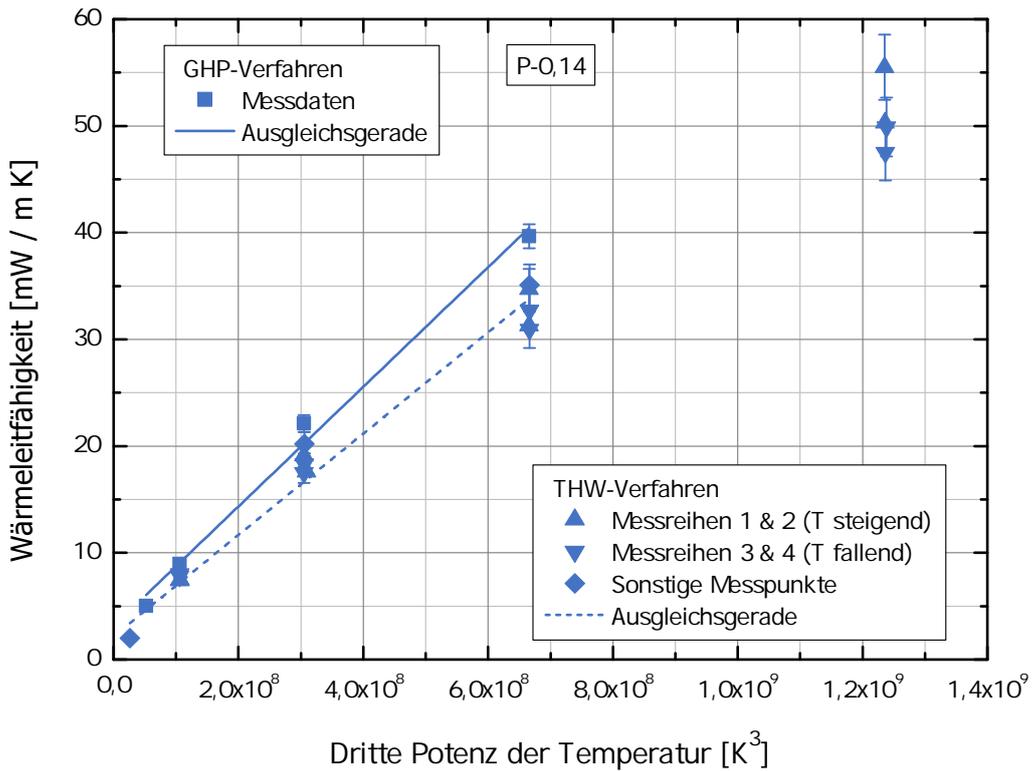


Abbildung 7.3: Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des evakuierten, unge-
trübten Perlit-Pulvers P-0,14 als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus
Abb. 6.5. Für beide Verfahren sind auch die Ausgleichsgeraden der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) gezeigt.

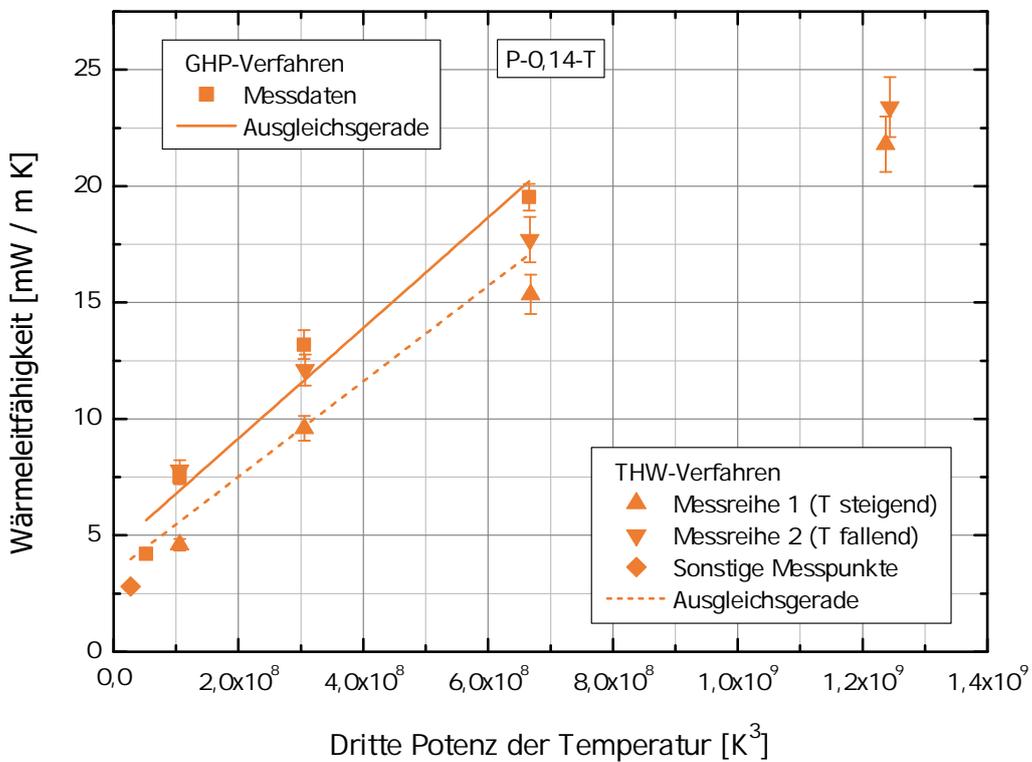


Abbildung 7.4: Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der evakuierten, getrü-
bten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus
Abb. 6.14. Für beide Verfahren sind auch die Ausgleichsgeraden der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) gezeigt.

deutlich größer ist als die in Abschn. 5.3 beschriebene Messunsicherheit. Für P-0,14 nimmt diese Streuung mit steigender Temperatur zu und zeigt folgende Systematik: Ein vergleichsweise hoher (bzw. niedriger) Messwert bei $T = 400\text{ °C}$ korreliert innerhalb der gleichen Messreihe auch mit einem hohen (bzw. niedrigen) Wert bei den höheren Temperaturen $T = 600\text{ °C}$ und $T = 800\text{ °C}$. Bei $T = 200\text{ °C}$ hingegen ist dieses Verhalten invertiert und die vormalig hohen (bzw. niedrigen) Messwerte bei den hohen Temperaturen korrelieren nun mit einem vergleichsweise niedrigen (bzw. hohen) Wert⁸⁷. Für das Probenmaterial P-0,14-T ist ein anderes Verhalten festzustellen: Hier tritt bei $T = 200\text{ °C}$ eine große Abweichung der λ_{THW} -Werte aus beiden Messreihen auf (ca. 25 % zum gemeinsamen Mittelwert), die sich mit zunehmender Temperatur verringert. In beiden Fällen sind mehrere Erklärungsansätze für die beobachtete Streuung bzw. Abweichung denkbar, welche nachfolgend diskutiert werden:

- Erstens können Einflüsse der Probenpräparation als Begründung herangezogen werden: Im Fall von P-0,14 lässt sich die Streuung der Messdaten mit einer statistischen Variation der Schüttdichte in der direkten Umgebung des Hitzdrahts erklären. Diese Variation kann beim Einfüllen des Probenmaterials in die Probenbehälter entstehen. Nachdem die Temperaturwelle, die sich radial vom Hitzdraht nach außen ausbreitet, je nach gewählter Messdauer t_M die weiter außen liegenden Bereiche der Probe gar nicht erreicht, tritt beim THW-Verfahren eine intrinsische Übergewichtung des Materialanteils in der Nähe des Drahts auf. Eine höhere Schüttdichte im Bereich des Drahts führt allgemein zu einer höheren Festkörperwärmeleitfähigkeit (s. Gl. 2.69), die eher bei niedrigen Temperaturen entscheidend ist, jedoch zu einer niedrigeren Strahlungsleitfähigkeit (s. Gl. 2.43), die bei hohen Temperaturen zunehmend relevant wird. Die Kombination dieser beiden Effekte kann somit auch das beobachtete invertierte Verhalten (s. o.) begründen. Im Fall des Probenmaterials P-0,14-T lassen sich die Abweichungen der Messdaten durch eine lokale Variation nicht nur der Dichte, sondern insbesondere des Trübungsmittelanteils erklären. Allgemein dringt die Temperaturwelle aufgrund der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit von P-0,14-T noch weniger weit in die Probe ein als für P-0,14. Nimmt man nun an, dass das Trübungsmittel nicht optimal dispergiert war, kann eine durch die Probenpräparation bedingte statistische Variation des Trübungsmittelanteils im Bereich des Hitzdrahts zu größeren Schwankungen der Festkörperwärmeleitfähigkeit geführt haben. Diese ist besonders bei den niedrigeren Temperaturen $T = 200\text{ °C}$ entscheidend, wo die größten Abweichungen zwischen den beiden Messreihen beobachtet werden. Zwar müsste gemäß dieser Erklärung bei den höheren Temperaturen – wie auch bei P-0,14 – idealtypischerweise ein inverses Temperaturverhalten der λ_{THW} -Werte beider Messreihen beobachtet werden. Es wird jedoch vermutet, dass dieses aufgrund abhängiger Streuung bei P-0,14-T nicht im erwarteten Ausmaß auftritt: Bereits in Abschn. 6.4.2 wurde ein großer Einfluss der abhängigen Streuung für P-0,14-T festgestellt, sodass der Extinktionskoeffizient nicht so stark mit der Dichte bzw. dem Trübungsmittelanteil variiert wie theoretisch zu erwarten wäre. Somit führen die lokalen Variationen des Trübungsmittelanteils zwar zu einer Änderung der Festkörperwärmeleitfähigkeit, jedoch nicht zu einer nennenswerten Änderung des Extinktionskoeffizienten.
- Eine zweite Erklärungsmöglichkeit sind herstellungsbedingte Schwankungen der Materialeigenschaften der untersuchten Proben. Diese können gemäß WULF bei feuerfesten Dämmstoffen wie z. B. Calciumsilikat oder Aluminiumsilikatwolle zu Abweichungen in der gemessenen Wärmeleitfähigkeit bis zu einer Höhe von $\pm 15\%$ führen [220, S. 85 u. 95]. Solche Schwankungen der Materialeigenschaften können allgemein zwar die hier beobachtete Streuung der Messdaten von P-0,14 und P-0,14-T erklären, jedoch nicht das inverse Temperaturverhalten für P-0,14 (s. o.). Dies ist dadurch begründet, dass die Dichte die einzige Materialeigenschaft ist, die gemäß der Theorie des

⁸⁷Dies ist in Abb. 7.3 nur schwer zu erkennen, da sich die einzelnen Datensymbole bei $T = 200\text{ °C}$ überlappen, ergibt sich aber aus den Zahlenwerten der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten.

Wärmetransports in porösen Medien ein derartiges Verhalten verursachen kann. Nachdem die Schüttdichte der hergestellten Pulverproben (d. h. der durchschnittliche Wert für den gesamten Probenbehälter) jedoch nahezu identisch war, kann eine Variation hier ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz können statistische Variationen der lokalen Schüttdichte um den Hitzdraht herum aufgetreten sein, was die Annahme des ersten Erklärungsansatzes ist.

- Als dritter Erklärungsansatz können Umwandlungsprozesse, die in den Probenmaterialien bei höheren Temperaturen auftreten, genannt werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Abgabe von (physikalisch oder chemisch gebundenem) Wasser sowie um Phasenumwandlungen, wie ebenfalls von WULF beschrieben [220, S. 75 u. 79 f.]. Allgemein führen diese Effekte zu systematischen Abweichungen zwischen Messreihen, die mit steigender bzw. fallender Temperatur durchgeführt werden (vgl. [220, S. 96]). Sie sind als Erklärung für die Streuung der λ_{THW} -Werte unwahrscheinlich, denn derartige systematische Abweichungen sind in den Messdaten der reinen Perlit-Materialien P-1,5 und P-0,14 nicht erkennbar. Zusätzlich wurde für P-0,14 eine Testmessung durchgeführt, bei der nach Beendigung einer Messreihe mit aufsteigender Temperatur (von 200 °C bis 800 °C) ein zweites Mal bei $T = 600$ °C gemessen wurde. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Testmessung reproduzierte exakt den Wert, der vorher bereits innerhalb der Messreihe für $T = 600$ °C gemessen wurde. Dies zeigt, dass die Reihenfolge der Temperatur praktisch keinen Einfluss auf das Messergebnis hat, und dass Umwandlungsprozesse – zumindest für reines exp. Perlit – ausgeschlossen werden können. Für P-0,14-T wäre es zwar prinzipiell denkbar, dass die dort auftretenden Abweichungen mit Umwandlungsprozessen des Trübungsmittels SiC zu tun haben. Aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität von Siliziumcarbid [15, S. 14] ergeben sich jedoch keine Hinweise auf Phasenumwandlungen.

Insgesamt betrachtet scheint die Erklärung am plausibelsten, dass die beobachtete Streuung der Messdaten für P-0,14 sowie die Abweichung zwischen den Messreihen für P-0,14-T jeweils durch Einflüsse der Probenpräparation verursacht werden. Eine statistische Variation der lokalen Schüttdichte im Bereich des Hitzdrahts für P-0,14, bzw. eine unvollständige Dispergierung des Trübungsmittels in Zusammenhang mit einer Variation des Trübungsmittelanteils für P-0,14-T, kann als Begründung für die beobachteten Effekte herangezogen werden. Diese lokalen Variationen führen überhaupt nur deshalb zu einer erhöhten Unsicherheit des THW-Verfahrens, weil dieses verfahrensbedingt den Volumenanteil der Probe, der sich in der Nähe des Hitzdrahts befindet, Übergewichtet. Hierzu passt auch, dass für das Probenmaterial P-1,5 keine Streuung beobachtet wird, und dass hier beide Messreihen innerhalb der experimentellen Unsicherheit übereinstimmen: Nachdem die Endzeit t_E der Auswertung hier deutlich näher an der maximal erlaubten Messzeit nach Gl. 5.10 bzw. sogar geringfügig größer als diese war (vgl. Abschn. 5.3), hat die Temperaturwelle im Fall von P-1,5 auch die weiter außen liegenden Bereiche des Probenmaterials durchdrungen. Hierdurch wurden eventuelle statistische Variationen der Schüttdichte ausgeglichen. Der zweite Erklärungsansatz – d. h. herstellungsbedingte Schwankungen der Materialeigenschaften – ist prinzipiell auch denkbar, kann jedoch das beobachtete inverse Temperaturverhalten nicht beschreiben. Hingegen ist die dritte Erklärungsmöglichkeit – d. h. Umwandlungsprozesse bei hohen Temperaturen – aufgrund der Messdaten für P-1,5 und P-0,14, der durchgeführten Testmessung, und der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von SiC sehr unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zum THW-Verfahren werden im GHP-Verfahren deutlich größere Probenvolumina verwendet. Der Volumenunterschied macht mit den in dieser Arbeit verwendeten Probenbehältern in etwa einen Faktor 10 aus. Zudem geht das gesamte Probenvolumen gleichmäßig in das Messergebnis ein; eine intrinsische Übergewichtung bestimmter Bereiche findet nicht statt. Aus diesen Gründen wurde mit dem GHP-Verfahren jeweils nur eine Messreihe aufgenommen, denn statistische oder auch herstellungsbe-

dingte Schwankungen der Materialeigenschaften sollten folglich wesentlich schwächer ausgeprägt sein und Umwandlungsprozesse bei hohen Temperaturen können praktisch ausgeschlossen werden.

7.3.2 Festkörperwärmeleitfähigkeit und scheinbarer Extinktionskoeffizient

Auswertung der Messergebnisse mittels kalorimetrischer Methode

Für die Auswertung der λ_{THW} -Messdaten in den Abbn. 7.2 bis 7.4 wird – wie bereits in Kap. 6 – zunächst die kalorimetrische Methode (Gl. 2.81) verwendet, sodass ein direkter Vergleich mit den numerischen Berechnungen aus Abschn. 7.1 möglich ist. Hierbei werden die schwachen Temperaturabhängigkeiten von λ_F und \hat{E} vernachlässigt und man erhält stattdessen für \hat{E} einen Mittelwert, der sich auf das gesamte zur Berechnung der Ausgleichsgeraden herangezogene Temperaturintervall bezieht [206, S. 1183] (vgl. Abschn. 2.7.1). Bezüglich λ_F führt der gekrümmte (konkave) Temperaturverlauf der λ_{THW} -Werte zu einem geringfügig erhöhten Achsenabschnitt (vgl. Abschn. 6.1.2). Wie die Abbildungen zeigen, sind die Messdaten – zumindest näherungsweise – linear in T^3 , sodass die erste der drei theoretischen Erkenntnisse von EBERT [48, S. 45 f.; 50] (s. S. 125) bestätigt wird⁸⁸. Abweichungen von der Linearität können mit dem temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten (vgl. Abbn. 6.2 u. 6.12) begründet werden. Eine alternative Auswertung mit der spektroskopischen Methode, welche die Temperaturabhängigkeiten von λ_F und \hat{E} berücksichtigt, erfolgt später in diesem Abschnitt.

Die Regressionsgeraden der THW-Messdaten sind in den Abbn. 7.2 bis 7.4 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Für ihre Berechnung wurden die (bis zu fünf) einzelnen Datenpunkte, die jeweils bei gleicher Temperatur gemessen wurden, zunächst gemittelt und die Ausgleichsgerade anschließend durch die temperaturabhängigen Mittelwerte gelegt. Hierdurch wird sichergestellt, dass Temperaturen, bei denen eine höhere Anzahl an Messungen durchgeführt wurde, gegenüber den anderen Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) nicht übergewichtet werden. Aufgrund des leicht temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten ist dies insbesondere für die korrekte Bestimmung der Geradensteigung wichtig.

Nachdem die Steigungen der Ausgleichsgeraden später mit denen des GHP-Verfahrens, wo nur bis maximal $T = 600\text{ °C}$ gemessen werden konnte, verglichen werden sollen, wurden die THW-Datenpunkte für $T = 800\text{ °C}$ nicht zur Berechnung der Regressionsgeraden berücksichtigt. Aufgrund der Krümmung des Temperaturverlaufs der λ_{THW} -Messdaten verläuft ihr Anstieg bei höheren Temperaturen flacher. Der Mittelwert des Extinktionskoeffizienten über das gesamte Temperaturintervall wäre deshalb verfälscht worden, wenn die Messdaten für $T = 800\text{ °C}$ miteinbezogen worden wären.

Durch kalorimetrische Methode bestimmte Festkörperwärmeleitfähigkeit

Aus den Achsenabschnitten der Ausgleichsgeraden durch die THW-Messdaten in den Abbn. 7.2 bis 7.4 ergeben sich Werte für λ_F , die in Tab. 7.1 gezeigt sind. Innerhalb der Messunsicherheit stimmen diese für alle Probenmaterialien mit den Werten überein, die sich in Kap. 6 aus den GHP-Messdaten ergaben, und die zum Vergleich ebenfalls in Tab. 7.1 enthalten sind. Aufgrund dieser Reproduktion von λ_F durch das THW-Verfahren kann die zweite der drei theoretischen Erkenntnisse von EBERT [48, S. 45 f.; 50] (S. 125) mit dieser Arbeit erstmals rein experimentell bestätigt werden. Nachdem folglich das THW-Verfahren – ebenso wie das GHP-Verfahren – unter Verwendung der kalorimetrischen Methode keinen scheinbaren, sondern den wahren Wert von λ_F liefert, ist es gerechtfertigt, einen Mittelwert aus beiden Verfahren zur

⁸⁸Die Erkenntnis, dass mit dem THW-Verfahren gemessene scheinbare Wärmeleitfähigkeiten linear in T^3 sind, konnte für ungetrübe Aerogele bereits von EBERT erstmals auch experimentell nachgewiesen werden [48, S. 80 u. 82].

Tabelle 7.1: Vergleich der Festkörperwärmeleitfähigkeiten λ_F , die durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Zudem zeigt die rechte Spalte die Mittelwerte beider Messverfahren.

Probenmaterial	λ_F [mW/m K] (THW)	λ_F [mW/m K] (GHP)	λ_F [mW/m K] (Mittelwert)
P-1,5	$4,1 \pm 2,9$	$6,4 \pm 1,5$	$5,2 \pm 1,7$
P-0,14	$2,2 \pm 1,4$	$3,1 \pm 1,3$	$2,7 \pm 1,0$
P-0,14-T	$3,4 \pm 1,0$	$4,4 \pm 1,3$	$3,9 \pm 0,8$

exakteren Bestimmung von λ_F zu verwenden. Diese Mittelwerte finden sich für die drei Probenmaterialien ebenfalls in Tab. 7.1. Für P-1,5 zeigt sich jetzt, dass der Mittelwert aus beiden Messverfahren mit dem von BEIKIRCHER & DEMHARTER bestimmten Wert von $\lambda_F = (2,5 \pm 1,5)$ mW/m K [13] innerhalb der experimentellen Unsicherheit übereinstimmt. Dies war für den λ_F -Wert, der sich allein aus den GHP-Messungen ergab, noch nicht der Fall gewesen (vgl. Abschn. 6.1.2). Jedoch dürfte auch der Mittelwert immer noch zu hoch liegen, denn die konkave Krümmung der temperaturabhängigen Messdaten für λ_V tritt in beiden Messverfahren auf. Hingegen wurde die Festkörperwärmeleitfähigkeit in [13] nicht über eine Ausgleichsgerade durch temperaturabhängige λ_V -Werte bestimmt, sondern indem λ_S mit einem spektroskopisch bestimmten Extinktionskoeffizienten berechnet und anschließend von λ_V -Messdaten subtrahiert wurde.

Durch kalorimetrische Methode bestimmter scheinbarer Extinktionskoeffizient

Die scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T wurden über Gl. 2.82 aus den Steigungen B_A der Ausgleichsgeraden durch die THW-Messdaten (s. Abbn. 7.2 bis 7.4) bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 7.2 gezeigt. Hierbei wurde der quadrierte Brechungsindex \hat{n}^2 – ebenso wie in Kap. 6 – über Gl. 2.39 (P-1,5 u.-P-0,14) bzw. Gl. D.5 (P-0,14-T) berechnet. Da die Schüttdichten der Pulverproben während der THW-Messungen praktisch identisch zu denen der GHP-Messungen waren (vgl. Abschn. 5.2 u. 5.3), ergaben sich hierdurch dieselben Werte wie in den Tabn. 6.1 u. 6.5. Zum Vergleich sind die aus den GHP-Messdaten abgeleiteten, wahren Extinktionskoeffizienten \hat{E} ebenfalls in Tab. 7.2 enthalten. Wie zu erwarten, sind die scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A gegenüber den wahren Werten \hat{E} erhöht. Die letzte Spalte von Tab. 7.2 enthält die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$, die gemäß Gl. 7.5 für jedes Probenmaterial aus den experimentellen Daten berechnet wurde.

In Abb. 7.5 (Rautensymbole) sind die aus Tab. 7.2 resultierenden $\delta\hat{E}$ -Werte als Funktion von \hat{E} auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Zudem sind die theoretischen Werte, die sich aus den numerischen

Tabelle 7.2: Vergleich der Extinktionskoeffizienten \hat{E} bzw. \hat{E}_A , die durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Zudem zeigt die rechte Spalte die nach Gl. 7.5 berechnete Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten.

Probenmaterial	B_A [W/m K ⁴] (THW)	\hat{E}_A [m ⁻¹] (THW)	\hat{E} [m ⁻¹] (GHP)	$\delta\hat{E}$ [%]
P-1,5	$(1,421 \pm 0,078) \cdot 10^{-10}$	2.162 ± 119	1.600 ± 37	$35,1 \pm 8,1$
P-0,14	$(4,746 \pm 0,360) \cdot 10^{-11}$	6.704 ± 508	5.677 ± 345	$18,1 \pm 11,5$
P-0,14-T	$(2,048 \pm 0,265) \cdot 10^{-11}$	17.130 ± 2.220	14.780 ± 2.110	$15,9 \pm 22,4$

Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] ergeben (vgl. Abschn. 7.1), enthalten. Sämtliche Datenpunkte beziehen sich auf die Drahtemissivität $\varepsilon_D = 0,1$. Die zum Teil hohe Unsicherheit der experimentellen Daten ist damit begründet, dass die Unsicherheiten aus beiden Messverfahren, die insbesondere für P-0,14-T relativ hoch sind, miteinander kombiniert werden müssen. Qualitativ bestätigt sich auch in den experimentellen Daten, dass $\delta\hat{E}$ mit steigendem \hat{E} abnimmt. Nachdem die wahren Extinktionskoeffizienten der drei Probenmaterialien (s. Tab. 7.2) im Wesentlichen in den Extinktionsbereich fallen, wo $\delta\hat{E}$ -Werte aus den numerischen Berechnungen vorliegen ($\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$ bei EBERT [48], $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ und $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ bei TRAN [202]), ist auch ein quantitativer Vergleich möglich. In allen drei Fällen zeigt sich hierbei, dass die aus den numerischen Berechnungen abgeleiteten $\delta\hat{E}$ -Werte innerhalb der jeweiligen Unsicherheiten mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Für P-0,14-T ist das Ergebnis aufgrund der hohen Unsicherheit zwar nur von geringerer Aussagekraft, jedoch ist der reine Zahlenwert von $\delta\hat{E}$, der sich aus dem Experiment ergibt, in guter Übereinstimmung mit den numerischen Berechnungen, wenn man die angedeutete Ausgleichsfunktion (schwarz gestrichelte Linie in Abb. 7.5) grafisch auf $\hat{E} > 10.000 \text{ m}^{-1}$ extrapoliert. Somit sind die in Abschn. 7.1 erläuterten numerischen Ergebnisse von EBERT [48] und TRAN [202] in Bezug auf $\delta\hat{E}$ durch diese Arbeit erstmalig experimentell bestätigt.

Für $\hat{E} \approx 1.500 \text{ m}^{-1}$ beziehen sich der numerische Datenpunkt aus der Berechnung von EBERT [48] und der experimentelle Datenpunkt für P-1,5 auf einen ähnlichen Wert des reinen Leitungsanteils λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_L \approx 5 \text{ mW/m K}$). Für $\hat{E} \approx 5.000 \text{ m}^{-1}$ und $\hat{E} \approx 10.000 \text{ m}^{-1}$ hingegen ist der in den numerischen Berechnungen von TRAN [202] angenommene λ_L -Wert ($\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$) deutlich höher als

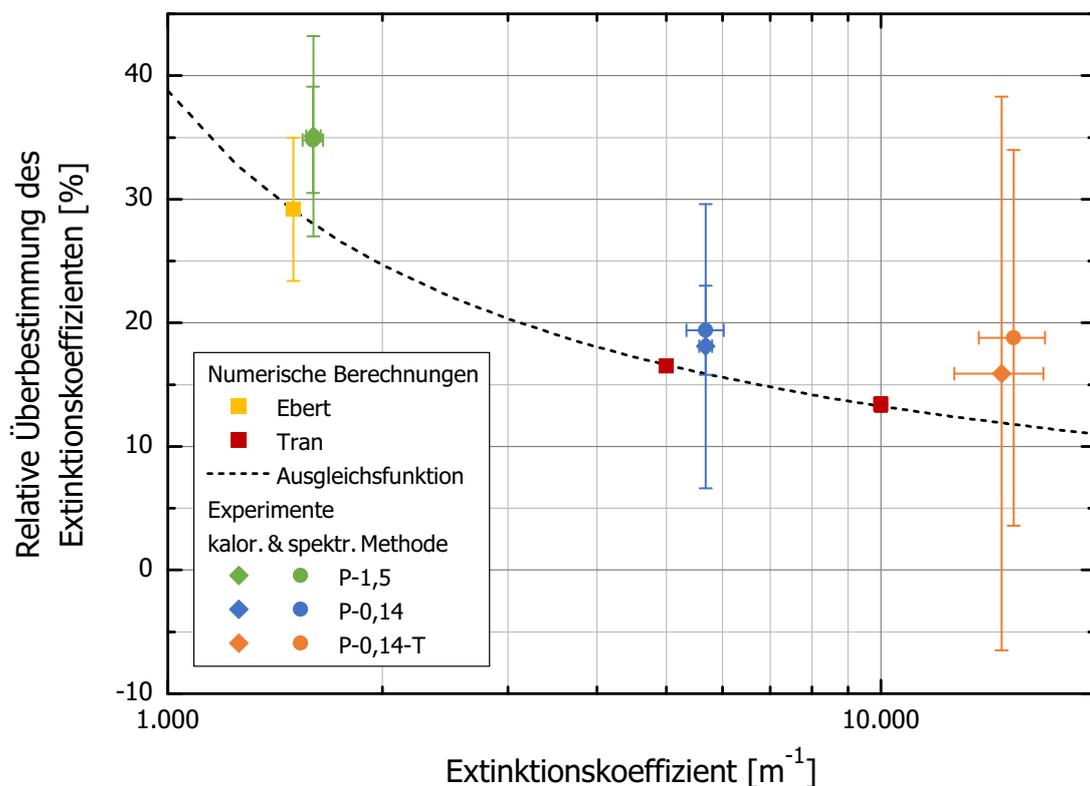


Abbildung 7.5: Relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten im THW-Verfahren als Funktion von \hat{E} für $\varepsilon_D = 0,1$. Das Diagramm vergleicht die aus den numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] abgeleiteten $\delta\hat{E}$ -Werte mit den rein experimentellen Daten der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T. Bei den experimentellen $\delta\hat{E}$ -Werten sind sowohl die Daten aus Tab. 7.2 (Rautensymbole), die mittels der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) bestimmt wurden, als auch die Daten aus Tab. 7.5 (Kreissymbole), die mittels der spektroskopische Methode (Gl. 6.2) bestimmt wurden, enthalten. Die schwarz gestrichelte Kurve ist eine Ausgleichsfunktion durch die numerischen $\delta\hat{E}$ -Werte, deren Bestimmungsgleichung durch Gl. 7.7 gegeben ist.

bei den Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T ($\lambda_L \approx 3-4 \text{ mW/m K}$, vgl. Tab. 7.1). Trotzdem ergibt sich für alle drei Probenmaterialien eine gute Übereinstimmung der jeweiligen relativen Überbestimmung $\delta\hat{E}$. Dies stützt eindeutig die Hypothese aus Abschn. 7.1, dass eine Variation von λ_L keinen Einfluss auf \hat{E}_A hat, und dass \hat{E}_A deshalb nur von \hat{E} und ε_D abhängt. Zumindest für $\lambda_L \leq 34,6 \text{ mW/m K}$ gibt es keinen Hinweis darauf, dass \hat{E}_A eine Funktion von λ_L wäre.

Auswertung der Messergebnisse mittels spektroskopischer Methode

Die in Abschn. 6.1.2 vorgestellte spektroskopische Methode (Gl. 6.2), welche im Gegensatz zur kalorimetrischen Methode die Temperaturabhängigkeiten der Festkörperwärmeleitfähigkeit und des Extinktionskoeffizienten berücksichtigt, kann auch zur Beschreibung der temperaturabhängigen λ_{THW} -Messdaten in den Abbn. 7.2 bis 7.4 verwendet werden. Bei der Anpassung der Parameter F und G an die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} erwartet man aufgrund der theoretischen Erkenntnisse von EBERT [48, S. 45 f.; 50] (s. S. 125), dass man nicht den zur eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V bzw. zum wahren Extinktionskoeffizienten \hat{E} gehörigen wahren Faktor F erhält, sondern nur einen scheinbaren Faktor F_A , der mit dem scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A über die Beziehung $\hat{E}_A = F_A \rho \hat{e}_R^*(T)$ (vgl. Abschn. 6.1.2) zusammenhängt. Nachdem sich sowohl F als auch F_A auf denselben, IR-spektroskopisch ermittelten, massenspezifischen Extinktionskoeffizienten $\hat{e}_R^*(T)$ beziehen, müsste F_A bei gleicher Schüttdichte der Probenmaterialien gegenüber F erhöht sein. Analog zu Gl. 7.5 erhält man somit die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten aus der spektroskopischen Methode, indem man die Faktoren F (aus GHP-Messdaten) und F_A (aus THW-Messdaten) miteinander vergleicht:

$$\delta\hat{E} = \frac{F_A - F}{F} = \frac{F_A}{F} - 1 \quad (7.6)$$

Hingegen wird durch die Ergebnisse der kalorimetrischen Methode (Abb. 7.5) nahegelegt, dass der Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit (d. h. die Festkörperwärmeleitfähigkeit der evakuierten Probenmaterialien) nicht unterbestimmt wird. Folglich sollten die Proportionalitätsfaktoren G , die sich einerseits aus GHP- und andererseits aus THW-Messdaten ergeben, übereinstimmen.

Für die Bestimmung der Parameter F_A und G wurde Gl. 6.2 an die Mittelwerte, die bereits zur Anwendung der kalorimetrischen Methode auf die λ_{THW} -Messdaten (s. Abbn. 7.2 bis 7.4) für jede Temperatur berechnet wurden, angepasst. Nachdem die Temperaturabhängigkeit auch für die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} korrekt durch Gl. 6.2 erfasst werden sollte, wurden zunächst alle fünf Temperaturen (zwischen Raumtemperatur und 800°C) für die Auswertung herangezogen. Die aus dieser ersten Anpassung resultierenden Fit-Kurven sind in Abb. 7.6 als gestrichelte Linien zusammen mit den THW-Messdaten dargestellt. Weiterhin lieferte die Anpassung Werte für F_A , die in Tab. 7.3 zusammen mit den GHP-Daten für den wahren Wert von F (s. Tabn. 6.2 u. 6.6) gezeigt sind. Außerdem wurde die Überbestimmung $\delta\hat{E}$ gemäß Gl. 7.6 aus F_A und F berechnet. Verglichen mit den Ergebnissen, die sich aus der kalorimetrischen Methode ergaben (s. Tab. 7.2), ist $\delta\hat{E}$ in Tab. 7.3 für P-1,5 minimal und für P-0,14 sowie P-0,14-T deutlich erhöht. Als Grund für diese Abweichung konnte der folgende Zusammenhang identifiziert werden: Wie in Abschn. 6.1.1 bereits ausgeführt, sind die spektroskopisch bestimmten massenspezifischen Extinktionskoeffizienten \hat{e}_R^* insbesondere für $T > 600^\circ\text{C}$ einerseits mit einem systematischen Fehler (d. h. die Werte fallen systematisch zu klein aus) und andererseits mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet. Die Gründe hierfür liegen darin, dass die spektralen \hat{e}_Λ^* -Werte nur im Bereich $1,4 \mu\text{m} \leq \Lambda \leq 18 \mu\text{m}$ gemessen werden konnten, und dass unterhalb von ca. $3 \mu\text{m}$ die statistische Genauigkeit aufgrund der niedrigen Intensität der IR-Strahlungsquelle verringert ist (vgl. Abschn. 6.1.1). Dabei lassen sich die in Abschn. 6.1.1 für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 getroffenen Aussagen direkt auf die getrübe Pulvermischung P-0,14-T, die in Abschn. 6.4.1 spektroskopisch untersucht

wurde, übertragen. Für P-0,14-T dürften die Abweichungen für $T > 600\text{ °C}$ sogar verstärkt auftreten, da die spektrale Extinktion bei kleinen Wellenlängen aufgrund von Streuung an Partikeln im μm -Bereich nochmals deutlicher ansteigt als bei P-1,5 und P-0,14 (vgl. Abbn. 6.1 u. 6.11). Nachdem die Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Kap. 6 mit der GHP-Apparatur nur bis maximal $T = 600\text{ °C}$ durchgeführt werden konnten, waren die Einflüsse des Spektrometers auf die Genauigkeit von $\hat{\epsilon}_R^*$ dort nicht relevant. Für die nun behandelten THW-Messungen bis $T = 800\text{ °C}$ müssen sie jedoch in Betracht gezogen werden.

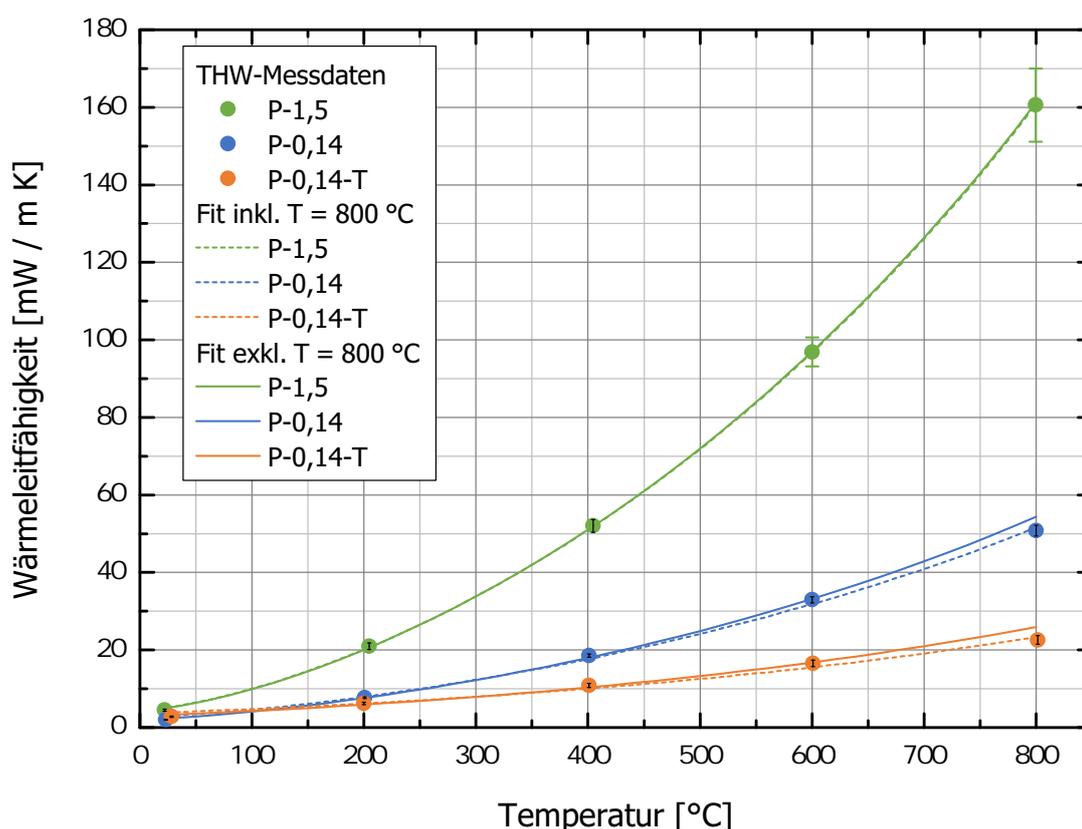


Abbildung 7.6: Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der evakuierten Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur. Als Messdaten (Kreissymbole) sind für jede Temperatur die Mittelwerte der jeweiligen Daten aus den Abbn. 7.2 bis 7.4 gezeigt. Die Fit-Kurven wurden mit der spektroskopischen Methode durch Anpassung der Parameter F (bzw. F_A) und G in Gl. 6.2 an die Messdaten bestimmt. Bei den gestrichelten Kurven (erste Anpassung) wurden jeweils die Datenpunkte aller fünf Temperaturen herangezogen; bei den durchgezogenen Kurven (zweite Anpassung) wurden die Datenpunkte für $T = 800\text{ °C}$ ignoriert und anschließend jeweils eine Extrapolation auf $T > 600\text{ °C}$ durchgeführt.

Tabelle 7.3: Vergleich der Faktoren F bzw. F_A , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Dabei bezieht sich F_A auf die erste Anpassung (gestrichelte Kurven in Abb. 7.6), bei denen der Datenpunkt bei $T = 800\text{ °C}$ miteinbezogen wurde. Zudem zeigt die rechte Spalte die nach Gl. 7.6 berechnete Überbestimmung $\delta\hat{\epsilon}$ des Extinktionskoeffizienten.

Probenmaterial	F_A [1] (THW, 1. Anpassung)	F [1] (GHP)	$\delta\hat{\epsilon}$ [%]
P-1,5	$0,9030 \pm 0,0031$	$0,6671 \pm 0,0208$	$35,4 \pm 4,3$
P-0,14	$0,8386 \pm 0,0279$	$0,6522 \pm 0,0113$	$28,6 \pm 4,9$
P-0,14-T	$0,4005 \pm 0,0346$	$0,2823 \pm 0,0297$	$41,9 \pm 19,4$

In einem Versuch, die soeben beschriebenen Abweichungen zu quantifizieren, wurden für die fünf Temperaturen, bei denen in Abb. 7.6 THW-Messdaten vorliegen, exemplarische Berechnungen des Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*$ mit modifizierten bzw. erweiterten Extinktionsspektren der Probenmaterialien durchgeführt. Hierzu wurde einerseits der gemessene Verlauf von $\hat{\epsilon}_\Lambda^*$ (Abbn. 6.1 u. 6.11) bei kurzen Wellenlängen bis zu $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ linear extrapoliert, um die Wellenlängen-Limitierung und die verringerte statistische Genauigkeit des Spektrometers unterhalb von $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ zu eliminieren. Andererseits wurde für Wellenlängen oberhalb von $\Lambda = 18 \mu\text{m}$ eine Erweiterung der Extinktionsspektren anhand von Literaturdaten vorgenommen. Dabei wurde für die beiden Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 die spektrale Extinktion von $\alpha\text{-SiO}_2$, die von HEINEMANN [83, S. 38] an einem Aerogel gemessen wurde, verwendet. Für die getrübbte Pulvermischung P-0,14-T wurden Daten von NAPP ET AL. [141] für reines Siliziumcarbid bzw. eine Mischung mit gef. Kieselsäure zugrundegelegt. Die Erweiterung der jeweiligen Extinktionsspektren wurde bis $\Lambda = 50 \mu\text{m}$ vorgenommen, da oberhalb davon weder von $\alpha\text{-SiO}_2$ noch von SiC nennenswerte Beiträge zur Extinktion zu erwarten sind [83, S. 38; 141], und da das Planck-Spektrum selbst bei Raumtemperatur nahezu vollständig in den Wellenlängenbereich unter $50 \mu\text{m}$ fällt (vgl. Abb. 6.3).

Mit diesen Berechnungen konnten die Überlegungen aus Abschn. 6.1.1 (S. 99) im Wesentlichen bestätigt werden. Konkret zeigte sich, dass die Abweichungen zwischen dem Rosseland-Mittel des gemessenen Spektrums und dem des modifizierten bzw. erweiterten Spektrums für $200^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ stets kleiner als 3 % und in der Regel sogar kleiner als 1,5 % waren. Die $\hat{\epsilon}_R^*$ -Werte in den Abbn. 6.2 u. 6.12 in diesem Temperaturbereich können somit als verlässlich eingestuft werden. Hingegen ergab sich aus den Berechnungen für $T = 800^\circ\text{C}$, dass das Rosseland-Mittel des gemessenen Spektrums systematisch um 3–5 % zu klein ausfällt. Da die Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand bei hohen Temperaturen im Wesentlichen durch den Strahlungsanteil gegeben ist, wirkt sich dieser Fehler direkt auf die über Gl. 6.2 berechnete Wärmeleitfähigkeit aus und sorgt dort für einen Fehler in derselben Größenordnung (3–5 %, entspricht absolut 1–5 mW/m K). Für Raumtemperatur treten insgesamt die größten prozentualen Abweichungen in $\hat{\epsilon}_R^*$ auf. Hier ist das Rosseland-Mittel des gemessenen Spektrums systematisch um ca. 10 % zu niedrig. Dies ist hauptsächlich damit zu erklären, dass der Wellenlängenbereich $18 \mu\text{m} < \Lambda \leq 50 \mu\text{m}$, der eine Absorptionsbande von $\alpha\text{-SiO}_2$ enthält, vom Spektrometer nicht erfasst wird (vgl. S. 99). Aufgrund des Verhältnisses zwischen Festkörper- und Strahlungsanteil in Gl. 6.2 ist der absolute Fehler in mW/m K, der sich hieraus ergibt, jedoch wesentlich kleiner (0,1–0,3 mW/m K) als bei $T = 800^\circ\text{C}$.

Um den fehlerhaften Einfluss des verwendeten Spektrometers auf das experimentelle Rosseland-Mittel zu eliminieren, wurde die Anpassung der Parameter F_A und G in Gl. 6.2 an die THW-Messdaten in Abb. 7.6 noch ein zweites Mal durchgeführt. Nachdem soeben gezeigt wurde, dass relevante Abweichungen im Wesentlichen nur bei den Messdaten für $T = 800^\circ\text{C}$ auftreten, wurden die λ_{THW} -Werte für diese Temperatur bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Die resultierenden Fit-Kurven sind in Abb. 7.6 als durchgezogene Linien dargestellt; sie wurden trotzdem bis $T = 800^\circ\text{C}$ extrapoliert und eingezeichnet. Im Vergleich der Kurven beider Anpassungen fällt auf, dass die Unterschiede für das Probenmaterial P-1,5 nur minimal, für P-0,14 und P-0,14-T jedoch stärker ausgeprägt sind. Um die jeweilige Übereinstimmung der Kurven der ersten bzw. zweiten Anpassung mit den THW-Messdaten beurteilen zu können, sind die Unsicherheiten der Mittelwerte in Abb. 7.6 innerhalb der Datenpunkte schwarz eingezeichnet. Für $T \leq 600^\circ\text{C}$ ist festzuhalten, dass die Fit-Kurven der zweiten Anpassung (durchgezogene Kurven) die Messdaten insgesamt besser beschreiben. Sie weichen lediglich bei $T = 800^\circ\text{C}$ nach oben ab. Dieses Verhalten deckt sich mit der Tatsache, dass das berechnete Rosseland-Mittel für $T > 600^\circ\text{C}$ um bis zu 5 % zu klein ist (s. o.). Im Gegensatz dazu stimmen die Fit-Kurven der ersten Anpassung (gestrichelte Kurven) zwar gut mit den THW-Messdaten bei $T = 800^\circ\text{C}$ überein. Sie weichen jedoch zwischen $T = 400^\circ\text{C}$ und $T = 600^\circ\text{C}$ nach unten ab und verlaufen dort knapp außerhalb des Intervalls der Unsicherheit. Bei Raumtemperatur liegen sie außerdem zu hoch.

Für eine möglichst genaue Bestimmung der Parameter F_A und G aus den λ_{THW} -Messdaten sind die Fit-Kurven der zweiten Anpassung (durchgezogene Kurven in Abb. 7.6) zu verwenden, da hier die Messungen bei $T = 800\text{ °C}$ nicht berücksichtigt wurden. Folglich sind die fehlerhaften Effekte des Spektrometers in der Regel kleiner als 1,5% (s. o.) und können in guter Näherung vernachlässigt werden. Die Abweichung der Kurven zu den THW-Messdaten bei $T = 800\text{ °C}$ ist faktisch auf das um bis zu 5% zu niedrige Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*$ für $T > 600\text{ °C}$ zurückzuführen. Somit werden im Folgenden die Parameter F_A und G der zweiten Anpassung diskutiert; diese sind in den Tabn. 7.4 u. 7.5 gezeigt.

Durch spektroskopische Methode bestimmte Festkörperwärmeleitfähigkeit

In Bezug auf G zeigt sich im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten eine Übereinstimmung mit den Werten, die aus den GHP-Messdaten bestimmt wurden (s. Tab. 7.4). Für die Auswertung mittels spektroskopischer Methode (Gl. 6.2) entspricht dieses Ergebnis der theoretischen Erkenntnis von EBERT, dass die Festkörperwärmeleitfähigkeit durch das THW-Verfahren korrekt ermittelt werden kann [48, S. 45 f.; 50] (s. S. 125). Dies wurde auch bereits im Rahmen der Auswertung mit der kalorimetrischen Methode bestätigt. Es ist deshalb erneut gerechtfertigt, die Mittelwerte von G aus beiden Messverfahren zu verwenden; diese Werte sind ebenfalls in Tab. 7.4 enthalten.

Durch spektroskopische Methode bestimmter scheinbarer Extinktionskoeffizient

Bezüglich F_A bestätigt sich die theoretische Erwartung, dass die Werte, die sich aus den THW-Messungen ergeben, gegenüber den wahren Werten F aus den GHP-Messungen erhöht sind (s. Tab. 7.5). Die rechte Spalte der Tabelle enthält hierzu auch die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$, die gemäß Gl. 7.6 berechnet

Tabelle 7.4: Vergleich der Faktoren G , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Zudem zeigt die rechte Spalte die Mittelwerte beider Messverfahren.

Probenmaterial	$G [1] \text{ (THW)}$	$G [1] \text{ (GHP)}$	$G [1] \text{ (Mittelwert)}$
P-1,5	$(9,10 \pm 2,03) \cdot 10^{-4}$	$(1,16 \pm 1,39) \cdot 10^{-3}$	$(1,03 \pm 0,71) \cdot 10^{-3}$
P-0,14	$(8,05 \pm 2,67) \cdot 10^{-4}$	$(1,05 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$	$(9,29 \pm 1,75) \cdot 10^{-4}$
P-0,14-T	$(1,85 \pm 0,34) \cdot 10^{-3}$	$(2,22 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$	$(2,03 \pm 0,34) \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7.5: Vergleich der Faktoren F bzw. F_A , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Dabei bezieht sich F_A auf die zweite Anpassung (durchgezogene Kurven in Abb. 7.6), bei denen der Datenpunkt bei $T = 800\text{ °C}$ ignoriert wurde. Zudem zeigt die rechte Spalte die nach Gl. 7.6 berechnete Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten.

Probenmaterial	$F_A [1] \text{ (THW, 2. Anpassung)}$	$F [1] \text{ (GHP)}$	$\delta\hat{E} [\%]$
P-1,5	$0,8990 \pm 0,0055$	$0,6671 \pm 0,0208$	$34,8 \pm 4,3$
P-0,14	$0,7786 \pm 0,0189$	$0,6522 \pm 0,0113$	$19,4 \pm 3,6$
P-0,14-T	$0,3353 \pm 0,0242$	$0,2823 \pm 0,0297$	$18,8 \pm 15,2$

wurde. Für P-1,5 ist der $\delta\hat{E}$ -Wert noch in guter Übereinstimmung mit dem ursprünglich berechneten Wert der ersten Anpassung (vgl. Tab. 7.3), da die zugehörigen Fit-Kurven praktisch übereinander liegen (vgl. Abb. 7.6). Für P-0,14 und P-0,14-T weichen die $\delta\hat{E}$ -Werte in Tab. 7.5 jedoch deutlich von den Werten der ersten Anpassung ab, obwohl die jeweiligen Fit-Kurven in Abb. 7.6 sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies zeigt die hohe Sensitivität der Größe $\delta\hat{E}$ bereits auf kleine Änderungen der Eingangsparameter F_A und F .

Die $\delta\hat{E}$ -Werte der zweiten Anpassung aus Tab. 7.5 sind in Abb. 7.5 auch grafisch dargestellt und können anhand dieser Abbildung sowohl mit der relativen Überbestimmung, die sich aus der kalorimetrischen Methode ergab, als auch mit den $\delta\hat{E}$ -Werten, die aufgrund der numerischen Berechnungen theoretisch zu erwarten sind, verglichen werden. Dabei ist innerhalb der jeweiligen Unsicherheiten eine Übereinstimmung festzustellen. Somit führen beide Verfahren, die für die Auswertung der λ_{THW} -Messdaten verwendet wurden, d. h. die kalorimetrische und die spektroskopische Methode, unabhängig voneinander zum selben Ergebnis in Bezug auf $\delta\hat{E}$. Da die Unsicherheiten in $\delta\hat{E}$ bei der spektroskopischen Methode (Kreissymbole in Abb. 7.5) jedoch kleiner ausfallen als bei der kalorimetrischen Methode (Rautensymbole), kann die Verlässlichkeit der aus Abb. 7.5 abgeleiteten Ergebnisse sogar erhöht werden.

7.4 Schlussfolgerungen aus den experimentellen Ergebnissen

Folgerungen für die Anwendbarkeit des Hitzdrahtverfahrens auf poröse Medien

Wie Abb. 7.5 zeigt, konnten die Ergebnisse der numerischen Berechnungen von Ebert [48] und TRAN [202] in Bezug auf die relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten erstmalig rein experimentell bestätigt werden. Weiterhin ergeben sich aus den durchgeführten Experimenten keine Hinweise darauf, dass $\delta\hat{E}$ von λ_F (bzw. allgemeiner: λ_L) abhängen würde (s. Abschn. 7.3). Hieraus folgt, dass Abb. 7.5 eine für das Hitzdrahtverfahren weitreichende Gültigkeit besitzt, denn sie bezieht sich auf eine typische Drahtemissivität von $\varepsilon_D = 0,1$ (reflektierende Drahtoberfläche) sowie einen großen Bereich des Leitungsanteils λ_L (zwischen ca. 2 mW/m K für P-0,14 und 34,6 mW/m K in der Berechnung von TRAN [202]). Die durch die Abbildung dargestellte Beziehung zwischen \hat{E} und $\delta\hat{E}$ kann deshalb verwendet werden, um die für eine THW-Messung erwarteten Werte von \hat{E}_A und $\Delta\lambda_{THW}$ im Voraus abzuschätzen, beziehungsweise das Ergebnis einer bereits durchgeführten Messung nachträglich zu korrigieren. Hierzu muss wie folgt vorgegangen werden:

- Falls der wahre Extinktionskoeffizient \hat{E} der Probe bekannt ist⁸⁹, kann die Überbestimmung $\delta\hat{E}$ aus Abb. 7.5 abgelesen und anschließend E_A mit Gl. 7.5 berechnet werden. Weiterhin lässt sich der Korrekturterm $\Delta\lambda_{THW}$, der die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren beschreibt, direkt über Gl. 7.4 bestimmen. Nachdem $\delta\hat{E}$ bisher nur für die drei Extinktionskoeffizienten, bei denen die numerischen Berechnungen durchgeführt wurden, exakt bekannt ist, wurde in Abb. 7.5 eine Ausgleichsfunktion (schwarz gestrichelte Kurve) durch die numerisch ermittelten Datenpunkte eingezeichnet. Diese kann als Anhaltspunkt für hiervon abweichende \hat{E} -Werte benutzt werden und hat folgende Bestimmungsgleichung:

$$\delta\hat{E} [\%] = \frac{1}{(\hat{E} [\text{m}^{-1}])^{C_1} - C_2} \Leftrightarrow \hat{E}_A [\text{m}^{-1}] = \hat{E} [\text{m}^{-1}] \left(\frac{0,01}{(\hat{E} [\text{m}^{-1}])^{C_1} - C_2} + 1 \right) \quad (7.7)$$

⁸⁹Dieser Fall wird in der Praxis nur selten auftreten, da hierzu in der Regel vorherige GHP-Messungen erforderlich sind. Ein Beispiel wäre jedoch ein Material, bei dem abhängige Streuung ausgeschlossen werden kann (d. h. $F \approx 1$), und für das spektroskopisch bestimmte $\hat{\varepsilon}_R^*$ -Werte vorliegen, sodass über Gl. 6.3 ein Mittelwert für \hat{E}_R^* berechnet werden kann.

Die angepassten Werte der Parameter C_1 und C_2 betragen $C_1 = 1,856 \cdot 10^{-2}$ und $C_2 = 1,111$. Mit der angegebenen Umformung kann wahlweise auch direkt der scheinbare Extinktionskoeffizient \hat{E}_A aus \hat{E} berechnet werden. Der Faktor 0,01 resultiert daraus, dass $\delta\hat{E}$ in der linken Version von Gl. 7.7 als Prozentzahl ausgegeben wird. Die algebraische Form von Gl. 7.7 gibt den physikalischen Zusammenhang zwischen $\delta\hat{E}$ und \hat{E} wahrscheinlich nicht korrekt wieder, ist aber gut in der Lage, die numerischen Datenpunkte in Abb. 7.5 im Bereich $1.500 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$ zu beschreiben. Zudem ist das Ergebnis $\delta\hat{E} = 0$ im Grenzfall $\hat{E} \rightarrow \infty$ physikalisch plausibel. Deshalb sollte es möglich sein, Gl. 7.7 auf den gesamten Extinktionsbereich von $1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} < \infty$ zu extrapolieren⁹⁰, ohne dass hierbei wesentliche Abweichungen zu erwarten sind.

- Falls nicht \hat{E} , sondern nur der scheinbare Wert \hat{E}_A bekannt ist (z. B. aus temperaturabhängigen THW-Messungen), so ist eine näherungsweise Bestimmung von \hat{E} trotzdem durch iterative Berechnung möglich⁹¹: Ausgehend von einer ersten Schätzung für \hat{E} kann Gl. 7.7 zur Berechnung des zugehörigen \hat{E}_A -Werts verwendet werden. Wiederholt man dies mit verändertem – und an das Ergebnis der letzten Berechnung angepasstem – \hat{E} so lange bis der berechnete \hat{E}_A -Wert mit dem aus den Messungen abgeleiteten Wert übereinstimmt, so entspricht der zuletzt verwendete \hat{E} -Wert dem gesuchten Wert. Die erzielbare Genauigkeit hängt dabei lediglich von der Anzahl der Iterationsschritte ab. Sobald die Abweichung zwischen dem berechneten und dem gemessenen \hat{E}_A -Wert jedoch kleiner als ca. 1 % wird, ist es unnötig, weitere Iterationen durchzuführen. Dies ist damit begründet, dass die experimentelle Genauigkeit in der Regel nicht besser sein wird. Nach erfolgter Iteration kann auch der Korrekturterm $\Delta\lambda_{THW}$ gemäß Gl. 7.4 berechnet werden.
- Nachdem numerische Berechnungen – wie von EBERT [48] und TRAN [202] durchgeführt – eine weitere Zugriffsmöglichkeit auf die scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\Delta\lambda_{THW}$ bieten, ist es alternativ auch möglich, $\Delta\lambda_{THW}$ für das zu untersuchende Probenmaterial direkt numerisch zu ermitteln.

Addiert man den durch eine der drei Varianten bestimmten Korrekturterm $\Delta\lambda_{THW}$ anschließend zur gemessenen scheinbaren Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} , so ergibt sich hieraus die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V (bei evakuierten Proben) bzw. λ_E (s. Gl. 7.1).

Nachdem die durch Gl. 7.7 in Verbindung mit den Gln. 7.5 u. 7.4 gegebene Korrektur aller Voraussicht nach im gesamten Extinktionsbereich $1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} < \infty$ gültig ist (s. o.), lässt sie sich nicht nur auf die ursprünglich betrachteten porösen Medien mit moderater Extinktion ($1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$) anwenden, sondern auf den kompletten Bereich nahe der Gültigkeit des Strahlungsdiffusionsmodells mit $\hat{E} \geq 1.000 \text{ m}^{-1}$. In Bezug auf den Leitungsanteil λ_L ist die Korrektur für $2 \text{ mW/m K} \leq \lambda_L \leq 34,6 \text{ mW/m K}$ durch die Ergebnisse von Abb. 7.5 abgesichert. Sie dürfte auch hier in einem erweiterten Bereich von ca. $1 \text{ mW/m K} \leq \lambda_L \leq 100 \text{ mW/m K}$ ohne signifikante Abweichungen gültig bleiben. Ein experimenteller Hinweis, der diese Vermutung für $\lambda_L \geq 34,6 \text{ mW/m K}$ bestätigt, wird in Abschn. 8.2.1 beschrieben.

Mit den bisherigen Ergebnissen soll abschließend noch beurteilt werden, wann das THW-Verfahren tatsächlich sicher angewendet werden kann, ohne dass die eff. Wärmeleitfähigkeit unterbestimmt wird. Maßgeblich hierfür ist alleinig die relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ aus Gl. 7.2. Diese hängt sowohl von λ_E – und somit von λ_L , \hat{E} und T (s. Gl. 2.35) – als auch von $\Delta\lambda_{THW}$ – und somit erneut von \hat{E} und T , sowie zusätzlich von $\delta\hat{E}$ (s. Gl. 7.4) – ab, wobei $\delta\hat{E}$ über Gl. 7.7 wiederum direkt mit \hat{E} zusammenhängt. In der Arbeit von TRAN [202] wurde die Abhängigkeit der relativen Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ vom Leitungsanteil λ_L nicht berücksichtigt, denn λ_L wurde als fester Wert gesetzt. Folglich beziehen sich die

⁹⁰Die untere Grenze ergibt sich dabei aus den Ergebnissen von EBERT [48, S. 48 f.; 50], da für $\hat{E} \leq 1.000 \text{ m}^{-1}$ eine Auswertung der THW-Messung zunächst nicht möglich ist und anschließend der Bereich semitransparenter Medien beginnt (vgl. Abschn. 7.1).

⁹¹Allein durch algebraische Umformung von Gl. 7.7 ist es nicht möglich, eine explizite Gleichung für \hat{E} als Funktion von \hat{E}_A anzugeben.

von TRAN [80; 202] angegebenen Mindestwerte \hat{E}_{min} auch nur auf ein Medium mit $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$. Eine detailliertere Betrachtung erfolgt nun anhand von Abb. 7.7. Dort ist $\delta\lambda_{THW}$ mit den soeben beschriebenen Abhängigkeiten als Funktion von \hat{E} mit verschiedenen Werten von T und λ_L als Parameter aufgetragen. Man kann nun davon ausgehen, dass die relative Unterbestimmung in der üblichen experimentellen Unsicherheit des THW-Verfahrens untergehen wird, wenn $\delta\lambda_{THW} \leq 1\%$ ist. Dabei zeigt Abb. 7.7, dass beispielsweise für $T = 1.000^\circ\text{C}$ und $\lambda_L = 5 \text{ mW/m K}$ ein Mindestextinktionskoeffizient von $\hat{E}_{min} \approx 600.000 \text{ m}^{-1}$ erforderlich ist, um $\delta\lambda_{THW}$ auf weniger als 1% zu reduzieren. Dieser Wert ist deutlich größer als der von TRAN angegebene Mindestextinktionskoeffizient bei $T = 1.000^\circ\text{C}$ ($\hat{E}_{min} = 100.000 \text{ m}^{-1}$ [202]). Im Gegensatz liegt \hat{E}_{min} gemäß Abb. 7.7 für $T = 25^\circ\text{C}$ und $\lambda_L = 100 \text{ mW/m K}$ bei weniger als $\hat{E}_{min} = 2.000 \text{ m}^{-1}$, während TRAN für Raumtemperatur den Wert $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ angibt [202].

Nachdem Gl. 7.7 mit steigendem \hat{E} nur sehr langsam abfällt, ergeben sich selbst bei sehr hohen Extinktionskoeffizienten immer noch vergleichsweise hohe $\delta\hat{E}$ -Werte. Beispielsweise nimmt die Überbestimmung bei einer Extrapolation von Gl. 7.7 auf $\hat{E} = 1.000.000 \text{ m}^{-1}$ einen Wert von $\delta\hat{E} = 5,5\%$ an. Demnach sind Strahlungseffekte im Hitzdrahtverfahren prinzipiell auch für opake Medien zu erwarten. Die daraus resultierende Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ wird in der Praxis jedoch keine Rolle spielen. Wie aus Abb. 7.7 zu entnehmen ist, ist $\delta\lambda_{THW}$ für $\hat{E} \geq 100.000 \text{ m}^{-1}$ bereits mit $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ kleiner als 1%. Nachdem opake Medien noch (zum Teil deutlich) höhere Festkörperwärmeleitfähigkeiten aufweisen, wird $\delta\lambda_{THW}$ in der Regel noch wesentlich niedriger sein.

Folgerungen für die Abhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten vom Leitungsanteil der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Die experimentellen Ergebnisse aus Abschn. 7.3 und der Vergleich mit den numerischen Berechnungen in Abb. 7.5 implizieren, dass $\delta\hat{E}$ und somit \hat{E}_A – zumindest innerhalb der bislang untersuchten Bereiche

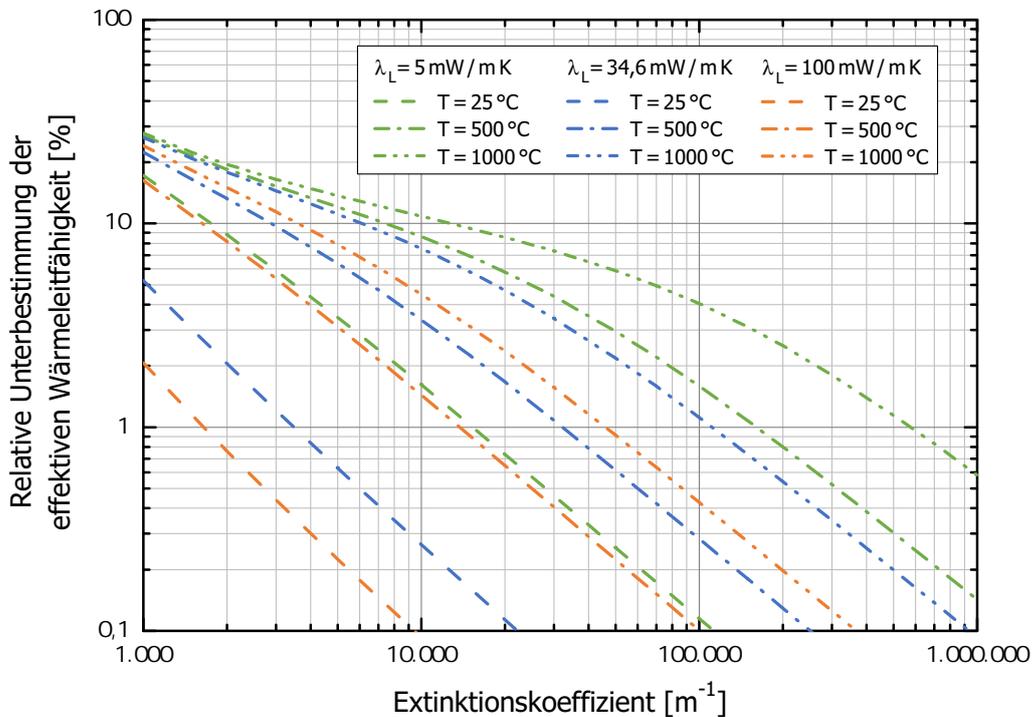


Abbildung 7.7: Relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ der eff. Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren, die auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit zu erwarten ist, als Funktion des Extinktionskoeffizienten \hat{E} bei verschiedenen Temperaturen T und Leitungsanteilen λ_L .

$1.500 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \lesssim 15.000 \text{ m}^{-1}$ und $2 \text{ mW/m K} \lesssim \lambda_L \leq 34,6 \text{ mW/m K}$ – nicht von λ_L abhängen. Dies deutet darauf hin, dass das THW-Verfahren lediglich den Strahlungsanteil der eff. Wärmeleitfähigkeit unterbestimmt, nicht aber den Leitungsanteil. In Bezug auf das theoretische Verständnis der Strahlungseffekte im Hitzdrahtexperiment ist dies eine wichtige Feststellung. Es ist hierdurch auch möglich, die Ergebnisse der numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202] zu vereinheitlichen. Bisher war dies nicht möglich, da sich die Berechnungen jeweils auf deutlich verschiedene Werte von λ_L bezogen und der Einfluss von λ_L nicht bekannt war. Die Vereinheitlichung ist durch Abb. 7.5 bereits erfolgt, wo sämtliche $\delta\hat{E}$ -Werte unabhängig vom zugehörigen Leitungsanteil λ_L enthalten sind und durch eine gemeinsame Ausgleichsfunktion (Gl. 7.7) beschrieben werden.

Einschränkend muss noch angemerkt werden, dass die experimentelle Unsicherheit in Abb. 7.5 – insbesondere für P-0,14 und P-0,14-T – relativ hoch ist. Eine Abhängigkeit der Überbestimmung $\delta\hat{E}$ vom Leitungsanteil λ_L , deren Variation im Bereich der Unsicherheiten ist, kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Um diesbezüglich Klarheit zu schaffen, sollten weitere numerische Berechnungen durchgeführt werden, bei denen λ_L für konstante Werte von \hat{E} und ε_D variiert wird (s. Kap. 10).

Folgerungen für das Rechenmodell zur effektiven Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand

Aufgrund der Ergebnisse dieses Kapitels kann auch das in Abschn. 6.5 entwickelte Rechenmodell für λ_V geringfügig verfeinert bzw. erweitert werden. Zunächst sollten für den Faktor G anstelle der Werte aus Kap. 6 die Mittelwerte beider Messverfahren, die in Tab. 7.4 enthalten sind, eingesetzt werden. Diese weisen eine höhere Genauigkeit auf, da sie auf den unabhängigen Ergebnissen beider Verfahren beruhen. Hierdurch reduziert sich auch die bislang sehr hohe Unsicherheit für das Probenmaterial P-1,5.

Weiterhin kann das Rechenmodell auch bis zu einer Temperatur von $T = 800 \text{ °C}$ (dies ist die maximale Anwendungstemperatur der HT-VPI mit exp. Perlit) verwendet werden. Hierbei sind keine Anpassungen der Berechnungsgleichungen nötig. Oberhalb von $T = 600 \text{ °C}$ muss jedoch berücksichtigt werden, dass die λ_V -Werte, die sich für P-0,14 und P-0,14-T aus dem Rechenmodell ergeben, aufgrund der systematischen Unterbestimmung des spektroskopisch ermittelten Extinktionskoeffizienten $\hat{\varepsilon}_R^*$ um ca. 3–5% zu hoch ausfallen (s. Abschn. 7.3).

Schließlich kann das Rechenmodell auch auf die scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$, die mit dem THW-Verfahren im evakuierten Zustand gemessen wird, angewandt werden. Hierzu sind lediglich die wahren Werte des Faktors F durch die in Tab. 7.5 angegebenen scheinbaren Werte F_A zu ersetzen.

Kapitel 8

Experimentelle Ergebnisse für nicht-evakuierte Probenmaterialien

Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen von Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T im nicht-evakuierten Zustand (d. h. bei nicht vernachlässigbarer Gaswärmeleitung). Es wird somit der gasdruckabhängige Anteil λ_P untersucht, der zum Anteil λ_V aus Kap. 6 addiert werden muss, um die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E zu erhalten (s. Gln. 2.74 u. 2.75). In Abschn. 8.1 werden zunächst Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem THW-Verfahren präsentiert, bei denen der Gasdruck p variiert und die Temperatur T bei drei verschiedenen Werten (25 °C, 400 °C und 800 °C) jeweils konstant gehalten wurde. Die hieraus abgeleiteten experimentellen Daten für $\lambda_P(p, T)$ lassen sich über eine einfache Modellgleichung wiedergeben, welche einen neuartigen, an die Messdaten anzupassenden Kopplungsparameter $H(T)$ umfasst. Anschließend werden in Abschn. 8.2 Messungen bei Umgebungsdruck behandelt, bei denen die Temperatur zwischen 25 °C und maximal 800 °C variiert wurde. Hierbei wurde sowohl das GHP- als auch das THW-Verfahren eingesetzt, um die in Abschn. 3.4.3 beschriebenen Unterschiede der Messergebnisse beider Verfahren für exp. Perlit zu überprüfen. Die auch hier beobachtete Erhöhung der THW-Messdaten, die zwischen 4 % und 22 % liegt, lässt sich durch Angleichung des Kopplungsparameters $H(T)$ berücksichtigen. Auf Grundlage sämtlicher Ergebnisse (auch aus den Kapiteln 6 u. 7) wird in Abschn. 8.3 schließlich ein Rechenmodell vorgestellt, mit dem sich die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(p, T)$ als Funktion von Gasdruck und Temperatur bestimmen lässt. Abschließend wird in Abschn. 8.4 die Eignung von exp. Perlit als HT-Wärmedämmung bei Umgebungsdruck beurteilt.

8.1 Gasdruckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C, 400 °C und 800 °C

Zur Untersuchung der Gasdruckabhängigkeit von λ_E bei verschiedenen Temperaturen werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeitsmessungen präsentiert und diskutiert, bei denen der Gasdruck p bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen zwischen ca. 10^{-4} hPa und Umgebungsdruck variiert wurde. Für jedes der drei Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T wurden hierfür insgesamt drei Messreihen durchgeführt, wobei die erste Messreihe bei Raumtemperatur und die beiden weiteren Messreihen bei 400 °C bzw. 800 °C erfolgten. Aus Zeitgründen wurden diese Messreihen mit dem schnelleren THW-Verfahren durchgeführt. Zwar liegen die Extinktionskoeffizienten aller drei Probenmaterialien in einem Bereich, wo man aufgrund der numerischen Berechnungen von EBERT [48]

und TRAN [202] prinzipiell eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit erwartet (s. Abschn. 3.4.2). In Kap. 7 konnte jedoch gezeigt werden, dass sich die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren nur auf den Strahlungsanteil λ_S auswirkt, woraus sich ein scheinbarer Extinktionskoeffizient \hat{E}_A ergibt. Hingegen kann der Leitungsanteil $\lambda_L = \lambda_F + \lambda_P$ korrekt bestimmt werden. Dies ist zumindest bis $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ bereits experimentell abgesichert und wird als gültig angenommen, solange λ_L nicht größer als ca. 100 mW/m K ist (vgl. Abschn. 7.4). Dabei entspricht $\lambda_L = 100 \text{ mW/m K}$ in etwa dem maximalen Wert, der für exp. Perlit bei 800 °C und in einer Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck erwartet wird. Betrachtet man nur den gasdruckabhängigen Anteil λ_P , so erhält man mit dieser Annahme auch unter Verwendung des THW-Verfahrens Werte, die von der Unterbestimmung unbeeinflusst sein sollten. Vielmehr ist bei hohen Gasdrücken aufgrund der bisherigen Untersuchungen für feuerfeste HT-Dämmstoffe eher von einer Überbestimmung auszugehen (vgl. Abschn. 3.4.3). Diese Thematik wird jedoch erst in Abschn. 8.2 behandelt, wo auch ein Abgleich mit GHP-Messungen erfolgt.

Im Verlauf dieses Abschnitts werden die THW-Messdaten jeder Messreihe zunächst so aufbereitet, dass λ_P als Funktion von p dargestellt werden kann (Abschn. 8.1.1). Im Anschluss wird die in Abschn. 3.3 identifizierte und ausgewählte Modellgleichung für λ_P auf die aufbereiteten Messdaten angewandt. Dabei erfolgt eine Weiterentwicklung dieser Gleichung, sodass die beobachtete Temperaturabhängigkeit von λ_P mit möglichst wenig freien Parametern korrekt wiedergegeben wird (Abschn. 8.1.2). Nach Anwendung der weiterentwickelten Modellgleichung auf die Messdaten werden die Ergebnisse, die sich hieraus ableiten lassen, diskutiert (Abschn. 8.1.3).

8.1.1 Darstellung und Beschreibung der Messdaten

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p)$, die in jeder Messreihe bestimmt wurde, ist zunächst eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit, denn sie enthält gemäß den Erkenntnissen aus Kap. 7 einen unterbestimmten Strahlungsanteil λ_S . Um den gasdruckabhängigen Anteil $\lambda_P(p)$ zu extrahieren, wurde eine Anpassung der nachfolgenden Gleichung auf die $\lambda_{THW}(p)$ -Daten aus jeder Messreihe vorgenommen:

$$\lambda_{THW}(p) = \lambda_{THW}(p \rightarrow 0) + \frac{\Psi_I \lambda_0}{1 + \frac{p_{H,I}}{p}} + \frac{\Psi_Z \lambda_0}{1 + \frac{p_{H,Z}}{p}} \quad (8.1)$$

Diese Gleichung ergibt sich, indem man den gasdruckabhängigen Anteil in Gl. 3.3 durch Gl. 3.10 ersetzt und zusätzlich berücksichtigt, dass mit dem THW-Verfahren im evakuierten Zustand anstelle von λ_V die scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ gemessen wird. Fit-Parameter in Gl. 8.1 sind $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$, die Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z sowie die Halbwertsdrücke $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$. Die temperaturabhängige Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 der Luft ist durch Abb. 2.2 bzw. Gl. 2.54 festgelegt. Nach erfolgter Anpassung wurde der jeweilige $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ -Wert, der sich für jede Messreihe ergab, von den $\lambda_{THW}(p)$ -Messdaten subtrahiert, um $\lambda_P(p)$ zu erhalten. Hierdurch wird auch der durch das THW-Verfahren unterbestimmte Strahlungsanteil, der ausschließlich in $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ eingeht, eliminiert. Die gefitteten Werte für $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ waren stets in guter Übereinstimmung mit den beim jeweils niedrigsten Gasdruck einer Messreihe tatsächlich gemessenen $\lambda_{THW}(p)$ -Werten, welche bereits in Kap. 7 verwendet wurden und in den Abbn. 7.2 bis 7.4 enthalten sind. Die entsprechenden Abweichungen waren in der Regel kleiner als 3%. Ein sehr ähnliches Ergebnis für $\lambda_P(p)$ hätte man deshalb auch erhalten, wenn man die rein experimentelle Differenz zwischen den gasdruckabhängigen Messwerten $\lambda_{THW}(p)$ und dem jeweiligen Messwert beim niedrigsten Gasdruck einer Messreihe gebildet hätte.

Die experimentellen Werte für $\lambda_P(p)$, die auf die soeben beschriebene Weise bestimmt wurden, sind in den Abbn. 8.1 (für Raumtemperatur), 8.2 (für 400 °C) und 8.3 (für 800 °C) gezeigt. Wie in Abschn. 2.4.3

beschrieben, erwartet man bei der Auftragung über einer logarithmischen Druckachse einen S-förmigen Kurvenverlauf (vgl. Abb. 2.3), der auch in allen drei Abbildungen zu sehen ist. Insbesondere für die Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T sowie bei den beiden höheren Temperaturen sind die Kurven jedoch zum Teil so weit auf der Druckachse nach rechts verschoben, dass das Plateau der Gaswärmeleitung im Kontinuum selbst bei Umgebungsdruck noch nicht erreicht wird. Die mit zunehmender Temperatur höhere Unsicherheit der indirekt bestimmten $\lambda_p(p)$ -Messdaten resultiert vorwiegend daher, dass die direkt gemessenen $\lambda_{THW}(p)$ -Absolutwerte ansteigen. Dabei entspricht die Subtraktion von $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ nur einer Verschiebung der Messdaten auf der λ -Achse, sodass sich in den Abbn. 8.2 u. 8.3 auch für $\lambda_p \approx 0$ Unsicherheiten größer null ergeben. Für P-1,5 ist zudem die erhöhte Messunsicherheit bei $T = 800^\circ\text{C}$ zu berücksichtigen (vgl. Abschn. 5.3). Die Berechnung der Fit-Kurven, die in den Abbildungen ebenfalls enthalten sind, erfolgte nicht über Gl. 8.1, sondern wird in Abschn. 8.1.3 beschrieben.

Für das Probenmaterial P-1,5 wurde die Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit bereits von BEIKIRCHER & DEMHARTER [13] bei der Mitteltemperatur $T = 64^\circ\text{C}$ untersucht. Nachdem sich die Kontinuumswärmeleitfähigkeit der Luft bei dieser Temperatur gegenüber Raumtemperatur um weniger als 10 % unterscheidet (vgl. Abb. 2.2), ist näherungsweise ein Vergleich mit den THW-Messdaten in Abb. 8.1 möglich: Während die jeweiligen experimentellen Ergebnisse bei hohen Gasdrücken ($10\text{ hPa} \leq p \leq 1.000\text{ hPa}$) gut übereinstimmen, liegen die Messdaten aus Abb. 8.1 bei niedrigen Gasdrücken ($0,01\text{ hPa} \leq p \leq 1\text{ hPa}$) im Mittel um ca. 50 % höher. Als Grund für diese Abweichung kann die höhere Dichte des Perlit-Pulvers ($\rho = 68,2\text{ kg/m}^3$ [13]) bei BEIKIRCHER & DEMHARTER angeführt werden: Diese entspricht einer dichteren Packung der Körner, welche zu einem kleineren effektiven Porendurchmesser d_c und somit zu einem größeren Halbwertsdruck führt (vgl. Gl. 2.61). Für einen höheren Halbwertsdruck (bzw. kleineres d_c) erwartet man bei niedrigen Gasdrücken genau die beobachtete Reduzierung der Gaswärmeleitung (vgl. Abb. 2.3).

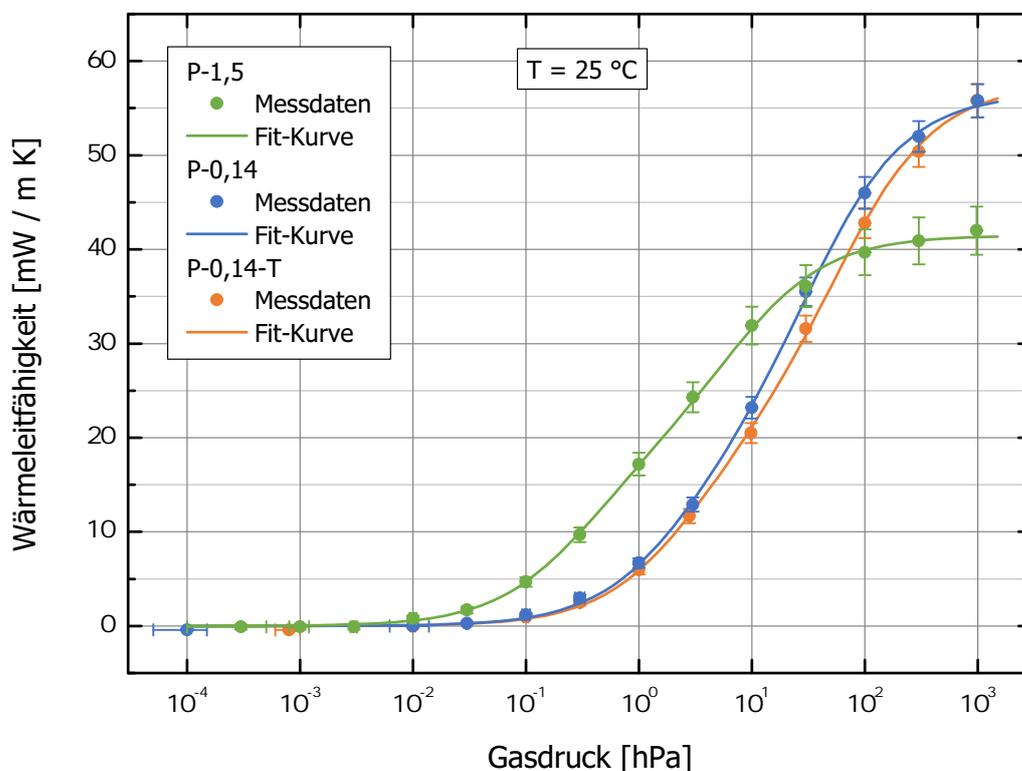


Abbildung 8.1: Gasdruckabhängiger Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei Raumtemperatur. Konkret betrug die Labortemperatur während der Messreihe für P-1,5 ca. 22°C , für P-0,14 ca. 24°C und für P-0,14-T ca. 27°C .

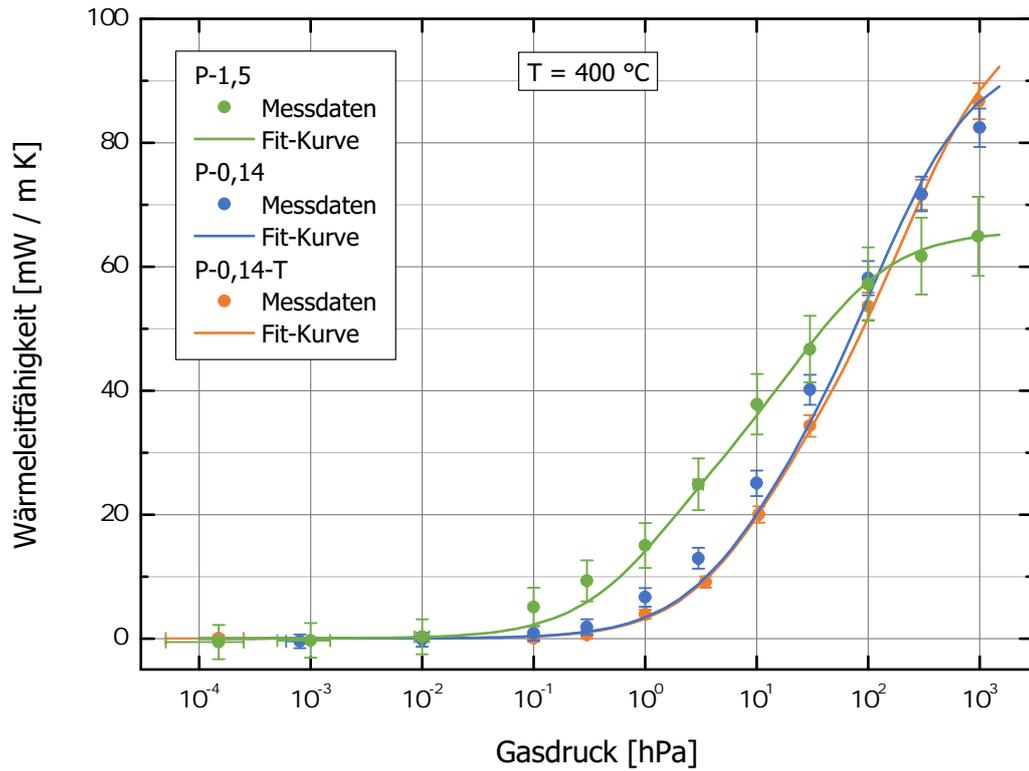


Abbildung 8.2: Gasdruckabhängiger Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei $T = 400$ °C.

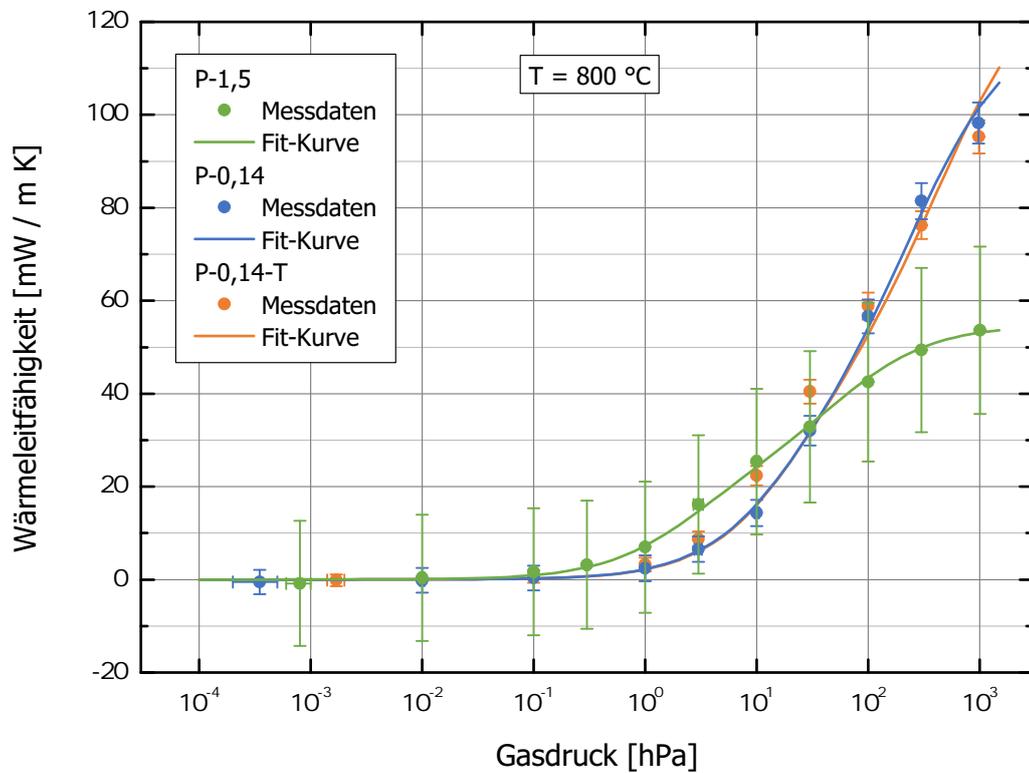


Abbildung 8.3: Gasdruckabhängiger Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei $T = 800$ °C.

Der qualitative Vergleich der reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 zeigt, dass die S-Kurve des feiner strukturierten Materials (P-0,14) unabhängig von der Temperatur stets weiter rechts auf der Druckachse liegt. Somit ergeben sich bei kleinen und mittleren Gasdrücken ($0,01 \text{ hPa} \leq p \leq 30 \text{ hPa}$) niedrigere λ_p -Werte. Gleichzeitig sind jedoch bei hohen Gasdrücken für P-0,14 ($100 \text{ hPa} \leq p \leq 1.000 \text{ hPa}$) größere λ_p -Werte als für P-1,5 festzustellen. Ein derartiges Verhalten stellte sich auch bei den Messungen von DEIMLING heraus, der mit einer stationären Rohrapparatur ebenfalls Perlit-Sorten mit unterschiedlichen Körnungen und Dichten untersuchte [40, S. 113]. Die Erklärung für die Verschiebung der S-Kurve nach rechts ist sowohl bei DEIMLING als auch in den Abbn. 8.1 bis 8.3, dass die kleineren effektiven Porendurchmesser d_c des jeweils feineren Materials zu höheren Halbwertsdrücken führen (s. Gl. 2.61). Unabhängig davon sind die größeren λ_p -Werte bei hohen Gasdrücken in beiden Fällen dadurch bedingt, dass das feinere Material eine höhere Dichte und somit einen höheren Festkörperanteil aufweist, was zu einer stärkeren Ausprägung der Festkörper-Gas-Kopplung führt.

Die λ_p -Werte des reinen, ungetrübten Perlit-Pulvers P-0,14 und der optimierten, getrübten Pulvermischung P-0,14-T unterscheiden sich unabhängig von der Temperatur nur sehr gering (vgl. Abbn. 8.1 bis 8.3). Dies kann damit begründet werden, dass das Trübungsmittel selbst bei einem Massenanteil von 40 % aufgrund des Dichteverhältnisses nur einen geringen Volumenanteil (ca. 8 %) in der Mischung einnimmt. Somit wirkt es sich jeweils nur geringfügig auf den Halbwertsdruck und auf die Festkörper-Gas-Kopplung aus. Eine detailliertere und quantitative Betrachtung erfolgt in Abschn. 8.1.3.

8.1.2 Weiterentwicklung der bestehenden Modellgleichung zur Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit

Bei der im vorangehenden Abschnitt erfolgten Anpassung von Gl. 8.1 an die $\lambda_{THW}(p)$ -Messdaten wurden die Fit-Parameter $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$, Ψ_I , Ψ_Z , $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ für jede der insgesamt neun Messreihen neu bestimmt. Dies ist dadurch begründet, dass das Ziel dieser Anpassung lediglich darin bestand, die jeweiligen $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ -Werte aus sämtlichen $\lambda_{THW}(p)$ -Daten jeder Messreihe möglichst exakt zu bestimmen. Aufgrund der Theorie der Gaswärmeleitung (Gl. 2.61) erwartet man jedoch, dass die Halbwertsdrücke $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ eine definierte Temperaturabhängigkeit haben, die durch den in Anh. B behandelten Faktor $Z(T)$ gegeben ist. Nachfolgend soll der gasdruckabhängige Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit, der in den Abbn. 8.1 bis 8.3 für die drei Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bei drei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt ist, unter Verwendung der Modellgleichung von KAGANER (Gl. 3.10) aus Abschn. 3.3 beschrieben werden. Aus der Kombination der Gln. 3.10 u. 2.61 erhält man für diese Modellgleichung den folgenden Ausdruck:

$$\lambda_p(p, T) = \frac{\Psi_I \lambda_0(T)}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Psi_Z \lambda_0(T)}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \quad (8.2)$$

Dabei sind $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ die effektiven Porendurchmesser des Innen- bzw. Zwischenraumvolumens (vgl. Gl. 2.61 u. Abschn. 3.3). Sie sind als temperaturunabhängige Strukturparameter eines gegebenen Probenmaterials zu verstehen, sodass sie – anders als $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ in Abschn. 8.1.1 – nicht für jede unterschiedliche Temperatur von neuem an die Messdaten anzupassen sind.

Die durch Gl. 8.2 gegebene, ursprüngliche Version der Modellgleichung von KAGANER [96, S. 70–77] wurde nun an die λ_p -Messdaten in den Abbn. 8.1 bis 8.3 angefitet. Dabei wurden die Parameter $\lambda_0(T)$ und $Z(T)$, die durch Gl. 2.54 bzw. Gl. B.5 gegeben sind, bei jeder der drei Temperaturen als fester Wert für die Fit-Routine gesetzt. Die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ wurden aus einer Anpassung an die λ_p -Messdaten bei Raumtemperatur bestimmt und bei den höheren Temperaturen (400 °C und 800 °C)

ebenfalls fixiert.⁹² Lediglich die Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z , welche mit der in Abschn. 2.4.5 beschriebenen Festkörper-Gas-Kopplung in Verbindung gebracht werden können (s. Abschn. 3.3), wurden bei jeder Temperatur als freie Parameter der Fit-Routine definiert und angepasst.

In den Resultaten der Anpassung zeigte sich, dass die λ_p -Messdaten für alle drei Probenmaterialien und alle drei Temperaturen gut über Gl. 8.2 wiedergegeben werden können. Jedoch nahmen die Parameter Ψ_I und Ψ_Z für jede der neun Messreihen andere Werte an, wobei insbesondere in Bezug auf das Temperaturverhalten keine eindeutige Systematik erkennbar war. Beispielsweise wurde für P-0,14 beobachtet, dass Ψ_I von Raumtemperatur hin zu 400 °C abnahm und anschließend von 400 °C hin zu 800 °C wieder zunahm, während Ψ_Z ein genau entgegengesetztes Verhalten zeigte. Physikalisch sinnvoll wäre es jedoch, wenn die Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z entweder komplett temperaturunabhängig wären (dies würde darauf hindeuten, dass die Festkörper-Gas-Kopplung nur von der Materialstruktur abhängt), oder eine streng monotone Temperaturabhängigkeit aufweisen. Der einzige Ansatz einer Systematik, der in den angepassten Werten von Ψ_I und Ψ_Z festgestellt werden konnte, bestand darin, dass die Summe $\Psi_I + \Psi_Z$ für jedes der drei Probenmaterialien mit steigender Temperatur stets kleiner wurde.

Die vorangehenden Beobachtungen deuten darauf hin, dass zwischen den Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z eine hohe Abhängigkeit besteht. Lässt man beide Parameter für jede Temperatur frei, so führt dies zu dem soeben beschriebenen nicht-systematischen Verhalten. Folglich wurde versucht, Gl. 8.2 dahingehend zu modifizieren, dass die Freiheitsgrade der Gleichung reduziert werden. Hierzu wurden die Parameter $H_1 = \Psi_I$ und $H_2 = \Psi_Z/\Psi_I$ eingeführt, mit denen sich folgende Abwandlung von Gl. 8.2 ergibt:

$$\lambda_p(p, T) = H_1(T) \lambda_0(T) \left(\frac{1}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{H_2}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right) \quad (8.3)$$

Die Idee dieser Weiterentwicklung der ursprünglichen Modellgleichung von KAGANER [96, S. 70–77] (Gl. 8.2) besteht darin, dass eine Temperaturabhängigkeit nur für den Parameter $H_1(T)$ zugelassen wird, während H_2 für ein bestimmtes Probenmaterial als konstant angesetzt wird. Letzteres lässt sich damit begründen, dass der Parameter H_2 lediglich das Gewichtungsverhältnis zwischen der Gaswärmeleitung im Innen- und Zwischenraumvolumen ausdrückt. Dieses Verhältnis sollte ausschließlich von der Materialstruktur abhängen und somit temperaturunabhängig sein.

Wie bereits Gl. 8.2 wurde auch die weiterentwickelte Version (Gl. 8.3) an die λ_p -Messdaten in den Abbn. 8.1 bis 8.3 angepasst. Das hierbei angewandte Verfahren war im Wesentlichen identisch wie bereits im Zusammenhang mit Gl. 8.2 beschrieben. Der einzige Unterschied bestand darin, dass H_2 über die Anpassung an die λ_p -Messdaten bei Raumtemperatur bestimmt wurde und im Anschluss bei den höheren Temperaturen (400 °C und 800 °C) als fester Parameter definiert wurde. Hingegen wurde H_1 – wie vormals Ψ_I und Ψ_Z – für jede Temperatur als freier Parameter der Fit-Routine definiert und angepasst.

Auch mit Gl. 8.3 war nach Anpassung der Parameter $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und H_2 (bei Raumtemperatur) sowie H_1 (bei Raumtemperatur, 400 °C und 800 °C) für jedes Probenmaterial eine gute Beschreibung der Messdaten möglich. Der jeweilige Verlauf der Fit-Kurven, die einerseits über Gl. 8.2 und andererseits über Gl. 8.3 bestimmt wurden, war für jede der neun Messreihen praktisch identisch. Auch die üblichen Maßgrößen zur Beurteilung der Anpassungsgüte (Summe der Fehlerquadrate, Bestimmtheitsmaß) blieben nahezu unverändert. Aus den Resultaten der Anpassung ergab sich nun jedoch ein systematisches Temperaturverhalten für den Parameter H_1 : Für jedes der drei Probenmaterialien konnte beobachtet werden, dass $H_1(T)$ zunächst von Raumtemperatur hin zu 400 °C um jeweils einen bestimmten Betrag, und anschließend von 400 °C hin zu 800 °C nochmals um ungefähr denselben Betrag abnahm. Dies zeigt, dass

⁹²Die Begründung, warum zur Bestimmung von $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ die Messreihen bei Raumtemperatur gegenüber denen bei höheren Temperaturen besser geeignet sind, findet sich in Abschn. 8.1.3.

die ursprünglich bestehende Abhängigkeit zwischen den Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z durch die Einführung der Parameter $H_1(T)$ und H_2 (als temperaturunabhängige Konstante für ein gegebenes Probenmaterial) eliminiert werden konnte.

Es liegt nun nahe, den Parameter H_2 , der als strukturbedingter Gewichtungsfaktor zwischen der Gaswärmeleitung in den inneren bzw. äußeren Poren aufgefasst werden kann (s. o.), aus Gl. 8.3 zu eliminieren, und die Gewichtung stattdessen über die zugehörigen Porositäten $\Phi_I = \Phi - \Phi_Z$ und Φ_Z vorzunehmen. Dies führt zu folgender Gleichung:

$$\lambda_p(p, T) = H(T) \lambda_0(T) \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right) \quad (8.4)$$

Die Parameter $H_1(T)$ und H_2 aus Gl. 8.3 hängen über die Beziehungen $H_1(T) = \Phi_I H(T)$ und $H_2 = \Phi_Z / \Phi_I$ mit dem neuen Parameter $H(T)$ und den beiden Porositäten Φ_I und Φ_Z zusammen. Ähnlich wie die Vorfaktoren Ψ_I und Ψ_Z in Gl. 8.2 kann $H(T)$ in Gl. 8.4 mit der Erhöhung der Gaswärmeleitung, und somit mit der Festkörper-Gas-Kopplung in Verbindung gebracht werden. Dies kann auch daran veranschaulicht werden, dass sich bei hohen Gasdrücken ($p \rightarrow \infty$) der Zusammenhang $\lambda_p(T) = \Phi H(T) \lambda_0(T)$ aus Gl. 8.4 ergibt. Deshalb wird $H(T)$ im Folgenden als Kopplungsparameter bezeichnet. Gleichung 8.4 kann als Weiterentwicklung der ursprünglichen Modellgleichung von KAGANER [96, S. 70–77] (Gl. 8.2) aufgefasst werden, welche um die Temperaturabhängigkeit der Festkörper-Gas-Kopplung – ausgedrückt durch den Kopplungsparameter $H(T)$ – in Pulvern mit innerer Porosität (wie exp. Perlit) erweitert wurde.

Ebenso wie Gl. 8.2 und Gl. 8.3 wurde auch Gl. 8.4 an die λ_p -Messdaten in den Abbn. 8.1 bis 8.3 angepasst. Diese Anpassung sowie die daraus abgeleiteten Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt behandelt.

8.1.3 Anwendung der weiterentwickelten Modellgleichung und Diskussion der Ergebnisse

Die Fit-Kurven in den Abbn. 8.1 bis 8.3 wurden bestimmt, indem die weiterentwickelte Modellgleichung (Gl. 8.4) an die experimentellen λ_p -Daten angepasst wurde. Hierbei wurden die einzelnen Parameter der Gleichung bei den verschiedenen Temperaturen wie folgt ermittelt:

- Die Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 der Luft wurde bei gegebener Temperatur der jeweiligen Messreihe über Gl. 2.54 mit den dort angegebenen Koeffizienten berechnet und für die Fit-Routine als fester Wert gesetzt.
- Der Parameter Z , der die Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks enthält, und aufgrund der theoretischen Überlegungen in Anh. B ebenfalls bei gegebener Temperatur festgelegt ist, wurde nach Gl. B.5 mit den Koeffizienten für Luft aus Tab. B.1 bestimmt.
- Die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ wurden für jedes Probenmaterial an die Messreihen bei Raumtemperatur (Abb. 8.1) angepasst. Nachdem $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ gemäß Gl. 2.61 mit den jeweiligen Halbwertsdrücken $p_{H,I}$ und $p_{H,Z}$ zusammenhängen, sind die Messreihen bei Raumtemperatur hierfür am besten geeignet. Dies ist dadurch begründet, dass sie die S-Kurve der Gasdruckabhängigkeit vollständiger abbilden als die Messreihen bei 400 °C und 800 °C (vgl. Abbn. 8.2 u. 8.3) und somit mehr Information über die Halbwertsdrücke enthalten. Nachdem $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ durch die Anpassung bei Raumtemperatur bestimmt waren, wurden sie bei 400 °C und 800 °C als feste Werte für die Fit-Routine gesetzt.

- Die (Gesamt-)Porosität Φ wurde über Gl. 2.8 aus der Schüttdichte ρ_B und der Reindichte ρ_T des jeweiligen Probenmaterials berechnet und für die Anpassung fixiert. Die Schüttdichte der Pulverproben war bei den gasdruckabhängigen THW-Messungen identisch wie bei den evakuierten Messungen in Kap. 7, d. h. $\rho_B = (56,7 \pm 1,5) \text{ kg/m}^3$ für P-1,5, $\rho_B = (180,7 \pm 2,2) \text{ kg/m}^3$ für P-0,14 und $\rho_B = (263,2 \pm 2,8) \text{ kg/m}^3$ für P-0,14-T. Die Reindichte wurde bei den ungetrübten Perlit-Pulvern P-1,5 und P-0,14 auf den Wert $\rho_T = 2.550 \text{ kg/m}^3$ gesetzt (vgl. Abschn. 2.2.3). Für die Pulvermischung P-0,14-T wurde $\rho_{T,M} = 2.780 \text{ kg/m}^3$ über Gl. D.4 aus den Reindichten $\rho_{T,P} = 2.550 \text{ kg/m}^3$ für exp. Perlit und $\rho_{T,T} = 3.210 \text{ kg/m}^3$ [52] für SiC berechnet.
- Die äußere Porosität Φ_Z wurde bei der ersten Anpassung an die Messreihen bei Raumtemperatur (s. o.) zunächst als freier Fit-Parameter gesetzt. Hierbei ergaben sich die Werte $\Phi_Z = 0,52$ für P-1,5, $\Phi_Z = 0,26$ für P-0,14 und $\Phi_Z = 0,323$ für P-0,14-T. Die Werte der beiden reinen Perlit-Pulver liegen demnach außerhalb des Intervalls $0,30 \leq \Phi_Z \leq 0,45$, welches sich in Abschn. 2.2.3 als realistisch für exp. Perlit herausgestellt hatte.⁹³ Entsprechend der am nächsten gelegenen Intervallgrenze wurde deshalb $\Phi_Z = 0,45$ für P-1,5 und $\Phi_Z = 0,3$ für P-0,14 als fester Wert – sowohl für die Anpassung bei Raumtemperatur als auch später bei 400 °C und 800 °C – gesetzt. Die Übereinstimmung der Fit-Kurven mit den Messdaten wurde hierdurch nur unwesentlich beeinflusst. Für P-0,14-T erscheint hingegen bereits der Wert $\Phi_Z = 0,323$, der sich aus der freien Anpassung ergab, realistisch, sodass dieser Wert verwendet und ebenfalls fixiert wurde.
- Der Kopplungsparameter H ist der einzige stets freie Fit-Parameter, der sowohl bei Raumtemperatur als auch bei den beiden höheren Temperaturen jeweils an die Messdaten angepasst wurde.

Wie aus den Abbn. 8.1 bis 8.3 ersichtlich ist, können die auf diese Weise bestimmten Fit-Kurven die λ_p -Messdaten aller drei Probenmaterialien sehr gut wiedergeben. Abweichungen, die nicht vollständig durch die experimentelle Unsicherheit abgedeckt sind, ergeben sich lediglich für P-0,14 bei $T = 400 \text{ °C}$ im Druckbereich $1 \text{ hPa} \leq p \leq 30 \text{ hPa}$ sowie für P-0,14-T bei $T = 800 \text{ °C}$ im Druckbereich $3 \text{ hPa} \leq p \leq 100 \text{ hPa}$. Dies zeigt, dass die weiterentwickelte Modellgleichung (Gl. 8.4) offensichtlich gut zur Beschreibung der Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit geeignet ist. Weiterhin ist dies auch eine experimentelle Bestätigung für die rein theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks in Anh. B, welche im Faktor $Z(T)$ resultiert (s. Abb. B.3 u. Gl. B.5). Die Werte der Parameter H , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$, die sich aus der oben beschriebenen Anpassung ergaben, werden im Folgenden noch näher betrachtet und diskutiert.

Strukturparameter der Probenmaterialien

Die Parameter Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ in Gl. 8.4 können mit der Struktur des jeweiligen Probenmaterials assoziiert werden und sind somit temperaturunabhängig. Dabei ist die (Gesamt-)Porosität Φ gemäß Gl. 2.8 über die Schütt- und Reindichte des jeweiligen Materials festgelegt (s. o.). Die äußere Porosität Φ_Z (innerhalb der Grenzen $0,30 \leq \Phi_Z \leq 0,45$) sowie die beiden effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ wurden – wie soeben beschrieben – durch Anpassung an die Messdaten bei Raumtemperatur (Abb. 8.1) bestimmt. Tabelle 8.1 enthält die auf diese Weise ermittelten Werte sämtlicher Strukturparameter der drei Probenmaterialien.

Zunächst wird auf den effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ des Innenraumvolumens eingegangen. Für die reinen Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 lässt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den

⁹³Zwar kann die äußere Porosität bei ellipsoid-förmigen Partikeln auch kleinere Werte ($\Phi_Z = 0,26$) annehmen (s. Abschn. 2.2.3), jedoch besteht P-0,14 vorwiegend aus runden Körnern (vgl. Abschn. 4.1), sodass $\Phi_Z = 0,3$ als untere Grenze realistischer erscheint.

Tabelle 8.1: Strukturparameter in Gl. 8.4 zur Beschreibung des gasdruckabhängigen Anteils λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T. Die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ sowie die äußere Porosität Φ_Z wurden durch Anpassung an Messdaten bei Raumtemperatur (Abb. 8.1) ermittelt. Die Gesamtporosität Φ wurde über Gl. 2.8 berechnet.

Probenmaterial	Φ [1]	Φ_Z [1]	$d_{c,I}$ [μm]	$d_{c,Z}$ [μm]
P-1,5	0,978	0,450	$43,5 \pm 3,2$	907 ± 58
P-0,14	0,929	0,300	$8,98 \pm 0,52$	130 ± 11
P-0,14-T	0,905	0,323	$5,12 \pm 0,34$	109 ± 8

in Abschn. 2.2.4 bzw. Abschn. 4.1 gezeigten REM-Aufnahmen (Abbn. 2.1a u. 2.1b bzw. Abb. 4.2) und Lichtmikroskop-Bildern (Abb. 4.1) feststellen: Gemäß den Ausführungen in Abschn. 4.1 liegt der visuelle Porendurchmesser, der jedoch nur einen Richtwert darstellen kann, für P-1,5 im Bereich 20–50 μm und für P-0,14 im Bereich 10–20 μm . Die $d_{c,I}$ -Werte aus Tab. 8.1 liefern für diese Größenordnungen der Porendurchmesser jeweils eine gute Bestätigung: Für P-1,5 liegt $d_{c,I} = (43,5 \pm 3,2)$ μm innerhalb des visuellen Bereichs, wenn auch nahe an der oberen Grenze. Für P-0,14 ist $d_{c,I} = (8,98 \pm 0,52)$ μm nur minimal kleiner als die untere Grenze des visuellen Bereichs.

Die effektiven Porendurchmesser $d_{c,Z}$ des Zwischenraumvolumens in Tab. 8.1 lassen sich mit den Werten vergleichen, die man gemäß Gl. 2.62 aufgrund der Korndurchmesser D_K erwartet. Hierbei ist Φ in Gl. 2.62 durch Φ_Z zu ersetzen. In Abschn. 4.1 wurde der Bereich $200 \mu\text{m} \leq D_K \leq 1.000 \mu\text{m}$ als typisch für P-1,5 und der Bereich $20 \mu\text{m} \leq D_K \leq 100 \mu\text{m}$ als typisch für P-0,14 identifiziert. Hiermit ergibt sich $240 \mu\text{m} \leq d_{c,Z} \leq 1.200 \mu\text{m}$ für P-1,5 bzw. $19 \mu\text{m} \leq d_{c,Z} \leq 95 \mu\text{m}$ für P-0,14 als jeweiliger Bereich, innerhalb dessen $d_{c,Z}$ erwartungsgemäß (nach Gl. 2.62) liegen sollte. Erneut sind die $d_{c,Z}$ -Werte aus Tab. 8.1 diesbezüglich in der richtigen Größenordnung. Für P-1,5 liegt $d_{c,Z} = (907 \pm 58)$ μm wiederum innerhalb des erwarteten Bereichs und näher an der oberen Grenze. Für P-0,14 ist die Übereinstimmung schlechter und $d_{c,Z} = (130 \pm 11)$ μm ist geringfügig höher als die obere Grenze des erwarteten Bereichs.

Für die getrübbte Pulvermischung P-0,14-T ergeben sich aus Tab. 8.1 kleinere effektive Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ als für das ungetrübbte Material P-0,14. Dies ist insofern plausibel, da das Trübungsmittel SIC-2 das Hohlraumvolumen des Perlit-Pulvers besetzt und hierdurch den effektiven Porendurchmesser verringert. Die Verringerung des $d_{c,I}$ -Werts liegt dabei in der Größenordnung des mittleren Partikeldurchmessers von SIC-2 (vgl. Tab. 4.2). Die Verringerung des $d_{c,Z}$ -Werts fällt demgegenüber größer aus, jedoch können sich in den deutlich größeren Poren des Zwischenraumvolumens auch mehrere einzelne SiC-Partikel bzw. zusammenhängende Partikelgruppen anlagern.

Die äußere Porosität Φ_Z in Tab. 8.1 ist für P-1,5 höher als für P-0,14. Dabei ist zu berücksichtigen, dass beide Werte bereits innerhalb des Intervalls $0,30 \leq \Phi_Z \leq 0,45$ fixiert wurden. Bei freier Anpassung durch die Fit-Prozedur hätten sich die Werte $\Phi_Z = 0,52$ für P-1,5 und $\Phi_Z = 0,26$ für P-0,14 ergeben, jedoch ohne dass sich hierdurch die Übereinstimmung der Fit-Kurven mit den experimentellen Daten signifikant verbessert hätte (s. o.). Eine mögliche Erklärung dafür, dass P-1,5 einen größeren Φ_Z -Wert aufweist als P-0,14, ist die unregelmäßigere Partikelform, die in Abschn. 4.1 festgestellt wurde: Während sich rundliche Partikel (P-0,14) im Allgemeinen gleichmäßiger anordnen und somit dichter packen lassen, können bei unförmigen Partikeln (P-1,5) Verkantungen auftreten, die zu einem größeren Zwischenraumvolumen führen.

Temperaturabhängigkeit des Kopplungsparameters

Wie zu Beginn dieses Abschnitts ausgeführt, wurde der Kopplungsparameter $H(T)$ in Gl. 8.4 als einziger stets freier Parameter für jede Temperatur und jedes Probenmaterial an die experimentellen Daten in den Abbn. 8.1 bis 8.3 angepasst. Die Werte, die sich aus der Fit-Prozedur ergaben, sind in Tab. 8.2 aufgelistet und in Abb. 8.4 grafisch dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, nimmt der Kopplungsparameter allgemein mit höherer Temperatur ab. Dabei lässt sich die Temperaturabhängigkeit $H(T)$ gut über einen linearen Zusammenhang beschreiben:

$$H(T) = C_0 + C_1 T \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (8.5)$$

Die entsprechenden Ausgleichsgeraden sind für jedes Probenmaterial ebenfalls in der Abbildung eingezeichnet (durchgezogene Linien); die angepassten Koeffizienten C_0 und C_1 sind in Tab. 8.3 enthalten. Weiterhin ist aus Abb. 8.4 ersichtlich, dass $H(T)$ für P-1,5 bei $T \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ kleiner als eins wird. Dieses Verhalten ist deshalb auffällig, weil es bedeuten würde, dass die Festkörper-Gas-Kopplung nicht nur verschwinden, sondern in eine Art negative Kopplung übergehen würde. Im Folgenden wird der für $H(T)$ beobachtete Temperaturverlauf noch näher diskutiert.

Die Abnahme des Kopplungsparameters mit steigender Temperatur hatte sich bereits in Abschn. 8.1.2 angedeutet, denn auch hier wurde beobachtet, dass die Summe $\Psi_I + \Psi_Z$ in Gl. 8.2, bzw. der Parameter $H_1(T)$ in Gl. 8.3 bei der Anpassung an die Messdaten mit höherer Temperatur schrittweise kleiner wurde. Diese Verringerung, die für alle drei Probenmaterialien beobachtet wird, führt zu der Folgerung, dass die Festkörper-Gas-Kopplung in exp. Perlit nicht alleine von der Materialstruktur abhängt, da H sonst temperaturunabhängig sein müsste. Dies ist auch physikalisch plausibel, was wie folgt begründet ist: Allgemein drückt das Phänomen der Kopplung aus, dass der gasdruckabhängige Anteil λ_P im Kontinuum (d. h. bei voll ausgeprägter Gaswärmeleitung) aufgrund des Kurzschließens von thermischen Widerständen der Festkörperstruktur größer ist als die Wärmeleitfähigkeit λ_0 , welche die ohnehin (d. h. auch ohne Kopplung) stattfindende Gaswärmeleitung beschreibt (vgl. Abschn. 2.4.5). Die Kopplung wird umso größer ausfallen, je höher die Wärmeleitfähigkeit λ_F^* des massiven Festkörpervolumens in Bezug auf λ_0 ist, denn als Folge der kurzgeschlossenen thermischen Widerstände kann die Wärmeleitung in größeren Teilen des Mediums mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit (λ_F^*) erfolgen. Dies bedeutet auch, dass im (hypothetischen) Fall $\lambda_F^* = \lambda_0$ keine Kopplung zu erwarten ist, da die Wärmeleitung über die Festkörperphase auch bei kurzgeschlossenen Widerständen mit derselben Wärmeleitfähigkeit stattfindet wie in der Gasphase. Das Verhältnis λ_F^*/λ_0 ist somit (zumindest qualitativ) ein Maß für die zu erwartende Ausprägung der Festkörper-Gas-Kopplung. Zieht man die Abbn. 2.2 u. 2.4 heran, so ist ersichtlich, dass λ_0 zwischen Raumtemperatur und 800 °C im Verhältnis stärker ansteigt als λ_F^* , sodass der Quotient λ_F^*/λ_0 mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies resultiert wie soeben beschrieben in einer Reduktion der Festkörper-Gas-Kopplung, sodass sich die beobachtete Abnahme von $H(T)$ hierdurch erklären lässt.

Tabelle 8.2: Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bei drei verschiedenen Temperaturen, bestimmt durch Anpassung von Gl. 8.4 an die THW-Messdaten für λ_P in den Abbn. 8.1 bis 8.3.

Probenmaterial	H [1] ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	H [1] ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$)	H [1] ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$)
P-1,5	$1,628 \pm 0,101$	$1,340 \pm 0,130$	$0,785 \pm 0,258$
P-0,14	$2,327 \pm 0,073$	$2,027 \pm 0,067$	$1,809 \pm 0,067$
P-0,14-T	$2,408 \pm 0,075$	$2,232 \pm 0,064$	$2,033 \pm 0,056$

Wie in Abb. 8.4 erkennbar ist, unterschreitet die Ausgleichsgerade des Kopplungsparameters für P-1,5 bei $T \approx 700 \text{ °C}$ den Wert eins. Dies würde zum Ausdruck bringen, dass die Festkörper-Gas-Kopplung nicht nur komplett verschwindet, sondern dass λ_p im Kontinuum (mit $\Phi \approx 1$) sogar kleiner wird als λ_0 . Physikalisch ist ein solches Ergebnis, welches einer negativen Kopplung entspräche, nicht plausibel zu begründen. Für eine genauere Betrachtung können die sogenannten Wiener'schen Grenzformeln herangezogen werden: Auf Grundlage physikalischer Prinzipien konnte WIENER zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Zwei-Phasen-Mediums einerseits stets kleiner ist als das mit den Volumenanteilen der Bestandteile gewichtete arithmetische Mittel der Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Phasen, und andererseits stets größer als das gewichtete harmonische Mittel [218]. Dabei korrespondiert das gewichtete arithmetische Mittel mit einer Parallelschaltung der zugehörigen thermischen Widerstände und das gewichtete harmonische Mittel mit einer Reihenschaltung. Übertragen auf ein poröses Medium entspricht die Wärmeleitfähigkeit des Zwei-Phasen-Mediums dem Leitungsanteil λ_L des porösen Mediums, die beiden Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Phasen entsprechen λ_F^* und λ_0 (im Kontinuum), und die Volumenanteile entsprechen $1 - \Phi$ bzw. Φ . Hiermit ergeben sich die Wiener'schen Grenzen für λ_L wie folgt:

$$\left(\frac{1 - \Phi}{\lambda_F^*} + \frac{\Phi}{\lambda_0} \right)^{-1} \leq \lambda_L \leq (1 - \Phi) \lambda_F^* + \Phi \lambda_0 \quad (8.6)$$

Mit $\lambda_L = \lambda_F + \lambda_p$ und λ_F aus Gl. 2.64 sowie $\lambda_p = \Phi H(T) \lambda_0(T)$ (entspricht Gl. 8.4 mit $p \rightarrow \infty$ im Kontinuum) erhält man nach algebraischer Umformung den folgenden Zusammenhang für $H(T)$:

$$\frac{1}{\Phi} \left(\frac{\lambda_F^*(T)}{(1 - \Phi) \lambda_0(T) + \Phi \lambda_F^*(T)} - G \frac{\lambda_F^*(T)}{\lambda_0(T)} \right) \leq H(T) \leq \frac{1 - \Phi - G}{\Phi} \frac{\lambda_F^*(T)}{\lambda_0(T)} + 1 \quad (8.7)$$

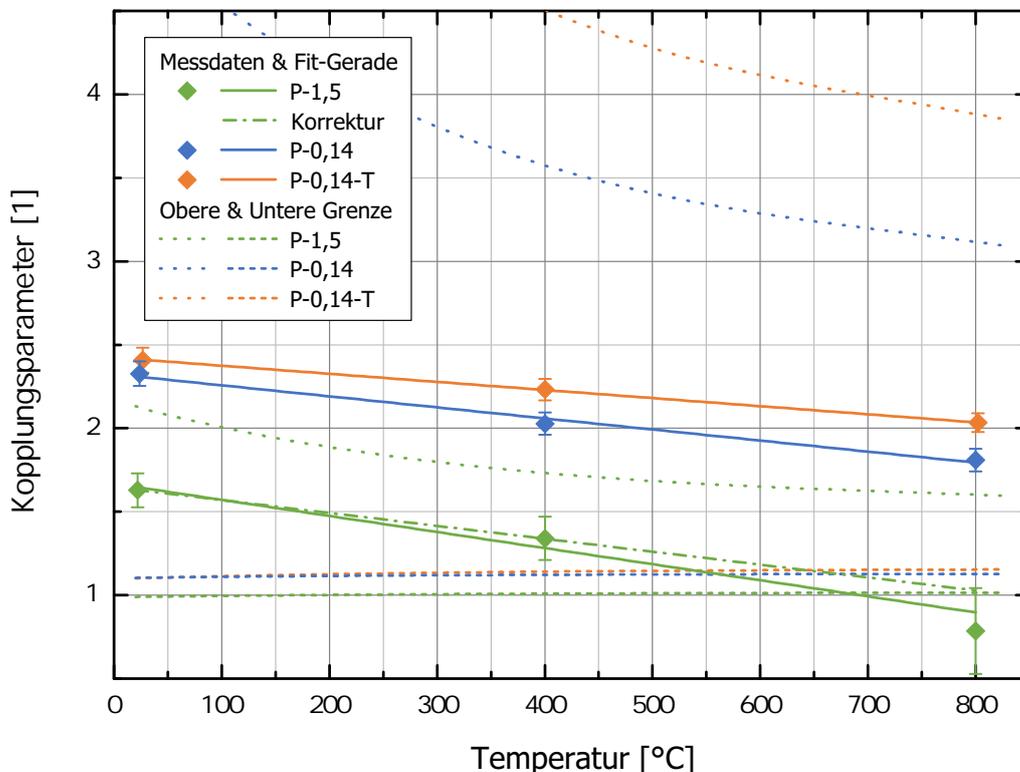


Abbildung 8.4: Durch THW-Messungen bestimmter Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur. Gezeigt sind die experimentellen Daten aus Tab. 8.2 mit den zugehörigen Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien), die oberen und unteren Grenzen für $H(T)$ gemäß Gl. 8.7 (punktierter und gestrichelter Kurven), sowie eine korrigierte Ausgleichsgerade für P-1,5 (strichpunktierte Linie).

Tabelle 8.3: Koeffizienten zur Berechnung des Kopplungsparameters $H(T)$ gemäß Gl. 8.5 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T auf Grundlage von THW-Messungen.

Probenmaterial	C_0	C_1
P-1,5	1,667	$-9,636 \cdot 10^{-4}$
P-1,5 (Korrektur)	1,646	$-7,709 \cdot 10^{-4}$
P-0,14	2,323	$-6,620 \cdot 10^{-4}$
P-0,14-T	2,423	$-4,849 \cdot 10^{-4}$

Der Temperaturverlauf der nach Gl. 8.7 berechneten unteren und oberen Grenzen für $H(T)$ ist für alle drei Probenmaterialien in Abb. 8.4 als gestrichelte bzw. punktierte Kurve eingezeichnet. Dabei fällt die obere Grenze mit steigender Temperatur ab und die untere Grenze wächst minimal an. Für P-0,14 und P-0,14-T verläuft die Ausgleichsgerade des Kopplungsparameters (durchgezogene Linie) stets mit einigem Abstand zu beiden Grenzen, während sie für P-1,5 bei etwa $T = 680$ °C die untere Grenze unterschreitet. Sie liefert somit oberhalb dieser Temperatur physikalisch unsinnige Werte für $H(T)$. Jedoch ist auch festzustellen, dass sich für $H(T = 800$ °C) als untere Grenze der Wert 1,015 aus Gl. 8.7 ergibt, der noch innerhalb des Intervalls der Messunsicherheit liegt (vgl. Tab. 8.2). Aus diesem Grund wurde eine korrigierte Ausgleichsgerade berechnet, bei der $H(T = 800$ °C) = $1,029 \pm 0,014$ gesetzt wurde. Somit entspricht die untere Grenze der Unsicherheit dieses korrigierten Werts der unteren Grenze für H aus der Wiener'schen Grenzformel. Zudem entspricht die obere Grenze der Unsicherheit des korrigierten Werts der oberen Grenze der Unsicherheit des ursprünglichen Datenpunkts (vgl. Tab. 8.2). Die Ausgleichsgerade für P-1,5, die sich mit diesem korrigierten Wert für $H(T = 800$ °C) ergibt, ist in Abb. 8.4 als strichpunktierte Linie eingezeichnet; die entsprechenden Koeffizienten C_0 und C_1 für Gl. 8.5 sind ebenfalls in Tab. 8.3 enthalten.

Prinzipiell wäre in Bezug auf die Unterschreitung der unteren Wiener'schen Grenze auch die Erklärung denkbar, dass die in Abb. 2.2 gezeigten, tabellierten Kontinuumswärmeleitfähigkeiten λ_0 aus [206, S. 197–220] zu hoch ausfallen, was bei der Anpassung von $H(T)$ in Gl. 8.4 im Umkehrschluss zu niedrige Werte mit sich bringen würde. Dies würde dann für alle drei Probenmaterialien gelten. Diese Erklärung ist jedoch unwahrscheinlich, da die λ_0 -Werte aus [206, S. 197–220] laut dortigen Angaben gemäß der Arbeit von LEMMON & JACOBSEN [121] berechnet wurden, welche auf den experimentellen Daten von 25 Einzeluntersuchungen beruht. Die Kontinuumswärmeleitfähigkeiten können deshalb als ausreichend gesichert angenommen werden. Nachdem $H(T)$ in Abschn. 8.2.2 auch aus GHP-Messdaten bestimmt wird und die Unterschreitung der unteren Wiener'schen Grenze dort nicht auftritt, ist der hohe Messfehler des THW-Verfahrens für P-1,5 und $T = 800$ °C (vgl. Abschn. 5.3) als Erklärung überzeugender. Bis zu diesem Abgleich mit GHP-Daten kann die korrigierte Ausgleichsgerade in Abb. 8.4 (strichpunktierte Linie) zur Bestimmung von $H(T)$ verwendet werden.

Nachdem die Temperaturabhängigkeit des Kopplungsparameters nun hinreichend diskutiert wurde, soll abschließend noch kurz auf die Absolutwerte von $H(T)$ im Vergleich der Probenmaterialien untereinander eingegangen werden. Diesbezüglich fällt zunächst auf, dass die $H(T)$ -Werte für P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T in dieser Reihenfolge – d. h. mit abnehmender Porosität – ansteigen. Ein analoges Ergebnis lässt sich auch aus den Messungen von DEIMLING [40, S. 113] ableiten (vgl. Abschn. 8.1.1). Dies ist insofern plausibel, weil ein höherer Volumenanteil $1 - \Phi$ der Festkörperphase – insbesondere bei kurzgeschlossenen strukturellen Wärmewiderständen – dazu führt, dass der Wärmestrom vermehrt über die

Festkörperphase fließt. Nachdem die Wärmeleitfähigkeit λ_F^* des Festkörperanteils in der Regel (deutlich) größer ist als die Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 des Gases, erwartet man somit eine Erhöhung der Festkörper-Gas-Kopplung, die sich direkt in einem größeren $H(T)$ -Absolutwert ausdrückt. Es lässt sich folglich festhalten, dass neben dem Verhältnis λ_F^*/λ_0 (wie bereits beschrieben) auch der Festkörperanteil $1 - \Phi$ ein Einflussfaktor der Festkörper-Gas-Kopplung ist. Schließlich lässt sich auch eine Verbindung zwischen dem Kopplungsparameter $H(T)$ und dem Strukturfaktor G' aus Gl. 2.65 herstellen. Letzterer ist ein inverses Maß für die strukturbedingten thermischen Widerstände (vgl. Abschn. 2.4.4): Je kleiner G' ist, umso größer fällt die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit λ_F^* des Festkörperanteils aus, und umso höher sind demnach die strukturellen Wärmewiderstände. Erwartungsgemäß muss der Effekt der Festkörper-Gas-Kopplung umso stärker auftreten, je mehr thermische Widerstände in der Materialstruktur vorhanden sind, da das Kurzschließen dieser Widerstände dann eine höhere Auswirkung hat. Demzufolge erwartet man (zumindest qualitativ) einen inversen Zusammenhang zwischen G' und $H(T)$. Dieser wird durch die entsprechenden Werte der Probenmaterialien P-1,5 und P-0,14 bestätigt: Der in Abschn. 6.1.2 bestimmte Strukturfaktor war für P-1,5 ($G' = 5,27 \cdot 10^{-2}$) größer als für P-0,14 ($G' = 1,49 \cdot 10^{-2}$), während nun die Absolutwerte des Kopplungsparameters in Tab. 8.2 für P-1,5 stets kleiner ausfallen als für P-0,14. Der Vergleich zwischen P-0,14 und P-0,14-T ist in diesem Zusammenhang nicht aussagekräftig, da die Festkörperwärmeleitfähigkeit des SiC-Anteils in der Pulvermischung nicht berücksichtigt wurde und G' hierdurch verfälscht wird (vgl. Abschn. 6.4.2).

Fazit

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, lässt sich der gasdruckabhängige Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit als Funktion von p und T für alle drei Probenmaterialien gut über die weiterentwickelte Modellgleichung (Gl. 8.4) abbilden. Die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$, die sich aus der Anpassung von Gl. 8.4 an die Messdaten bei Raumtemperatur (Abb. 8.1) ergeben, stimmen im Wesentlichen mit den (elektronen-)mikroskopischen Aufnahmen (Abbn. 2.1, 4.1 u. 4.2) überein. Die als äußere Porosität Φ_Z verwendeten Werte wurden mit einem realistischen Wertebereich, wie in Abschn. 2.2.3 beschrieben, abgeglichen. Auch die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Kopplungsparameters $H(T)$ konnte erklärt werden. Die physikalisch nicht begründbaren Unterschreitung der unteren Wiener'schen Grenze für P-1,5 bei $T = 800^\circ\text{C}$ konnte der hohen Unsicherheit der THW-Messwerte zugeschrieben und korrigiert werden. Nachfolgend wird Gl. 8.4 mit den in diesem Abschnitt bestimmten Parametern auch zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von λ_p bei Umgebungsdruck verwendet.

8.2 Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Gasdruck p bei verschiedenen, jeweils konstanten Temperaturen T variiert wurde, werden nun die Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeitsmessungen präsentiert, die bei konstantem Gasdruck (Umgebungsdruck, ca. 980 hPa) unter Variation der Temperatur stattfanden. Entsprechende Messungen wurden sowohl mit dem THW- als auch mit dem GHP-Verfahren durchgeführt. Hiermit wurden zwei Ziele verfolgt: Nachdem die Temperaturen der gasdruckabhängigen Messreihen aus Abschn. 8.1 (25°C , 400°C und 800°C) einen sehr großen Abstand zueinander aufweisen, sollte erstens die weiterentwickelte Modellgleichung (Gl. 8.4) validiert werden, indem bei Umgebungsdruck nochmals zusätzliche Messungen bei dazwischenliegenden Temperaturen durchgeführt wurden.

Zweitens sollte durch Vergleich der Ergebnisse beider Messverfahren überprüft werden, ob die für feuerfeste Dämmstoffe bekannte Erhöhung der Messergebnisse des THW-Verfahrens bei Umgebungsdruck (s. Abschn. 3.4.3) auch für exp. Perlit festzustellen ist.

Abbildung 8.5 zeigt eine Übersicht sämtlicher THW- und GHP-Messdaten bei Umgebungsdruck. Mit dem THW-Verfahren wurde für jedes der drei Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T eine temperaturabhängige Messreihe im Laborofen ohne Keramik-Rohr durchgeführt (vgl. Abschn. 5.3). Hierfür wurden nicht die für Kap. 7 bzw. Abschn. 8.1 verwendeten Proben hergenommen, sondern jeweils neue Proben hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde zunächst bei Raumtemperatur und anschließend zwischen $T = 100\text{ °C}$ und $T = 800\text{ °C}$ in Schritten von 100 °C gemessen. Die Messwerte bei Umgebungsdruck aus den neun gasdruckabhängigen THW-Messreihen (Abbn. 8.1 bis 8.3) sind ebenfalls in Abb. 8.5 enthalten. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit ist stets eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Messreihe festzustellen. Dies ist insofern beachtlich, da im evakuierten Zustand eine zum Teil große Streuung der Ergebnisse unterschiedlicher Messreihen auftrat (vgl. Abbn. 7.3 u. 7.4). Eine plausible Erklärung für die bessere Übereinstimmung bei Umgebungsdruck ist, dass die vom Hitzdraht ausgehende Temperaturwelle aufgrund der deutlich höheren Gesamtwärmeleitfähigkeit bereits bei einer geringen Messdauer ein größeres Probenvolumen erfasst, sodass statistische Schwankungen der Dichte bzw. des Trübungsmittelanteils ausgeglichen werden (vgl. Abschn. 7.3.1). Mit dem GHP-Verfahren wurde für jedes Probenmaterial eine Messreihe mit vier verschiedenen Temperaturen (100 °C , 200 °C , 400 °C und 600 °C) durchgeführt. Hierzu wurden dieselben Proben verwendet wie für die evakuierten Messungen in Kap. 6. Da die GHP-Apparatur für Messungen bei hohen Temperaturen und Umgebungsdruck mit Stickstoff geflutet werden musste (vgl. Abschn. 5.2), beziehen sich die GHP-Messdaten – anders als die THW-Daten – nicht auf eine Luft- sondern auf eine Stickstoffatmosphäre.

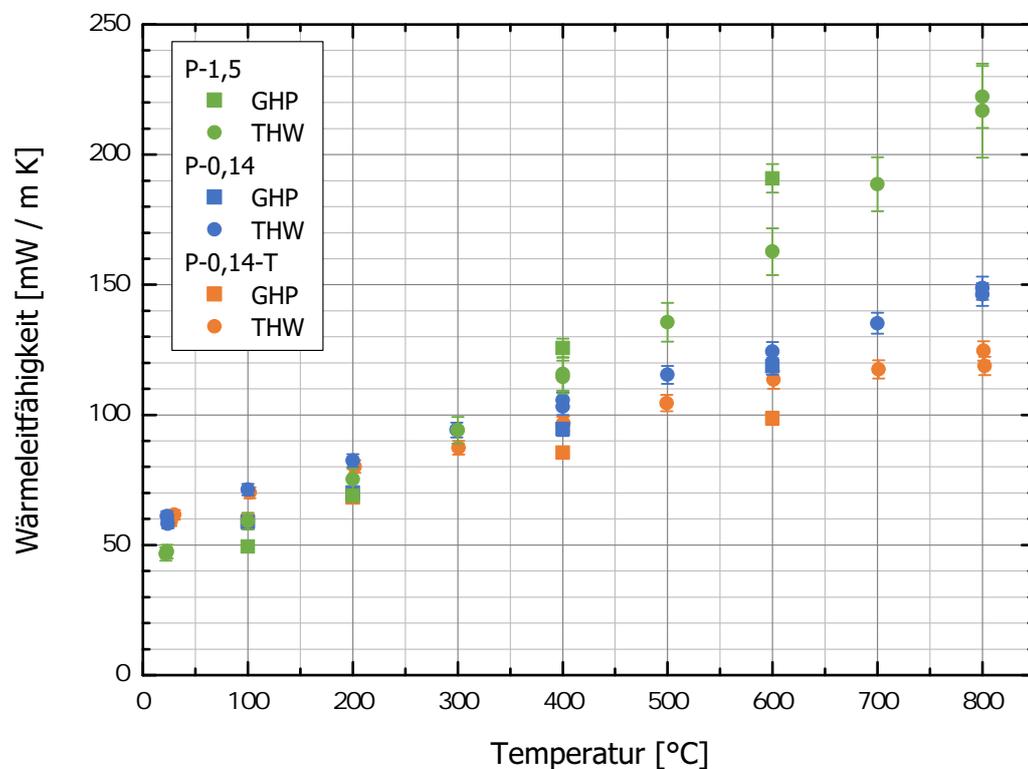


Abbildung 8.5: Gesamtübersicht temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bei Umgebungsdruck. Mit dem THW-Verfahren wurde die scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} in einer Luftatmosphäre, mit dem GHP-Verfahren hingegen die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_E in einer Stickstoffatmosphäre bestimmt.

Ein direkter Vergleich der GHP- und THW-Messergebnisse in Abb. 8.5 ist aus mehreren Gründen nicht möglich: Zunächst sind die unterschiedlichen Gasatmosphären zu nennen. Da sich die Kontinuumswärmeleitfähigkeiten von Luft und Stickstoff sehr ähnlich sind (s. Abb. 2.2), sollte dieser Einfluss jedoch gering sein. Als schwerwiegender zu beurteilen ist hingegen die Tatsache, dass es sich bei den THW-Messdaten prinzipiell um scheinbare Wärmeleitfähigkeiten λ_{THW} handelt, wie in Kap. 7 ausgeführt. Um dennoch eine Vergleichbarkeit zu den GHP-Messdaten herzustellen, müssen die THW-Messdaten deshalb rechnerisch um beide Effekte bereinigt werden. Hierzu werden sie zunächst separat betrachtet und über eine Modellgleichung wiedergegeben (Abschn. 8.2.1). Anschließend wird diese Modellgleichung so modifiziert, dass sie nicht die scheinbare Wärmeleitfähigkeit in einer Luftatmosphäre, sondern die eff. Wärmeleitfähigkeit in einer Stickstoffatmosphäre beschreibt. Die aus der Modellgleichung berechneten Werte werden dann mit den GHP-Messdaten verglichen (Abschn. 8.2.2).

8.2.1 Messergebnisse des Hitzdrahtverfahrens und Validierung der weiterentwickelten Modellgleichung

Die bereits in Abb. 8.5 enthaltenen THW-Messdaten bei Umgebungsdruck sind in Abb. 8.6 nochmals separat dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p, T)$ bei $p = 980 \text{ hPa}$ kann mit einer Modellgleichung wiedergegeben werden, welche im Folgenden beschrieben wird. Hierzu wird – wie bereits in Abschn. 8.1.1 – angesetzt, dass $\lambda_{THW}(p, T)$ grundsätzlich aus der Summe der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ im evakuierten Zustand und dem gasdruckabhängigen Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit besteht:

$$\begin{aligned} \lambda_{THW}(p, T) &= \lambda_{THW}(p \rightarrow 0, T) + \lambda_p(p, T) = \\ &= \lambda_{THW}(p \rightarrow 0, T) + H(T) \lambda_0(T) \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right) \end{aligned} \quad (8.8)$$

Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, da das Hitzdrahtverfahren offensichtlich nur den Strahlungsanteil der eff. Wärmeleitfähigkeit unterbestimmt, nicht aber den Leitungsanteil (vgl. Abschn. 7.4). Nach dem zweiten Gleichheitszeichen in Gl. 8.8 wurde Gl. 8.4 für $\lambda_p(p, T)$ eingesetzt.

Die in die Modellgleichung eingehenden Parameter lassen sich wie folgt bestimmen: Für $\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$ kann eine Modifikation des Rechenmodells für λ_V , welches in Abschn. 6.5 ausgeführt ist, benutzt werden. Dabei ist lediglich zu beachten, dass anstelle des Faktors F der scheinbare Wert F_A zu verwenden ist, und dass für den Faktor G die Mittelwerte aus Tab. 7.4 einzusetzen sind (siehe bereits Abschn. 7.4). Im gasdruckabhängigen Anteil der Modellgleichung kann der Kopplungsparameter $H(T)$ über Gl. 8.5 mit den Koeffizienten aus Tab. 8.3 berechnet werden. Zudem sind die Strukturparameter Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ aus Tab. 8.1 zu entnehmen. Die Kontinuumswärmeleitfähigkeit $\lambda_0(T)$ und der Faktor $Z(T)$ (jeweils für Luft) sind über Gl. 2.54 bzw. Gl. B.5 zu ermitteln.

Die auf diese Weise für den Gasdruck $p = 980 \text{ hPa}$ berechnete scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p, T)$ ist in Abb. 8.6 für alle drei Probenmaterialien als durchgezogene Kurve gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich $20^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten festzustellen. Für P-1,5 liegt die berechnete Kurve stets innerhalb der experimentellen Unsicherheit. Für P-0,14 und P-0,14-T ist ab $T = 600^\circ\text{C}$ eine geringe Abweichung der Kurve nach oben zu beobachten. Diese lässt sich damit erklären, dass die Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*$ des IR-spektroskopisch bestimmten massenspezifischen Extinktionskoeffizienten etwas zu klein ausfallen (vgl. Abschn. 6.1.1). Wie in Abschn. 7.3.2 quantifiziert, ergeben sich hierdurch Korrekturen um ca. $1 - 5 \text{ mW/m K}$ nach unten, was in etwa auch der Abweichung zwischen den berechneten Kurven und den experimentellen Daten in Abb. 8.6 entspricht.

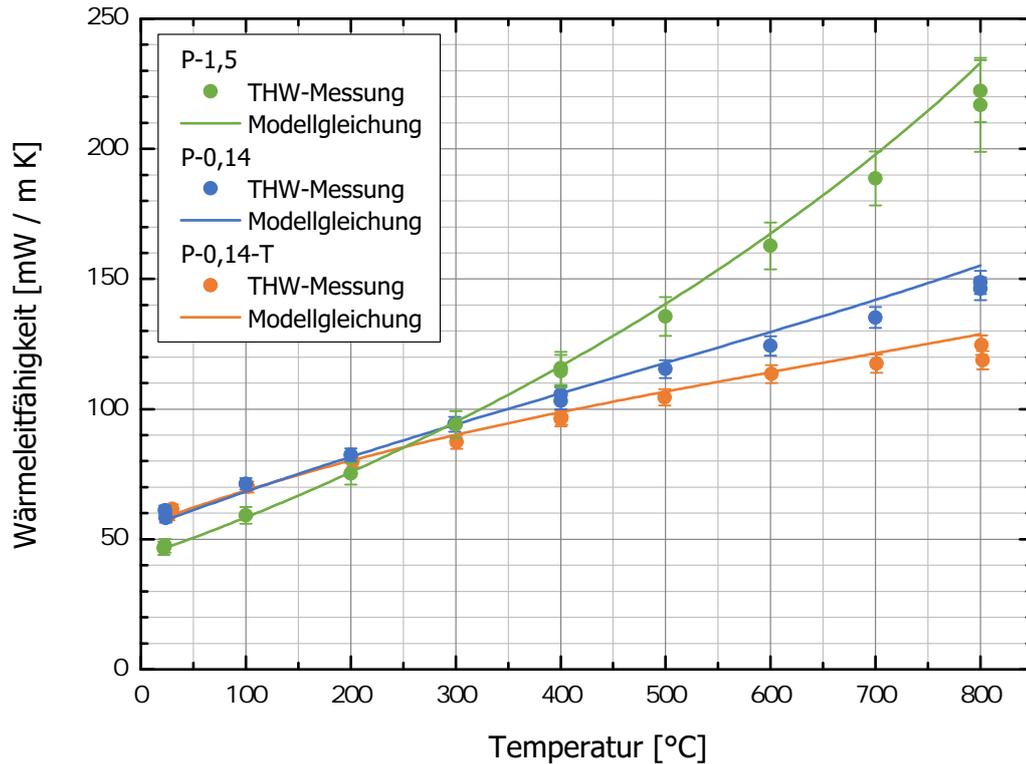


Abbildung 8.6: Mit dem THW-Verfahren an Luft bei Umgebungsdruck gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.8).

Die Tatsache, dass sich die THW-Messdaten in Abb. 8.6 gut über Gl. 8.8 wiedergeben lassen, kann mit den Ergebnissen aus Abschn. 7.4 in Verbindung gebracht werden. Dort wurde die Behauptung aufgestellt, dass die bis dahin im Bereich $2 \text{ mW/mK} \lesssim \lambda_L \leq 34,6 \text{ mW/mK}$ bereits bestätigte Unabhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A vom Leitungsanteil λ_L auch für $\lambda_L \leq 100 \text{ mW/mK}$ bestehen bleibt. Berechnet man $\lambda_L = \lambda_F + \lambda_P$ für die Messdaten in Abb. 8.6 über die Modellgleichung (Gl. 8.8), so ergeben sich Werte zwischen $\lambda_L = 43 \text{ mW/mK}$ (P-1,5 bei Raumtemperatur) und $\lambda_L = 107 \text{ mW/mK}$ (P-0,14-T bei 800°C). Trotz dieses hohen Leitungsanteils lassen sich die gemessenen $\lambda_{THW}(p, T)$ -Werte mit einem Wert des in die Modellgleichung eingehenden Parameters F_A beschreiben, welcher im evakuierten Zustand mit $\lambda_L \approx 2 \text{ mW/mK}$ bestimmt wurde. Dies deutet darauf hin, dass F_A (und somit \hat{E}_A) zwischen $\lambda_L = 2 \text{ mW/mK}$ und $\lambda_L = 100 \text{ mW/mK}$ konstant bleibt. Dieses Erkenntnis stellt demzufolge eine nachträgliche experimentelle Bestätigung der Vermutung aus Abschn. 7.4 dar.

8.2.2 Messergebnisse des Plattenverfahrens und Ergebnisvergleich beider Messverfahren

Modifizierung der Modellgleichung für GHP-Messungen in einer Stickstoffatmosphäre

Die GHP-Messdaten aus Abb. 8.5, bei denen es sich um eff. Wärmeleitfähigkeiten handelt, sind in Abb. 8.7 nochmals isoliert von den THW-Messdaten gezeigt. Analog zu Gl. 8.8 für die scheinbare Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{THW}(p, T)$ kann auch eine modifizierte Modellgleichung für die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(p, T)$

angegeben werden (vgl. Gl. 2.74 u. 2.75):

$$\lambda_E(p, T) = \lambda_V(T) + \lambda_P(p, T) = \lambda_V(T) + H(T) \lambda_0(T) \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right) \quad (8.9)$$

Dabei sind lediglich zwei Unterschiede zur Modellgleichung für $\lambda_{THW}(p, T)$ aus Abschn. 8.2.1 zu beachten: Erstens ist zur Bestimmung von λ_V über das Rechenmodell aus Abschn. 6.5 nicht der scheinbare Faktor F_A , sondern der wahre Faktor F aus Tab. 6.2 bzw. Tab. 6.6 zu verwenden. Die Mittelwerte für den Faktor G aus Tab. 7.4 können weiterhin benutzt werden (s. Abschn. 7.4). Zweitens sind für $\lambda_0(T)$ (Gl. 2.54) und $Z(T)$ (Gl. B.5) jeweils die Koeffizienten für Stickstoff einzusetzen. Mit diesen beiden Modifikationen beschreibt die Modellgleichung anstelle der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit in einer Luftatmosphäre die effektive Wärmeleitfähigkeit in einer Stickstoffatmosphäre und lässt sich somit auf die GHP-Messdaten anwenden.

Vergleich der modifizierten Modellgleichung mit GHP-Messdaten

Die über die angepasste Modellgleichung (Gl. 8.9) für $p = 980 \text{ hPa}$ berechneten $\lambda_E(p, T)$ -Werte sind in Abb. 8.7 als gestrichelte Linien dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wird der Anstieg der experimentellen Daten mit zunehmender Temperatur richtig wiedergegeben. Es treten jedoch insofern Abweichungen auf, als dass die berechneten Werte um 4 % (bei $T = 600 \text{ °C}$) bis 22 % (bei $T = 100 \text{ °C}$) zu hoch liegen. In absoluten Zahlen beträgt die Differenz konstant ca. 10–15 mW/m K. Mögliche Gründe für diese Abweichung werden nachfolgend diskutiert: Zunächst wäre es denkbar, dass für die Modell-

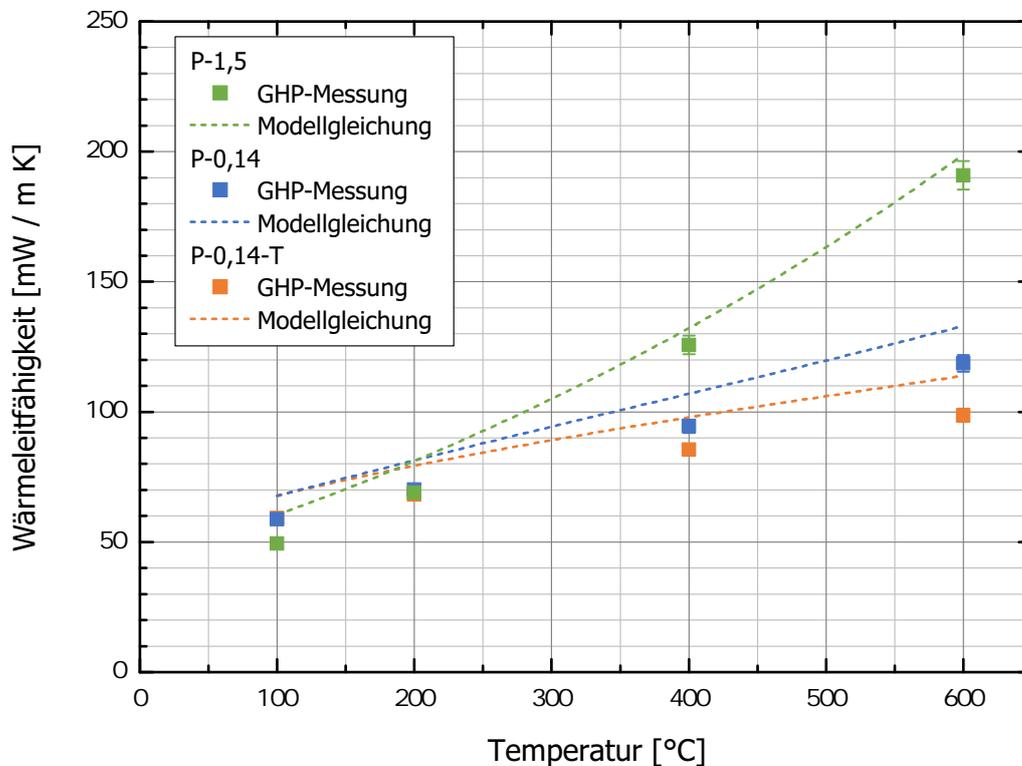


Abbildung 8.7: Mit dem GHP-Verfahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck gemessene, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.9), wobei die Parameter Φ_Z , $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und $H(T)$ über THW-Messungen bestimmt wurden.

gleichung (Gl. 8.9) ein physikalisch falscher Ansatz gewählt wurde. Dies ist jedoch auszuschließen, da der Ansatz $\lambda_E = \lambda_V + \lambda_P$ zusammen mit Gl. 2.73 und Gl. 2.75 direkt auf die additive Näherung (Gl. 2.34 bzw. Gl. 2.35) zurückzuführen ist, die aufgrund der optischen Dicke der GHP-Proben ($48 \leq \tau_0 \leq 450$) in jedem Fall gerechtfertigt ist. Folglich werden anschließend die einzelnen, in die Modellgleichung (Gl. 8.9) eingehenden Terme betrachtet. Hierzu ist festzuhalten, dass $\lambda_V(T)$ und somit auch die im Rechenmodell aus Abschn. 6.5 enthaltenen Parameter F und G bereits über GHP-Messungen abgesichert sind. In guter Näherung identische Werte für $\lambda_V(T)$ würde man auch erhalten, wenn man direkt die Messdaten aus Abschn. 6.1.2 u. Abschn. 6.4.2 verwenden würde. Die ungenaue Bestimmung des massenspezifischen Rosseland-Mittels $\hat{\epsilon}_R^*$ (vgl. Abschn. 6.1.1) scheidet als Erklärung ebenfalls aus, da die Temperatur in Abb. 8.7 maximal $T = 600$ °C beträgt (s. auch Abschn. 7.3.2). Diese beiden Feststellungen lassen den Schluss zu, dass $\lambda_V(T)$ in Gl. 8.9 als Ursache für die beobachteten Abweichungen ausgeschlossen werden kann, und die Ursache vielmehr im gasdruckabhängigen Anteil λ_P gesucht werden muss. Dabei wurden die in λ_P eingehenden Parameter der Modellgleichung (d. h. Φ_Z , $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und $H(T)$ in Gl. 8.9) bisher ausschließlich auf Grundlage von THW-Messungen bestimmt. Der Abgleich mit den GHP-Messungen in Abb. 8.7 offenbart nun die oben genannte Differenz von 4 % bis 22 % bezogen auf die gesamte, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E . Die Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit im Hitzdrahtverfahren (vgl. Abschn. 7.1) kann hierbei ebenfalls nicht als Erklärung herangezogen werden, da sie sich gemäß den bisherigen Erkenntnissen nur auf den Strahlungsanteil λ_S bezieht und demnach bereits dadurch berücksichtigt wurde, dass der wahre Faktor F anstelle von F_A in die Modellgleichung (Gl. 8.9) eingeht (s. o.). Zudem sind die Werte des Rechenmodells faktisch nicht unterbestimmt; sie liegen vielmehr über den GHP-Messdaten (vgl. Abb. 8.7).

Nachdem andere Erklärungsversuche also scheitern, ist die beobachtete Abweichung zwischen den GHP-Messdaten und den über Gl. 8.9 berechneten Kurven in Abb. 8.7 offensichtlich darauf zurückzuführen, dass das THW-Verfahren bei Umgebungsdruck systematisch zu hohe Werte liefert. Dieser Effekt ist für feuerfeste, ebenfalls poröse Dämmstoffe bereits bekannt, wie die in Abschn. 3.4.3 vorgestellte Literaturübersicht von WULF [220, S. 23–29] zeigt, und tritt nun offensichtlich auch in den Messergebnissen für exp. Perlit auf. Da die Erhöhung der Messdaten des Hitzdrahtverfahrens gemäß WULF bis zu 30 % betragen kann, ist die hier festgestellte Abweichung von 4 % bis 22 % auch quantitativ in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen aus der Literatur. Neu erscheint der im letzten Absatz ausgeführte Aspekt, dass die Ursache der Abweichungen offensichtlich im gasdruckabhängigen Anteil λ_P liegen muss. Konkret muss die Erhöhung der über Gl. 8.9 berechneten Kurven in den Parametern Φ_Z , $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und $H(T)$ enthalten sein, welche allesamt in λ_P eingehen (vgl. Gl. 8.4) und lediglich durch Anpassung an THW-Messdaten ermittelt wurden. Die Porosität Φ ist hingegen durch Gl. 2.8 festgelegt und wurde nicht angepasst.

Nachfolgend wird analysiert, auf welchen der Parameter Φ_Z , $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und $H(T)$ die beobachtete Erhöhung der im THW-Verfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist: Dabei erscheint die Annahme, dass einer der Strukturparameter Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ durch die THW-Messungen falsch bestimmt wurde, nicht plausibel. Erstens war die Schüttdichte (und somit zunächst die Gesamtporosität Φ) der Probenmaterialien in beiden Messverfahren praktisch identisch. Da die innere Porosität Φ_I nur durch die Kornstruktur definiert ist und Φ_I somit in einem ausreichend großen Probenvolumen stets konstant sein muss, gilt dies bei gleicher Schüttdichte auch für die äußere Porosität $\Phi_Z = \Phi - \Phi_I$. Zweitens müssen auch die effektiven Porendurchmesser $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$, die näherungsweise mit den visuellen Porendurchmessern übereinstimmen (vgl. Abschn. 8.1.3), für beide Messverfahren in gleicher Weise gelten, da sie Materialkonstanten darstellen. Der einzige Parameter, dem die Abweichung zwischen den GHP- und THW-Messergebnissen demzufolge zuzurechnen ist, ist der Kopplungsparameter $H(T)$. Prinzipiell erwartet man ohnehin, dass der bisher über THW-Messungen bestimmte Wert von $H(T)$ nicht exakt mit

den GHP-Messungen übereinstimmt, was den unterschiedlichen Gasatmosphären (Luft vs. Stickstoff) geschuldet ist. In Abschn. 8.1.3 wurde nämlich argumentiert, dass $H(T)$ vom Verhältnis λ_F^*/λ_0 abhängt, und somit muss in einer anderen Gasatmosphäre mit einer anderen Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 auch $H(T)$ einen anderen Wert annehmen. Die Korrektur, die sich hieraus ergibt, kann alleine jedoch nicht als Erklärung für die beobachteten Abweichungen in Abb. 8.7 herangezogen werden, was wie folgt begründet ist: Im Fall von Luft ändert sich das Verhältnis λ_F^*/λ_0 von ca. 47 (bei $T = 100^\circ\text{C}$) auf ca. 30 (bei $T = 600^\circ\text{C}$), es fällt also um ca. 40 % ab. Diese Änderung in λ_F^*/λ_0 bewirkt im selben Temperaturbereich eine Abnahme von $H(T)$ um ca. 10–24 % (vgl. Abb. 8.4). Ersetzt man nun Luft durch Stickstoff, so erhält man für λ_F^*/λ_0 Werte zwischen ca. 48 (bei $T = 100^\circ\text{C}$) und ca. 31 (bei $T = 600^\circ\text{C}$), welche sich gegenüber Luft nur um 2–3 % unterscheiden. Die Abhängigkeit des Verhältnisses λ_F^*/λ_0 von der Gasart ist also deutlich geringer ausgeprägt als die Abhängigkeit von der Temperatur. Somit muss der Kopplungsparameter für Stickstoff in guter Näherung denselben Wert annehmen wie für Luft.

Zwischenfazit

Bis hierhin lässt sich zusammenfassend festhalten, dass für exp. Perlit eine Erhöhung der im THW-Verfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck ermittelt wurde. Diese stimmt sowohl qualitativ als auch quantitativ mit bisherigen Messergebnissen für feuerfeste Dämmstoffe aus der Literatur überein [220, S. 23–29]. Aufgrund der in diesem Abschnitt erfolgten Diskussion und den in Abschn. 3.4.3 bereits beschriebenen Erkenntnissen von WULF [220] können die folgenden Effekte als Gründe für die Erhöhung ausgeschlossen werden:

- die Unterbestimmung des Strahlungsanteils im THW-Verfahren, bedingt durch nicht-diffusiven Strahlungstransport (s. Kap. 7),
- sonstige Effekte, die zu fehlerhaften Werten für λ_V in Gl. 8.9 führen (z. B. Fehler im Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*$ oder in den Parametern F und G),
- die Tatsache, dass die GHP- und THW-Messungen in dieser Arbeit in unterschiedlichen Gasatmosphären durchgeführt wurden,
- eine fehlerhafte Bestimmung der Strukturparameter Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ durch das THW-Verfahren,
- die Tatsache, dass bei Messungen mit stationären Plattenverfahren prinzipiell eine Temperaturdifferenz an der Probe anliegt [220, S. 39 ff.] (s. Abschn. 3.4.3),
- eine Anisotropie der statistisch angeordneten Pulverschüttung aus exp. Perlit (s. Abschn. 3.4.3).

Als weitere mögliche Erklärung ist noch die Übergewichtung des Probenvolumens in direkter Umgebung des Drahts im THW-Verfahren anzuführen. In Kombination mit statistisch variierenden lokalen Eigenschaften (Dichte, Trübungsmittelanteil) des Probenmaterials kann diese eine Streuung der THW-Messergebnisse hervorrufen (s. Abschn. 7.3.1). Dieser Erklärungsansatz ist jedoch aus zwei Gründen ebenfalls auszuschließen: Erstens durchdringt die vom Hitzdraht ausgehende Temperaturwelle bei Umgebungsdruck ein größeres Probenvolumen als bei evakuierten Messungen – wie bereits zu Beginn von Abschn. 8.2 erwähnt. Zweitens ist die auftretende Streuung von statistischer Natur (vgl. Abb. 7.3); eine systematische Abweichung der THW-Messergebnisse nach oben lässt sich damit nicht erklären.

Die Abweichungen zwischen den GHP- und THW-Messergebnissen bei Umgebungsdruck lassen sich auf den gasdruckabhängigen Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit, und dort in der Darstellung dieser Arbeit (Gl. 8.4) konkret auf den Kopplungsparameter $H(T)$ zurückführen. Es stellt sich nun die Frage,

ob die $H(T)$ -Werte, die bisher über das THW-Verfahren bestimmt wurden (s. Abb. 8.4), als korrekte bzw. wahre Werte anzusehen sind, oder ob eine Angleichung dieser $H(T)$ -Werte an die GHP-Messdaten erfolgen muss. Diesbezüglich werden die GHP-Messdaten in Abb. 8.7 in jedem Fall als belastbarer angesehen als die bisherigen THW-Ergebnisse, was wie folgt begründet ist: Erstens werden die in praktischen Anwendungen vorherrschenden Bedingungen für den Wärmetransport durch das GHP-Verfahren (stationärer Zustand, ebene Geometrie) deutlich besser abgebildet als durch das THW-Verfahren (instationäre Wärmeleitung, Zylindergeometrie mit extrem kleiner radialer Ausdehnung der Linienquelle). Zweitens kann eine wie auch immer geartete Kopplung zwischen Strahlungs- und Leitungstransport für das THW-Verfahren auch mit den Erkenntnissen aus Kap. 7 nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen wird im Folgenden der Kopplungsparameter $H(T)$ so angeglichen, dass die GHP-Messdaten in Abb. 8.7 korrekt wiedergegeben werden.

Angleichung des Kopplungsparameters

Die Angleichung des Kopplungsparameters $H(T)$ an die GHP-Messdaten in Abb. 8.7 erfolgt nun, indem Gl. 8.9 zunächst nach $H(T)$ aufgelöst wird:

$$H(T) = \frac{\lambda_E(p, T) - \lambda_V(T)}{\lambda_0(T)} \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right)^{-1} \quad (8.10)$$

Anschließend werden für $\lambda_E(p, T)$ die GHP-Messdaten aus Abb. 8.7 eingesetzt. Die übrigen Terme und Parameter werden exakt so berechnet wie im Zusammenhang mit Gl. 8.9 beschrieben. Somit liefert Gl. 8.10 für jedes Probenmaterial bei vier verschiedenen Temperaturen experimentelle Daten für $H(T)$ auf Grundlage der GHP-Messergebnisse. Diese $H(T)$ -Werte sind in Abb. 8.8 grafisch dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, kann der Kopplungsparameter erneut über einen linearen Zusammenhang (Gl. 8.5) beschrieben werden. Die Koeffizienten C_0 und C_1 der zugehörigen Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien) sind in Tab. 8.4 aufgelistet. Zudem sind die Ausgleichsgeraden, die sich aus den THW-Messungen ergaben (Koeffizienten aus Tab. 8.3), als Vergleich ebenfalls in Abb. 8.8 gezeigt (gestrichelte Linien). Während sich dabei für P-0,14 und P-0,14-T nur ein in etwa konstanter Versatz der Ausgleichsgeraden ergibt, ändern sich im Fall von P-1,5 sowohl der Achsenabschnitt als auch die Steigung der Geraden deutlicher. Anders als in Abb. 8.4 verläuft die Ausgleichsgerade für P-1,5 jedoch so flach, dass die untere Grenze für $H(T)$, die sich aus den Wiener'schen Grenzformeln ergibt (vgl. Gl. 8.7), und die bei $T = 800^\circ\text{C}$ für Stickstoff den Wert 1,014 annimmt, nicht unterschritten wird. Eine entsprechende Korrektur ist deshalb nicht erforderlich.

Die mit den GHP-Messergebnissen abgeglichenen Werte des Kopplungsparameters $H(T)$, welche über Gl. 8.5 mit den Koeffizienten aus Tab. 8.4 wiedergegeben werden, können nun erneut in die Modellgleichung für $\lambda_E(p, T)$ (Gl. 8.9) eingesetzt werden. Die somit berechneten eff. Wärmeleitfähigkeiten können anschließend mit den GHP-Messdaten für $\lambda_E(p, T)$ aus Abb. 8.7 verglichen werden. Dieser Vergleich ist in Abb. 8.9 gezeigt. Wie aufgrund der erfolgten Angleichung von $H(T)$ zu erwarten, ist nun eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Modellgleichung und experimentellen Daten festzustellen als in Abb. 8.7. Die berechnete Kurve verläuft nun für alle Datenpunkte innerhalb des Intervalls der Messunsicherheit. Berechnet man also $\lambda_p(p, T)$ über Gl. 8.4, so sind zur Bestimmung von $H(T)$ nach Gl. 8.5 korrekterweise die Koeffizienten aus Tab. 8.4 zu verwenden. Hingegen können für die Strukturparameter Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ weiterhin die in Tab. 8.1 enthaltenen Werte benutzt werden, welche über THW-Messungen bestimmt wurden.

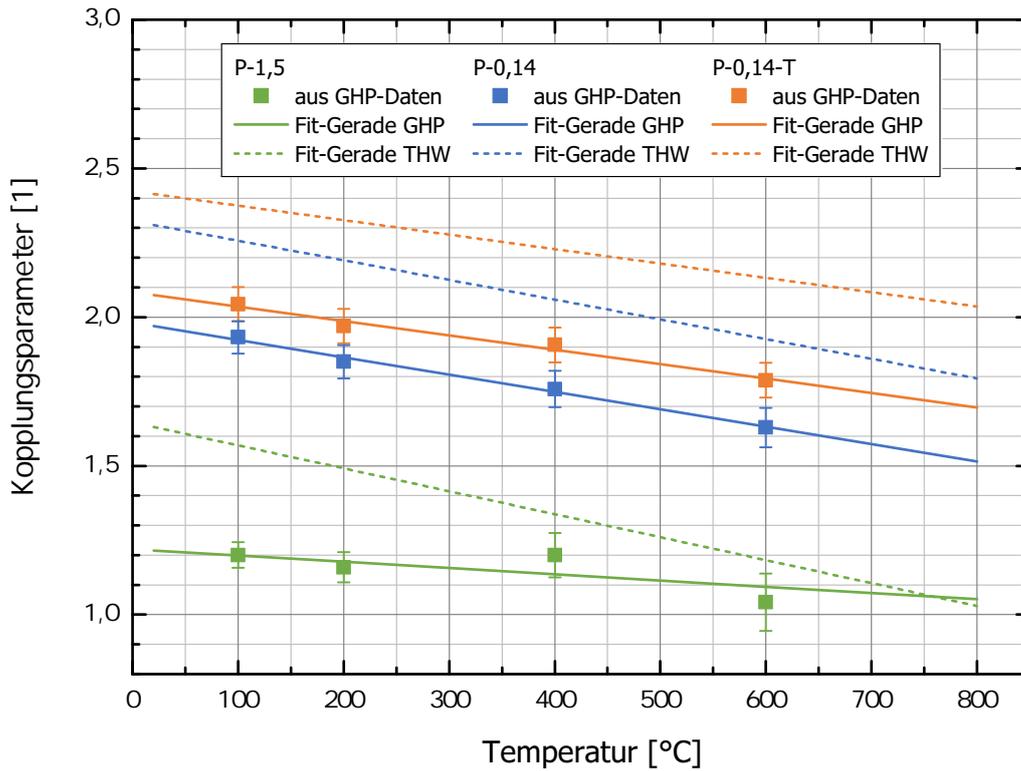


Abbildung 8.8: Durch GHP-Messungen bestimmter Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur. Gezeigt sind die über Gl. 8.10 ermittelten experimentellen Daten, sowie die zugehörigen Ausgleichsgeraden als durchgezogene Linien. Zudem sind als Vergleich die Ausgleichsgeraden der THW-Messdaten aus Abb. 8.4 als gestrichelte Linien enthalten.

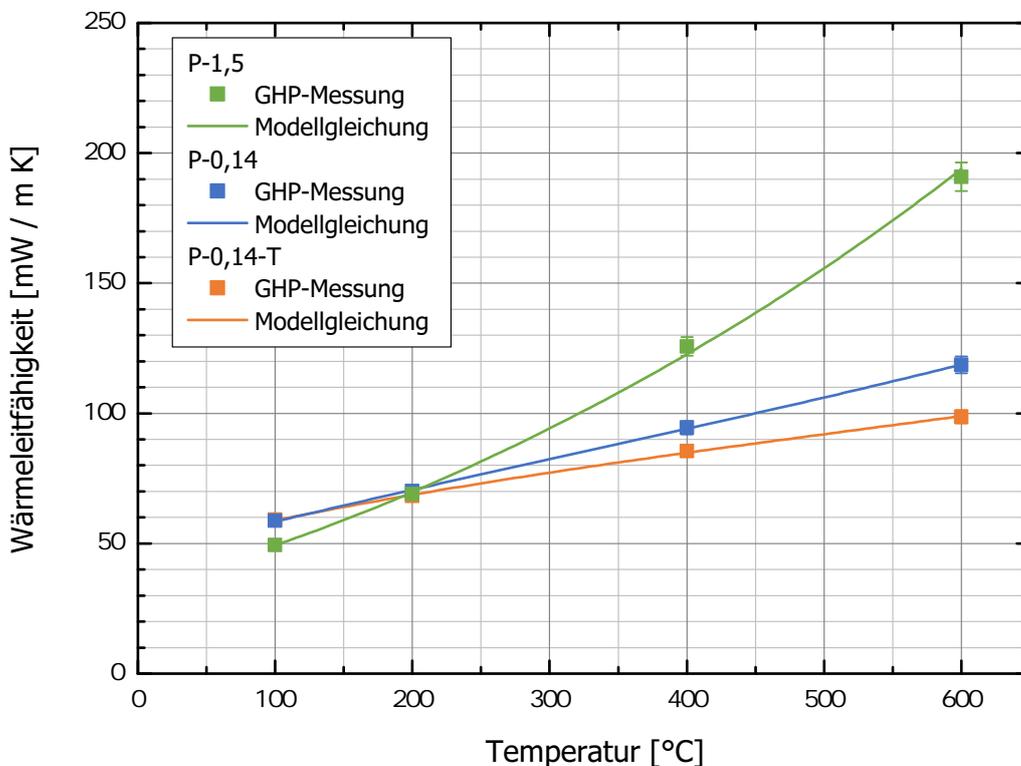


Abbildung 8.9: Mit dem GHP-Verfahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck gemessene, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.9), wobei die Parameter $\Phi_Z, d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ über THW-Messungen bestimmt wurden und der Kopplungsparameter $H(T)$ über Gl. 8.10 an die GHP-Messdaten angepasst wurde.

Tabelle 8.4: Koeffizienten zur Berechnung des Kopplungsparameters $H(T)$ gemäß Gl. 8.5 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T auf Grundlage von GHP-Messungen.

Probenmaterial	C_0	C_1
P-1,5	1,220	$-2,105 \cdot 10^{-4}$
P-0,14	1,982	$-5,843 \cdot 10^{-4}$
P-0,14-T	2,084	$-4,842 \cdot 10^{-4}$

Relative Abweichung des über GHP- und THW-Messungen bestimmten Kopplungsparameters

Die Erhöhung der mit dem THW-Verfahren bei Umgebungsdruck gemessenen Wärmeleitfähigkeit, die in der Literatur für feuerfeste Dämmstoffe bereits bekannt ist (vgl. [220, S. 23–29]) und für exp. Perlit nun ebenfalls festgestellt wurde, lässt sich im Rahmen der in dieser Arbeit entwickelten Modellgleichung für $\lambda_P(p, T)$ (Gl. 8.4) vollständig dem Kopplungsparameter $H(T)$ zuordnen. Eine physikalische Erklärung für diese Erhöhung ist nach derzeitigem Wissensstand nicht bekannt; es können aber immerhin die auf S. 164 aufgeführten möglichen Begründungen ausgeschlossen werden. Auch in der Arbeit von WULF wird keine Erklärung für eine systematische Erhöhung von THW-Messergebnissen genannt, die für exp. Perlit anwendbar wäre. Jedoch wurde eine derartige Erhöhung in entsprechenden Vergleichsmessungen an Calciumsilikat und Feuerleichtstein auch nicht von WULF beobachtet. Lediglich für Hochtemperaturwolle ergab sich eine Erhöhung der Ergebnisse des Hitzdrahtverfahrens, die jedoch mit der Anisotropie des Materials erklärt werden kann (vgl. Abschn. 3.4.3). [220] Es scheint also einen weiterhin unbekanntem Effekt zu geben, der unter gewissen Voraussetzungen für eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit – bzw. genauer des Kopplungsparameters – im Hitzdrahtverfahren sorgt.

Solange keine theoretische Erklärung für diesen Effekt existiert, kann seine Beschreibung nur anhand von experimentellen Daten erfolgen. Als geeignete Art der Darstellung in diesem Zusammenhang wird – analog zu $\delta\hat{E}$ aus Kap. 7 – die Definition einer relativen Überbestimmung δH vorgeschlagen:

$$\delta H = \frac{H_{THW} - H}{H} \quad (8.11)$$

Dabei ist H_{THW} der erhöhte Kopplungsparameter, der im THW-Verfahren gemessen wird, und H der aus GHP-Messergebnissen abgeleitete Kopplungsparameter.

Abschließend wird die relative Überbestimmung δH , die sich aus den in diesem Abschnitt behandelten GHP- und THW-Messdaten für exp. Perlit ergibt, präsentiert; diese experimentellen δH -Werte können in nachfolgenden Untersuchungen als Grundlage für eine noch zu entwickelnde Theorie verwendet werden. Hierzu wurden H_{THW} und H in Gl. 8.11 für alle drei Probenmaterialien jeweils temperaturabhängig über Gl. 8.5 berechnet, wobei für H_{THW} die Koeffizienten C_0 und C_1 aus Tab. 8.3 und für H die Koeffizienten aus Tab. 8.4 eingesetzt wurden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 8.10 als Funktion der Temperatur in Form der durchgezogenen Kurven gezeigt. Zudem sind die experimentellen Unsicherheiten, die sich für δH ergeben, als gestrichelte Kurven dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, nimmt die relative Überbestimmung des Kopplungsparameters für P-0,14 und P-0,14-T einen vergleichsweise konstanten Wert zwischen etwa 16 % und 20 % an. Hingegen fällt δH für P-1,5 von mehr als 30 % bei Raumtemperatur auf praktisch 0 % bei $T = 800$ °C ab, was auch bereits in Abb. 8.8 zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung hierfür sind die extrem kurzen Auswertezeiten für P-1,5 bei hohen Temperaturen, welche zu weniger verlässlichen Messergebnissen des THW-Verfahrens führen (vgl. Abschn. 5.3). Allge-

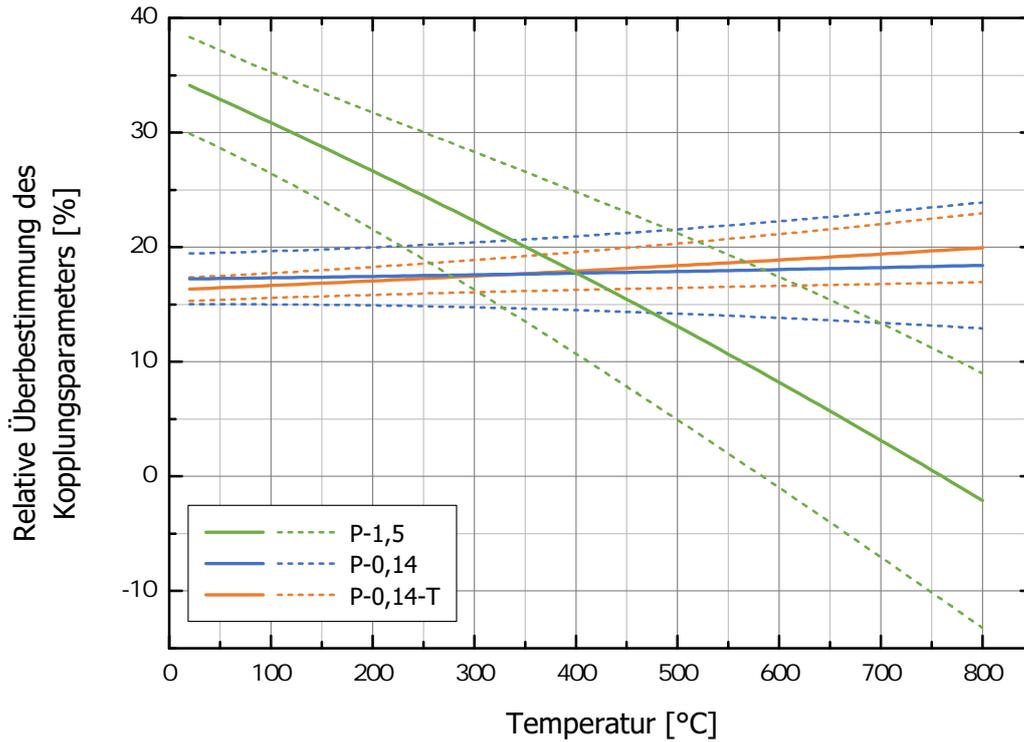


Abbildung 8.10: Relative Überbestimmung δH des Kopplungsparameters im THW-Verfahren für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Kurven geben den Bereich der experimentellen Unsicherheit an.

meiner muss noch angemerkt werden, dass oberhalb von $T = 600 \text{ °C}$ keine GHP-Messungen durchgeführt wurden, sodass die in Abb. 8.10 gezeigten δH -Werte hier lediglich auf Extrapolationen beruhen.

8.3 Rechenmodell der gasdruck- und temperaturabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit

Mit den bisherigen Ergebnissen dieses Kapitels lässt sich das Rechenmodell für die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten Probenmaterialien, welches in Abschn. 6.5 vorgestellt und in Abschn. 7.4 geringfügig angepasst wurde, nun um den gasdruckabhängigen Anteil λ_P erweitern. Damit ist es möglich, die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E der Materialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T im gesamten Temperatur- und Druckbereich $20 \text{ °C} \leq T \leq 800 \text{ °C}$ und $10^{-4} \text{ hPa} \leq p \leq 1.000 \text{ hPa}$ zu beschreiben. Aus Gründen der besseren Übersicht werden in diesem Abschnitt nochmals alle Ergebnisse zusammengetragen und die Modellgleichung in vollständiger Form präsentiert. Das Rechenmodell kann dann beispielsweise dazu benutzt werden, um die eff. Wärmeleitfähigkeit einer HT-VPI mit exp. Perlit (entweder als reines Pulver oder als Pulvermischung mit SIC-2 als Trübungsmittel und $w = 40 \%$) bei gegebenen Anwendungstemperaturen und Gasdrücken zu berechnen.

Aus der Summe $\lambda_E = \lambda_V + \lambda_P$ (Gln. 2.74 u. 2.75) erhält man mit λ_V aus Gl. 6.2 und λ_P aus Gl. 8.4 für die vollständige Modellgleichung:

$$\lambda_E(p, T) = \frac{1}{F} \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \rho_B \hat{e}_R^*(T)} + G \lambda_F^*(T) + H(T) \lambda_0(T) \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(T)}{d_{c,Z} p}} \right) \quad (8.12)$$

Nachfolgend wird zunächst beschrieben, welche Werte jeweils für die einzelnen Parameter in Gl. 8.12 eingesetzt werden müssen:

- Im Strahlungsterm (erster Summand) ist F je nach Probenmaterial aus Tab. 6.2 bzw. Tab. 6.6 und \hat{n}_E^2 aus Tab. 6.1 bzw. Tab. 6.5 zu entnehmen. Das Rosseland-Mittel $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ ist über Gl. 6.1 mit den Koeffizienten aus Tab. 6.4 zu berechnen.
- Im Festkörperterm (zweiter Summand) ist G aus Tab. 7.4 (Mittelwert beider Messverfahren) zu entnehmen und $\lambda_F^*(T)$ über Gl. 2.70 zu berechnen.
- Im gasdruckabhängigen Term (dritter Summand) sind die Strukturparameter Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ aus Tab. 8.1 zu entnehmen. Die Eingangsgrößen $\lambda_0(T)$, $Z(T)$ und $H(T)$ sind neben der Temperatur prinzipiell auch von der Gasart abhängig. Dabei ist $\lambda_0(T)$ über Gl. 2.54 mit den dort angegebenen Koeffizienten (wahlweise für Luft oder Stickstoff) und $Z(T)$ über Gl. B.5 mit den Koeffizienten aus Tab. B.1 (ebenfalls für Luft oder Stickstoff) zu berechnen. Der Parameter $H(T)$ muss über Gl. 8.5 mit den Koeffizienten aus Tab. 8.4 berechnet werden; letztere wurden für Stickstoff experimentell bestimmt und gelten in guter Näherung auch für Luft. Für andere Gasarten sind $\lambda_0(T)$ (z. B. aus Literaturdaten), $Z(T)$ (analog zu Anh. B) und $H(T)$ (über GHP-Messungen bei Umgebungsdruck, vgl. Gl. 8.10) neu zu ermitteln.

Gleichung 8.12 beschreibt die eff. Wärmeleitfähigkeit als Funktion von Gasdruck p und Temperatur T , wobei T zunächst als lokale Temperatur an einem beliebigen Ort x innerhalb des Isolationsmaterials zu verstehen ist. Während der Gasdruck innerhalb des Isolationsvolumens in der Regel konstant sein wird, variiert $T(x)$ in praktischen Dämmwendungen zwischen der Temperatur T_1 der heißen Seite und der Temperatur T_2 der kalten Seite. Um für diese Randbedingungen einen geeigneten Mittelwert zu bilden, ist die Berechnung des integralen Mittels erforderlich [220, S. 39]:

$$\langle \lambda_E(p, T) \rangle_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \lambda_E(p, T) dT \quad (8.13)$$

Aufgrund der Vielzahl an Temperaturabhängigkeiten der Parameter in Gl. 8.12 ist es nicht ohne weiteres möglich, einen analytischen Ausdruck für $\langle \lambda_E(p, T) \rangle$ anzugeben. Jedoch lässt sich das integrale Mittel (Gl. 8.13) bereits mit gängigen Tabellenkalkulationsprogrammen numerisch bestimmen, indem $\lambda_E(p, T)$ temperaturlaufgelöst (z. B. in Schritten von 1 °C) berechnet und anschließend der (arithmetische) Durchschnittswert für das Temperaturintervall $[T_1, T_2]$ gebildet wird. Für den Fall, dass in praktischen Anwendungen auch eine verringerte Genauigkeit akzeptiert werden kann, lässt sich außerdem die folgende Näherung für $\langle \lambda_E(p, T) \rangle$ angeben:

$$\langle \lambda_E(p, T) \rangle_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{F} \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T_S^3}{3 \rho_B \hat{\epsilon}_R^*(T_S)} + G \lambda_F^*(\bar{T}) + H(\bar{T}) \lambda_0(\bar{T}) \left(\frac{\Phi - \Phi_Z}{1 + \frac{Z(\bar{T})}{d_{c,I} p}} + \frac{\Phi_Z}{1 + \frac{Z(\bar{T})}{d_{c,Z} p}} \right) \quad (8.14)$$

Dabei ist T_S die über Gl. 2.41 definierte Strahlungsmitteltemperatur und \bar{T} das arithmetische Mittel der Temperaturen T_1 und T_2 . Mithilfe von Vergleichsrechnungen kann gezeigt werden, dass die durch Gl. 8.14 gegebene Näherung für kleine Temperaturdifferenzen ($\Delta T \leq 200$ °C) um weniger als 2%, für mittlere Temperaturdifferenzen ($\Delta T \leq 500$ °C) um weniger als 5%, und bei der maximalen Temperaturdifferenz (mit $T_1 = 800$ °C und $T_2 = 20$ °C) um weniger als 7% vom exakten Wert für $\langle \lambda_E(p, T) \rangle$ aus Gl. 8.13 abweicht.

Analog zu Abschn. 6.5 ist zu beachten, dass sich die Werte für F , \hat{n}_E^2 , G , $H(T)$, Φ , Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ auf die Schüttdichten $\rho_B = 56,0$ kg/m³ für P-1,5, $\rho_B = 180,4$ kg/m³ für P-0,14 und $\rho_B = 263,2$ kg/m³ für P-0,14-T

beziehen. Für geringe Abweichungen in ρ_B (maximal $\pm 10\%$) kann – wie bereits in Abschn. 6.5 beschrieben – eine Anpassung der Parameter \hat{n}_E^2 und G erfolgen. Weiterhin kann Φ über Gl. 2.8 neu berechnet werden. Die übrigen Parameter können in erster Näherung unverändert übernommen werden. Bei größeren Abweichungen in ρ_B ist davon auszugehen, dass das Rechenmodell keine verlässlichen Ergebnisse mehr liefert.

Das durch die Gln. 8.12 u. 8.13 gegebene (temperaturaufgelöste) Rechenmodell ist im Temperatur- und Druckbereich $20\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$ und $10^{-4}\text{ hPa} \leq p \leq 1.000\text{ hPa}$ experimentell (d. h. durch GHP-, THW- und FTIR-Messungen) abgesichert und stimmt innerhalb einer Unsicherheit von ca. 5% mit den jeweiligen Messdaten überein.

8.4 Eignung von expandiertem Perlit als Hochtemperatur-Dämmung bei Umgebungsdruck

Auf Grundlage der vorangehenden Untersuchung der eff. Wärmeleitfähigkeit von exp. Perlit bei Umgebungsdruck erfolgt abschließend anhand von Abb. 8.11 ein Vergleich mit gängigen, nicht-evakuierten HT-Dämmstoffen. Hierzu enthält das Diagramm die in Abb. 2.5 bereits gezeigten λ_E -Werte von Calciumsilikat, Erdalkalisilikatwolle und pyr. Kieselsäure zwischen 200 °C und 800 °C (Mitteltemperatur, wobei von den Herstellern keine Angaben zur Temperaturdifferenz gemacht werden). Auf die erneute Darstellung von Steinwolle wurde aufgrund der gegenüber Erdalkalisilikatwolle schlechteren Dämm-

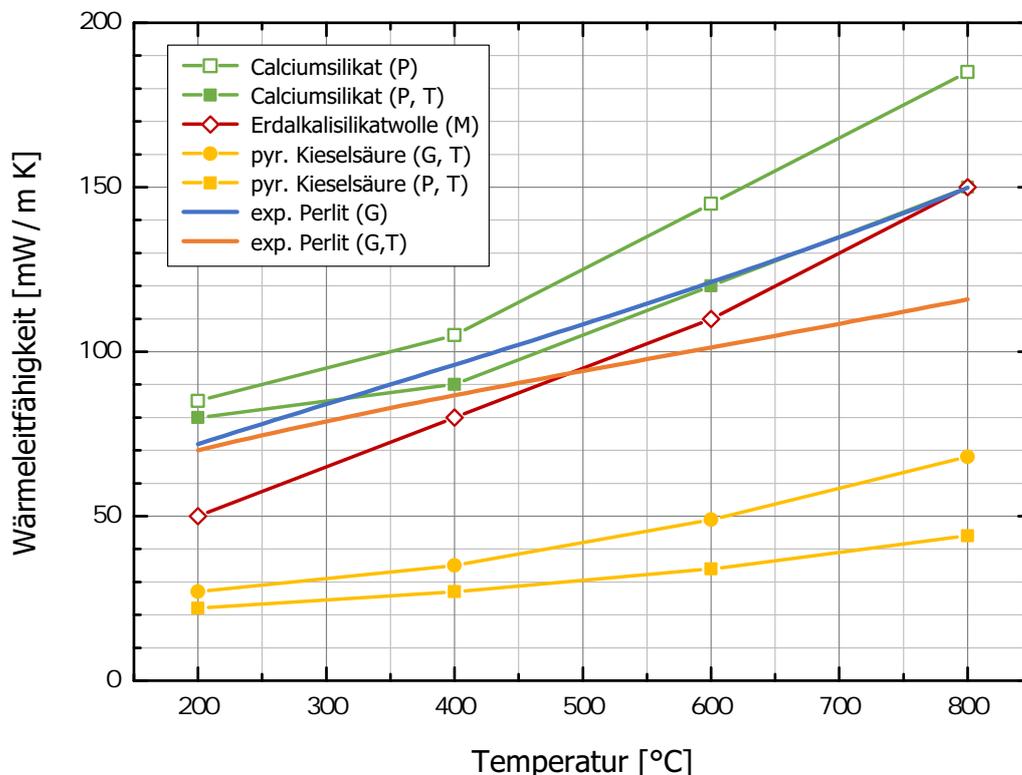


Abbildung 8.11: Vergleich der temperaturabhängigen eff. Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck zwischen exp. Perlit und den HT-Dämmstoffen aus Abb. 2.5. Die Buchstaben in Klammern geben an, ob das Material als starre Platte (P), flexible Matte (M) oder schüttfähiges Granulat bzw. Pulver (G) vorliegt, und ob ein Trübungsmittel (T) zugemischt ist. Die beiden Kurven für exp. Perlit (blaue Kurve: ungetrübt, P-0,14; orange Kurve: getrübt, P-0,14-T) wurden jeweils über Gl. 8.12 für $p = 980\text{ hPa}$ berechnet. Ergänzende Informationen und Datenquellen zu den HT-Dämmstoffen sind Tab. 2.1 zu entnehmen.

wirkung verzichtet. Zudem ist die eff. Wärmeleitfähigkeit von reinem, ungetrübten exp. Perlit (Probenmaterial P-0,14) und der optimierten, getrübten Pulvermischung (P-0,14-T) gezeigt. Diese wurde jeweils über Gl. 8.12 für $p = 980 \text{ hPa}$ berechnet und bezieht sich dementsprechend auf die Mitteltemperatur bei kleinen Temperaturdifferenzen. Das Probenmaterial P-1,5 ist aufgrund der gegenüber P-0,14 wesentlich höheren eff. Wärmeleitfähigkeit (vgl. Abb. 8.9) ebenfalls nicht in der Abbildung enthalten.

Wie Abb. 8.11 zeigt, schneidet exp. Perlit als HT-Dämmung bei Umgebungsdruck geringfügig besser ab als Calciumsilikat. Dies trifft sowohl auf den Vergleich der jeweils ungetrübten, als auch auf den der jeweils getrübten Materialien zu. Allgemein besitzt die Perlit-Pulverschüttung gegenüber Calciumsilikat-Platten den Vorteil der Anpassung an komplizierte Anwendungsgeometrien, allerdings den Nachteil der benötigten Einfassung, wie bereits in Abschn. 1.3 erwähnt. Gegenüber Erdalkalisilikatwolle ist ungetrübtes exp. Perlit bei keiner Temperatur konkurrenzfähig, das getrübte Material erst ab $T \approx 500 \text{ °C}$ (Mitteltemperatur). Diese Temperatur wird in praktischen Anwendungen nur dann erreicht, wenn die Temperatur der kalten Seite deutlich höher als Raumtemperatur liegt. Die eff. Wärmeleitfähigkeit von pyr. Kieselsäure liegt aufgrund der Mikroporosität und der somit deutlich verringerten Gaswärmeleitung wesentlich niedriger als die von exp. Perlit. Demgegenüber stehen jedoch auch Materialkosten, die um ein Vielfaches höher sind (vgl. Abschn. 1.3). Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass (getrübtes) exp. Perlit als HT-Dämmstoff bei Umgebungsdruck aufgrund seiner eff. Wärmeleitfähigkeit und auch unter Berücksichtigung der Materialkosten⁹⁴ durchaus attraktiv ist. Jedoch wird es wegen der fehlenden Formstabilität und der deshalb benötigten Einfassung in der Regel nur dann einen echten Vorteil bieten, wenn in praktischen Anwendungen komplizierte Geometrien vorliegen.

⁹⁴Wie in Abschn. 1.3 bereits erwähnt, liegen die Materialkosten für Calciumsilikat-Platten bei ca. 1.000 €/m^3 und für Pressplatten aus getrübter pyr. Kieselsäure bei ca. 4.000 €/m^3 (pro Kubikmeter Dämmvolumen). Für eine getrübte Pulvermischung auf Basis von exp. Perlit ist in etwa mit Kosten von 600 €/m^3 zu rechnen.

Kapitel 9

Praktischer Leitfaden zur Wärmeleitfähigkeitsmessung an porösen Medien

Durch die in dieser Arbeit ausgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessungen an exp. Perlit unter Verwendung des GHP- bzw. THW-Verfahrens wurden einige Erkenntnisse in Bezug auf die experimentelle Durchführung gewonnen, die sich prinzipiell auf andere poröse Medien übertragen lassen. Diese Erkenntnisse werden in diesem Kapitel in Form eines praktischen Leitfadens präsentiert. Dabei werden einerseits Inhalte, die in den Kapiteln 3 sowie 5–8 bereits beschrieben wurden, nochmals zusammengefasst. Andererseits werden auch bisher noch nicht behandelte Themen ausgeführt. Dieses Kapitel ist dazu wie folgt aufgebaut: In Abschn. 9.1 werden zunächst mögliche Fehlerquellen des THW-Verfahrens beschrieben, die bei der Anwendung auf poröse Medien zu berücksichtigen sind. Im darauffolgenden Abschn. 9.2 wird ein abschließender Vergleich zwischen GHP- und THW-Verfahren hinsichtlich der Eignung für poröse Medien gezogen. Schließlich wird in Abschn. 9.3 eine Methode vorgestellt, mit der sich die gesamte Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums mit möglichst geringem experimentellem Aufwand bestimmen lässt, wobei verschiedene Messverfahren kombiniert werden.

9.1 Mögliche Fehlerquellen des Hitzdrahtverfahrens

In diesem Abschnitt werden zwei Effekte beschrieben, die das Ergebnis einer THW-Messung systematisch verfälschen können, und spezifisch nur beim THW-Verfahren auftreten. Hingegen werden Effekte, die eine Entsprechung im GHP-Verfahren haben, erst in Abschn. 9.2 im Rahmen des dortigen Verfahrensvergleichs behandelt. Derartige nicht THW-spezifische Effekte sind insbesondere das Auftreten scheinbarer Wärmeleitfähigkeiten aufgrund von nicht-diffusivem Strahlungstransport (vgl. Abschn. 3.4.2 u. Kap. 7) sowie die beobachteten Abweichungen des Kopplungsparameters aus beiden Messverfahren (vgl. Abschn. 3.4.3 u. 8.2.2).

Außerdem wird der bereits in Abschn. 5.3 beschriebene Einfluss des Auswertzeitraums (d. h. die Wahl der Anfangszeit t_A und der Endzeit t_E der Auswertung) auf das THW-Messergebnis hier nicht mehr näher ausgeführt. Es handelt sich hierbei nämlich um eine statistische Unsicherheit und nicht um einen

systematischen Fehler, da das THW-Messergebnis bei zufälliger Wahl des Auswertzeitraums um einen Mittelwert variiert, wobei Ergebnisse umso unwahrscheinlicher werden, je weiter sie vom Mittelwert entfernt sind. Die statistische Unsicherheit liegt je nach Messung zwischen 2 % und 8 % (s. Abschn. 5.3) und ist in den jeweils angegebenen Unsicherheiten sämtlicher THW-Messdaten der vorangegangenen Kapitel 7 und 8 enthalten. Es kann prinzipiell davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt auch bei anderen porösen Medien auftritt, da er im Wesentlichen den charakteristischen Eigenschaften (hoher Kontaktwiderstand, geringe Dichte, geringe Wärmekapazität) dieser Materialien geschuldet ist.

Verfälschung des Messergebnisses durch zu kurze Wartezeit zwischen Einzelmessungen

Ein erster Effekt, der zu einer systematischen Verfälschung von THW-Messergebnissen führen kann, ist die Wahl einer zu kurzen Wartezeit t_W (vgl. Gl. 5.9) zwischen mehreren Einzelmessungen, welche bei gleichen Versuchsbedingungen stattfinden und anschließend gemittelt werden (vgl. Abschn. 5.3). Diese Verfälschung ist wie folgt begründet: Nach jeder Einzelmessung ist erstens die Drahttemperatur gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erhöht und zweitens ein Temperaturgradient in der Probe vorhanden. Für nachfolgende Einzelmessungen, die ohne ausreichende Wartezeit durchgeführt werden, ergibt sich hieraus ein erhöhter Wärmeverlust des Drahts, sodass der Temperaturanstieg ΔT_D als Funktion von $\ln t$ flacher verläuft. Dies resultiert wiederum in einer systematischen Erhöhung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit (vgl. Gl. 2.80).

Zur experimentellen Quantifizierung dieses Effekts wurde eine exemplarische Testmessung des evakuierten Probenmaterials P-0,14 bei einer Temperatur von 400 °C mit stark verkürzter Wartezeit durchgeführt. Die reguläre Wartezeit für diese Messung, die wie im Zusammenhang mit Gl. 5.9 beschrieben bestimmt wurde, betrug 14 min. Mit dieser regulären Wartezeit wurde als Messergebnis ein Wert von $(19,1 \pm 1,1)$ mW/m K ermittelt. Für die Testmessung wurden nun insgesamt drei Einzelmessungen mit einer Wartezeit von nur 30 s durchgeführt. Dabei ergab sich für die separat ausgewerteten (d. h. nicht gemittelten) Einzelmessungen eine Erhöhung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit um bis zu 52 %. Dies zeigt, dass prinzipiell eine hohe Sensitivität des THW-Messergebnisses in Bezug auf eine zu kurze Wahl der Wartezeit besteht.

Die hieraus abzuleitende Folgerung, dass ein verlässliches THW-Messergebnis vergleichsweise lange Wartezeiten erfordert, relativiert den Zeitvorteil, den das THW-Verfahren im Allgemeinen gegenüber dem GHP-Verfahren hat. Beispielsweise betrug die reguläre Wartezeit der in dieser Arbeit durchgeführten THW-Messungen im evakuierten Zustand bis zu 20 min (vgl. Abschn. 5.3). Die typische Messdauer t_M derartiger Messungen lag zudem bei 5 min. Führt man nun z. B. acht Einzelmessungen durch, die anschließend für die Auswertung gemittelt werden, so beträgt die gesamte Zeit, die für eine THW-Messung (d. h. für einen Messpunkt bei einer bestimmten Kombination aus Temperatur und Gasdruck) benötigt wird, bereits mehr als 3 h. Demgegenüber beträgt die typische Dauer einer GHP-Messung ca. 9–10 h (s. Abschn. 5.2).

Verfälschung des Messergebnisses durch instationäre Ofentemperatur

Bei THW-Messungen, die im HT-Bereich üblicherweise in einem Ofen stattfinden (vgl. Abschn. 5.3), kann eine systematische Verfälschung des Messergebnisses auch durch eine Instationarität der Ofentemperatur verursacht werden. Dieser Effekt kann wie folgt veranschaulicht werden: Während der Dauer einer THW-Messung (ca. 30–300 s) ändert sich die Drahttemperatur T_D nur um wenige K (vgl. Abbn. 5.5 u. 5.6). Eine während der Messung noch vorhandene Instationarität der Ofentemperatur, die sich mit dem gemessenen Temperaturanstieg ΔT_D des Drahts überlagert, verändert deshalb die Messkurve für

ΔT_D als Funktion von $\ln t$ und somit die resultierende Wärmeleitfähigkeit. Wie aus Gl. 2.80 ersichtlich ist, besteht dabei ein inverser Zusammenhang: Eine Zunahme der Ofentemperatur führt zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit und umgekehrt. Der Effekt der Verfälschung ist umso höher, je kleiner die Geradensteigung im linearen Bereich der $\Delta T_D(\ln t)$ -Messkurve (d. h. nach Überwinden des Kontaktwiderstands zwischen Hitzdraht und Probenmaterial) ist. Aus diesem Grund ist der Effekt insbesondere bei evakuierten Messungen relevant, denn einerseits erfordern die dort auftretenden hohen Kontaktwiderstände im Allgemeinen längere Messzeiten (vgl. Abbn 5.5 u. 5.6) und andererseits ist ein Großteil des gesamten Temperaturhubs der Messung dem Überwinden des Kontaktwiderstands zuzuordnen, während der eigentliche Temperaturhub des linearen Bereichs nur ca. 1 K beträgt (vgl. Abbn. 5.5b u. 5.6b).

Um den Effekt der instationären Ofentemperatur experimentell zu quantifizieren, wurde auch hier eine exemplarische Testmessung durchgeführt. Diese erfolgte am evakuierten Probenmaterial P-0,14 bei einer Temperatur von 800 °C. Unter stationären Bedingungen, d. h. zu einem Zeitpunkt, als die Änderung der Ofentemperatur kleiner als $1,2 \cdot 10^{-3}$ K/min war, wurde hierbei ein reguläres Messergebnis von $(55,5 \pm 3,1)$ mW/mK ermittelt. Für die Testmessung unter instationären Bedingungen wurden bereits zu einem früheren Zeitpunkt, als die Ofentemperatur noch nicht gleich der Solltemperatur war und um ca. 0,063 K/min abnahm, insgesamt vier Einzelmessungen durchgeführt. Dabei ergab sich für die erneut separat ausgewerteten (d. h. nicht gemittelten) Einzelmessungen eine Erhöhung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit um bis zu 19 %. Es resultiert somit, dass eine hohe Sensitivität des THW-Messergebnisses im Allgemeinen auch bezüglich einer Instationarität der Ofentemperatur besteht.

Um ein belastbares THW-Messergebnis zu erhalten, ist also nicht nur die Einhaltung langer Wartezeiten zwischen den Einzelmessungen (s. o.) erforderlich, sondern auch das Abwarten einer hinreichend stationären Ofentemperatur vor Beginn der ersten Einzelmessung. Speziell bei evakuierten Messungen relativiert sich hierdurch der Zeitvorteil des THW-Verfahrens gegenüber dem GHP-Verfahren weiter. Beispielsweise musste mit dem verwendeten Laborofen nach dem Einstellen der Solltemperatur eine Zeit von typischerweise ca. 3 h abgewartet werden, bis ausreichend stationäre Bedingungen vorlagen. Addiert man die zusätzlichen 3 h, die sich aus der Einhaltung der Wartezeit zwischen den Einzelmessungen ergeben, beträgt der gesamte Zeitaufwand einer THW-Messung ca. 6 h und somit bereits mehr als die Hälfte des typischen Zeitaufwands einer GHP-Messung (s. o.).

9.2 Abschließender Vergleich zwischen Platten- und Hitzdrahtverfahren für poröse Medien

Zusammen mit den Erkenntnissen des vorangehenden Abschnitts soll nachfolgend ein abschließender Vergleich der beiden Messverfahren GHP und THW hinsichtlich der Anwendung auf poröse Medien und insbesondere evakuierbare Pulverdämmstoffe erfolgen. Dabei werden verschiedene Aspekte, die in den Kapiteln 3 sowie 5–8 bereits ausgeführt wurden, jeweils im Rahmen einer kurzen Zusammenfassung behandelt und schließlich ein endgültiges Fazit gezogen.

Allgemeine Effekte bei porösen Medien

Wie bereits in Abschn. 3.4.1 beschrieben wurde, gehören parasitäre Wärmeverluste, Kontaktwiderstände, und – im Fall des THW-Verfahrens zusätzlich – die endliche Ausdehnung des Hitzdrahts zu den allgemeinen Effekten, die bei porösen Medien berücksichtigt werden müssen. Sämtliche dieser Effekte stellen für keines der beiden Verfahren eine Einschränkung dar, denn sie können entweder vernachlässigt oder experimentell korrigiert oder durch eine entsprechende Auswertemethode berücksichtigt werden.

Nicht-diffusiver Strahlungstransport

Bereits in Abschn. 3.4.2 wurde ausgeführt, dass Abweichungen vom diffusiven Strahlungstransport für das GHP-Verfahren üblicherweise (d. h. für $\hat{E} \geq 500 \text{ m}^{-1}$) unkritisch sind, während sie für das THW-Verfahren auch bei moderater Extinktion zu scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten und einer systematischen Unterbestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit führen. Aufgrund der in Kap. 7 vorgestellten Korrekturmethode, die auf nun erstmals experimentell verifizierten, numerischen Berechnungen beruht, lässt sich die scheinbare Wärmeleitfähigkeit des THW-Verfahrens jedoch berichtigen. Die bisher bestehende Limitierung des THW-Verfahrens, die darin bestand, dass das Probenmaterial je nach Temperatur einen Mindestextinktionskoeffizienten zwischen $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ (bei Raumtemperatur) und $\hat{E}_{min} = 100.000 \text{ m}^{-1}$ (bei $T = 1.000 \text{ °C}$) aufweisen musste, wird dadurch aufgehoben. Stattdessen lässt sich das THW-Verfahren nunmehr bereits verlässlich anwenden, wenn $\hat{E} \geq 1.000 \text{ m}^{-1}$ (unabhängig von der Temperatur) ist. Mithin unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten, die mit beiden Messverfahren erforderlich sind, um die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums zu bestimmen, nur noch unwesentlich voneinander.

Messunsicherheit

Wie in den Abschnitten 5.2 und 5.3 ausgeführt, liegt die typische (statistische) Messunsicherheit des GHP-Verfahrens zwischen 2,5 % und 5,5 %, und die des THW-Verfahrens zwischen 3 % und 5,5 %, in Ausnahmefällen (P-1,5) bei maximal 8 %. Somit sind beide Verfahren diesbezüglich in etwa vergleichbar.

Probenpräparation

Während die Probenpräparation z. B. bei plattenförmigen Medien vergleichsweise einfach ist, kann sie speziell bei pulverförmigen Medien eine gewisse Herausforderung darstellen. Jedoch ergaben sich im experimentellen Teil dieser Arbeit durch Verwendung entsprechender Probenhalter (s. Abbn. 5.2c u. 5.4) in keinem der beiden Messverfahren größere Probleme. Für das GHP-Verfahren sind allerdings Kalibrierungsmessungen erforderlich, um den Wärmewiderstand der Probenhalter-Abdeckungen zu eliminieren (s. Abschn. 5.2). Beim THW-Verfahren ist als Nachteil bezüglich der Probenpräparation zu nennen, dass der Hitzdraht im Fall des Probenmaterials P-1,5 zur Reduktion des Kontaktwiderstands mit Wärmeleitpaste bestrichen werden musste, was ebenfalls einen zusätzlichen Aufwand darstellt (s. Abschn. 5.3).

Reproduzierbarkeit des Messergebnisses

Misst man bei gleichen Versuchsbedingungen die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Proben, die auf gleiche Weise präpariert wurden, so sollten die Messergebnisse idealerweise unter Berücksichtigung der statistischen Unsicherheit übereinstimmen. In der Praxis ist diese Reproduzierbarkeit aufgrund von Effekten der Probenpräparation jedoch nicht immer gegeben und im Rahmen dieser Arbeit wurden diesbezüglich große Unterschiede zwischen beiden Messverfahren festgestellt. Für das GHP-Verfahren können hierfür die Messergebnisse aus Abschn. 6.3 bzw. Abschn. 6.4 herangezogen werden, wo die eff. Wärmeleitfähigkeit verschiedener Proben der optimierten Pulvermischung P-0,14-T insgesamt dreimal bei $T = 400 \text{ °C}$ im evakuierten Zustand gemessen wurde. Dabei sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Messergebnissen zum Teil größer als die statistische Unsicherheit (s. Abb. 6.10); die nach Berücksichtigung dieser Unsicherheit verbleibende prozentuale Abweichung ist mit 4 % jedoch relativ gering. Im Fall des THW-Verfahrens hingegen wurde in Abschn. 7.3.1 bereits ausgeführt, dass eine deutlich größere

Streuung der Messdaten verschiedener Proben bei gleichen Versuchsbedingungen auftrat. Dabei ist die Abweichung für P-0,14-T am größten, sie beträgt nach Berücksichtigung der statistischen Unsicherheit immer noch bis zu ca. 50 % (vgl. Abb. 7.4). Als Begründung hierfür ist insbesondere anzuführen, dass das THW-Verfahren den Volumenanteil der Probe, der sich in der Nähe des Hitzdrahts befindet, übergewichtet, da die vom Draht ausgehende Temperaturwelle weiter außen liegende Bereiche während der Messdauer gegebenenfalls gar nicht erreicht. Das THW-Verfahren ist somit anfällig für statistische, durch die Probenpräparation bedingte Schwankungen der Materialeigenschaften (Dichte, ggf. Trübungsmittelanteil) in der Nähe des Hitzdrahts (vgl. Abschn. 7.3.1). Auch wenn in dieser Arbeit keine systematischen Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Messergebnisses beider Verfahren durchgeführt wurden, so lässt sich dennoch festhalten, dass die Reproduzierbarkeit beim GHP-Verfahren wesentlich besser ist als beim THW-Verfahren. Bei letzterem ist insbesondere für evakuierte Messungen eine schlechte Reproduzierbarkeit gegeben, da sich die Temperaturwelle aufgrund der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit nur langsam ausbreitet. Jedoch wurden auch bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck Abweichungen von bis zu 12 % nach Berücksichtigung der statistischen Unsicherheit festgestellt.

Zeitaufwand

Wie in Abschn. 9.1 bereits ausgeführt, macht der Zeitvorteil des THW-Verfahrens bei evakuierten Messungen nur noch in etwa einen Faktor 2 aus, wenn die Fehlerquellen der zu kurzen Wartezeit einerseits und der nicht-stationären Ofentemperatur andererseits eliminiert werden sollen. Für eine beispielhafte Messreihe, die aus vier Datenpunkten bei unterschiedlichen Temperaturen besteht, ist ein Zeitaufwand von etwa 40 h mit dem GHP-Verfahren und etwa 24 h mit dem THW-Verfahren anzusetzen.

Anders verhält es sich bei gasdruckabhängigen Messungen, die bei gleicher Temperatur durchgeführt werden: Hier ist beim THW-Verfahren die Wartezeit zwischen den Einzelmessungen aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials bei höheren Gasdrücken geringer (vgl. Gl. 5.9); sie beträgt je nach Wärmeleitfähigkeit etwa 2–12 min. Zudem entfällt die Zeit, die bis zur Stationarität der Ofentemperatur abzuwarten ist, zwischen zwei Messungen bei gleicher Temperatur und unterschiedlichem Gasdruck. Eine exemplarische Messreihe der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit bei konstanter Temperatur, bestehend aus elf Datenpunkten, konnte im Rahmen dieser Arbeit mit einem Zeitaufwand von etwa 24 h durchgeführt werden. Unter Verwendung des GHP-Verfahrens wären hierfür etwa 100 h, also der vierfache Zeitaufwand notwendig gewesen.

Unterschied der gemessenen Wärmeleitfähigkeit im nicht-evakuierten Zustand

Ein Effekt, der beim Vergleich der beiden Messverfahren weiterhin berücksichtigt werden muss, ist die Erhöhung der mit dem THW-Verfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei nicht vernachlässigbarer Gaswärmeleitung. Diese Erhöhung ist in der Literatur für feuerfeste Dämmstoffe bei Umgebungsdruck bereits bekannt (vgl. [220, S. 23–29]) und wurde in dieser Arbeit für exp. Perlit ebenfalls festgestellt (s. Abschn. 8.2.2). Sie lässt sich bei Anwendung der Modellgleichung für $\lambda_p(p, T)$ (Gl. 8.4) auf den Kopplungsparameter $H(T)$ zurückführen und muss demnach bei sämtlichen Gasdrücken des nicht-evakuierten Zustands auftreten. Experimentelle Daten liegen jedoch bisher nur für Umgebungsdruck vor. Anders als beim Effekt des nicht-diffusiven Strahlungstransports handelt es sich hierbei um eine weiterhin offene Fragestellung, zu der nach derzeitigem Wissensstand keine Theorie und auch kein Korrekturverfahren existiert, und die demnach nur phänomenologisch (vgl. Abb. 8.10) beschrieben werden kann. Für praktische Dämmanwendungen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein über GHP-Messungen bestimmter Kopplungsparameter $H(T)$ verlässlicher ist als ein über THW-Messungen bestimmter $H(T)$ -Wert (vgl. Abschn. 8.2.2).

Fazit

Wie die vorangehende Übersicht zeigt, liegen die Unterschiede zwischen dem GHP- und dem THW-Verfahren bei der Anwendung auf poröse Medien und insbesondere poröse Pulver im Wesentlichen in der Reproduzierbarkeit des Messergebnisses, im Zeitaufwand und in der gemessenen Wärmeleitfähigkeit im nicht-evakuierten Zustand. Als Zusammenfassung lässt sich folgendes festhalten: Auch wenn es mit dem in Kap. 7 entwickelten Korrekturverfahren für die scheinbare Wärmeleitfähigkeit möglich ist, das THW-Verfahren auf poröse Medien mit moderater Extinktion anzuwenden, so ist es dennoch zu empfehlen, temperaturabhängige, evakuierte Messungen mit dem GHP-Verfahren durchzuführen. Dies ist dadurch begründet, dass die Reproduzierbarkeit des THW-Verfahrens deutlich schlechter ist, während der Zeitvorteil nur mäßig (maximal Faktor 2) ist. Zwar könnte eine bessere Reproduzierbarkeit des THW-Messergebnisses durch längere Messzeiten erreicht werden, da die Temperaturwelle dann einen größeren Teil des Probenvolumens erfasst und somit der Bereich um den Hitzdraht nicht so stark übergewichtet wird. Längere Messzeiten und damit ebenfalls verbundene längere Wartezeiten zwischen den Einzelmessungen (vgl. Gl. 5.9) führen jedoch auch dazu, dass der Zeitvorteil des THW-Verfahrens endgültig verloren geht. Für temperaturabhängige Messungen bei Umgebungsdruck wird ebenfalls das GHP-Verfahren empfohlen, da die Erhöhung des THW-Messergebnisses bei derzeitigem Wissensstand (noch) nicht korrigiert werden kann (s. o.). Anders verhält es sich für gasdruckabhängige Messungen bei gleicher Temperatur. Mit steigendem Gasdruck ist die Reproduzierbarkeit des THW-Verfahrens zunehmend besser, da die Temperaturwelle aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit auch bei geringer Messdauer einen vergleichsweise großen Teil des Probenvolumens erfasst. Somit kann das THW-Verfahren verlässlicher angewendet und sein Zeitvorteil (s. o.) genutzt werden. Aus der gemessenen gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit lassen sich die Strukturparameter eines porösen Mediums korrekt bestimmen (vgl. Abschn. 8.2.2). Für den Kopplungsparameter ist zwar ein Abgleich mit dem GHP-Verfahren erforderlich (s. o.); hierfür genügt jedoch eine einzelne GHP-Messung, z. B. bei Umgebungsdruck.

9.3 Vollständige Bestimmung der Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Aufbauend auf das Fazit des vorangehenden Abschnitts soll abschließend noch eine Methode vorgestellt werden, welche es ermöglicht, die Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E eines porösen Mediums mit möglichst wenig experimentellem (Zeit-)Aufwand bei gleichzeitig hoher Genauigkeit in einem gegebenen Temperaturbereich vollständig zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass sich λ_E über die in dieser Arbeit entwickelte Modellgleichung 8.12 für ein Pulver mit innerer und äußerer Porosität (z. B. exp. Perlit, pyr. oder gef. Kieselsäure, granulares Aerogel, Kieselgur, sowie Mischungen dieser Materialien mit Trübungsmitteln) beschreiben lässt. Für andere poröse Medien, bei denen sich das Strahlungsdiffusionsmodell ebenfalls anwenden lässt, und die jedoch nur eine Art von Porosität Φ sowie entsprechend nur einen effektiven Porendurchmesser d_c aufweisen (z. B. Schäume, Fasermaterialien, monolithische Aerogele, sowie Mischungen dieser Materialien mit Trübungsmitteln), kann die folgende Modifikation von Gl. 8.12 angegeben werden:

$$\lambda_E(p, T) = \frac{1}{F} \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \rho_B \hat{\epsilon}_R^*(T)} + G \lambda_F^*(T) + H(T) \lambda_0(T) \frac{\Phi}{1 + \frac{Z(T)}{d_c p}} \quad (9.1)$$

In Gl. 8.12 bzw. Gl. 9.1 sind die Größen ρ_B , \hat{n}_E (gemäß den Gln. 2.38, 2.39 bzw. D.5) und Φ (gemäß Gl. 2.8, ggf. i. V. m. Gl. D.4) für ein gegebenes Material durch die Materialeigenschaften festgelegt. Des

weiteren können $\lambda_F^*(T)$ (s. Abb. 2.4 u. Gl. 2.70 für Materialien auf Basis von a-SiO₂) und $\lambda_0(T)$ (s. Abb. 2.2 u. Gl. 2.54 für Luft und Stickstoff) der Literatur⁹⁵ entnommen werden. Der Faktor $Z(T)$ kann für exp. Perlit in einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre gemäß Gl. B.5 u. Tab. B.1 berechnet werden; dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die angegebenen Werte und Koeffizienten aufgrund der Abhängigkeit vom Akkommodationskoeffizienten nur auf exp. Perlit beziehen. Für andere Materialien kann $Z(T)$ jedoch analog zu den Ausführungen in Anh. B neu berechnet werden; hierzu ist lediglich die Molmasse M_F des Festkörpermaterials, aus dem die Porenwände bestehen, in Gl. B.3 anzupassen. Die verbleibenden Größen F , $\hat{\epsilon}_R^*(T)$, G , $H(T)$, sowie die Strukturparameter $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und Φ_Z (im Fall von Gl. 8.12) bzw. d_c (im Fall von Gl. 9.1) sind für ein zu untersuchendes Material experimentell zu bestimmen. Hierfür sind die folgenden Messungen erforderlich:

- Der massenspezifische Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ ist FTIR-spektroskopisch zu ermitteln. Dabei sollte der Wellenlängenbereich des verwendeten Spektrometers möglichst gut auf den zu untersuchenden Temperaturbereich abgestimmt werden (vgl. Abb. 6.3).
- Die Skalierungsfaktoren F und G können durch Anpassung an die Messdaten einer evakuierten Messreihe der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit (spektroskopische Methode, Gl. 6.2) bestimmt werden. Dabei sollte die Messreihe mindestens drei Datenpunkte bei verschiedenen Temperaturen umfassen und für ein verlässliches Ergebnis mit dem GHP-Verfahren durchgeführt werden (s. Abschn. 9.2).
- Die Strukturparameter $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und Φ_Z (bzw. d_c) können durch Anpassung an die Messdaten einer Messreihe der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden. Hierbei kann das THW-Verfahren eingesetzt werden (s. Abschn. 9.2). Der Kopplungsparameter $H(T)$ ist zunächst ebenfalls mit anzupassen, auch wenn er anschließend über GHP-Messungen neu bestimmt wird (s. u.). Die gasdruckabhängige Messreihe kann bei beliebiger Temperatur erfolgen, da die temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks über den Faktor $Z(T)$ berücksichtigt wird. Somit kann der Einfachheit halber Raumtemperatur gewählt werden. Im Druckbereich, in dem sich die Wärmeleitfähigkeit stark mit dem Gasdruck ändert (vgl. Abb. 2.3), sollte die Messreihe mindestens einen, für eine höhere Genauigkeit besser zwei Datenpunkte pro Dekade des Gasdrucks umfassen. Eine typische Messreihe wird somit aus etwa sieben bis zwölf Datenpunkten bestehen.
- Der Kopplungsparameter $H(T)$ kann aus den Messdaten einer Messreihe der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck gemäß Gl. 8.10 für einzelne Temperaturen berechnet und anschließend durch eine Ausgleichsfunktion beschrieben werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Strukturparameter und die eff. Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand bereits bekannt sind (s. Gl. 8.10). Dabei sollte die Messreihe erneut mindestens drei Datenpunkte bei verschiedenen Temperaturen umfassen und ebenfalls mit dem GHP-Verfahren durchgeführt werden (s. Abschn. 9.2).

Es werden also neben der FTIR-spektroskopischen Messung lediglich zwei temperaturabhängige GHP-Messreihen (eine im evakuierten Zustand und eine bei Umgebungsdruck) sowie eine gasdruckabhängige THW-Messreihe bei Raumtemperatur benötigt, um sämtliche Parameter der Modellgleichung (Gl. 8.12 bzw. Gl. 9.1) zu ermitteln. Über die Modellgleichung lässt sich dann die gesamte Temperatur- und Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums im gewählten Temperaturbereich (z. B. zwischen Raumtemperatur und 800 °C) beschreiben.

⁹⁵Für die Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_F^*(T)$ sei hierbei insbesondere auf [201], für die Kontinuumswärmeleitfähigkeit $\lambda_0(T)$ von Gasen insbesondere auf [206] verwiesen.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde expandiertes Perlit, ein preisgünstiges ($75 - 500 \text{ €/m}^3$), nicht-toxisches, wärmeisolierendes Alumosilikat-Pulver mit niedriger Dichte ($35 - 180 \text{ kg/m}^3$) und hoher Porosität ($93 - 99 \%$), welches in einem technischen Expansionsprozess aus einem natürlichen, vulkanischen Gesteinsprodukt (Rohperlit) hergestellt wird, erstmals hinsichtlich seiner Eignung als evakuierbarer, superisolierender Hochtemperatur-Dämmstoff bis 800 °C wissenschaftlich untersucht. Dabei wurden die beiden kommerziellen Perlit-Pulver P-1,5 (Handelsname: „Technoperl[®] - C1,5“, Korn Durchmesser $D_K \leq 1,5 \text{ mm}$, Schüttdichte $\rho_B = 56 \text{ kg/m}^3$) und P-0,14 („Eurocell[®] - 140“, $D_K \leq 140 \text{ }\mu\text{m}$, $\rho_B = 180 \text{ kg/m}^3$) als Probenmaterialien verwendet. Diese wurden sowohl durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen unter Verwendung der beiden etablierten Messverfahren GHP (engl. ‚guarded hot plate‘) und THW (engl. ‚transient hot-wire‘) als auch durch FTIR-Spektroskopie der wellenlängenabhängigen Strahlungsextinktion zwischen $1,4 \text{ }\mu\text{m}$ und $18 \text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Ergänzend wurden REM-Aufnahmen und Lichtmikroskopie-Bilder zur Analyse der Materialstruktur angefertigt. Die stets ohne äußeren mechanischen Belastungsdruck durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessungen fanden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C sowie bei Gasdrücken zwischen 10^{-4} hPa und 1.000 hPa statt.

Für die insbesondere bei hohen Temperaturen anspruchsvolle Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von evakuierbaren, hochporösen Pulverdämmstoffen wurden sowohl das zeitaufwändigere, aber insgesamt verlässlichere GHP-Verfahren als auch das schnellere, aber fehleranfälliger THW-Verfahren angepasst und erfolgreich angewendet. Für das GHP-Verfahren wurden rahmenförmige Probenhalter aus Calciumsilikat mit speziellen Abdeckungen aus Phlogopit konstruiert und eine Kalibrationsmethode zur Eliminierung des zusätzlichen Wärmewiderstands der Abdeckungen angegeben.

In einem ersten Teil der Arbeit wurden die Probenmaterialien im evakuierten Zustand, d. h. bei vernachlässigbarer Gaswärmeleitung und somit bestmöglicher Isolationswirkung untersucht. Bei der FTIR-spektroskopischen Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurde der Einfluss des begrenzten Spektralbereichs des verwendeten Spektrometers auf die Genauigkeit des Messergebnisses analysiert und diskutiert. Aus GHP-Messungen ergab sich bei einer für praktische Anwendungen typischen Mitteltemperatur von $\bar{T} = 400 \text{ °C}$, welche in etwa der Dämmung eines 675 °C heißen Körpers gegen die Umgebung entspricht, eine eff. Wärmeleitfähigkeit von ca. 69 mW/m K für das reine Perlit-Pulver P-1,5, und von ca. 22 mW/m K für das reine Perlit-Pulver P-0,14. Die eff. Wärmeleitfähigkeit beider Materialien wurde zusätzlich auch bei Mitteltemperaturen von 100 °C , 200 °C und 600 °C gemessen, während sich der bisherige experimentelle Wissensstand nur bis maximal 110 °C erstreckte.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V im evakuierten Zustand wurden zwei verschiedene Modelle erfolgreich auf die Messdaten angewandt. Zum einen wurde ein

in der Literatur weit verbreitetes Modell („kalorimetrische Methode“) verwendet, welches die schwachen Temperaturabhängigkeiten des Extinktionskoeffizienten \hat{E} und der Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F vernachlässigt, und welches \hat{E} aus der Geradensteigung sowie λ_F aus dem Achsenabschnitt einer Auftragung von λ_V gegen T^3 bestimmt. Zum anderen wurde ein bisher nur selten angewandtes Skalierungsmodell („spektroskopische Methode“) benutzt, welches die Temperaturabhängigkeiten von \hat{E} (aus zusätzlichen FTIR-spektroskopischen Messungen) und λ_F (entsprechend der z. B. aus Literaturdaten bekannten, temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit des massiven Festkörperanteils) zusätzlich berücksichtigt. Das Skalierungsmodell gewichtet den Strahlungs- und Festkörperanteil von λ_V mit den Skalierungsfaktoren F und G , wobei der Faktor F mit abhängiger Streuung der Wärmestrahlung und der Faktor G mit der Dichte und Festkörperstruktur des jeweiligen Materials in Verbindung gebracht werden konnte. Während man aus der kalorimetrischen Methode nur Mittelwerte für \hat{E} und λ_F erhält, liefert die spektroskopische Methode temperaturlöste Werte und ist aufgrund dessen besser in der Lage, die temperaturabhängigen λ_V -Daten wiederzugeben. Bei der theoretischen Beschreibung der Messdaten wurde auch auf die korrekte Mittelung der temperaturabhängigen Größen \hat{E} und λ_F sowohl in herkömmlichen als auch in verbesserten, neuen Ansätzen eingegangen. Diese Mittelung ist für die Praxis bedeutend, wo üblicherweise zwei Begrenzungsflächen mit deutlich verschiedenen Temperaturen gegeneinander isoliert werden sollen. In diesem Zusammenhang wurde ein geeigneter Temperatur-Mittelwert für den Extinktionskoeffizienten hergeleitet, der sich lediglich aus den \hat{E} -Werten der oberen und unteren Grenze des betrachteten Temperaturintervalls berechnet.

Die reinen Perlit-Pulver eignen sich nur bedingt zur hocheffizienten Wärmedämmung im HT-Bereich, wo der Wärmetransport durch Strahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz dominiert. Insbesondere scheidet das bisher erfolgreich zur Vakuumwärmedämmung im Tief- und Niedertemperatur-Bereich verwendete P-1,5 aus, da es aufgrund seiner niedrigen Dichte eine zu geringe Strahlungsextinktion aufweist. Verglichen mit der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E üblicher HT-Dämmstoffe bei Umgebungsdruck (z. B. Calciumsilikat: $\lambda_E \approx 100$ mW/m K bei $\bar{T} = 400$ °C) ist die resultierende eff. Wärmeleitfähigkeit von evakuiertem P-1,5 mit $\lambda_V = 69$ mW/m K zwar niedriger, unter Berücksichtigung des hierzu erforderlichen Aufwands aber wirtschaftlich unattraktiv. Hingegen ist P-0,14 wegen seiner deutlich höheren Dichte besser für HT-Dämmwendungen geeignet; bei mittleren Temperaturen ($\bar{T} = 200$ °C) ist im evakuierten Zustand bereits ohne weitere Maßnahmen eine gute Dämmwirkung ($\lambda_V = 9$ mW/m K) gegeben. Jedoch kann eine deutliche Erhöhung der Extinktion, und somit eine Reduzierung der eff. Wärmeleitfähigkeit gerade bei hohen Temperaturen, durch die Zugabe sogenannter Infrarot-Trübungsmittel erreicht werden. Zur Entwicklung einer möglichst effizienten Hochtemperatur-Vakuumpulverisolation wurde daher ein geeignetes Trübungsmittel identifiziert und das optimale Mischungsverhältnis ermittelt, in welchem dieses dem Basismaterial P-0,14 zugemischt werden muss. Der diesbezügliche Stand der Technik war, dass sämtliche der bisher in Kombination mit exp. Perlit eingesetzten Trübungsmittel nicht hochtemperaturtauglich sind und ebenfalls nur bis maximal 110 °C untersucht wurden.

Folglich wurden verschiedene Trübungsmittel, deren Wirksamkeit im Zusammenhang mit anderen superisolierenden Basismaterialien aus der Literatur bekannt war, untersucht. Dabei wurden kommerziell erhältliche Pulver verwendet und darauf geachtet, dass deren Korndurchmesser hinsichtlich der Streuung von Wärmestrahlung (Mie-Streuung) nahe an einem Optimum von ca. 2–4 μm liegt, welches sich aus theoretischen Berechnungen in der Literatur ergeben hatte. Insgesamt wurden fünf Siliziumcarbid- (SiC), zwei Borcarbid- (B_4C), ein Rutil- (TiO_2) und ein Ilmenit-Pulver (FeTiO_3) analysiert und hierfür jeweils der spektrale Extinktionskoeffizient mittels FTIR-Spektroskopie zwischen 1,4 μm und 18 μm gemessen. Die Auswahl des Trübungsmittels erfolgte einerseits anhand des Extinktionskoeffizienten, wobei der Mittelwert über das gesamte Spektrum (Rosseland-Mittel) bei anwendungstypischen Temperaturen herangezogen wurde; andererseits wurden aus Wirtschaftlichkeitsgründen auch möglichst

niedrige Materialkosten als Entscheidungskriterium berücksichtigt. Unter diesen Maßgaben wurde ein SiC-Pulver (Handelsname: „Silcar P8“) mit einer Schüttdichte von 870 kg/m^3 und einer mittleren Korngröße von $1-3 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer vergleichsweise breiten Korngrößenverteilung als Trübungsmittel ausgewählt. Die Extinktionsspektren des Basismaterials P-0,14 und des gewählten SiC-Pulvers ergänzen sich insofern, als dass die vergleichsweise niedrige Extinktion von SiC bei Wellenlängen um $10 \text{ }\mu\text{m}$ durch ein Absorptionsmaximum von exp. Perlit kompensiert wird.

Anschließend wurden unter Verwendung eines Rhönradmischers Pulvermischungen aus P-0,14 und dem ausgewählten SiC-Pulver hergestellt, wobei der Massenanteil w des Trübungsmittels zwischen 20 % und 60 % variiert wurde. Die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V dieser Mischungen wurde im evakuierten Zustand bei $\bar{T} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ in der GHP-Apparatur bestimmt. Dabei ergab sich für eine Mischung mit $w = 40 \%$ und einer zugehörigen Schüttdichte von 263 kg/m^3 ein relativ breites Minimum von λ_V mit einem hervorragenden Wert von ca. 13 mW/mK . An dieser optimalen Pulvermischung (Bezeichnung: P-0,14-T) wurden zunächst Entmischungs- und Rüttelversuche durchgeführt, wobei die gemessene eff. Wärmeleitfähigkeit jedoch unverändert blieb und auch optisch keine Entmischung festgestellt werden konnte. Danach wurde die eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V von P-0,14-T auch bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ Mitteltemperatur mit dem GHP-Verfahren gemessen. Im gesamten HT-Bereich wurden sehr niedrige eff. Wärmeleitfähigkeiten erreicht, die – bei niedrigeren Materialkosten – zum Teil deutlich besser sind als die Literaturwerte bisheriger evakuierter und getrübt, superisolierender Materialien.

Auch die optimierte, getrübt Pulvermischung P-0,14-T wurde einerseits mit der Auftragung von λ_V gegen T^3 (kalorimetrische Methode) und andererseits mit dem Skalierungsmodell (spektroskopische Methode) auf Grundlage zusätzlicher FTIR-spektroskopischer Messungen analysiert. Hierbei wurden in Zusammenhang mit dem Skalierungsmodell Berechnungsformeln für die Reindichte und den Brechungsindex einer getrübt Pulvermischung, welche aus den drei Phasen Basismaterial, Trübungsmittel und Hohlräume besteht, hergeleitet. Mit der spektroskopischen Methode, welche die temperaturabhängigen λ_V -Messdaten erneut genauer wiedergeben konnte als die kalorimetrische Methode, wurde für P-0,14-T ein Extinktionskoeffizient von $\hat{E} = 15.350 \pm 1.630 \text{ m}^{-1}$ und eine Festkörperwärmeleitfähigkeit von $\lambda_F = 3,7 \pm 1,0 \text{ mW/m K}$ bestimmt. Diese Werte stellen jeweils geeignete Mittelwerte für den experimentell untersuchten Temperaturbereich zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dar. Für das reine Perlit-Pulver P-0,14 liegen die entsprechenden Werte bei $\hat{E} = 5.681 \pm 116 \text{ m}^{-1}$ und $\lambda_F = 1,8 \pm 0,4 \text{ mW/m K}$. Folglich konnte \hat{E} durch Zugabe des Trübungsmittels deutlich vergrößert und damit die bei hohen Temperaturen dominierende Strahlungsleitfähigkeit um ca. 57 % auf weniger als 9 mW/m K bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert werden. Hingegen hat sich λ_F durch das eingebrachte Trübungsmittel zwar in etwa verdoppelt, trägt aber absolut gesehen nur in untergeordnetem Maße zur eff. Wärmeleitfähigkeit bei.

Aufgrund der Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie wäre zu erwarten gewesen, dass der Extinktionskoeffizient von P-0,14-T sogar noch höher ausfällt als der tatsächliche, durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen bestimmte Wert (s. o.). Als Grund für diese Abweichung konnte die abhängige Streuung der Wärmestrahlung identifiziert werden, die in der FTIR- bzw. GHP-Messung jeweils unterschiedlich stark auftritt. Da insbesondere das Trübungsmittel einen vorwiegend streuenden Charakter aufweist, wie anhand der FTIR-spektroskopisch bestimmten Albedo festgestellt werden konnte, ist die abhängige Streuung bei der getrübt Pulvermischung stärker ausgeprägt als bei den reinen Perlit-Pulvern. Dies ließ sich auch anhand des Skalierungsfaktors F beobachten, welcher für P-0,14-T nur etwa 0,28 betrug (gegenüber 0,65 für ungetrübt P-0,14). Die Verringerung des Extinktionskoeffizienten durch abhängige Streuung konnte durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen aus der Literatur auch quantitativ bestätigt werden.

Zusammenfassend kann bis hierhin festgehalten werden, dass sich mit der neu entwickelten, getrübt und evakuierten Pulvermischung im gesamten HT-Bereich eine hervorragende Dämmwirkung erzielen lässt. Obwohl der Extinktionskoeffizient durch abhängige Streuung reduziert wird (s. o.), ist die

Zielvorgabe $\hat{E} \geq 10.000 \text{ m}^{-1}$ durch den tatsächlich kalorimetrisch gemessenen Wert klar erfüllt. Die gemessene eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V ist im Bereich $200 \text{ °C} \leq \bar{T} \leq 600 \text{ °C}$ je nach Temperatur um etwa den Faktor 1,5–12 kleiner als die von konkurrierenden, zum Teil wesentlich teureren HT-Dämmstoffen bei Umgebungsdruck. Die Eignung der neuartigen, Perlit-basierten Pulvermischung als HT-VPI-Material ist demnach insgesamt als sehr gut zu bewerten, sodass das zu Beginn der Arbeit definierte praktische Ziel vollumfänglich erreicht werden konnte.

Zukünftige wissenschaftliche Arbeiten könnten sich der Entwicklung und Untersuchung von evakuierten Pulvermischungen widmen, bei denen andere Trübungsmittel als das hier verwendete SiC eingesetzt werden. Insbesondere das in dieser Arbeit nur FTIR-spektroskopisch untersuchte B_4C ist in dieser Hinsicht interessant, da es einen höheren Extinktionskoeffizienten als SiC aufweist, der sich zudem als Funktion der Wellenlänge nur geringfügig ändert. Weiterhin handelt es sich bei B_4C gemäß Literaturangaben um ein vorwiegend absorbierendes Trübungsmittel, bei dem abhängige Streuung nur in wesentlich verringertem Maße auftreten sollte. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass mit B_4C nochmals deutlich höhere Extinktionskoeffizienten erreicht werden können als mit SiC. Zudem ist die Wärmeleitfähigkeit von massivem B_4C niedriger als von SiC, sodass die Festkörperwärmeleitfähigkeit der Pulvermischung geringer ausfallen sollte. In dieser Arbeit wurde B_4C lediglich aus wirtschaftlichen Gründen wegen seiner immens hohen Materialkosten nicht als Trübungsmittel ausgewählt.

Ein zweiter Teil der Arbeit widmete sich der Anwendung des THW-Verfahrens auf evakuierbare, poröse Medien mit niedriger Dichte und moderater Extinktion ($1.000 \text{ m}^{-1} \leq \hat{E} \leq 10.000 \text{ m}^{-1}$). Nachdem bei der Vermessung derartiger Materialien (v. a. bei hohen Temperaturen und im Vakuum) aufgrund hoher Kontaktwiderstände und niedriger Wärmeleitfähigkeiten einige Besonderheiten gegenüber der gewöhnlichen Vorgehensweise zu berücksichtigen sind, wurde zunächst eine Best-Practice-Methode für die zuverlässige Messung (Probenpräparation und Versuchsdurchführung) und Auswertung der Messkurven angegeben. Außerdem konnte erstmals ein Korrekturverfahren entwickelt werden, das der bekannten Tatsache Rechnung trägt, dass das THW-Verfahren bei Probenmaterialien mit moderater Extinktion aufgrund von nicht-diffusivem Strahlungstransport nur eine scheinbare Wärmeleitfähigkeit misst, welche die wahre, eff. Wärmeleitfähigkeit unterbestimmt. Das Korrekturverfahren basiert auf numerischen Berechnungen von EBERT [48] und TRAN [202], welche in dieser Arbeit zum Teil re-evaluiert, in geeigneter Form neu dargestellt und anschließend durch systematischen Vergleich zwischen THW- und GHP-Messungen an reinem bzw. getrübttem exp. Perlit erstmalig experimentell verifiziert wurden. Sowohl die numerischen Berechnungen als auch die Experimente lassen den Schluss zu, dass das THW-Verfahren den Leitungsanteil der eff. Wärmeleitfähigkeit korrekt bestimmt und nur den Strahlungsanteil unterbestimmt. Dies lässt sich formal durch einen scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A ausdrücken, der gegenüber dem wahren Wert \hat{E} erhöht ist. Das Korrekturverfahren ermöglicht es nun erstmals, einen durch THW-Messungen ermittelten, scheinbaren Extinktionskoeffizienten in den wahren Wert umzurechnen und gleichzeitig einen Korrekturterm für die zugehörige scheinbare Wärmeleitfähigkeit anzugeben. Der zur Bestimmung der eff. Wärmeleitfähigkeit erforderliche Mindestextinktionskoeffizient konnte damit von Werten zwischen $\hat{E}_{min} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ und $\hat{E}_{min} = 100.000 \text{ m}^{-1}$ (je nach Temperatur) auf $\hat{E}_{min} = 1.000 \text{ m}^{-1}$ (unabhängig von der Temperatur) verringert werden. Hierdurch ist es nun insbesondere möglich, die eff. Wärmeleitfähigkeit von Materialien mit moderater Extinktion, welche eine wichtige Klasse hocheffizienter Dämmstoffe darstellen, auch mit dem THW-Verfahren zu bestimmen. Gemäß dem bisherigen Wissensstand war das THW-Verfahren auf derartige Materialien nicht anwendbar.

Eine in diesem Zusammenhang noch nicht abschließend geklärte Fragestellung ist, inwiefern der Leitungsanteil λ_L der eff. Wärmeleitfähigkeit die Überbestimmung des Extinktionskoeffizienten beeinflusst. Diesbezüglich sind weitere numerische Berechnungen wünschenswert, da diese eine entsprechende Untersuchung mit höherer Genauigkeit und insgesamt weniger Zeitaufwand ermöglichen als weitere Ex-

perimente. Zu diesem Zweck wäre es zunächst ausreichend, die numerischen Berechnungen von TRAN [202] mit $\varepsilon_D = 0,1$ und $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ bzw. $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ zu wiederholen, dabei einen Wert für λ_L zu verwenden, der deutlich vom bisher verwendeten Wert $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ abweicht, und zu überprüfen welches Ergebnis sich hiermit für die Überbestimmung des Extinktionskoeffizienten ergibt. Insbesondere wird $\lambda_L = 5 \text{ mW/m K}$ vorgeschlagen, um einen direkten Vergleich mit den Berechnungen von EBERT [48] zu ermöglichen. Alternativ wäre es gleichermaßen ausreichend, die numerischen Berechnungen von EBERT [48] mit $\varepsilon_D = 0,1$ und $\hat{E} = 1.500 \text{ m}^{-1}$ für einen λ_L -Wert, der deutlich vom bisher verwendeten Wert $\lambda_L = 5 \text{ mW/m K}$ abweicht, zu verifizieren. In diesem Fall wird $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Berechnungen von TRAN [202] vorgeschlagen. Für eine möglichst vollständige Untersuchung der genannten Fragestellung sind temperaturabhängige numerische Berechnungen mit systematischer Variation von λ_L und \hat{E} wünschenswert.

In einem dritten Teil der Arbeit wurde die Gasdruckabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T zwischen 10^{-4} hPa und 1.000 hPa untersucht. Dabei sollte erstens die für exp. Perlit bei Raumtemperatur bekanntermaßen ausgeprägte Festkörper-Gas-Kopplung erstmals auch bei hohen Temperaturen experimentell bestimmt und theoretisch modelliert werden. Zweitens sollte im Hinblick auf praktische Anwendungen überprüft werden, welche Isolationseigenschaften eine nur teilweise evakuierte bzw. belüftete HT-Dämmung auf Perlit-Basis aufweist, da eine vollständige Unterdrückung der Gaswärmeleitung durch Evakuieren auf unter $0,01 \text{ hPa}$ aus Kostengründen nicht immer realisierbar sein wird. Die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden mit dem THW-Verfahren durchgeführt und die Messungen bei Umgebungsdruck zusätzlich durch das GHP-Verfahren verifiziert. Damit wurde drittens noch das Ziel verfolgt, einen aus der Literatur für andere poröse Dämmstoffe bekannten und bisher unerklärten Unterschied der mit GHP- bzw. THW-Verfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck anhand von exp. Perlit zu untersuchen.

Um die bei 25°C , 400°C und 800°C gemessene Gasdruckabhängigkeit theoretisch zu beschreiben, wurde eine neue, phänomenologische Modellgleichung entwickelt, die auf einer aus der Literatur bekannten Gleichung basiert. Sie berücksichtigt durch eine exakte gaskinetische Modellierung erstmals die Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks, die sich aus den Temperaturabhängigkeiten der Parameter f (Anzahl der Freiheitsgrade), α (Akkommodationskoeffizient) und σ (Stoßquerschnitt) zusammensetzt und im Faktor $Z(T)$ resultiert. Weiterhin wurde die ursprüngliche Gleichung durch Einführung eines neuen Kopplungsparameters $H(T)$ modifiziert, wodurch es gelang, den komplexen Effekt der Festkörper-Gas-Kopplung und dessen Temperaturabhängigkeit mit einem einzigen Modellparameter zu erfassen. Mit der neu entwickelten Modellgleichung war es nicht nur möglich, die gasdruckabhängigen Messdaten bei den verschiedenen Temperaturen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit mit hervorragender Genauigkeit abzubilden, sondern es konnte auch eine gute Übereinstimmung zwischen verschiedenen, an die Messdaten angepassten Strukturparametern der Modellgleichung (z. B. eff. Porendurchmesser) und den aus REM-Aufnahmen und Lichtmikroskopie-Bildern visuell abgeleiteten Strukturgrößen festgestellt werden. Die Zumischung des Trübungsmittels SiC hatte dabei nur geringe Auswirkungen auf den gemessenen gasdruckabhängigen Anteil λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit.

Wie sich anhand des Kopplungsparameters H direkt ablesen lässt, ist λ_p je nach Probenmaterial und Temperatur um den Faktor 1,05 bis 2,07 gegenüber der reinen Gaswärmeleitfähigkeit λ_G erhöht. Hieraus ergibt sich eine zum Teil massive Kopplung zwischen Gas- und Festkörperwärmeleitung, die durch das Kurzschließen von strukturellen thermischen Widerständen verursacht wird. Trotzdem können mit belüfteten HT-Dämmungen auf Perlit-Basis (Probenmaterialien P-0,14 und P-0,14-T) – bei gleichzeitig niedrigeren Materialkosten – etwas niedrigere eff. Wärmeleitfähigkeiten λ_E erreicht werden als mit dem weit verbreiteten, kommerziellen HT-Dämmstoff Calciumsilikat. Bei $\bar{T} = 400^\circ\text{C}$ beispielsweise beträgt $\lambda_E = 96 \text{ mW/m K}$ für P-0,14 und $\lambda_E = 87 \text{ mW/m K}$ für P-0,14-T, verglichen mit $\lambda_E \approx 100 \text{ mW/m K}$ für

Calciumsilikat-Platten. Dem Vorteil der Perlit-Pulverschüttung, dass sie sich einer beliebig komplizierten Form anpassen kann, steht dabei der Nachteil gegenüber, dass sie eine begrenzende Einfassung benötigt. Als derzeit bester verfügbarer HT-Dämmstoff weist getrübt pyrogene Kieselsäure bei Umgebungsdruck nochmals wesentlich niedrigere Wärmeleitfähigkeiten ($\lambda_E = 27 \text{ mW/m K}$ bei $\bar{T} = 400 \text{ °C}$) auf als P-0,14-T, dies jedoch auch bei vielfach höheren Materialkosten. Es lässt sich somit festhalten, dass das in dieser Arbeit verwendete Perlit-Pulver hoher Dichte sowohl mit als auch ohne Trübungsmittel ebenfalls als HT-Dämmstoff bei Umgebungsdruck attraktiv ist.

Auch für exp. Perlit wurden in dieser Arbeit Unterschiede der bei Umgebungsdruck mit dem GHP- bzw. THW-Verfahren gemessenen Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass das GHP-Verfahren für praktische Dämmanwendungen wahre Werte liefert; demgegenüber sind die THW-Messergebnisse je nach Probenmaterial und Temperatur um 4 % bis 22 % erhöht. In der Darstellung dieser Arbeit konnte die Überbestimmung mit der hier entwickelten Modellgleichung (s. o.) durch den Kopplungsparameter $H(T)$ ausgedrückt werden, wodurch die Beschreibung des Effekts deutlich vereinfacht wird. Sowohl die in der Literatur angegebenen Begründungen als auch neue Erklärungsansätze wurden diskutiert und verworfen, ohne das Problem vollständig lösen zu können. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Abweichung nur durch den gasdruckabhängigen Anteil λ_P der eff. Wärmeleitfähigkeit verursacht wird. Daher wurden die Messdaten in geeigneter Form als relative Überbestimmung des Kopplungsparameters H in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Somit stehen aufbereitete, experimentelle Daten als Grundlage für zukünftige wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Weitere Arbeiten, die sich mit der Analyse des Phänomens und insbesondere der Entwicklung einer theoretischen Erklärung befassen, werden hiermit angeregt.

Um die eff. Wärmeleitfähigkeit $\lambda_E(p, T)$ aller drei untersuchten Probenmaterialien – beispielsweise für praktische Anwendungen – berechnen zu können, wurde abschließend ein analytisches Rechenmodell entwickelt, welches größtenteils auf physikalischen A-priori-Modellen beruht, und bei dem nur einige, voneinander weitgehend unabhängige Parameter an die Messdaten angepasst wurden. Das Rechenmodell beschreibt sämtliche experimentelle Daten im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 800 °C sowie bei Gasdrücken zwischen 10^{-4} hPa und 1.000 hPa erfolgreich im Rahmen der experimentellen Unsicherheit (ca. 5 %). Folglich konnte auch das Ziel der Arbeit, ein theoretisches Verständnis der temperatur- und gasdruckabhängigen eff. Wärmeleitfähigkeit von (ggf. getrübt) exp. Perlit zu entwickeln, vollständig erreicht werden.

Einige Erkenntnisse, die in dieser Arbeit in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeitsmessung mittels GHP- und THW-Verfahren gewonnen wurden, lassen sich von exp. Perlit auf andere poröse Medien übertragen. Aus diesem Grund wurde erstmals ein praktischer Leitfaden erstellt, der insbesondere der Vermeidung potentieller Fehlerquellen des THW-Verfahrens bei der Anwendung auf poröse Medien dient. In diesem Zusammenhang wurde auch eine neue Methode vorgestellt, mit der sich die gesamte Gasdruck- und Temperaturabhängigkeit der eff. Wärmeleitfähigkeit eines beliebigen porösen Mediums unter Kombination der Messverfahren GHP, THW und FTIR-Spektroskopie mit möglichst geringem experimentellem Aufwand bestimmen lässt. Ein abschließender Vergleich zwischen GHP- und THW-Verfahren ergab im Wesentlichen, dass der Zeitvorteil des letzteren mit einer schlechteren Reproduzierbarkeit des Messergebnisses erkauft wird. Dabei zeigte sich, dass THW-Messungen, die an gleichwertigen, identisch präparierten Perlit-Proben durchgeführt wurden, je nach Material eine Streuung der Messergebnisse von bis zu 50 % (im Fall von P-0,14-T) aufweisen können. Die Begründung hierfür ist, dass das THW-Verfahren den Bereich des Probenmaterials in direkter Umgebung des Hitzdrahts übergewichtet und somit anfällig für statistische Schwankungen der Dichte oder des Trübungsmittelanteils einer pulverförmigen Probe ist. Weitere systematische Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des THW-Verfahrens und deren Verbesserung sind wünschenswert.

Anhang A

Alternative Herleitung der Strahlungsleitfähigkeit im Diffusionsmodell

In Abschn. 2.4.2 wurde ausgeführt, wie die Formel zur Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit (Gl. 2.33) in optisch dicken, absorbierenden und isotrop streuenden Medien ausgehend von der lokalen Intensität \hat{I}_Λ durch eine Reihenentwicklung hergeleitet werden kann. Der ausführliche Rechenweg ist bei HOWELL ET AL. gezeigt [88, S. 576 ff.]. Dabei ergibt sich folgender Ausdruck für die lokale Strahlungsintensität (in ebener Geometrie mit Ortskoordinate x):

$$\hat{I}_\Lambda = \hat{I}_{\Lambda,SK} - \frac{\mu}{\hat{E}} \frac{d\hat{I}_{\Lambda,SK}}{dx} \quad (\text{A.1})$$

Aus dieser spektralen Intensität lässt sich die Strahlungswärmestromdichte \dot{q}_S gemäß Gl. 2.24 durch Multiplikation mit μ (zur Berücksichtigung aller Raumrichtungen) sowie Integration über den gesamten Raumwinkel und alle Wellenlängen berechnen [88, S. 578]. Durch Vergleich mit der Fourier-Gleichung kann anschließend die Strahlungsleitfähigkeit λ_S abgeleitet werden (s. Abschn. 2.4.2). Im Folgenden soll eine alternative Herleitung des Ausdrucks für λ_S präsentiert werden. Dabei wird Gl. 2.46, welche ursprünglich aus der kinetischen Gastheorie kommt und die Wärmeleitfähigkeit eines Gases im Kontinuum beschreibt, auf Photonen angewandt. Der Kontinuums-Ansatz ($\text{Kn} = L/d_c \ll 1$) entspricht hierbei einer hohen optischen Dicke ($\tau_{0,\Lambda} = d \hat{E}_\Lambda = d/L_\Lambda \gg 1$), also derselben Voraussetzung wie im Strahlungsdiffusionsmodell. Anders als bei einem Gas wird die mittlere freie Weglänge jedoch nicht durch Stöße der Photonen untereinander begrenzt, sondern durch Absorption und Streuung im Medium.

Zunächst werden nur Photonen einer bestimmten Wellenlänge Λ betrachtet. Hierfür lassen sich L in Gl. 2.46 durch $L_\Lambda = 1/\hat{E}_\Lambda$ und \bar{v} durch \hat{c}/\hat{n} (Ausbreitungsgeschwindigkeit der Photonen im Medium) ersetzen. Zudem lässt sich der Term $n \partial E / \partial T$ (d. h. das Produkt aus Teilchendichte und partieller Ableitung der Energie eines Teilchens nach der Temperatur) allgemein interpretieren als partielle Ableitung der Energiedichte der Teilchen nach der Temperatur. Bei der Betrachtung von Photonen der Wellenlänge Λ kann $n \partial E / \partial T$ also ersetzt werden durch $\partial \hat{U}_\Lambda / \partial T$, wobei \hat{U}_Λ die lokale spektrale Energiedichte der Photonen bezeichnet. Man erhält somit:

$$\lambda_{S,\Lambda} = \frac{1}{3} \frac{\hat{c}}{\hat{n}} \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial \hat{U}_\Lambda}{\partial T} \quad (\text{A.2})$$

Die spektrale Energiedichte \hat{U}_Λ an einem beliebigen Ort kann aus der lokalen gerichteten Intensität durch Integration über alle Raumwinkel und Multiplikation mit dem Kehrwert der Ausbreitungsgeschwindig-

keit berechnet werden (vgl. [88, S. 39]):

$$\hat{U}_\Lambda = \frac{\hat{n}}{\hat{c}} \int_{\Omega=4\pi} \hat{I}_\Lambda \, d\Omega \quad (\text{A.3})$$

Dabei können die spektralen Größen \hat{I}_Λ und \hat{U}_Λ entweder als Funktion der Wellenlänge (wie hier) oder als Funktion der Frequenz $\hat{\nu} = \hat{c}/\Lambda$ (wie in der angegebenen Quelle) betrachtet werden, was jedoch für die Gültigkeit von Gl. A.3 keinen Unterschied macht. Weiterhin hängen in homogenen Medien beide Größen nicht explizit, sondern nur über die lokale Temperatur T vom Ort ab. Setzt man nun Gl. A.1 in Gl. A.3 ein, so ergibt sich:

$$\hat{U}_\Lambda = \frac{\hat{n}}{\hat{c}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\hat{I}_{\Lambda,SK} - \frac{\cos \vartheta}{\hat{E}} \frac{d\hat{I}_{\Lambda,SK}}{dx} \right) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{4\pi \hat{n}}{\hat{c}} \hat{I}_{\Lambda,SK} = \frac{4\hat{n}}{\hat{c}} e_{\Lambda,SK} \quad (\text{A.4})$$

Beim letzten Gleichheitszeichen wurde der Zusammenhang $\pi \hat{I}_{\Lambda,SK} = e_{\Lambda,SK}$ [88, S. 18] verwendet. Eingesetzt in Gl. A.2 erhält man:

$$\lambda_{S,\Lambda} = \frac{4}{3} \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial T} \quad (\text{A.5})$$

Zur Berechnung der gesamten Strahlungsleitfähigkeit λ_S muss nun über alle Wellenlängen integriert werden:

$$\lambda_S = \int_0^\infty \lambda_{S,\Lambda} \, d\Lambda = \frac{4}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial T} \, d\Lambda = \frac{4}{3} \frac{\partial e_{SK}}{\partial T} \int_0^\infty \frac{1}{\hat{E}_\Lambda} \frac{\partial e_{\Lambda,SK}}{\partial e_{SK}} \, d\Lambda \quad (\text{A.6})$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass $\partial e_{SK}/\partial T$ nicht von der Wellenlänge abhängt und deshalb vor das Integral gezogen werden kann. Nun lässt sich die Definition des Rosseland-Mittels (Gl. 2.31) anwenden und es ergibt sich schließlich mit $e_{SK} = \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^4$ (s. Fußnote 21):

$$\lambda_S = \frac{4}{3} \frac{\partial e_{SK}}{\partial T} \frac{1}{\hat{E}_R} = \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R} \quad (\text{A.7})$$

Anhang B

Temperaturabhängigkeit verschiedener Parameter der Gaswärmeleitung

In diesem Anhang wird erstmals die Temperaturabhängigkeit jener Parameter der Gaswärmeleitung, die in den Halbwertsdruck $p_H(T)$ eingehen, berücksichtigt und über geeignete, theoretisch fundierte Gleichungen abgebildet. Dies ist erforderlich, um die Temperaturabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_G(T)$ korrekt beschreiben zu können. In der Literatur wurden diese Parameter bisher üblicherweise nur für Raumtemperatur angegeben, jedoch trotzdem auch für Berechnungen bei abweichenden Temperaturen verwendet, wodurch eine exakte Wiedergabe von $\lambda_G(T)$ nicht möglich ist. Insbesondere wurde zur Berechnung von $p_H(T)$ bisher oft eine vollständige Akkommodation ($\alpha = 1$) angenommen; auch diesbezüglich wird nachfolgend eine detailliertere Betrachtung vorgenommen.

Wie in Abschn. 2.4.3 beschrieben, ist die Temperaturabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit $\lambda_G(T)$ gemäß Gl. 2.60 durch $\lambda_0(T)$ und $p_H(T)$ gegeben. Dabei wird $\lambda_G(T)$ im Rahmen dieser Arbeit für die Gase Luft und Stickstoff im Temperaturbereich zwischen ca. 20 °C und 800 °C benötigt. Bezüglich $\lambda_0(T)$ können die in Abb. 2.2 gezeigten und durch eine Ausgleichsfunktion (Gl. 2.54) beschriebenen experimentellen Daten aus [206, S. 197–220] verwendet werden. Die der Abbildung zugrundeliegenden Daten sind in Tab. B.2 auf S. 194 (für Luft) und Tab. B.3 auf S. 195 (für Stickstoff) jeweils in der zweiten Spalte nochmals als Zahlenwerte aufgelistet. Dabei wurde der soeben angegebene Temperaturbereich in beide Richtungen geringfügig ausgedehnt und der Bereich zwischen –50 °C und 900 °C zur Berechnung der Ausgleichsfunktion herangezogen. Sofern möglich sind die Werte jeweils im Abstand von 50 K und zudem für Raumtemperatur (20 °C) angegeben.

Zur Berechnung von $p_H(T)$ ist gemäß Gl. 2.61 die Kenntnis der Anzahl der Freiheitsgrade $f(T)$, des Akkommodationskoeffizienten $\alpha(T)$ und des Stoßquerschnitts $\sigma(T)$ nötig. Nachfolgend werden die Temperaturabhängigkeiten dieser Parameter für Luft und Stickstoff entsprechend verschiedener theoretischer Zusammenhänge quantitativ beschrieben, sodass der temperaturabhängige Faktor $Z(T)$ in Gl. 2.61 bestimmt werden kann. Hierbei wird wiederum der Temperaturbereich zwischen –50 °C und 900 °C betrachtet. Zusammen mit dem einmal (z. B. aus dem Halbwertsdruck bei Raumtemperatur) bestimmten effektiven Porendurchmesser d_c ist es bei Kenntnis von $Z(T)$ möglich, $p_H(T)$ bei einer beliebigen Temperatur zu berechnen. Zudem können experimentell in einer bestimmten Gasatmosphäre bestimmte Halbwertsdrücke für das jeweils andere Gas umgerechnet werden.

Temperaturabhängigkeit der Anzahl der Freiheitsgrade

Nachdem die Anzahl der Freiheitsgrade f gemäß Gl. 2.51 direkt mit der spezifischen Wärmekapazität c_V zusammenhängt, lassen sich die temperaturabhängigen Werte für $c_V(T)$, die aus [206, S. 197–229] vorliegen, direkt zur Berechnung von $f(T)$ heranziehen. Die Tabn B.2 und B.3 enthalten $c_V(T)$ jeweils in der dritten Spalte⁹⁶ und die daraus resultierenden Werte für $f(T)$ in der jeweils vierten Spalte. Für die Berechnung wurden die Molmassen $M = 28,96 \text{ g/mol}$ [206, S. 196] für Luft und $M = 28,01 \text{ g/mol}$ [206, S. 218] für Stickstoff verwendet. Es zeigt sich, dass der Wert $f = 5$ bei Raumtemperatur [93, S. 56] sehr gut reproduziert wird (vgl. Abschn. 2.4.3). Bei höheren Temperaturen ist der Vibrationsfreiheitsgrad zunehmend anregbar. Da dieser sowohl kinetische als auch potentielle Energie besitzt und somit doppelt gezählt werden muss, werden auch Werte $f > 6$ erreicht.

Temperaturabhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten

Wie am Ende von Abschn. 2.4.3 beschrieben, wird für diese Arbeit der Akkommodationskoeffizient α_{PW} der Gase Luft und Stickstoff am Material der Porenwände (exp. Perlit) sowie dessen Temperaturabhängigkeit $\alpha_{PW}(T)$ benötigt. Hierfür existieren mehrere Ansätze, welche nachfolgend vorgestellt und diskutiert werden.

Einen ersten generellen Beitrag zur Temperaturabhängigkeit $\alpha(T)$ liefern EUCKEN & BERTRAM [54]: Für mehratomige Gase nehmen sie eine Unterteilung des Akkommodationskoeffizienten vor. Der erste Anteil α' bezieht sich dabei auf die Translationsenergie und der zweite Anteil α'' auf die Rotations- und Schwingungsenergie der Gasteilchen. Im von EUCKEN & BERTRAM untersuchten Tieftemperatur-Bereich zwischen 113 K und 279 K setzen sie $\alpha' = 1$ und leiten für α'' folgende Temperaturabhängigkeit her :

$$\ln\left(\frac{1}{\alpha''} - 1\right) = -\frac{C_1}{T} + C_2 \quad (\text{B.1})$$

Hierbei sind C_1 und C_2 Konstanten, wobei C_1 vorwiegend von der Gasart (genauer: dessen Adsorptionswärme) und C_2 zusätzlich auch vom Oberflächenmaterial abhängt. Gemäß EUCKEN & BERTRAM gilt für Stickstoff $C_1 = 93$ [54]. Jedoch werden weder C_1 für Luft noch C_2 für eines der beiden Gase an einem bestimmten Oberflächenmaterial angegeben.

Ein ähnlicher Zusammenhang wie Gl. B.1 für $\alpha(T)$ wird auch von MARTIN [131] angegeben:

$$\lg\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) = C_3 - \frac{1000}{T} + \frac{C_4}{C_5} \quad (\text{B.2})$$

Zur Herleitung dieses Ausdrucks wurden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Akkommodationskoeffizienten von Edelgasen an einer Platin-Oberfläche empirisch über eine Ausgleichsfunktion beschrieben. Aus der Anpassung der Koeffizienten in Gl. B.2 ergibt sich für alle Edelgase $C_3 = 0,6$ und $C_4 = 1$. Unter der Annahme, dass C_3 und C_4 auch für Luft dieselben Werte annehmen, bestimmt MARTIN den Parameter $C_5 = 2,8$ durch Vergleich mit einem α -Wert für Luft bei Raumtemperatur. Für Stickstoff gibt er allerdings keinen Wert für C_5 an. Die Ausgleichsfunktion (Gl. B.2) lässt sich durch einfache algebraische Umformung auf Gl. B.1 zurückführen. Jedoch bezieht sich Gl. B.2 auf den gesamten Akkommodationskoeffizienten α und nicht nur auf den Rotations- und Vibrationsanteil α'' (s. o.). Während die zugrundegelegten α -Messdaten im Temperaturbereich zwischen ca. 250 K und 500 K liegen, kann Gl. B.2 gemäß MARTIN explizit zur Extrapolation auf höhere Temperaturen verwendet werden [131].

⁹⁶Dabei liegen für Stickstoff die meisten Werte mit vier und einige nur mit drei gültigen Ziffern vor.

Bei der bisherigen Behandlung des Akkommodationskoeffizienten wurde nicht explizit berücksichtigt, dass technische Oberflächen zumindest bei niedrigen und mittleren Temperaturen üblicherweise mit einer oder mehreren Lagen adsorbierter Gasmoleküle überzogen sind. Der Energieaustausch des Gases mit der Oberfläche erfolgt deshalb nicht ausschließlich durch Stöße mit dem Wandmaterial, sondern auch durch Stöße mit den adsorbierten Gasmolekülen.⁹⁷ Unter Berücksichtigung dieses Effekts leiten SONG & YOVANOVICH eine ausführlichere Gleichung her, die zur Berechnung von $\alpha(T)$ verwendet werden kann. Dabei gehen sie davon aus, dass im Grenzfall hoher Temperaturen sämtliche Gasmoleküle desorbiert sind und eine saubere Oberfläche vorliegt. In diesem Fall stoßen die Gasmoleküle ausschließlich mit den Atomen des Oberflächenmaterials. Der Akkommodationskoeffizient kann dann über eine von GOODMAN [77] für Mehrfachstöße modifizierte Version⁹⁸ der Gleichung von BAULE [9] berechnet werden. Dabei hängt α nur von der Molmasse der beteiligten Stoßpartner (hier: Gas, Oberflächenmaterial) ab. Im Grenzfall tiefer Temperaturen hingegen ist die Oberfläche mit mindestens einer Lage adsorbierter Gasmoleküle vollständig bedeckt, sodass die Stöße ausschließlich zwischen gasförmigen und adsorbierten Gasmolekülen stattfinden. Durch Bildung eines gewichteten Mittelwerts der beiden Grenzfälle mit einem temperaturabhängigen Gewichtungsfaktor und unter Berücksichtigung mehratomiger Gase geben SONG & YOVANOVICH schließlich folgenden Ausdruck an [183]:

$$\alpha(T) = \left(\frac{M_G^*}{C_6 + M_G^*} \right) \exp \left(C_7 \frac{T - T_0}{T_0} \right) + \left(\frac{2,4 \frac{M_G}{M_F}}{\left(1 + \frac{M_G}{M_F} \right)^2} \right) \left(1 - \exp \left(C_7 \frac{T - T_0}{T_0} \right) \right) \quad (\text{B.3})$$

Hierbei sind M_G und M_F die Molmassen des Gases bzw. des Oberflächenmaterials. Bezüglich M_G^* gilt $M_G^* = M_G$ für einatomige und $M_G^* = 1,4 M_G$ für mehratomige Gase. Die Referenztemperatur T_0 beträgt $T_0 = 273 \text{ K}$ und die Konstanten C_6 und C_7 haben die Werte $C_6 = 6,8 \text{ g/mol}$ und $C_7 = -0,57$. [183]

Schließlich können auch experimentelle Daten für α herangezogen werden. Diesbezüglich findet sich bei SAXENA & YOSHI [172] eine umfassende Zusammenstellung, jedoch beziehen sich die meisten der dort angegebenen Werte auf metallische Oberflächen. Für diese Arbeit können näherungsweise nur die Daten für Glas verwendet werden, was sich dadurch begründen lässt, dass exp. Perlit zum Großteil aus a-SiO₂ besteht. Für eine Glasoberfläche finden sich bei SAXENA & YOSHI Akkommodationskoeffizienten der Gase Stickstoff und Sauerstoff, allerdings – abgesehen vom hier nicht relevanten Tieftemperatur-Bereich – nur zwischen 0 °C und 111 °C [172, S. 178 f.].

In Abb. B.1 sind die gemäß Gl. B.2 und Gl. B.3 berechneten Akkommodationskoeffizienten für Luft zwischen –50 °C und 900 °C grafisch dargestellt. Zudem sind auch die von SAXENA & YOSHI [172, S. 178 f.] angegebenen experimentellen Daten für Stickstoff und Sauerstoff an einer a-SiO₂-Oberfläche in der Abbildung enthalten. Für Gl. B.3 wurde $M_F = 68,10 \text{ g/mol}$ sowie $M_G = 28,96 \text{ g/mol}$ [206, S. 196] gesetzt. Der Wert für M_F entspricht hierbei einem Mittelwert für exp. Perlit – im Speziellen für die beiden Probenmaterialien P-1,5 und P-0,14 – als Oberflächenmaterial und wurde wie folgt errechnet: Aus [86] sind die Massenanteile der chemischen Bestandteile mehrerer Rohperlit-Sorten mit unterschiedlicher geographischer Herkunft, insbesondere aus Griechenland (Milos) und aus New Mexico (Sorocco), bekannt. Gemäß Herstellerinformationen stammt das Rohperlit für P-1,5 aus Griechenland sowie das für P-0,14 aus Mexiko, sodass diese Daten zumindest in guter Näherung für P-1,5 und P-0,14 verwendet werden können. Bei den Massenanteilen wurde chemisch gebundenes sowie adsorbiertes Wasser vernachlässigt, da dieses bei der Expansion des Rohperlits verdampft bzw. desorbiert, und den übrigen Bestandteilen anteilig zugerechnet. Mit den Molmassen der Bestandteile SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O und K₂O und den jeweiligen Massenanteilen ergab sich $M_F = 68,19 \text{ g/mol}$ für P-1,5 und $M_F = 68,01 \text{ g/mol}$ für

⁹⁷ Aus diesem Grund wird beispielsweise bei JOUSTEN zwischen sauberen und technischen Oberflächen unterschieden [93, S. 59].

⁹⁸ Zum besseren Verständnis der modifizierten Version sollte auch [78] konsultiert werden.

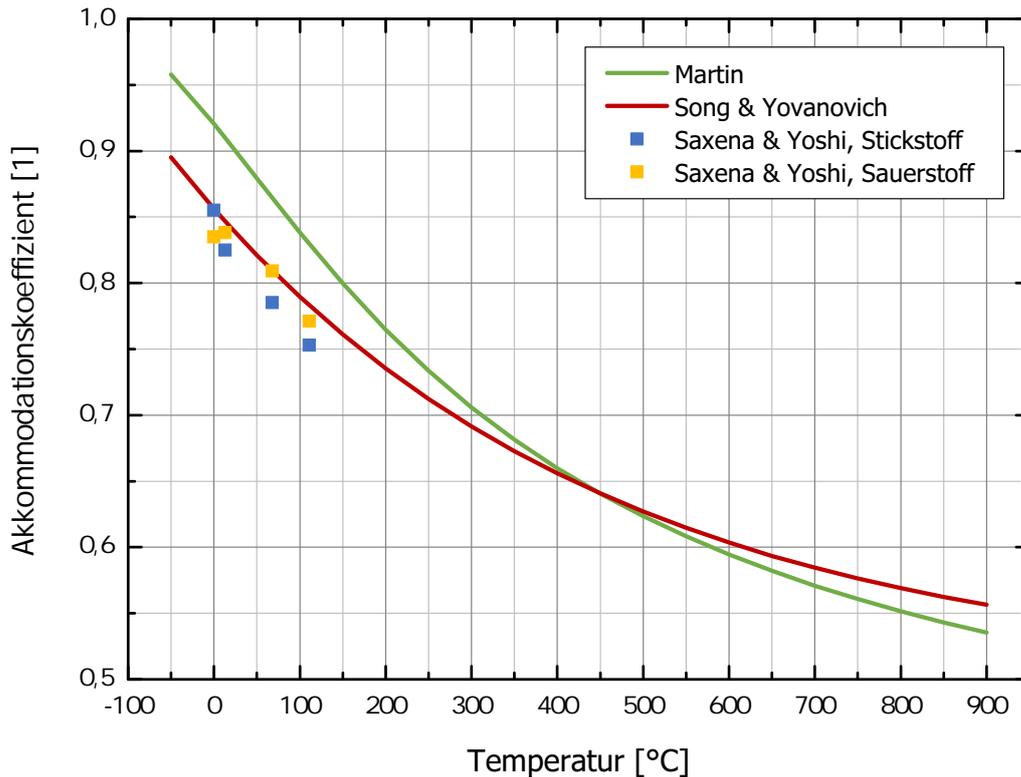


Abbildung B.1: Vergleich berechneter und experimenteller Werte des Akkommodationskoeffizienten α als Funktion der Temperatur. Grüne Kurve: Berechnung nach MARTIN [131] (Gl. B.2) für Luft an einer Platin-Oberfläche. Rote Kurve: Berechnung nach SONG & YOVANOVICH [183] (Gl. B.3) für Luft an einer technischen Oberfläche aus exp. Perlit. Quadratsymbole: Experimentelle Daten von SAXENA & YOSHI [172, S. 178 f.] für Stickstoff und Sauerstoff an einer α -SiO₂-Oberfläche.

P-0,14. Hieraus wurde der Mittelwert $M_F = 68,10$ g/mol gebildet, der in guter Näherung für alle Sorten von exp. Perlit verwendet werden kann.

Wie Abb. B.1 zeigt, ergibt sich aus den Gln. B.2 und B.3 qualitativ ein ähnlicher Temperaturverlauf des Akkommodationskoeffizienten, obwohl nur Gl. B.2 algebraisch äquivalent zu Gl. B.1 ist. Bei niedrigen Temperaturen werden die Daten aus SAXENA & YOSHI [172, S. 178 f.] besser durch Gl. B.3 wiedergegeben als durch Gl. B.2. Im Grenzfall hoher Temperaturen ist davon auszugehen, dass Gl. B.3 ebenfalls belastbarere Werte liefert, da α sich hier aus den Atomgewichten der Stoßpartner berechnet, während die Daten aus Gl. B.2 auf einer Extrapolation beruhen. Zudem ist Gl. B.3 als einzige in der Lage, eine Porenwand aus exp. Perlit mit $M_F = 68,10$ g/mol explizit zu berücksichtigen. Sie ist außerdem die einzige Gleichung, die sowohl für Luft (mit $M_G = 28,96$ g/mol [206, S. 196]) als auch für Stickstoff (mit $M_G = 28,01$ g/mol [206, S. 218]) direkt anwendbar ist, wohingegen die Konstante C_5 in Gl. B.2 für Stickstoff nicht bekannt ist. Da Gl. B.3 somit aus mehreren Gründen besser geeignet scheint als Gl. B.2, wurde erstere gewählt, um die in Tab. B.2 (für Luft) und Tab. B.3 (für Stickstoff) jeweils in der fünften Spalte gezeigten Werte für $\alpha_{PW}(T)$ zu berechnen.

Temperaturabhängigkeit des Stoßquerschnitts

Nach SUTHERLAND gilt für die Temperaturabhängigkeit des Stoßquerschnitts $\sigma(T)$ [191]:

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty} \left(1 + \frac{T_{SK}}{T} \right) \quad (\text{B.4})$$

Hierbei ist σ_∞ der Stoßquerschnitt im Grenzfall hoher Temperaturen und T_{SK} die sogenannte Sutherland-Konstante. Für $T = T_{SK}$ ist $\sigma(T) = 2\sigma_\infty$. Sowohl σ_∞ als auch T_{SK} sind für ein gegebenes Gas konstant.

Zur Bestimmung der Konstanten σ_∞ und T_{SK} für Luft und Stickstoff wurde $\sigma(T)$ aus den temperaturabhängigen Daten der Kontinuumswärmeleitfähigkeit $\lambda_0(T)$ (s. Abb. 2.2 sowie Tabn. B.2 u. B.3, jeweils zweite Spalte [206, S. 197–220]) gemäß den Gln. 2.53 u. 2.45 berechnet. Hierfür wurde wiederum $M = 28,96 \text{ g/mol}$ [206, S. 196] für Luft sowie $M = 28,01 \text{ g/mol}$ [206, S. 218] für Stickstoff eingesetzt. Zudem wurden die bereits berechneten Werte für $f(T)$ (Tabn. B.2 und B.3, jeweils vierte Spalte) verwendet. Die so erhaltenen Daten für $\sigma(T)$ sind in Tab. B.2 (für Luft) und Tab. B.3 (für Stickstoff) in der jeweils sechsten Spalte aufgelistet sowie in Abb. B.2 grafisch dargestellt. Verwendet man Gl. B.4 als Ausgleichsfunktion und lässt die Parameter σ_∞ und T_{SK} anpassen, so erhält man $\sigma_\infty = 0,277 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ und $T_{SK} = 137 \text{ K}$ für Luft bzw. $\sigma_\infty = 0,289 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ und $T_{SK} = 133 \text{ K}$ für Stickstoff. Bei beiden Gasen ergibt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Datenpunkten und der jeweiligen Ausgleichsfunktion.

Kombination der einzelnen Temperaturabhängigkeiten

Mit den vorangehend beschriebenen Temperaturabhängigkeiten für $f(T)$ und $\alpha(T)$ lässt sich gemäß Gl. 2.59 zunächst der Parameter $\beta(T)$ berechnen. Die resultierenden Werte sind in Tab. B.2 (für Luft) und Tab. B.3 (für Stickstoff) in der jeweils siebten Spalte aufgelistet. Für Luft bei Raumtemperatur (20°C) werden bei vollständiger Akkommodation ($\alpha = 1$) in der Literatur Werte zwischen $\beta = 1,5$ [159] und $\beta = 1,63$ [206, S. 1174] angegeben. Abweichend von diesen Werten ergibt sich bei genauer Betrachtung $\beta = 2,14$ (s. Tab. B.2), was im Wesentlichen der unvollständigen Akkommodation ($\alpha \approx 0,84$) geschuldet ist.

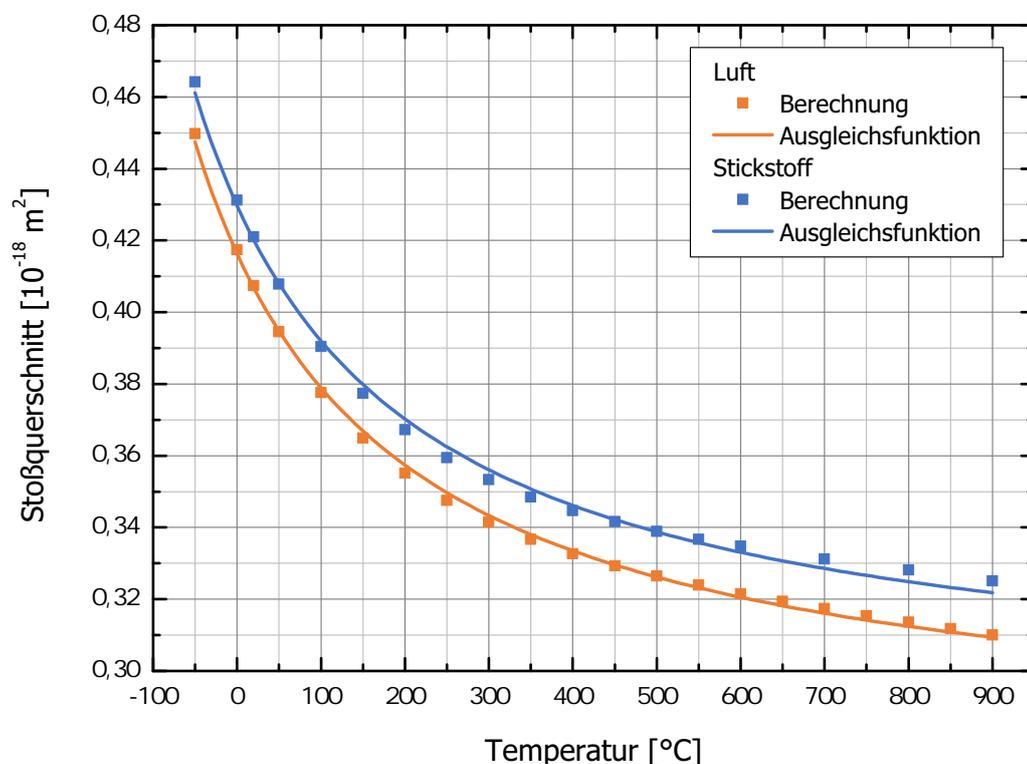


Abbildung B.2: Stoßquerschnitt σ von Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen -50°C und 900°C . Gezeigt sind Datenpunkte, die aus der Kontinuumswärmeleitfähigkeit $\lambda_0(T)$ gemäß Gln. 2.53 und 2.45 berechnet wurden, sowie Ausgleichsfunktionen gemäß Gl. B.4.

Zieht man zusätzlich die Temperaturabhängigkeit für $\sigma(T)$ hinzu, so lässt sich gemäß Gl. 2.61 der Faktor $Z(T)$ berechnen, der die gesamte Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks $p_H(T)$ enthält. Die entsprechenden Daten finden sich in Tab. B.2 (für Luft) sowie Tab. B.3 (für Stickstoff) in der jeweils achten Spalte. Zusätzlich sind sie in Abb. B.3 grafisch dargestellt. Auch hier zeigt sich der Einfluss der unvollständigen Akkommodation deutlich: Für Luft bei Raumtemperatur (20 °C) wurde in Abschn. 2.4.3 mit $\alpha = 1$ und $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ der Wert $Z = 206 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$ berechnet. Der von FRICKE ET AL. angegebene Wert $Z = 230 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$ für $T = 300 \text{ K}$ bezieht sich ebenfalls auf $\alpha = 1$ [68]. Bei exakter Rechnung mit unvollständiger Akkommodation ($\alpha \approx 0,84$) sowie einem geringfügig niedrigeren Wert für den Stoßquerschnitt ($\sigma \approx 4,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$, s. Tab. B.2) erhält man stattdessen $Z = 301 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$. Für höhere Temperaturen zeigt Abb. B.3, dass $Z(T)$ stark ansteigt und schließlich bei $T = 800 \text{ °C}$ Werte knapp unter $2.500 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$ annimmt.

Zur Berechnung von $p_H(T)$ ist neben dem effektiven Porendurchmesser d_c des porösen Mediums nur der Faktor $Z(T)$ notwendig (s. Gl. 2.61). Um $Z(T)$ und $p_H(T)$ auch bei Temperaturen berechnen zu können, die zwischen den in Tabn. B.2 und B.3 angegebenen Temperaturen liegen, wurden die Werte für $Z(T)$ in Abb. B.3 durch ein Polynom vierten Grades angenähert:

$$Z(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 + C_4 T^4 \quad (\text{B.5})$$

Hierbei ist T in °C einzusetzen, um $Z(T)$ in der Einheit 10^{-4} N/m zu erhalten. Die Werte der gefitteten Koeffizienten sind für Luft und Stickstoff in Tab. B.1 enthalten.

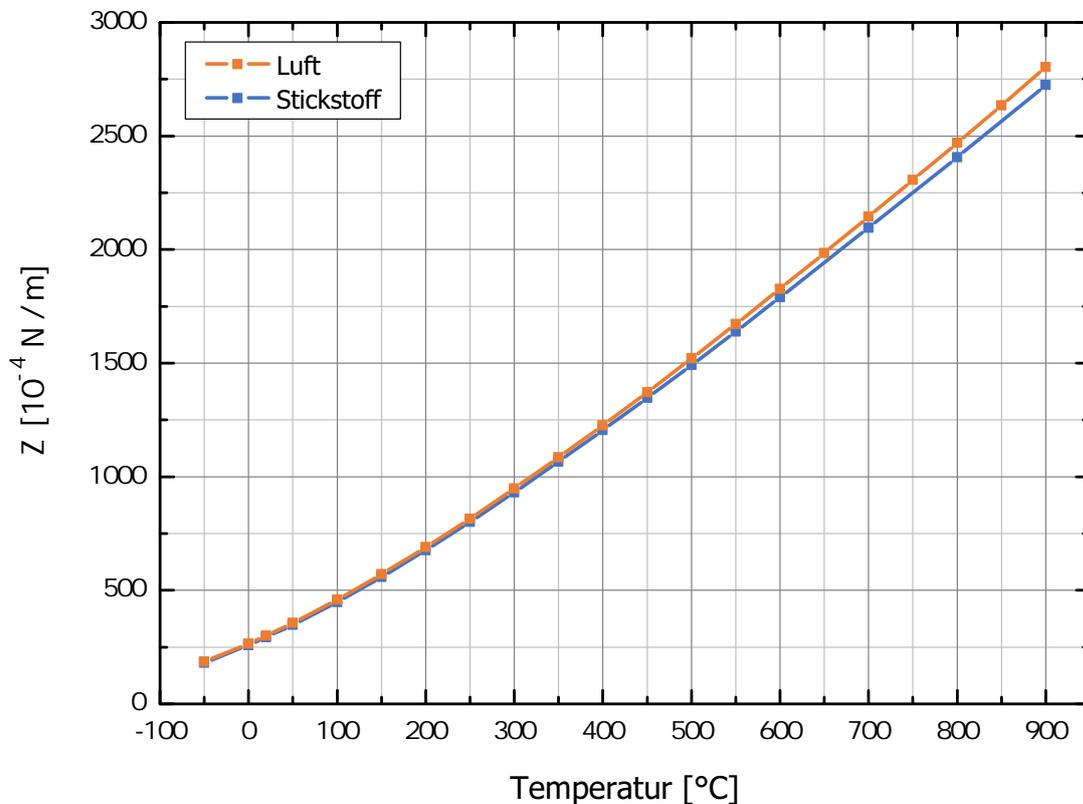


Abbildung B.3: Faktor Z zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks p_H gemäß Gl. 2.61 für Luft und Stickstoff bei Temperaturen zwischen -50 °C und 900 °C . Die Interpolations-Kurven wurden durch Anpassung von Gl. B.5 bestimmt.

Tabelle B.1: Koeffizienten zur Berechnung des Faktors $Z(T)$ gemäß Gl. B.5 für Luft und Stickstoff.

Gas	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Luft	265,5	1,724	$2,305 \cdot 10^{-3}$	$-1,777 \cdot 10^{-6}$	$6,326 \cdot 10^{-10}$
Stickstoff	258,8	1,680	$2,414 \cdot 10^{-3}$	$-2,061 \cdot 10^{-6}$	$7,638 \cdot 10^{-10}$

Abschließend ist noch festzuhalten, dass sich die Werte des Akkommodationskoeffizienten α_{pW} in den Tabn. B.2 u. B.3 auf eine Porenwand aus exp. Perlit mit einer Molmasse von $M_F = 68,10$ g/mol (s. o.) beziehen. Nachdem α_{pW} auch zur Berechnung von β und Z verwendet wird, können die Werte dieser beiden Parameter streng genommen nur für exp. Perlit in einer Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre verwendet werden; dasselbe gilt entsprechend auch für Abb. B.3 sowie die Koeffizienten in Tab. B.1. Zur Beschreibung der temperaturabhängigen Gaswärmeleitung in anderen porösen Medien, die beispielsweise aus reinem a-SiO₂ bestehen (pyr. Kieselsäure, Aergole, etc.), muss zunächst α_{pW} über Gl. B.3 und anschließend β über Gl. 2.59 sowie Z über Gl. 2.61 neu berechnet werden. Nachdem die Molmasse von a-SiO₂ ($M_F = 60,08$ g/mol) jedoch ähnlich wie die von exp. Perlit ist, können die in den Tabn. B.2 u. B.3 enthaltenen Werte bzw. die Koeffizienten aus Tab. B.1 in diesem Fall zumindest in erster Näherung verwendet werden. Die übrigen Parameter (λ_0, f, σ) sind ausschließlich gasartabhängig und gelten uneingeschränkt auch für andere poröse Medien.

Tabelle B.2: Parameter zur Berechnung der Gaswärmeleitfähigkeit λ_G von Luft gemäß Gl. 2.60 und Gl. 2.61 für Temperaturen zwischen -50 °C und 900 °C .

$T\text{ [°C]}$	$\lambda_0\text{ [mW/m K]}$	$c_V\text{ [J/kg K]}$	$f\text{ [1]}$	$\alpha_{PW}\text{ [1]}$	$\sigma\text{ [10}^{-18}\text{ m}^2\text{]}$	$\beta\text{ [1]}$	$Z\text{ [10}^{-4}\text{ N/m]}$
-50	20,42	716,3	4,990	0,8952	0,4498	1,92	186
0	24,36	717,1	4,995	0,8563	0,4174	2,08	265
20	25,87	717,8	5,000	0,8418	0,4074	2,14	301
50	28,08	719,4	5,011	0,8212	0,3945	2,23	357
100	31,62	723,5	5,040	0,7896	0,3776	2,38	459
150	35,00	729,7	5,083	0,7611	0,3649	2,52	570
200	38,25	737,6	5,138	0,7355	0,3551	2,65	690
250	41,38	747,2	5,205	0,7124	0,3475	2,78	816
300	44,42	758,0	5,280	0,6916	0,3415	2,89	948
350	47,37	769,5	5,360	0,6728	0,3366	3,00	1085
400	50,24	781,5	5,444	0,6559	0,3327	3,10	1226
450	53,05	793,5	5,527	0,6407	0,3293	3,20	1372
500	55,80	805,4	5,610	0,6270	0,3264	3,29	1521
550	58,49	817,0	5,691	0,6147	0,3239	3,37	1672
600	61,14	828,2	5,769	0,6035	0,3216	3,45	1827
650	63,74	838,8	5,843	0,5935	0,3194	3,52	1984
700	66,31	848,9	5,913	0,5845	0,3174	3,58	2144
750	68,85	858,4	5,979	0,5763	0,3154	3,64	2306
800	71,35	867,3	6,041	0,5690	0,3136	3,70	2470
850	73,82	875,6	6,099	0,5624	0,3118	3,75	2635
900	76,27	883,4	6,154	0,5565	0,3100	3,79	2803

Tabelle B.3: Parameter zur Berechnung der Gaswärmeleitfähigkeit λ_G von Stickstoff gemäß Gl. 2.60 und Gl. 2.61 für Temperaturen zwischen -50 °C und 900 °C .

$T\text{ [°C]}$	$\lambda_0\text{ [mW/m K]}$	$c_V\text{ [J/kg K]}$	$f\text{ [1]}$	$\alpha_{PW}\text{ [1]}$	$\sigma\text{ [10}^{-18}\text{ m}^2\text{]}$	$\beta\text{ [1]}$	$Z\text{ [10}^{-4}\text{ N/m]}$
-50	20,15	742,9	5,01	0,8913	0,4642	1,93	181
0	24,00	742,9	5,01	0,8521	0,4312	2,09	259
20	25,47	743	5,01	0,8375	0,4210	2,16	293
50	27,62	743,6	5,01	0,8168	0,4078	2,25	348
100	31,04	745,7	5,02	0,7849	0,3905	2,40	448
150	34,30	749,5	5,05	0,7562	0,3773	2,55	558
200	37,42	755,3	5,09	0,7304	0,3672	2,69	676
250	40,42	763	5,14	0,7071	0,3594	2,82	801
300	43,32	772,5	5,20	0,6862	0,3533	2,94	931
350	46,13	783	5,28	0,6673	0,3485	3,05	1066
400	48,87	794,7	5,35	0,6503	0,3447	3,16	1205
450	51,53	807	5,44	0,6349	0,3416	3,26	1347
500	54,14	818,9	5,52	0,6211	0,3389	3,35	1492
550	56,69	831	5,60	0,6087	0,3367	3,43	1639
600	59,19	842,7	5,68	0,5975	0,3347	3,51	1789
700	64,08	864,9	5,83	0,5783	0,3312	3,65	2095
800	68,82	885,0	5,96	0,5627	0,3281	3,77	2407
900	73,45	902,8	6,08	0,5501	0,3251	3,87	2724

Anhang C

Mittlerer Extinktionskoeffizient für ein Temperaturintervall

In Abschn. 6.1.2 wird die Auswertung temperaturabhängiger λ_V -Messdaten mit der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) beschrieben. Dabei werden die Parameter F und G an die experimentellen $\lambda_V(T)$ -Werte angepasst. Voraussetzung ist, dass der massenspezifische Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*(T)$ (aus IR-spektroskopischen Messungen) sowie die Festkörperwärmeleitfähigkeit $\lambda_F^*(T)$ (z. B. aus Literaturdaten) bekannt sind. Nach Anwendung der spektroskopischen Methode und Anpassung des Parameters F lässt sich der Extinktionskoeffizient $\hat{E}_R^*(T)$ für jede Temperatur wie folgt berechnen:

$$\hat{E}_R^*(T) = F \rho \hat{\epsilon}_R^*(T) \quad (\text{C.1})$$

Bestimmt man nun einen mittleren Extinktionskoeffizienten für ein Temperaturintervall $[T_1, T_2]$, indem man das arithmetische Mittel

$$\langle \hat{E}_R^* \rangle_{T_1}^{T_2} = \frac{F \rho}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \hat{\epsilon}_R^*(T) dT \quad (\text{C.2})$$

bildet, so erhält man einen Wert, der deutlich kleiner ist als der mittlere Extinktionskoeffizient, den die kalorimetrische Methode (Gl. 2.81) liefert (vgl. Abschn. 6.1.2). In Abb. C.1 ist dies exemplarisch für das Probenmaterial P-1,5 gezeigt. Hier sind die nach Gl. C.1 bzw. Gl. C.2 berechneten \hat{E}_R^* -Werte als grün durchgezogene Kurve bzw. grün gestrichelte Linie, und der mittlere Extinktionskoeffizient aus der kalorimetrischen Methode als rot durchgezogene Linie dargestellt. Nachfolgend wird ein alternativer Mittelwert für das Temperaturintervall $[T_1, T_2]$ hergeleitet, der mit dem mittleren Anstieg der Strahlungsleitfähigkeit als Funktion von T^3 in Verbindung gebracht werden kann. Anschließend wird am Beispiel des Probenmaterials P-1,5 untersucht, welcher Mittelwert am besten zur Beschreibung temperaturabhängiger Messdaten geeignet ist.

Zunächst wird der einfache Fall eines grauen Mediums mit temperaturunabhängiger Extinktion betrachtet. Zudem sei die Festkörperwärmeleitfähigkeit ebenfalls konstant. Unter diesen Annahmen ergibt sich \hat{E}_R^* bei Anwendung der kalorimetrischen Methode gemäß Gl. 2.82 aus der Geradensteigung B :

$$\frac{1}{\hat{E}_R^*} = \frac{3}{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}} B \quad (\text{C.3})$$

Dabei lässt sich der konstante Wert von B grafisch bestimmen, indem $\lambda_V(T)$ als Funktion von T^3 aufgetragen und der Differenzenquotient $\Delta\lambda_V/\Delta(T^3)$ gebildet wird. Letzterer ist aufgrund der als konstant

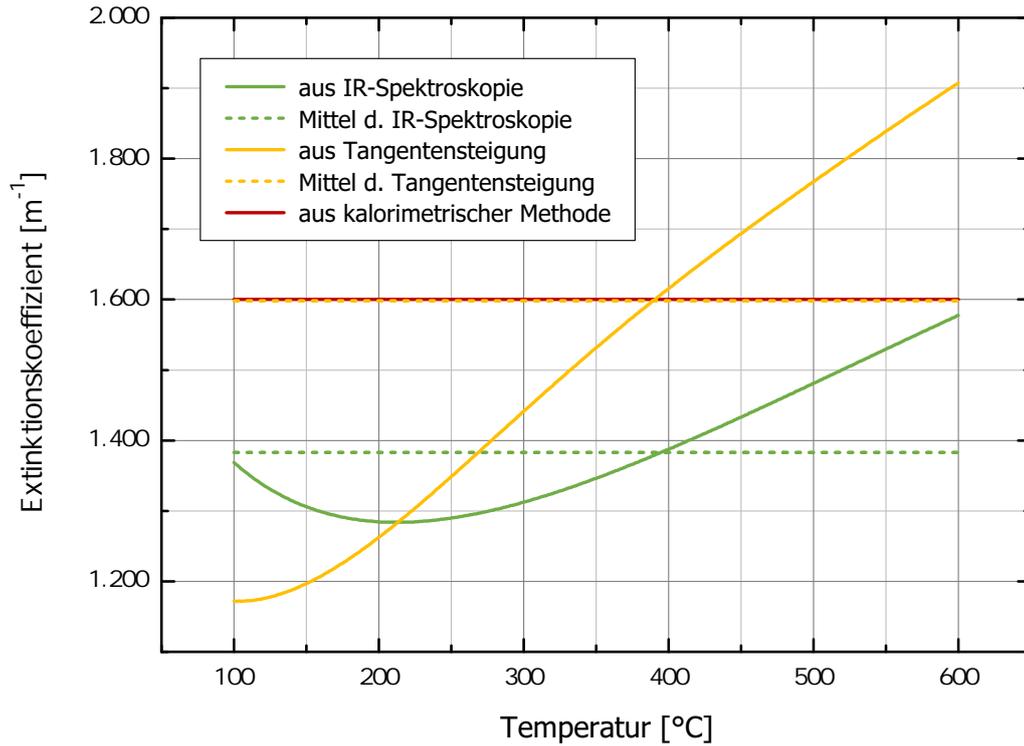


Abbildung C.1: Vergleich verschiedener Varianten und Mittelwerte des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* am Beispiel des Probenmaterials P-1,5. Die \hat{E}_R^* - bzw. $\hat{E}_R^*(T)$ -Werte der einzelnen Kurven wurden wie folgt bestimmt: Grüne, durchgezogene Kurve: Berechnung nach Gl. C.1. Grüne, gestrichelte Linie: Mittelwert nach Gl. C.2. Gelbe, durchgezogene Kurve: Berechnung nach Gl. C.7. Gelbe, gestrichelte Linie: Mittelwert nach Gl. C.9 bzw. Gl. 6.3. Rote, durchgezogene Linie: Mittlerer Extinktionskoeffizient aus der kalorimetrischen Methode nach Gl. 2.82 (vgl. Tab. 6.1).

angenommenen Festkörperwärmeleitfähigkeit gleich dem Differenzenquotienten $\Delta\lambda_S/\Delta(T^3)$:

$$B = \frac{\Delta\lambda_V}{\Delta(T^3)} = \frac{\Delta\lambda_S}{\Delta(T^3)} = \text{const.} \quad (\text{C.4})$$

Aus der Kombination der Gln. C.3 u. C.4 erhält man für den Extinktionskoeffizienten:

$$\frac{1}{\hat{E}_R^*} = \frac{3}{16\hat{n}^2\sigma_{SB}} \frac{\Delta\lambda_S}{\Delta(T^3)} \quad (\text{C.5})$$

Betrachtet man nun ein nicht-graues Medium, so ergibt sich die Steigung $B(T^3)$ an jedem Punkt des λ_V -vs.- T^3 -Diagramms aus der Tangente an die $\lambda_V(T^3)$ -Kurve. Dabei lässt sich $B(T^3)$ berechnen, indem man den Differenzenquotienten $\Delta\lambda_S/\Delta(T^3)$ in Gl. C.4 ersetzt durch die Ableitung $d\lambda_S/d(T^3)$. Unter Ausnutzung des Zusammenhangs $d(T^3) = 3T^2 dT$ ergibt sich:

$$B(T^3) = \frac{d\lambda_S}{d(T^3)} = \frac{16\hat{n}^2\sigma_{SB}}{3F\rho} \frac{1}{3T^2} \frac{dT}{d\hat{E}_R^*(T)} = \frac{16\hat{n}^2\sigma_{SB}}{3(F\rho\hat{E}_R^*(T))^2} \left(F\rho\hat{E}_R^*(T) - \frac{1}{3}TF\rho \frac{d\hat{E}_R^*(T)}{dT} \right) \quad (\text{C.6})$$

Hierbei wurde für λ_S der Strahlungsanteil aus Gl. 6.2 verwendet. Eingesetzt in Gl. C.3 kann die Tangentensteigung zur Definition eines temperaturabhängigen Pseudo-Extinktionskoeffizienten herangezogen werden. Dieser lässt sich mit der Steigung der Tangente an jedem Punkt des λ_V -vs.- T^3 -Diagramms assoziieren und hat folgende Bestimmungsgleichung:

$$\frac{1}{\hat{E}_R^*(T)} = \frac{3}{16\hat{n}^2\sigma_{SB}} B(T^3) = \frac{1}{(F\rho\hat{E}_R^*(T))^2} \left(F\rho\hat{E}_R^*(T) - \frac{1}{3}TF\rho \frac{d\hat{E}_R^*(T)}{dT} \right) \quad (\text{C.7})$$

Wie Gl. C.7 zeigt, ist der über die Tangentensteigung definierte Pseudo-Extinktionskoeffizient im Allgemeinen verschieden vom Extinktionskoeffizienten aus Gl. C.1. Nur im trivialen Fall $d\hat{e}_R^*(T)/dT = 0$ (graues Medium) führt Gl. C.7 direkt zu Gl. C.1. Der Unterschied für ein nicht-graues Medium ist auch in Abb. C.1 zu sehen, wo der Pseudo-Extinktionskoeffizient als gelb durchgezogene Kurve dargestellt ist.

Ein geeigneter Mittelwert $\langle \hat{E}_R^* \rangle$ des über Gl. C.7 definierten Pseudo-Extinktionskoeffizienten ergibt sich aus der mittleren Tangentensteigung im λ_V -vs.- T^3 -Diagramm. Letztere berechnet sich über das Integral:

$$\begin{aligned} \langle B \rangle_{T_1}^{T_2} &= \frac{1}{T_2^3 - T_1^3} \int_{T_1^3}^{T_2^3} B(T^3) d(T^3) = \frac{1}{T_2^3 - T_1^3} \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}}{3F\rho} \int_{T_1^3}^{T_2^3} \frac{d}{d(T^3)} \frac{T^3}{\hat{e}_R^*(T)} d(T^3) = \\ &= \frac{1}{T_2^3 - T_1^3} \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}}{3F\rho} \int_{u_1}^{u_2} du = \frac{1}{T_2^3 - T_1^3} \frac{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}}{3F\rho} \left(\frac{T_2^3}{\hat{e}_R^*(T_2)} - \frac{T_1^3}{\hat{e}_R^*(T_1)} \right) \end{aligned} \quad (C.8)$$

Hierbei wurde die Substitution $u = T^3/\hat{e}_R^*(T)$ verwendet. Den Mittelwert $\langle \hat{E}_R^* \rangle$ erhält man nun, indem man die mittlere Tangentensteigung $\langle B \rangle$ in Gl. C.3 einsetzt:

$$\frac{1}{\langle \hat{E}_R^* \rangle_{T_1}^{T_2}} = \frac{3}{16 \hat{n}^2 \sigma_{SB}} \langle B \rangle_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{F\rho(T_2^3 - T_1^3)} \left(\frac{T_2^3}{\hat{e}_R^*(T_2)} - \frac{T_1^3}{\hat{e}_R^*(T_1)} \right) \quad (C.9)$$

Der Kehrwert von Gl. C.9 führt schließlich zu Gl. 6.3, die in Abschn. 6.1.2 zur Berechnung von $\langle \hat{E}_R^* \rangle$ verwendet wurde. Der nach Gl. 6.3 berechnete Mittelwert ist in Abb. C.1 als gelb gestrichelte Linie eingezeichnet. Er stimmt praktisch exakt mit dem mittleren Extinktionskoeffizienten, der aus der kalorimetrischen Methode stammt (rot durchgezogene Linie), überein.

Es stellt sich nun die Frage, welche Variante des temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten (Gl. C.1 bzw. Gl. C.7) als wahrer Wert zu verwenden ist, und welche Variante des Mittelwerts (Gl. C.2 bzw. Gl. C.9) zu bevorzugen ist. Maßgeblich hierfür ist, wie gut die jeweiligen Alternativen dazu in der Lage sind, die zugrundeliegenden experimentellen Daten wiederzugeben. Hierfür wurden die fünf verschiedenen, in Abb. C.1 gezeigten Varianten zur Bestimmung von \hat{E}_R^* jeweils dazu benutzt, um $\lambda_V(T)$ für das Probenmaterial P-1,5 zu berechnen. Dabei wurde als Berechnungsgleichung folgender Zusammenhang verwendet:

$$\lambda_V(T) = \frac{16 \hat{n}_E^2 \sigma_{SB} T^3}{3 \hat{E}_R^*(T)} + G \lambda_F^*(T) \quad (C.10)$$

Der Festkörperanteil dieser Gleichung wurde ermittelt, indem G aus Tab. 6.2 entnommen und $\lambda_F^*(T)$ über Gl. 2.70 bestimmt wurde. Abbildung C.2 zeigt die auf diese Weise berechneten $\lambda_V(T)$ -Kurven zusammen mit den GHP-Messdaten aus Abb. 6.4. Weiterhin wurde für jede der berechneten Kurven die Standardabweichung

$$\hat{\sigma} = + \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (\lambda_V(T_i) - \lambda_{GHP}(T_i))^2} \quad (C.11)$$

zu den vier experimentellen Datenpunkten bestimmt. Hierbei ist $\lambda_V(T_i)$ der nach Gl. C.10 berechnete Wert und $\lambda_{GHP}(T_i)$ der Messwert bei der Temperatur T_i mit $T_i \in \{100^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}\}$. Die nach Gl. C.11 berechneten Standardabweichungen sind in Tab. C.1 enthalten.

Wie aus Abb. C.2 (qualitativ) und Tab. C.1 (quantitativ) ersichtlich ist, werden die Messdaten erwartungsgemäß am besten über den (wahren) Extinktionskoeffizienten $\hat{E}_R^*(T)$, der sich über Gl. C.1 aus den spektroskopischen Daten berechnet, wiedergegeben. Der Pseudo-Extinktionskoeffizient nach Gl. C.7 liefert hingegen keine gute Übereinstimmung. Jedoch ist der Mittelwert nach Gl. C.9, der ein Mittel des Pseudo-Extinktionskoeffizienten darstellt, deutlich besser zur Beschreibung der Messdaten geeignet als

der arithmetische Mittelwert der spektroskopischen Daten gemäß Gl. C.2. Zudem ist der Mittelwert nach Gl. C.9 auch praktisch identisch mit dem Wert für \hat{E}_R^* , der sich aus der kalorimetrischen Methode ergibt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Temperaturabhängigkeit $\lambda_V(T)$ stets am besten über den temperatur aufgelösten Extinktionskoeffizienten $\hat{E}_R^*(T)$ aus Gl. C.1 wiedergegeben wird. Möchte man hingegen zur Vereinfachung einen Mittelwert für ein Temperaturintervall $[T_1, T_2]$ angeben, so ist der Mittelwert nach Gl. C.9 hierfür am besten geeignet.

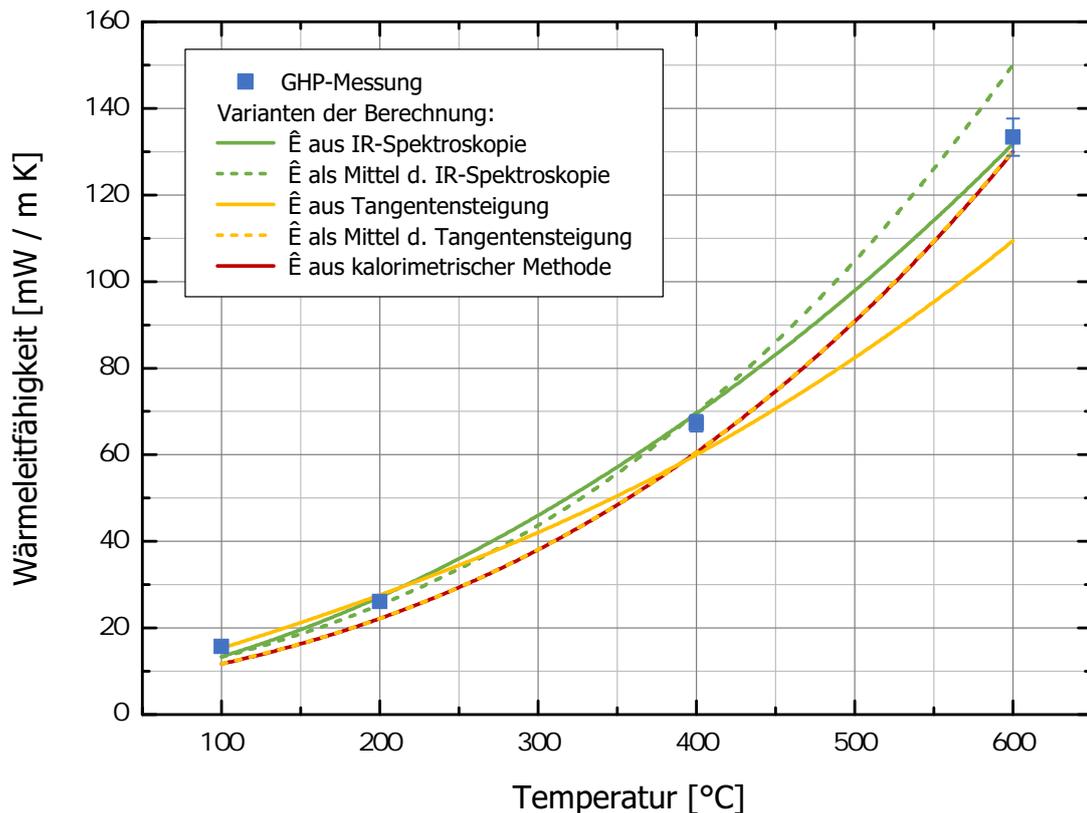


Abbildung C.2: Vergleich der mit verschiedenen Varianten und Mittelwerten des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* berechneten eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V des evakuierten Probenmaterials P-1,5 als Funktion der Temperatur, sowie Abgleich mit den GHP-Messwerten aus Abb. 6.4. Die fünf gezeigten Kurven wurden jeweils über Gl. C.10 berechnet, wobei für \hat{E}_R^* die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten bzw. Mittelwerte aus Abb. C.1 eingesetzt wurden.

Tabelle C.1: Standardabweichung $\hat{\sigma}$ der mit verschiedenen Varianten und Mittelwerten des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* berechneten $\lambda_V(T)$ -Kurven in Abb. C.2 zu den vier experimentellen Datenpunkten. Die Berechnung von $\hat{\sigma}$ erfolgte über Gl. C.11.

Variante der Berechnung	$\hat{\sigma}$ [mW/m K]
$\hat{E}_R^*(T)$ aus IR-Spektroskopie (Gl. C.1)	1,87
\hat{E}_R^* als Mittel der IR-Spektroskopie (Gl. C.2)	8,54
$\hat{E}_R^*(T)$ aus Tangentensteigung (Gl. C.7)	12,53
\hat{E}_R^* als Mittel der Tangentensteigung (Gl. C.9 bzw. Gl. 6.3)	4,61
\hat{E}_R^* aus kalorimetrischer Methode (Gl. 2.82)	4,67

Anhang D

Reindichte und effektiver Brechungsindex einer Pulvermischung

Wird die kalorimetrische Methode (Abschn. 2.7.1) angewandt, um aus temperaturabhängigen Messdaten für λ_V den Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* über die Geradensteigung B (Gl. 2.82) für eine Pulvermischung zu bestimmen, so ist hierfür der effektive Brechungsindex \hat{n}_E der Pulvermischung erforderlich. Dabei stellt die Pulvermischung ein Dreiphasensystem dar, das aus den beiden Festkörperphasen exp. Perlit (allgemeiner: VSI-Basismaterial) und Trübungsmittel sowie den Hohlräumen (Gasphase) besteht. Die in Abschn. 2.4.2 angegebenen Formeln für \hat{n}_E (Gln. 2.38 u. 2.39) gelten jedoch nur für zweiphasige poröse Medien, die aus einer Festkörperphase und Hohlräumen bestehen. Deshalb wird im Folgenden Gl. 2.38 auf eine Pulvermischung erweitert; diese Erweiterung lässt sich allgemein auch auf beliebige Dreiphasensysteme anwenden. In diesem Zuge wird auch eine Formel zur Berechnung der Reindichte der Pulvermischung abgeleitet.

Streng genommen müsste die Erweiterung auf Dreiphasensysteme auf Basis der exakten Gl. 2.39 erfolgen. Hierfür sind jedoch umfangreichere Berechnungen unter Beachtung theoretischer Gesetzmäßigkeiten der Elektrodynamik erforderlich, die den Umfang dieser Arbeit sprengen würden. Für Materialien mit hoher Porosität ($\Phi \geq 0,9$) sind die Abweichungen zwischen den Gln. 2.38 u. 2.39 jedoch ohnehin gering. Beispielsweise beträgt die Abweichung in \hat{n}_E^2 für das Probenmaterial P-1,5 ($\Phi = 0,978$) nur ca. 0,2 % und für P-0,14 ($\Phi = 0,929$) nur ca. 0,5 %. In guter Näherung kann deshalb auch Gl. 2.38 für die Erweiterung auf Dreiphasensysteme verwendet werden.

Durch Umformung wird leicht ersichtlich, dass Gl. 2.38 einem volumengewichteten Mittelwert entspricht:

$$\hat{n}_E = \Phi + (1 - \Phi) \hat{n}_F = \frac{V_P}{V_G} \hat{n}_P + \frac{V_F}{V_G} \hat{n}_F \quad (\text{D.1})$$

Hierbei ist \hat{n}_P der Brechungsindex des Hohlraumanteils (Poren), wobei $\hat{n}_P = 1$ für evakuierte Poren exakt, und für gasgefüllte Poren in sehr guter Näherung gilt. Um Gl. D.1 nun auf eine Pulvermischung, die aus Perlit-Pulver und Trübungsmittel besteht, zu erweitern, muss lediglich ein zusätzlicher Summand eingeführt werden:

$$\hat{n}_E = \frac{V_P}{V_G} \hat{n}_P + \frac{V_{F,P}}{V_G} \hat{n}_{F,P} + \frac{V_{F,T}}{V_G} \hat{n}_{F,T} \quad (\text{D.2})$$

Dazu wird das Festkörpervolumen V_F unterteilt in die Anteile $V_{F,P}$ und $V_{F,T}$, die jeweils von exp. Perlit bzw. Trübungsmittel eingenommen werden und die Brechungsindizes $\hat{n}_{F,P}$ und $\hat{n}_{F,T}$ aufweisen. Mit

$V_{E,P} = m_{F,P}/\rho_{T,P}$ und $V_{E,T} = m_{F,T}/\rho_{T,T}$ sowie $m_{F,P} = (1-w)m$ und $m_{F,T} = w m$ mit der Gesamtmasse⁹⁹ m ergibt sich:

$$\hat{n}_E = \Phi \hat{n}_P + \frac{(1-w)m}{\rho_{T,P} V_G} \hat{n}_{F,P} + \frac{w m}{\rho_{T,T} V_G} \hat{n}_{F,T} = \left(1 - \frac{\rho_{B,M}}{\rho_{T,M}}\right) \hat{n}_P + (1-w) \frac{\rho_{B,M}}{\rho_{T,P}} \hat{n}_{F,P} + w \frac{\rho_{B,M}}{\rho_{T,T}} \hat{n}_{F,T} \quad (\text{D.3})$$

Hierbei bezeichnen $m_{F,P}$ und $m_{F,T}$ die jeweiligen Massen des Perlit- bzw. Trübungsmittelanteils der Festkörperphase der Pulvermischung sowie $\rho_{T,P}$ und $\rho_{T,T}$ die dazugehörigen Reindichten. Weiterhin wurde die Porosität Φ der Pulvermischung durch die Schüttdichte $\rho_{B,M}$ und die Reindichte $\rho_{T,M}$ ausgedrückt (vgl. Gl. 2.8). Um Gl. D.3 weiter umzuformen, wird zunächst ein Zusammenhang für $\rho_{T,M}$ benötigt. Hierfür lässt sich ansetzen:

$$\rho_{T,M} = \frac{m_{F,P} + m_{F,T}}{V_{E,P} + V_{E,T}} = \frac{m_{F,P} + m_{F,T}}{\frac{m_{F,P}}{\rho_{T,P}} + \frac{m_{F,T}}{\rho_{T,T}}} = \frac{m}{\frac{1-w}{\rho_{T,P}} m + \frac{w}{\rho_{T,T}} m} = \left(\frac{1-w}{\rho_{T,P}} + \frac{w}{\rho_{T,T}}\right)^{-1} \quad (\text{D.4})$$

Nach Einsetzen von Gl. D.4 in Gl. D.3 und algebraischer Umformung erhält man mit $\hat{n}_P = 1$ schließlich:

$$\hat{n}_E = 1 + \frac{\rho_{B,M}}{\rho_{T,P}} (1-w) (\hat{n}_{F,P} - 1) + \frac{\rho_{B,M}}{\rho_{T,T}} w (\hat{n}_{F,T} - 1) \quad (\text{D.5})$$

⁹⁹Wie in Gl. 2.3 ist die Masse m_P des Fluids in den Poren hierbei vernachlässigbar.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

a-SiO ₂	amorphes Siliziumdioxid
eff.	effektiv
exp.	expandiert
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefällt
GHP	engl. ‚guarded hot plate‘
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot
KW	Kontaktwiderstand
MLI	engl. ‚multilayer insulation‘
monol.	monolithisch
pyr.	pyrogen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAM	sukzessive Approximationsmethode
SF	Strukturfaktor
THW	engl. ‚transient hot-wire‘
VI	Vakuumisolation
VIP	Vakuumisolationspaneel
VPI	Vakuumpulverisolation
VSI	Vakuumsuperisolation

Lateinische Buchstaben

A	Fläche
\hat{A}	Absorptionskoeffizient

\hat{A}_Λ	spektraler Absorptionskoeffizient
a	Konstante oder Fit-Parameter (Exponent in Gl. 2.69)
\hat{a}	Temperaturleitfähigkeit
B	Geradensteigung bei Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81)
B_A	zum scheinbaren Extinktionskoeffizienten \hat{E}_A gehörige Geradensteigung bei Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) auf THW-Messdaten
b	Konstante oder Fit-Parameter (Exponent)
C_0 bis C_7	Konstante oder Fit-Parameter
\hat{C}	Konstante in Gl. 5.10
c	spezifische Wärmekapazität
c_V	spezifische Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Volumen
\hat{c}	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $\hat{c} = 2,9979 \cdot 10^8$ m/s
D	Durchmesser
D_K	Korndurchmesser
D_P	Porendurchmesser
d	Abstand oder Dicke
d_c	charakteristische Dimension, effektiver Porendurchmesser
$d_{c,I}, d_{c,Z}$	effektiver Porendurchmesser des Innen-, bzw. Zwischenraumvolumens (innere, bzw. äußere Poren)
d_{Ges}	Dicke der gesamten Anordnung aus Pulverschicht und Phlogopit-Platten bei GHP-Messungen mit Probenhalter
d_{phl}	Dicke einer Phlogopit-Platte bei GHP-Messungen mit Probenhalter
d_{pul}	Dicke der Pulverschicht bei GHP-Messungen mit Probenhalter
d_{Ref}	Dicke der Referenzprobe zur Kalibrierung der GHP-Messungen mit Probenhalter
$d_{Ref,Ges}$	Dicke der gesamten Anordnung aus Referenzprobe und Phlogopit-Platten zur Kalibrierung der GHP-Messungen mit Probenhalter
E	Energie
\hat{E}	Extinktionskoeffizient
\hat{E}_A	scheinbarer Extinktionskoeffizient (von engl. ‚apparent‘)
\hat{E}_{min}	mindestens erforderlicher Extinktionskoeffizient, um im THW-Verfahren eine echte Wärmeleitfähigkeit zu messen
\hat{E}_R	Rosseland-gemittelter Extinktionskoeffizient
$\hat{E}_{R,\Delta\Lambda}$	Rosseland-gemittelter Extinktionskoeffizient für das Wellenlängenintervall $\Delta\Lambda$
\hat{E}_Λ	spektraler Extinktionskoeffizient

\hat{E}_R^*	Rosseland-gemittelter, effektiver (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigender) Extinktionskoeffizient
\hat{E}_Λ^*	spektraler, effektiver (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigender) Extinktionskoeffizient
e_{SK}	integrale hemisphärische Strahlungsstromdichte (auch „spezifische Ausstrahlung“) des schwarzen Körpers
$e_{\Lambda,SK}$	spektrale hemisphärische Strahlungsstromdichte (auch „spektrale spezifische Ausstrahlung“) des schwarzen Körpers
\hat{e}_R	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer Extinktionskoeffizient
\hat{e}_Λ	spektraler, massenspezifischer Extinktionskoeffizient
\hat{e}_R^*	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, effektiver (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigender) Extinktionskoeffizient
$\hat{e}_{R,\Delta\Lambda}^*$	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, effektiver Extinktionskoeffizient für das Wellenlängenintervall $\Delta\Lambda$
\hat{e}_Λ^*	spektraler, massenspezifischer, effektiver (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigender) Extinktionskoeffizient
$\hat{e}_{\Lambda,P}^*, \hat{e}_{\Lambda,T}^*, \hat{e}_{\Lambda,M}^*$	spektraler, massenspezifischer, effektiver Extinktionskoeffizient des Perlit-Pulvers, des Trübungsmittels und der Mischung aus Perlit-Pulver und Trübungsmittel
F	Faktor in Gl. 6.2 zum Ausgleich von Abweichungen zwischen spektroskopischer und kalorimetrischer Extinktion
F_A	scheinbarer Faktor F für THW-Messdaten (von engl. ‚apparent‘)
\hat{F}	Sichtfaktor
f	Anzahl der Freiheitsgrade
G	Proportionalitätsfaktor zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums (Gl. 2.64)
G'	Dichtebereinigter Proportionalitätsfaktor zur Beschreibung der Festkörperwärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums, Strukturfaktor (Gl. 2.65)
H	Kopplungsparameter zur Beschreibung des gasdruckabhängigen Anteils λ_p der effektiven Wärmeleitfähigkeit (Gl. 8.4)
H_{THW}	mit dem THW-Verfahren bestimmter, erhöhter Kopplungsparameter
H_1, H_2	Fit-Parameter zur Beschreibung des gasdruckabhängigen Anteils λ_p der effektiven Wärmeleitfähigkeit (Gl. 8.3)
h	Planck'sches Wirkungsquantum, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ J s
I	elektrische Stromstärke
\hat{I}	Strahlungsintensität
$\hat{I}_{R,H}$	hemisphärische Intensität der Reflexionsmessung
$\hat{I}_{T,H}$	hemisphärische Intensität der Transmissionsmessung

\hat{I}_0	Referenzintensität
\hat{I}_Λ	gerichtete spektrale Intensität
$\hat{I}_{\Lambda,SK}$	gerichtete spektrale Intensität der Schwarzkörperstrahlung
j	Parameter in Gl. 2.85, definiert durch Gl. 2.86
K	Parameter in Gl. 2.85, definiert durch Gl. 2.86
k	Summationsindex
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Kn	Knudsen-Zahl (Gl. 2.44)
L	mittlere freie Weglänge (z. B. eines Gasteilchens oder Phonons)
L_Λ	mittlere freie Weglänge für Strahlung der Wellenlänge Λ
l	Länge
M	molare Masse
M_F	molare Masse des Festkörpermaterials einer Oberfläche
M_G	molare Masse eines Gases
M_G^*	äquivalente molare Masse eines mehratomigen Gases (Gl. B.3)
m	Masse
m_A	flächenspezifische Masse (Flächengewicht)
m_F	Masse des Festkörperanteils eines porösen Mediums
$m_{F,P}, m_{F,T}$	Masse des Perlit-Anteils, bzw. des Trübungsmittelanteils der Festkörperphase einer Pulvermischung
m_P	Masse des Gases in den Hohlräumen (Poren) eines porösen Mediums
N	Anzahl
N_A	Avogadro-Konstante, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Teilchendichte (Teilchenanzahl pro Volumen)
\hat{n}	Brechungsindex, genauer: Realteil des komplexen Brechungsindex
\hat{n}_E	effektiver Brechungsindex eines porösen Mediums
\hat{n}_F	Brechungsindex der Festkörperphase eines porösen Mediums
$\hat{n}_{F,P}, \hat{n}_{F,T}$	Brechungsindex des Perlit-Anteils, bzw. des Trübungsmittelanteils der Festkörperphase einer Pulvermischung
\hat{n}_P	Brechungsindex des Gases in den Hohlräumen (Poren) eines porösen Mediums
\hat{n}_Λ	Brechungsindex für Strahlung der Wellenlänge Λ
P	(elektrische) Leistung
$\hat{P}(\vartheta, \varphi)$	Streuphasenfunktion

p	Druck (Gasdruck)
p_H	Halbwertsdruck
$p_{H,I}, p_{H,Z}$	Halbwertsdruck für das Innen-, bzw. Zwischenraumvolumen (innere, bzw. äußere Poren)
p_{MB}	Druck (mechanischer Belastungsdruck)
\hat{p}_l	längenspezifische Heizleistung im THW-Verfahren
\dot{Q}	Wärmestrom bzw. übertragene Wärmeleistung
\dot{q}	flächenspezifischer Wärmestrom, Betrag der Wärmestromdichte
\vec{q}	Wärmestromdichte
\vec{q}_L	Leitungs-Wärmestromdichte
\vec{q}_S	Strahlungs-Wärmestromdichte
$\vec{q}_{S,\Lambda}$	Wärmestromdichte für Strahlung der Wellenlänge Λ
R	elektrischer Widerstand
R_m	universelle Gaskonstante, $R_m = 8,3145 \text{ J/mol K}$
R_S	Shuntwiderstand
R_0	Widerstand bei $T = 0 \text{ °C}$
$\hat{R}_{\Lambda,H}$	spektraler, hemisphärischer Reflexionsgrad
$\hat{R}_{\Lambda,H,\infty}$	spektraler, hemisphärischer Reflexionsgrad eines optisch dicken Mediums
\vec{r}	Ortsvektor
r_D	Drahtradius im THW-Verfahren
r_P	Probenradius im THW-Verfahren
S	spezifische Oberfläche (Gl. 2.16)
\hat{S}	Streukoeffizient
\hat{S}_Λ	spektraler Streukoeffizient
T	Temperatur
T_D	Drahttemperatur im THW-Verfahren
T_S	Strahlungsmitteltemperatur (Gl. 2.41)
T_{SK}	Sutherland-Konstante
T_0	Referenztemperatur
\bar{T}	Mitteltemperatur (arithmetisches Mittel)
t	Zeit
t_A	Anfangszeit für die Auswertung einer THW-Messung
t_E	Endzeit für die Auswertung einer THW-Messung

t_K	Zeit während einer THW-Messung, bei der die Temperaturwelle den Kontaktwiderstand überwunden hat
t_M	Dauer einer THW-Messung
t_W	Wartezeit zwischen THW-Messungen
\hat{T}_Λ	spektraler Transmissionsgrad (in Strahlungsrichtung)
$\hat{T}_{\Lambda,H}$	spektraler, hemisphärischer Transmissionsgrad
U	elektrische Spannung
U_S	Spannungsabfall über einen Shuntwiderstand
\hat{U}_Λ	spektrale Energiedichte eines Photonengases
u	Integrationsvariable
V	Volumen
V_F	Volumen des Festkörperanteils eines porösen Mediums
$V_{F,P}, V_{F,T}$	Volumen des Perlit-Anteils, bzw. des Trübungsmittelanteils der Festkörperphase einer Pulvermischung
V_G	Gesamtvolumen
V_I	Innenraumvolumen, Volumen der inneren Poren
V_P	Porenvolumen, Volumen des Hohlraumanteils eines porösen Mediums
V_Z	Zwischenraumvolumen, Volumen der äußeren Poren
v	Geschwindigkeit
W	Wärmedurchgangswiderstand (auch „R-Wert“)
W_K	Wärmedurchgangswiderstand des Kontaktübergangs
W_{Phl+K}	Zusätzlicher Wärmedurchgangswiderstand aufgrund der Phlogopit-Platten bei GHP-Messungen mit Probenhalter
w	Trübungsmittelanteil, d. h. Massenanteil des Trübungsmittels
x	Ortskoordinate, allgemeine Variable
Y	Young'scher Elastizitätsmodul
Z	Faktor zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks (Gl. 2.61)

Griechische Buchstaben

α	Akkommodationskoeffizient
α_{PW}	Akkommodationskoeffizient eines Gases an einer Porenwand
α'	Akkommodationskoeffizient der Translationsenergie
α''	Akkommodationskoeffizient der Rotations- und Vibrationsenergie
β	Parameter zur Beschreibung der Gaswärmeleitfähigkeit (Gl. 2.59)

γ	Euler'sche Konstante, $\gamma = 0,577216$
$\hat{\delta}$	Parameter in Gl. 3.4
ε	Emissionsgrad (Emissivität) einer Oberfläche
ε_D	Emissionsgrad der Drahtoberfläche im THW-Verfahren
$\hat{\varepsilon}$	Parameter in Gl. 3.4, definiert durch Gl 3.5
ζ	Parameter in Gl. 3.6, definiert durch Gl 3.7
η	dynamische Viskosität
Θ	dimensionslose Temperatur (Gl. 2.28)
ϑ	Winkel zwischen einer beliebigen Raumrichtung und der Richtung der Strahlungsausbreitung (Polarwinkel), bzw. Streuwinkel
κ	Adiabatenexponent
Λ	Wellenlänge
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_A	scheinbare Wärmeleitfähigkeit (von engl. ‚apparent‘)
λ_E	effektive Wärmeleitfähigkeit
λ_F	Festkörperwärmeleitfähigkeit eines porösen Mediums
λ_F^*	Wärmeleitfähigkeit des massiven Festkörperanteils eines porösen Mediums
λ_G	Gaswärmeleitfähigkeit
$\lambda_{G,I}, \lambda_{G,Z}$	Gaswärmeleitfähigkeit im Innen-, bzw. Zwischenraumvolumen (innere, bzw. äußere Poren)
λ_{Ges}	Wärmeleitfähigkeit der gesamten Anordnung aus Pulverschicht und Phlogopit-Platten bei GHP-Messungen mit Probenhalter
λ_I	Konstante in Gl. 3.3
λ_K	Wärmeleitfähigkeit eines Kornes
λ_{kor}	GHP-Messergebnis nach Korrekturverfahren von HEINEMANN ET AL. [84] (Gl. 3.11)
λ_L	Leitungsanteil der effektiven Wärmeleitfähigkeit, kombinierte Wärmeleitfähigkeit durch Festkörper- und Gaswärmeleitung
λ_p	gasdruckabhängiger Anteil der effektiven Wärmeleitfähigkeit
λ_{Phl}	Wärmeleitfähigkeit der Phlogopit-Platten bei GHP-Messungen mit Probenhalter
λ_{Pul}	Wärmeleitfähigkeit des Pulvers bei GHP-Messungen mit Probenhalter
λ_{Ref}	Wärmeleitfähigkeit der Referenzprobe zur Kalibrierung der GHP-Messungen mit Probenhalter
$\lambda_{Ref,Ges}$	Wärmeleitfähigkeit der gesamten Anordnung aus Referenzprobe und Phlogopit-Platten zur Kalibrierung der GHP-Messungen mit Probenhalter
λ_S	Strahlungsleitfähigkeit aus dem Diffusionsmodell

$\lambda_{S,A}$	scheinbare Strahlungsleitfähigkeit (von engl. ‚apparent‘)
$\lambda_{S,\Lambda}$	Strahlungsleitfähigkeit für Strahlung der Wellenlänge Λ
λ_{THW}	mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{THW}(p \rightarrow 0)$	mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand, d. h. bei unterdrückter Gaswärmeleitung
λ_V	effektive Wärmeleitfähigkeit im evakuierten Zustand, d. h. bei unterdrückter Gaswärmeleitung
λ_Z	Konstante in Gl. 3.3
λ_0	Gaswärmeleitfähigkeit im Kontinuum
λ_∞	(scheinbare) Gaswärmeleitfähigkeit im Bereich freier Molekülbewegung
μ	Kosinus des Winkels ϑ
$\bar{\mu}$	Anisotropiefaktor der Streuung (Gl. 2.37)
ν	Poisson’sche Querkontraktionszahl
$\hat{\nu}$	Frequenz
ξ	Parameter in Gl. 3.6, definiert durch Gl. 3.7
π	Kreiszahl, $\pi = 3,14159$
ρ	Dichte
ρ_B	Schüttdichte (von engl. ‚bulk density‘)
$\rho_{B,P}, \rho_{B,T},$ $\rho_{B,M}$	Schüttdichte des Perlit-Pulvers, des Trübungsmittels, und der Mischung aus Perlit-Pulver und Trübungsmittel
ρ_K	Korn-Rohdichte
ρ_R	Rohdichte
ρ_S	Stampfdichte
ρ_T	Reindichte (von engl. ‚true density‘)
$\rho_{T,P}, \rho_{T,T},$ $\rho_{T,M}$	Reindichte des Perlit-Pulvers, des Trübungsmittels, und der Mischung aus Perlit-Pulver und Trübungsmittel
σ	Stoßquerschnitt
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma_{SB} = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$
σ_∞	Stoßquerschnitt im Grenzfall hoher Temperaturen
$\hat{\sigma}$	Standardabweichung
$\hat{\sigma}_P$	Standardabweichung der Heizleistung
$\hat{\sigma}_T$	Standardabweichung der Temperatur
$\hat{\sigma}_\lambda$	Standardabweichung der Wärmeleitfähigkeit
$\tau(x)$	optische Tiefe am Ort x

$\tau_{\Lambda}(x)$	optische Tiefe für Strahlung der Wellenlänge Λ am Ort x
τ_0	optische Dicke eines Mediums
$\tau_{0,\Lambda}$	optische Dicke für Strahlung der Wellenlänge Λ
$\tau_{0,\Lambda}^*$	effektive (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigende), optische Dicke für Strahlung der Wellenlänge Λ
Φ	(Gesamt-)Porosität
Φ_I	innere Porosität, Volumenanteil der Innenräume (Gl. 2.9)
Φ_K	Kornporosität (Gl. 2.12)
Φ_Z	äußere Porosität, Volumenanteil der Zwischenräume (Gl. 2.10)
φ	Azimutwinkel
$\hat{\varphi}$	Parameter in Gl. 3.4, definiert durch Gl 3.5
χ	dimensionslose Gesamtstrahlungsdichte (Gl. 2.28)
Ψ_I, Ψ_Z	Faktor in (Gl. 3.10) zur Beschreibung der Festkörper-Gas-Kopplung im Innen-, bzw. Zwischenraumvolumen (innere, bzw. äußere Poren)
Ω	Raumwinkel
ω_0	Albedo der Einzelstreuung
$\omega_{0,\Lambda}$	spektrale Albedo
$\omega_{0,\Lambda}^*$	effektive (d.h. anisotrope Streuung berücksichtigende), spektrale Albedo

Sonstige Symbole

Δ	absolute Differenz der nachfolgenden Größe, $\Delta x = x_1 - x_2$
ΔT	Temperaturdifferenz
ΔT_D	Übertemperatur des Hitzdrahts im THW-Verfahren, $\Delta T_D(t) = T_D(t) - T_D(t=0)$
$\Delta\lambda$	Spektralbereich, Wellenlängenintervall
$\Delta\lambda_{THW}$	Unterbestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren (Gl. 7.1)
δ	relative Differenz der nachfolgenden Größe, $\delta x = (x_1 - x_2)/x_2$
$\delta\hat{E}$	relative Überbestimmung des Extinktionskoeffizienten im THW-Verfahren (Gl. 7.5)
δH	relative Überbestimmung des Kopplungsparameters im THW-Verfahren (Gl. 8.11)
$\delta\lambda_{THW}$	relative Unterbestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren (Gl. 7.2)
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator
∇^2	Laplace-Operator

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prozentuale Anteile der energieintensivsten Wirtschaftszweige an der Gesamt-Energieverwendung deutscher Betriebe des Bergbaus und des verarbeitenden Gewerbes in 2017.	3
2.1	REM-Aufnahmen verschiedener exp.-Perlit-Sorten.	14
2.2	Kontinuumswärmeleitfähigkeit λ_0 von Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen -50°C und 900°C	29
2.3	Idealtypischer Verlauf der Gaswärmeleitfähigkeit (Verhältnis λ_G/λ_0) als Funktion des Gasdrucks für Raumtemperatur bei verschiedenen charakteristischen Dimensionen d_c	32
2.4	Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F^* von Quarzglas für Temperaturen zwischen -23°C (250 K) und 827°C (1.100 K).	37
2.5	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E gängiger HT-Dämmstoffe für Temperaturen zwischen 200°C und 800°C	41
2.6	Wärmeleitfähigkeit verschiedener Isolationstechniken als Funktion der Temperatur T_1 auf der heißen Seite (auf der Abszisse variiert) bei konstanter Temperatur $T_2 = 20^\circ\text{C}$ auf der kalten Seite.	44
2.7	Schematischer Messaufbau (vertikaler Querschnitt) beim Plattenverfahren.	46
2.8	Schematischer Messaufbau beim Hitzdrahtverfahren.	47
4.1	Lichtmikroskop-Bilder von P-1,5.	75
4.2	REM-Aufnahmen von P-0,14.	76
5.1	Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade $\hat{T}_{\Lambda,H}$ und $\hat{R}_{\Lambda,H}$ mittels FTIR-Spektroskopie.	80
5.2	Messaufbau und Probenpräparation für GHP-Messungen.	82
5.3	Wärmedurchgangswiderstand W_{Phl+K} , bedingt durch Einführen einer Phlogopit-Platte zwischen Probenkörper und Messplatte in der GHP-Apparatur, in Abhängigkeit der Temperatur (Mitteltemperatur der Messplatten).	86
5.4	Messaufbau und Probenpräparation für THW-Messungen.	88
5.5	Exemplarische THW-Messkurven für P-1,5 bei $T = 200^\circ\text{C}$	91
5.6	Exemplarische THW-Messkurven für P-0,14 bei $T = 200^\circ\text{C}$	92

6.1	Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ und effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm	97
6.2	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 für Temperaturen zwischen 27 °C und 827 °C.	97
6.3	Wellenlängenverteilung des Planck-Spektrums bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 20 °C und 800 °C.	98
6.4	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 als Funktion der Temperatur.	101
6.5	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14 als Funktion von T^3	101
6.6	Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ der Trübungsmittel SIC-1 bis SIC-5 (Siliziumcarbid) und effektive Albedo $\omega_{0,\Lambda}^*$ von SIC-2 für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm	107
6.7	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der Trübungsmittel SIC-1 bis SIC-5 (Siliziumcarbid) für Temperaturen zwischen 20 °C und 827 °C.	107
6.8	Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ der Trübungsmittel B4C-1, B4C-2, RUT und ILM (Borcarbid, Rutil, Ilmenit) für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm	108
6.9	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der Trübungsmittel B4C-1, B4C-2, RUT und ILM (Borcarbid, Rutil, Ilmenit) für Temperaturen zwischen 20 °C und 827 °C.	108
6.10	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V verschiedener evakuierter Pulvermischungen aus P-0,14 und SIC-2 als Funktion des Trübungsmittelanteils w in Gewichtsprozent bei einer Mitteltemperatur von 400 °C.	111
6.11	Spektraler, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_{\Lambda}^*$ der getrübten Pulvermischung P-0,14-T für Wellenlängen zwischen 1,4 μm und 18 μm	114
6.12	Rosseland-gemittelter, massenspezifischer, eff. Extinktionskoeffizient $\hat{\epsilon}_R^*$ der getrübten Pulvermischung P-0,14-T für Temperaturen zwischen 20 °C und 827 °C.	114
6.13	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, getrübten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14.	116
6.14	Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V der evakuierten, getrübten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14.	116
6.15	Vergleich der eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V zwischen der evakuierten, getrübten Pulvermischung P-0,14-T und den in Tab. 3.1 aufgeführten HT-VSI-Materialien.	120
7.1	Vergleich zwischen eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E und numerisch berechneter scheinbarer Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des THW-Verfahrens für $\lambda_L = 34,6 \text{ mW/m K}$ und $\hat{E} = 10.000 \text{ m}^{-1}$ bzw. $\hat{E} = 5.000 \text{ m}^{-1}$ als Funktion von T^3	127
7.2	Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulvers P-1,5 als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus Abb. 6.5.	131

7.3	Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} des evakuierten, ungetrübten Perlit-Pulvers P-0,14 als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus Abb. 6.5.	132
7.4	Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der evakuierten, getrübten Pulvermischung P-0,14-T als Funktion von T^3 , sowie Vergleich mit den λ_E -Messdaten des GHP-Verfahrens aus Abb. 6.14.	132
7.5	Relative Überbestimmung $\delta\hat{E}$ des Extinktionskoeffizienten im THW-Verfahren als Funktion von \hat{E} für $\varepsilon_D = 0,1$	137
7.6	Mit dem THW-Verfahren gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der evakuierten Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur.	139
7.7	Relative Unterbestimmung $\delta\lambda_{THW}$ der eff. Wärmeleitfähigkeit im THW-Verfahren, die auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit zu erwarten ist, als Funktion des Extinktionskoeffizienten \hat{E} bei verschiedenen Temperaturen T und Leitungsanteilen λ_L	144
8.1	Gasdruckabhängiger Anteil λ_P der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei Raumtemperatur.	148
8.2	Gasdruckabhängiger Anteil λ_P der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei $T = 400^\circ\text{C}$	149
8.3	Gasdruckabhängiger Anteil λ_P der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion des Gasdrucks bei $T = 800^\circ\text{C}$	149
8.4	Durch THW-Messungen bestimmter Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur.	156
8.5	Gesamtübersicht temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bei Umgebungsdruck.	159
8.6	Mit dem THW-Verfahren an Luft bei Umgebungsdruck gemessene, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{THW} der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.8).	161
8.7	Mit dem GHP-Verfahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck gemessene, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.9), wobei die Parameter Φ_Z , $d_{c,I}$, $d_{c,Z}$ und $H(T)$ über THW-Messungen bestimmt wurden.	162
8.8	Durch GHP-Messungen bestimmter Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur.	166
8.9	Mit dem GHP-Verfahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck gemessene, eff. Wärmeleitfähigkeit λ_E der Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur, sowie Vergleich mit der zugehörigen Modellgleichung (Gl. 8.9), wobei die Parameter Φ_Z , $d_{c,I}$ und $d_{c,Z}$ über THW-Messungen bestimmt wurden und der Kopplungsparameter $H(T)$ über Gl. 8.10 an die GHP-Messdaten angepasst wurde.	166
8.10	Relative Überbestimmung δH des Kopplungsparameters im THW-Verfahren für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T als Funktion der Temperatur.	168
8.11	Vergleich der temperaturabhängigen eff. Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck zwischen exp. Perlit und den HT-Dämmstoffen aus Abb. 2.5.	170

B.1	Vergleich berechneter und experimenteller Werte des Akkommodationskoeffizienten α als Funktion der Temperatur.	190
B.2	Stoßquerschnitt σ von Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	191
B.3	Faktor Z zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Halbwertsdrucks p_H gemäß Gl. 2.61 für Luft und Stickstoff bei Temperaturen zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	192
C.1	Vergleich verschiedener Varianten und Mittelwerte des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* am Beispiel des Probenmaterials P-1,5.	197
C.2	Vergleich der mit verschiedenen Varianten und Mittelwerten des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* berechneten eff. Wärmeleitfähigkeit λ_V des evakuierten Probenmaterials P-1,5 als Funktion der Temperatur, sowie Abgleich mit den GHP-Messwerten aus Abb. 6.4.	199

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften und Datenquellen der in Abb. 2.5 gezeigten HT-Dämmstoffe.	41
3.1	Gesamtübersicht der in Abschn. 3.2 vorgestellten Untersuchungen zur HT-VSI mit alternativen Basismaterialien.	61
4.1	Eigenschaften (Herstellerangaben) der in dieser Arbeit untersuchten Perlit-Pulver.	74
4.2	Übersicht der untersuchten Trübungsmittel.	77
5.1	Grenzwerte der Stationaritätsparameter für die Beendigung einer GHP-Messung.	83
6.1	Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F der ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14, bestimmt durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.5.	100
6.2	Parameter F und G für die ungetrübten Perlit-Pulver P-1,5 und P-0,14, bestimmt durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.4.	102
6.3	Eigenschaften der zur Optimierung des Trübungsmittelanteils untersuchten Pulvermischungen aus P-0,14 und SIC-2.	110
6.4	Koeffizienten zur Berechnung des FTIR-spektroskopisch bestimmten Rosseland-Mittels $\hat{e}_R^*(T)$ gemäß Gl. 6.1 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T.	115
6.5	Extinktionskoeffizient \hat{E}_R^* und Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_F der getrübten Pulvermischung P-0,14-T, bestimmt durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.14, sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14.	117
6.6	Parameter F und G für die getrübte Pulvermischung P-0,14-T, bestimmt durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) auf die $\lambda_V(T)$ -Messdaten in Abb. 6.13, sowie Vergleich mit dem ungetrübten Perlit-Pulver P-0,14.	117
7.1	Vergleich der Festkörperwärmeleitfähigkeiten λ_F , die durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden.	136
7.2	Vergleich der Extinktionskoeffizienten \hat{E} bzw. \hat{E}_A , die durch Anwendung der kalorimetrischen Methode (Gl. 2.81) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden.	136

7.3	Vergleich der Faktoren F bzw. F_A , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Dabei bezieht sich F_A auf die erste Anpassung (gestrichelte Kurven in Abb. 7.6), bei denen der Datenpunkt bei $T = 800^\circ\text{C}$ miteinbezogen wurde.	139
7.4	Vergleich der Faktoren G , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden.	141
7.5	Vergleich der Faktoren F bzw. F_A , die durch Anwendung der spektroskopischen Methode (Gl. 6.2) sowohl auf GHP- als auch THW-Messdaten für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bestimmt wurden. Dabei bezieht sich F_A auf die zweite Anpassung (durchgezogene Kurven in Abb. 7.6), bei denen der Datenpunkt bei $T = 800^\circ\text{C}$ ignoriert wurde.	141
8.1	Strukturparameter in Gl. 8.4 zur Beschreibung des gasdruckabhängigen Anteils λ_p der eff. Wärmeleitfähigkeit für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T.	154
8.2	Kopplungsparameter H für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T bei drei verschiedenen Temperaturen, bestimmt durch Anpassung von Gl. 8.4 an die THW-Messdaten für λ_p in den Abbn. 8.1 bis 8.3.	155
8.3	Koeffizienten zur Berechnung des Kopplungsparameters $H(T)$ gemäß Gl. 8.5 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T auf Grundlage von THW-Messungen.	157
8.4	Koeffizienten zur Berechnung des Kopplungsparameters $H(T)$ gemäß Gl. 8.5 für die Probenmaterialien P-1,5, P-0,14 und P-0,14-T auf Grundlage von GHP-Messungen.	167
B.1	Koeffizienten zur Berechnung des Faktors $Z(T)$ gemäß Gl. B.5 für Luft und Stickstoff.	193
B.2	Parameter zur Berechnung der Gaswärmeleitfähigkeit λ_G von Luft gemäß Gl. 2.60 und Gl. 2.61 für Temperaturen zwischen -50°C und 900°C	194
B.3	Parameter zur Berechnung der Gaswärmeleitfähigkeit λ_G von Stickstoff gemäß Gl. 2.60 und Gl. 2.61 für Temperaturen zwischen -50°C und 900°C	195
C.1	Standardabweichung $\hat{\sigma}$ der mit verschiedenen Varianten und Mittelwerten des Extinktionskoeffizienten \hat{E}_R^* berechneten $\lambda_V(T)$ -Kurven in Abb. C.2 zu den vier experimentellen Datenpunkten.	199

Literaturverzeichnis

- [1] Aberdeen, J., & Laby, T. H. (1926). Conduction of Heat through Powders and Its Dependence on the Pressure and Conductivity of the Gaseous Phase. *Proceedings of the Royal Society A*, 113, 459–477. doi:10.1098/rspa.1926.0165
- [2] Aichlmayr, H. T. (1999). *The Effective Thermal Conductivity of Saturated Porous Media*. (Master Thesis). University of Minnesota. Abrufbar unter <http://www.me.umn.edu/~haich/thesis.pdf> (Zugriffsdatum: 11.04.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6ybDbZD1q>
- [3] Alam, M., Singh, H., Brunner, S., & Naziris, C. (2014). Experimental characterisation and evaluation of the thermo-physical properties of expanded perlite–Fumed silica composite for effective vacuum insulation panel (VIP) core. *Energy and Buildings*, 69, 442–450. doi:10.1016/j.enbuild.2013.11.027
- [4] Allameh-Haery, H., Kisi, E., Pineda, J., Suwal, L. P., & Fiedler, T. (2017). Elastic properties of green expanded perlite particle compacts. *Powder Technology*, 310, 329–342. doi:10.1016/j.powtec.2017.01.045
- [5] Angelopoulos, P. M., Taxiarchou, M. & Paspaliaris, I. (2016). Production of durable expanded perlite microspheres in a Vertical Electrical Furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 123, 012061. doi:10.1088/1757-899X/123/1/012061
- [6] Arifuzzaman, M., & Kim, H. S. (2014). Development of new perlite/sodium silicate composites. *International Conference on Mechanical, Industrial and Energy Engineering 2014*, 26.–27. Dezember 2014. Khulna University of Engineering & Technology, Khulna, Bangladesh. Abrufbar unter <http://www2.kuet.ac.bd/icmiee2014/wp-content/uploads/2015/02/ICMIEE-PI-140116.pdf> (Zugriffsdatum: 17.04.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6yK9TOcp>
- [7] Bahrami, M., Yovanovich, M. M., & Culham, J. R. (2006). Effective thermal conductivity of rough spherical packed beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(19–20), 3691–3701. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.02.021
- [8] Bankvall, C. (1973). Heat Transfer in Fibrous Materials. *Journal of Testing and Evaluation*, 1(3), 235–243. doi:10.1520/JTE10010J
- [9] Baule, B. (1914). Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen. *Annalen der Physik*, 349(9), 145–176. doi:10.1002/andp.19143490908
- [10] Beikircher, T. (1996). *Gaswärmeleitung in evakuierten Sonnenkollektoren*. (Dissertation). Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [11] Beikircher, T., Berger, V., Konrad, M., Möckl, M., Osgyan, P., & Streib, G. (2015). *Neuartige rückseitige Wärmedämmung für Flachkollektoren: Vergleich von Foliendämmung und Vakuumsuperisolation : Abschlussbericht*. Garching: ZAE Bayern. doi:10.2314/GBV:855942134

- [12] Beikircher, T., Buttinger, F., Demharter, M., Herzog, F., Konrad, M., & Reuß, M. (2013). *Superisolierter Heißwasser-Langzeitwärmespeicher : Abschlussbericht*. Garching: ZAE Bayern. doi:10.2314/GBV:749701188
- [13] Beikircher, T., & Demharter, M. (2013). Heat Transport in Evacuated Perlite Powders for Super-Insulated Long-Term Storages up to 300 °C. *Journal of Heat Transfer*, 135(5): 051301. doi:10.1115/1.4023351
- [14] Bouquerel, M., Duforestel, T., Baillis, D., & Rusaouen, G. (2012). Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas – A review. *Energy and Buildings*, 54, 320–336. doi:10.1016/j.enbuild.2012.07.034
- [15] Brandt, R., Jaroma-Weiland, G., Neuer, G., Pohlmann, P., & Schreiber, E. (1998). *Thermisches Verhalten von C/C-SiC*. Universität Stuttgart. doi:10.18419/opus-1475
- [16] Brumme, D. (2015, April 11). *Dämmen mit Platten aus Phenolharz-Hartschaum* [Internetseite]. Abgerufen von <http://www.energie-experten.org/bauen-und-sanieren/daemmung/daemmplatten/phenolharzplatten.html> (Zugriffsdatum: 13.02.2017), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6oFLVE9rU>
- [17] Brumme, D. (2015, Mai 16). *Bauphysik von Dämmstoffen: Einfluss der Rohdichte auf die Dämmwirkung* [Internetseite]. Abgerufen von <http://www.energie-experten.org/bauen-und-sanieren/daemmung/waermedaemmung/rohddichte.html> (Zugriffsdatum: 10.01.2017), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6nPex9m58>
- [18] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Referat Öffentlichkeitsarbeit (Hrsg.). (2015). *Umweltbewusstsein in Deutschland 2014 : Ergebnisse einer repräsentativen Bevölkerungsumfrage*. Berlin. Abrufbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/umweltbewusstsein_in_deutschland_2014.pdf (Zugriffsdatum: 07.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6lpz64Vgr>
- [19] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. (2014). *Bekanntmachung : Forschungsförderung im 6. Energieforschungsprogramm „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“*. Bonn. Abrufbar unter http://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/B/bekanntmachung-forschungsfoerderung-im-6-energieforschungsprogramm.pdf?__blob=publicationFile&v=3 (Zugriffsdatum: 13.02.2017), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6oFQ8CjQj>
- [20] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.). (2017). *Energieeffizienz in Zahlen*. Berlin. Abrufbar unter http://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/energieeffizienz-in-zahlen.pdf?__blob=publicationFile&v=10 (Zugriffsdatum: 08.01.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6wJtjJQ6q>
- [21] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.). (2018). *7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung : Innovationen für die Energiewende*. Berlin. Abrufbar unter https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/7-energieforschungsprogramm-der-bundesregierung.pdf?__blob=publicationFile&v=6 (Zugriffsdatum: 24.09.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/72foERT4e>
- [22] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung (Hrsg.). (2011). *Nationale Nachhaltigkeitsstrategie : Fortschrittsbericht 2012*. Berlin. Abrufbar unter <http://www.bundesregierung.de/Content/>

DE/Publikation/Bestellservice/2012-05-08-fortschrittsbericht-2012.pdf?__blob=publicationFile
&v=7 (Zugriffsdatum: 04.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6llRrBSSt>

- [23] Burriesci, N., Arcoraci, C., Antonucci, P., & Polizzotti, G. (1985). Physico-chemical characterization of perlite of various origins. *Materials Letters*, 3(3), 103–110. doi:10.1016/0167-577X(85)90008-4
- [24] Büttner, D., Fricke, J., Krapf, R., & Reiss, H. (1983). Measurement of the thermal conductivity of evacuated load-bearing, high-temperature powder and glass board insulations with a 700×700 mm² guarded hot plate device. *High Temperatures – High Pressures*, 15, 233–240.
- [25] Caps, R. (1985). *Strahlungswärmeströme in evakuierten thermischen Superisolationen*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [26] Caps, R., Arduini-Schuster, M.-C., Ebert, H.-P., & Fricke, J. (1993). Improved thermal radiation extinction in metal coated polypropylen microfibers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(11), 2789–2794. doi:10.1016/0017-9310(93)90098-Q
- [27] Caps, R., & Fricke, J. (2000). Thermal Conductivity of Opacified Powder Filler Materials for Vacuum Insulations. *International Journal of Thermophysics*, 21(2), 445–452. doi:10.1023/A:1006691731253
- [28] Caps, R., Fricke, J., & Reiss, H. (1983). Improving the extinction properties of an evacuated high-temperature powder insulation. *High Temperatures – High Pressures*, 15, 225–232.
- [29] Caps, R., Heinemann, U., Ehrmanntraut, M., & Fricke, J. (2001). Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders: properties and applications. *High Temperatures – High Pressures*, 33, 151–156.
- [30] Caps, R., Heinemann, U., Fricke, J., & Keller, K. (1997). Thermal conductivity of polyimide foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(2), 269–280. doi:10.1016/0017-9310(96)00134-2
- [31] Caps, R., Mader, R., Ehrmanntraut, M., Hochstrasser, B., & Fricke, J. (1997). *Entwicklung eines opaken, evakuierten Isolationssystems auf Basis der Zweischeiben-Isolierglastechnik : Schlußbericht zum BMBF-Vorhaben 0328654D*. Würzburg: ZAE Bayern. doi:10.2314/GBV:500833133
- [32] Caps, R., Rettelbach, T., Ehrmanntraut, M., Korder, S., & Fricke, J. (1997). Development of Vacuum Super Insulations with Glass Cover and Powder Filling. In R. S. Graves & R. R. Zarr (Hrsgg.), *Insulation Materials: Testing and Applications ; STP 1320*, Vol. 3 (pp. 270–282). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials (ASTM). doi:10.1520/STP12280S
- [33] Caps, R., Trunzer, A., Büttner, D., Fricke, J., & Reiss, H. (1984). Spectral transmission and reflection properties of high temperature insulation materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(10), 1865–1872. doi:10.1016/0017-9310(84)90168-6
- [34] Caps, R., & Umbach, K.-H. (1990). Optimierung der Wärmeisolation von Polyester-Vliesstoffen. *Melliand-Textilberichte*, 71(6), 440–445.
- [35] Çengel, Y. A. (2003). *Heat Transfer : A Practical Approach* (2. ed.). Boston: McGraw-Hill.
- [36] Chapman, S., & Cowling T. G. (1970). *The mathematical theory of non-uniform gases : An account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases* (3. ed.). Cambridge: University Press.

- [37] Cooke, A. J., & Rowe, R. K. (1999). Extension of porosity and surface area models for uniform porous media. *Journal of Environmental Engineering*, 125(2), 126–136. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:2(126)
- [38] Daryabeigi, K. (2003). Heat Transfer in High-Temperature Fibrous Insulation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 17(1), 10–20. doi:10.2514/2.6746
- [39] Degen, K. G., Hümmer, E., Caps, R., & Fricke, J. (1988). Heat transfer in load-bearing diatomite powder insulations. *High Temperatures – High Pressures*, 20, 593–598.
- [40] Deimling, A. (1983). *Wärmedämmung von Vakuum-Stahlmantel-Fernheizrohren*. (Dissertation). Universität Dortmund.
- [41] Deimling, A., Steiff, A., & Weinspach, P.-M. (1984). Vakuum-Wärmedämmung bei Stahlmantel-Fernheizrohren. *Wärme- und Stoffübertragung*, 18(3), 129–140. doi:10.1007/BF01466344
- [42] Deissler, R. G., & Boegli, J. S. (1958). An Investigation of Effective Thermal Conductivities of Powders in Various Gases. *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, 80(7), 1417–1425.
- [43] Deutscher Bundestag. (1998). *Konzept Nachhaltigkeit : Vom Leitbild zur Umsetzung ; Abschlußbericht der Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt – Ziele und Rahmenbedingungen einer nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung“*. s.l. Abrufbar unter <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/13/112/1311200.pdf> (Zugriffsdatum: 11.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6lw6J7Is2>
- [44] Dewar, J. (1898). Liquid Air as an Analytic Agent. *Proceedings of the Royal Institution of Great Britain*, 15, 815–829.
- [45] Dickson, D. J. (1974). Evacuated Load Bearing Thermal Insulation up to 800 °C. In R. P. Tye (Hrsg.), *Heat Transmission Measurements in Thermal Insulations ; STP 544* (pp. 243–255). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials (ASTM). doi:10.1520/STP34782S
- [46] Donev, A., Cisse, I., Sachs, D., Vario, E. A., Stillinger, F. H., Connelly, R., Torquato, S., & Chaikin, P. M. (2004). Improving the Density of Jammed Disordered Packings Using Ellipsoids. *Science*, 303(5660), 990–993. doi:10.1126/science.1093010
- [47] Dullien, F. A. L. (1992). *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure* (2. ed.). San Diego: Academic Press.
- [48] Ebert, H.-P. (1995). *Die dynamische Hitzdraht-Methode: Anwendung auf poröse Medien mit geringen Wärmeleitfähigkeiten*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [49] Ebert, H.-P., Bock, V., Nilsson, O., & Fricke, J. (1993). The hot-wire method applied to porous materials of low thermal conductivity. *High Temperatures – High Pressures*, 25, 391–402.
- [50] Ebert, H.-P., & Fricke, J. (1998). Influence of radiative transport on hot-wire thermal conductivity measurements. *High Temperatures – High Pressures*, 30, 655–669.
- [51] Ebert, H.-P., & Hemberger, F. (2011). Intercomparison of thermal conductivity measurements on a calcium silicate insulation material. *International Journal of Thermal Sciences*, 50(10), 1838–1844. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2011.05.007

- [52] ESK-SIC GmbH. (2009). *Werkstoffdatenblatt Siliciumcarbid*. Frechen-Grefrath. Abrufbar unter <https://www.tracomme.ch/wordpress/wp-content/uploads/2018/04/ESK-Siliciumcarbid-Werkstoffdatenblatt.pdf> (Zugriffsdatum: 07.01.2020), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20200107203826/https://www.tracomme.ch/wordpress/wp-content/uploads/2018/04/ESK-Siliciumcarbid-Werkstoffdatenblatt.pdf>
- [53] Eucken, A. (1913). Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. *Physikalische Zeitschrift*, 14, 324–332.
- [54] Eucken, A., & Bertram, A. (1936). Die Ermittlung der Molwärme einiger Gase bei tiefen Temperaturen nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (B)*, 31, 361–381. doi:10.1515/zpch-1936-3127
- [55] Evonik Industries. (2015). *AEROSIL®- Fumed Silica : Technical Overview*. s.l. Abrufbar unter <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf> (Zugriffsdatum: 14.12.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6mkgdFtce>
- [56] Feng, J., Chen, D., Ni, W., Yang, S., & Hu, Z. (2010). Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(9–10), 480–483. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.015
- [57] Flauger, J. (2018, Oktober 4). *Deutschland treibt den Ausstieg voran – doch weltweit boomt die Kohle* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/energie/energiepolitik-deutschland-treibt-den-ausstieg-voran-doch-weltweit-boomt-die-kohle/23141178.html?ticket=ST-33542492-afNL50nJdgdQz65Q4jUn-ap2> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125154517/https://www.handelsblatt.com/unternehmen/energie/energiepolitik-deutschland-treibt-den-ausstieg-voran-doch-weltweit-boomt-die-kohle/23141178.html?ticket=ST-33542492-afNL50nJdgdQz65Q4jUn-ap2>
- [58] Flörke, O. W., Graetsch, H. A., Brunk, F., Benda, L., Paschen, S., Bergna, H. E., Roberts, W. O., Welsh, W. A., Libanati, C., Ettliger, M., Kerner, D., Maier, M., Meon, W., Schmoll, R., Gies, H., & Schiffmann, D. (2008). Silica. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a23_583.pub3
- [59] Flynn, T. M. (2005). *Cryogenic Engineering* (2. ed.). Boca Raton: CRC Press.
- [60] Franck, A. (2019, September 25). *Was bringt es, wenn Deutschland CO2 reduziert?* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.quarks.de/umwelt/klimawandel/was-bringt-es-wenn-deutschland-co2-reduziert/> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/save/https://www.quarks.de/umwelt/klimawandel/was-bringt-es-wenn-deutschland-co2-reduziert/>
- [61] Fricke, J. (1986). Aerogele. *Physik in unserer Zeit*, 17(4), 101–106. doi:10.1002/piuz.19860170401
- [62] Fricke, J., Büttner, D., & Caps, R. (1989). *Druckbelastbare evakuierbare Superisolationen (DESIS) : Schlußbericht*. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Physikalisches Institut.
- [63] Fricke, J., & Caps, R. (1988). Heat Transfer in Thermal Insulations – Recent Progress in Analysis. *International Journal of Thermophysics*, 9(5), 885–895. doi:10.1007/BF00503253
- [64] Fricke, J., Caps, R., Degen, K.-G., Kuhn, J., Hetfleisch, J., & Groß, J. (1993). *Untersuchung und Optimierung von druckbelastbaren evakuierten Superisolationen – DESIS 2 : Schlußbericht*. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Physikalisches Institut.

- [65] Fricke, J., Caps, R., Hümmer, E., Döll, G., Arduini, M. C., & De Ponte, F. (1990). Optically Thin Fibrous Insulations. In D. McElroy & J. Kimpflen (Hrsgg.), *Insulation Materials: Testing and Applications ; STP 1030* (pp. 575–586). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials (ASTM). doi:10.1520/STP23331S
- [66] Fricke, J., Heinemann, U., & Ebert, H.-P. (2008). Vacuum insulation panels – From research to market. *Vacuum*, 82(7), 680–690. doi:10.1016/j.vacuum.2007.10.014
- [67] Fricke, J., Lu, X., Wang, P., Büttner, D., & Heinemann, U. (1992). Optimization of monolithic silica aerogel insulants. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(9), 2305–2309. doi:10.1016/0017-9310(92)90073-2
- [68] Fricke, J., Schwab, H., & Heinemann, U. (2006). Vacuum Insulation Panels – Exciting Thermal Properties and Most Challenging Applications. *International Journal of Thermophysics*, 27(4), 1123–1139. doi:10.1007/s10765-006-0106-6
- [69] Fricke, J., & Tillotson, T. (1997). Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin Solid Films*, 297(1–2), 212–223. doi:10.1016/S0040-6090(96)09441-2
- [70] Fulk, M. M. (1959). Evacuated Powder Insulation for Low Temperatures. *Progress in Cryogenics*, 1, 65–84.
- [71] Fulk, M. M., Devereux, R. J., & Schrodt, J. E. (1956). Heat Transport through Powders. In K. D. Timmerhaus (Hrsg.), *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 2 (pp. 163–165). Boston, Massachusetts: Springer. doi:10.1007/978-1-4684-3102-5_27
- [72] Geisler, M., Vidi, S., & Ebert, H.-P. (2016). 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 Journal of Thermophysics*, 37:105. doi:10.1007/s10765-016-2114-5
- [73] Gerschitzka, M., Lang, S., Rieder, M., Sirch, M., Marx, R., Bauer, D., & Drück, H. (2016). *Entwicklung großvolumiger, preiswerter Warmwasserspeicher mit hocheffizienter Dämmung zur Außenaufstellung : Abschlussbericht*. Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik. doi:10.2314/GBV:871703238
- [74] Glaser, P. E. (1962). Heat Transfer Mechanisms in Evacuated Powder Insulation. In *International Developments in Heat Transfer*, Vol. 4B (pp. 829–837). New York: American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [75] Glicksman, L. R. (1994). Heat transfer in foams. In N. C. Hilyard & A. Cunningham (Hrsgg.), *Low density cellular plastics : Physical basis of behaviour* (pp. 104–152). London: Chapman & Hall. doi:10.1007/978-94-011-1256-7_5
- [76] Gombosi, T. I. (1994). *Gaskinetic Theory*. Cambridge: University Press.
- [77] Goodman, F. O. (1967). Three-dimensional hard spheres theory of scattering of gas atoms from a solid surface I. Limit of large incident speed. *Surface Science*, 7(3), 391–421. doi:10.1016/0039-6028(67)90029-5
- [78] Goodman, F. O., & Wachman, H. Y. (1967). Formula for Thermal Accommodation Coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 46(6), 2376–2386. doi:10.1063/1.1841046
- [79] Gross, R., & Marx, A. (2012). *Festkörperphysik*. München: Oldenbourg.

- [80] Gross, U., & Tran, L.-T.-S. (2004). Radiation effects on transient hot-wire measurements in absorbing and emitting porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 3279–3290. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.02.014
- [81] Haughey, D. P., & Beveridge, G. S. G. (1969). Structural Properties of Packed Beds – A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47(2), 130–140. doi:10.1002/cjce.5450470206
- [82] Healy, J. J., de Groot, J. J., & Kestin, J. (1976). The Theory of the Transient Hot-Wire Method for Measuring Thermal Conductivity. *Physica B+C*, 82(2), 392–408. doi:10.1016/0378-4363(76)90203-5
- [83] Heinemann, U. (1993). *Wärmetransport in semitransparenten nichtgrauen Medien am Beispiel von SiO₂-Aerogelen*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [84] Heinemann, U., Hetfleisch, J., Caps, R., Kuhn, J., & Fricke, J. (1995). Evacuatable Guarded Hot Plate for Thermal Conductivity Measurements between –200 °C and 800 °C. In A. Reis, C. J. Hoogendoorn, & G. P. Hammond (Hrsgg.), *Advances in thermal insulation : proceedings of the Eurotherm Seminar N° 44 ; 18–20 October 95 ; Espinho - Portugal* (pp. 155–164). Rio Tinto: ECHEMEI.
- [85] Hengst, G. (1934). *Die Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Wärmeisolistoffe bei hohem Gasdruck*. (Dissertation). Technische Hochschule München.
- [86] Herskovitch, D., & Lin, I. J. (1996). Upgrading of raw perlite by a dry magnetic technique. *Magnetic and Electrical Separation*, 7, 145–161. doi:10.1155/1996/58505
- [87] Hofmann, A. (1965). Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Pulvervakuumisulierungen. *Linde - Berichte aus Technik und Wissenschaft*, 19, 18–23.
- [88] Howell, J. R., Mengüç, M. P., & Siegel, R. (2016). *Thermal Radiation Heat Transfer* (6. ed.). Boca Raton: CRC Press.
- [89] Hueso, K. B., Armand, M., & Rojo, T. (2013). High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 6, 734–749. doi:10.1039/C3EE24086J
- [90] Hümmer, E., Lu, X., Rettelbach, T., & Fricke, J. (1992). Heat transfer in opacified aerogel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 211–216. doi:10.1016/S0022-3093(05)80458-2
- [91] Jamei, M., Guiras, H., Chtourou, Y., Kallel, A., Romero, E., & Georgopoulos, I. (2011). Water retention properties of perlite as a material with crushable soft particles. *Engineering Geology*, 122(3–4), 261–271. doi:10.1016/j.enggeo.2011.06.005
- [92] Jennings, S. G. (1988). The mean free path in air. *Journal of Aerosol Science*, 19(2), 159–166. doi:10.1016/0021-8502(88)90219-4
- [93] Jousten, K. (Hrsg.). (2013). *Wutz Handbuch Vakuumtechnik* (11. Aufl.). Wiesbaden: Springer Vieweg.
- [94] Kaganer, M. G. (1966). Contact heat transfer in granular material under vacuum. *Journal of engineering physics*, 11(1), 19–22. doi:10.1007/BF00829923
- [95] Kaganer, M. G. (1969). Investigation of the propagation of light in a dispersing medium by the method of discrete ordinates. *Optika i spektroskopiya*, 26(3), 443–449.
- [96] Kaganer, M. G. (1969). *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations.

- [97] Kannuluik, W. G., & Martin, L. H. (1933). Conduction of Heat in Powders. *Proceedings of the Royal Society A*, 141, 144–158. doi:10.1098/rspa.1933.0108
- [98] Kaufhold, S., Reese, A., Schwiebacher, W., Dohrmann, R., Grathoff, G. H., Warr, L. N., Halisch, M., Müller, C., Schwarz-Schampera, U., & Ufer, K. (2014). Porosity and distribution of water in perlite from the island of Milos, Greece. *SpringerPlus*, 3(598). doi:10.1186/2193-1801-3-598
- [99] Kennard, E. H. (1938). *Kinetic Theory of Gases*. New York: McGraw-Hill.
- [100] Khader, M. S., Crane, R. A., & Vachon, R. I. (1979). Thermal Conductivity of Granular Materials - A Review. In A. M. A. Rezk (Hrsg.), *Heat and Fluid Flow in Power System Components* (pp. 111–141). Oxford: Pergamon Press. doi:10.1016/B978-0-08-024235-4.50014-1
- [101] Kittel, C. (2013). *Einführung in die Festkörperphysik* (15. Aufl.). München: Oldenbourg.
- [102] Klimesch, B. (1994). *Untersuchung von Pulvern und Pulvermischungen als Wärmedämmmaterialien in evakuierten Systemen*. (Diplomarbeit). Universität Würzburg.
- [103] Knauf, A., & Lehmann, H. (1976). Beitrag zur Bestimmung der Blähfähigkeit und des Blähvorganges von Perliten. *Tonindustrie-Zeitung*, 100(7), 258–266.
- [104] Knudsen, M. (1911). Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient. *Annalen der Physik (IV. Folge)*, 34, 593–656. doi:10.1002/andp.19113390402
- [105] Koukouzas, N. K., Dunham, A. C., & Scott, P. W. (2000). Suitability of Greek perlite for industrial applications. *Applied Earth Science*, 109(2), 105–111. doi:10.1179/aes.2000.109.2.105
- [106] Krauss, A., & Kastning, T. (2016, November 16). *Stoppt das Bevölkerungswachstum!* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.geo.de/natur/nachhaltigkeit/15196-rtkl-klimawandel-stoppt-das-bevoelkerungswachstum> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125140853/https://www.geo.de/natur/nachhaltigkeit/15196-rtkl-klimawandel-stoppt-das-bevoelkerungswachstum>
- [107] Krischer, O., & Kast, W. *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik* (3. Aufl.). Berlin: Springer.
- [108] Kropschot, R. H., & Burgess, R. W. (1963). Perlite for Cryogenic Insulation. *Advances in Cryogenic Engineering*, 8, 425–436. doi:10.1007/978-1-4757-0528-7_52
- [109] Kuhn, J., Ebert, H.-P., Arduini-Schuster, M. C., Büttner, D., & Fricke, J. (1992). Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(7), 1795–1801. doi:10.1016/0017-9310(92)90150-Q
- [110] Kuhn, J., Gleissner, T., Arduini-Schuster, M. C., Korder, S., & Fricke, J. (1995). Integration of mineral powders into SiO₂ aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 291–295. doi:10.1016/0022-3093(95)00067-4
- [111] Kuhn, J., Göbel, G., Korder, S., Arduini-Schuster, M.-C., & Fricke, J. (1993). Infrared-optical properties of insulating powders. *High Temperatures – High Pressures*, 25, 343–351.
- [112] Kuhn, J., Korder, S., Arduini-Schuster, M. C., Caps, R., & Fricke, J. (1993). Infrared-optical transmission and reflection measurements on loose powders. *Review of Scientific Instruments*, 64, 2523–2530. doi:10.1063/1.1143914

- [113] Kwon, J.-S., Jang, C. H., Jung, H., & Song, T.-H. (2009). Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(23–24), 5525–5532. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.06.029
- [114] Laing, D., & Zunft, S. (2015). Using concrete and other solid storage media in thermal energy storage (TES) systems. In L. F. Cabeza (Hrsg.), *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications* (pp. 65–86). Cambridge: Elsevier. doi:10.1533/9781782420965.1.65
- [115] Lang, S., Gerschitzka, M., Bauer, D., & Drück, H. (2016). Thermal conductivity of vacuum insulation materials for thermal energy stores in solar thermal systems. *Energy Procedia*, 91, 172–181. doi:10.1016/j.egypro.2016.06.196
- [116] Lambrecht, J. (1986). *Einsatzpotential von Wärmespeichern für Abwärmemperaturen von mehr als 100 °C in der deutschen Industrie : Forschungsbericht T 86-219*. Eggenstein-Leopoldshafen: Fachinformationszentrum Karlsruhe. doi:10.2314/GBV:527203076
- [117] Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1970). *Theory of elasticity* (2. ed.). Oxford: Pergamon Press.
- [118] Lee, D., Stevens, P. C., Zeng, S. Q., & Hunt, A. J. (1995). Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 285–290. doi:10.1016/0022-3093(95)00055-0
- [119] Lee, O.-J., Lee, K.-H., Yim, T. J., Kim, S. Y., & Yoo, K.-P. (2002). Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 298(2–3), 287–292. doi:10.1016/S0022-3093(01)01041-9
- [120] Lee, S.-C., & Cunnington, G. R. (2000). Conduction and Radiation Heat Transfer in High-Porosity Fiber Thermal Insulation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 14(2), 121–136. doi:10.2514/2.6508
- [121] Lemmon, E. W., & Jacobsen, R. T. (2004). Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air. *International Journal of Thermophysics*, 25(1), 21–69. doi:10.1023/B:IJOT.0000022327.04529.f3
- [122] Lichtenecker, K. (1924). Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate. *Physikalische Zeitschrift*, 25(8), 169–181, 193–204, 225–232.
- [123] Lingenhöhl, D. (2014, September 18). *Stoppt das Bevölkerungswachstum* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.spektrum.de/kolumne/geburtenkontrolle-stoppt-das-bevoelkerungswachstum/1309169> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125143150/https://www.spektrum.de/kolumne/geburtenkontrolle-stoppt-das-bevoelkerungswachstum/1309169>
- [124] List, P. H. (1985). *Arzneiformenlehre : Ein Lehrbuch für Pharmazeuten* (4. Aufl.). Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
- [125] Litovsky, E., Shapiro, M., & Shavit, A. (1996). Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 100%. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5), 1366–1376. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08598.x
- [126] Lu, X. (1991). *Transport Properties of Porous Media*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

- [127] Lu, X., Arduini-Schuster, M. C., Kuhn, J., Nilsson, O., Fricke, J., & Pekala, R. W. (1992). Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels. *Science*, 255(5047), 971–972. doi:10.1126/science.255.5047.971
- [128] Luikov, A. V., Shashkov, A. G., Vasiliev, L. L., & Fraiman, Y. E. (1968). Thermal conductivity of porous systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 11(2), 117–140. doi:10.1016/0017-9310(68)90144-0
- [129] Mani, N. (1971). *Precise Determination of the Thermal Conductivity of Fluids using Absolute Transient Hot-Wire Technique*. (Dissertation). University of Calgary, Canada.
- [130] Martin, A. N. (2002). *Martin Physikalische Pharmazie : Pharmazeutisch angewandte physikalisch-chemische Grundlagen* (4. Aufl.). H. Leuenberger (Hrsg.). Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
- [131] Martin, H. (1980). Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht. *Chemie Ingenieur Technik*, 52(3), 199–209. doi:10.1002/cite.330520303
- [132] Masamune, S., & Smith, J. M. (1963). Thermal Conductivity of Beds of Spherical Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2), 136–143. doi:10.1021/i160006a009
- [133] Maxwell, J. C. (1873). *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol. 1. Oxford: Clarendon Press.
- [134] Mc Laughlin, E., & Pittman, J. F. T. (1971). Determination of the Thermal Conductivity of Toluene – A Proposed Data Standard – From 180 to 400 K under Saturation Pressure by the Transient Hot-Wire Method I. The Theory of the Technique. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 270(1209), 557–578.
- [135] Men', A. A., & Chechel'nitskii, A. Z. (1973). Thermal Conductivity of Fused Quartz. *Teplofizika vysokikh temperatur (High Temperature)*, 11(6), 1309–1312.
- [136] Milano, G., Scarpa, F., & Timmermans, G. (1996). Low-Pressure Thermophysical Properties of EPB–Expanded Perlite Board. In K. E. Wilkes, R. B. Dinwiddie & R. S. Graves (Hrsgg.), *Thermal Conductivity 23 : Proceedings of the Twenty-Third International Thermal Conductivity Conference* (pp. 362–372). Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company.
- [137] Morgan Advanced Materials (2016). *WDS® Granulate*. Kempten. Abrufbar unter <http://www.morganthermalceramics.com/media/3886/wds-granulate-data-sheet-english.pdf> (Zugriffsdatum: 13.12.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/74dkqOwlf>
- [138] Morgan Advanced Materials (2016). *WDS® Ultra*. Kempten. Abrufbar unter <http://www.morganthermalceramics.com/media/2631/wds-ultra-data-sheet-english-mi.pdf> (Zugriffsdatum: 13.12.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/74dkvkDrb>
- [139] Morrison, T. M., McDonald, D. C., & Sutton J. A. (1960). Plant growth in expanded perlite. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 3(3), 592–597. doi:10.1080/00288233.1960.10426641
- [140] Mukhopadhyaya, P., Kumaran, K., Normandin, N., van Reenen, D., & Lackey, J. (2008). High-Performance Vacuum Insulation Panel: Development of Alternative Core Materials. *Journal of Cold Regions Engineering*, 22(4), 103–123. doi:10.1061/(ASCE)0887-381X(2008)22:4(103)
- [141] Napp, V., Caps, R., Ebert, H.-P., & Fricke, J. (1999). Optimization of the Thermal Radiation Extinction of Silicon Carbide in a Silica Powder Matrix. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56(1), 77–85. doi:10.1023/A:1010131324100

- [142] Nemanič, V., Zajec, B., Žumer, M., Figar, N., Kavšek, M., & Mihelič, I. (2014). Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde rigid foams for vacuum thermal insulation. *Applied Energy*, 114, 320–326. doi:10.1016/j.apenergy.2013.09.071
- [143] Nield, D. A., & Bejan, A. (2013). *Convection in Porous Media* (4. ed.). New York: Springer.
- [144] Nilsson, O., Lu, X., & Fricke, J. (1990). Thermal conductivity of evacuated porous media under compression. In C. J. Cremers & H. A. Fine (Hrsgg.), *Thermal Conductivity 21 : Proceedings of the Twenty-First International Conference on Thermal Conductivity* (pp. 359–369). New York: Plenum Press.
- [145] Nilsson, O., Rüschenpöhler, G., Groß, J., & Fricke, J. (1989). Correlation between thermal conductivity and elastomechanical properties of compressed porous media. *High Temperatures – High Pressures*, 21, 267–274.
- [146] N. N. (2015). Oetinger Aluminium – Führender Anbieter von Flüssigaluminium in Europa. *International Aluminium Journal*, 91(5), 64–67.
- [147] Ochs, F., Heidemann, W., & Müller-Steinhagen, H. (2008). Effective thermal conductivity of moistened insulation materials as a function of temperature. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(3–4), 539–552. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.05.005
- [148] Parzinger, S. (2014). *Analytische Modellierung der temperatur- und gasdruckabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit von Pulvern*. (Dissertation). Technische Universität München.
- [149] Perlite Institute, Inc. (2011). *Physical Characteristics of Perlite*. s.l. Abrufbar unter <https://www.perlite.org/wp-content/uploads/2018/03/physical-characteristics-perlite.pdf> (Zugriffsdatum: 11.01.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6wOH5BBqu>
- [150] Perlite Institute, Inc. (2013). *Perlite as High Temperature Insulation*. s.l. Abrufbar unter http://www.perlite.com/public_html/brochure/perlite-high-temp-applications.pdf (Zugriffsdatum: 13.12.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/74dnEHu3u>
- [151] Perlite Italiana S.r.l. (s.a.). *La perlite espansa* [Internetseite]. Abgerufen von <http://www.perlite.it/it/la-perlite-espansa> (Zugriffsdatum: 21.04.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6yq7geHrh>
- [152] Pettyjohn, R. R. (1968). Thermal Conductivity Measurements on a Fibrous Insulation Material. In D. R. Flynn & B. A. Peavy, Jr. (Hrsgg.), *Thermal Conductivity : Proceedings of the Seventh International Thermal Conductivity Conference* (pp. 729–736). Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office.
- [153] Petz, I. (2016, September 19). *Heiße Steine speichern grüne Energie* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.siemens.com/customer-magazine/de/home/energie/erneuerbare-energien/zukunft-wird-gemacht.html> (Zugriffsdatum: 14.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6m0xj0EoJ>
- [154] Pitz-Paal, R., Hennecke, K., Heller, P., & Buck, R. (2013). *Solarthermische Kraftwerke : Konzentriertes Sonnenlicht zur Energieerzeugung nutzen ; BINE Themeninfo II/2013*. FIZ Karlsruhe GmbH – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur (Hrsg.). Eggenstein-Leopoldshafen. Abrufbar unter http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Themen-Infos/II_2013/themen_0213_internetx.pdf (Zugriffsdatum: 10.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6luyqpCpG>

- [155] Powell, M. J. (1980). Computer-Simulated Random Packing of Spheres. *Powder Technology*, 25(1), 45–52. doi:10.1016/0032-5910(80)87007-0
- [156] Geschäftsstelle des Rates für Nachhaltige Entwicklung. (2012). *Die Energiewende braucht eine verbindliche und wirksame Energieeffizienzpolitik. : Empfehlung des Nachhaltigkeitsrates an die Politik*. Berlin. Abrufbar unter https://www.nachhaltigkeitsrat.de/wp-content/uploads/migration/documents/RNE_Energieeffizienz_texte_Nr_42_Maerz_2012.pdf (Zugriffsdatum: 07.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6lq6xtLX2>
- [157] Rath, D. (1989). *Wärmetransport in evakuierten Dämmsystemen*. (Dissertation). Universität Dortmund.
- [158] Lord Rayleigh (1892). On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order Upon the Properties of a Medium. *Philosophical Magazine*, 34, 481–502. doi:10.1080/14786449208620364
- [159] Reichenauer, G., Heinemann, U., & Ebert, H.-P. (2007). Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300(1–2), 204–210. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.01.020
- [160] Reiss, H. (1983). Evacuated, Load-Bearing Powder Insulation for High Temperature Applications. *Journal of Energy*, 7(2), 152–159. doi:10.2514/3.62646
- [161] Reiss, H. (1985). *Strahlungstransport in dispersen nicht-transparenten Medien*. (Habilitation). Universität Würzburg.
- [162] Reiss, H. (1990). Radiative transfer in nontransparent dispersed media. *High Temperatures – High Pressures*, 22, 481–522.
- [163] Rettelbach, T. (1996). *Der Wärmetransport in evakuierten Pulvern bei Temperaturen zwischen 10 K und 275 K*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [164] Rettelbach, T., Sator, D., Korder, S., & Fricke, J. (1996). Thermal Conductivity of Evacuated Insulating Powders for Temperatures from 10 K to 275 K. In K. E. Wilkes, R. B. Dinwiddie & R. S. Graves (Hrsgg.), *Thermal Conductivity 23 : Proceedings of the Twenty-Third International Thermal Conductivity Conference* (pp. 383–394). Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company.
- [165] Rettelbach, T., Säuberlich, J., Korder, S., & Fricke, J. (1995). Thermal conductivity of IR-opacified silica aerogel powders between 10 K and 275 K. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(3), 581–587. doi:10.1088/0022-3727/28/3/021
- [166] Rettelbach, T., Säuberlich, J., Korder, S., & Fricke, J. (1995). Thermal conductivity of silica aerogel powders at temperatures from 10 to 275 K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, 278–284. doi:10.1016/0022-3093(95)00051-8
- [167] Rockwool Technical Insulation (2012). *ProRox SL 980*. Roermond. Abrufbar unter http://static.rockwool.com/globalassets/rti/downloads/industrial-datasheets/industrial-datasheets-ga/tanks/rti-datasheet-prorox-sl-980_ga.pdf (Zugriffsdatum: 13.12.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/74djlodBv>
- [168] Romm, F. (2004). *Microporous Media : Synthesis, Properties, and Modeling*. New York: Marcel Dekker.
- [169] Rosseland, S. (1931). Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage. In M. Born & J. Franck (Hrsgg.), *Struktur der Materie in Einzeldarstellungen*. Berlin: Julius Springer.

- [170] Roulia, M., Mavromoustakos, T., Vassiliadis, A. A., & Mali, G. (2014). Distinctive Spectral and Microscopic Features for Characterizing the Three-Dimensional Local Aluminosilicate Structure of Perlites. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), 26649–26658. doi:10.1021/jp506812y
- [171] Russell, H. W. (1935). Principles of Heat Flow in Porous Insulators. *Journal of American Ceramic Society*, 18, 1–5. doi:10.1111/j.1151-2916.1935.tb19340.x
- [172] Saxena, S. C., & Yoshi, R. K. (1989). *Thermal Accommodation and Adsorption Coefficients of Gases*. CINDAS Data Series on Material Properties ; Volume II-1. C. Y. Ho (Hrsg.). New York: Hemisphere Publishing Corporation.
- [173] Schaller, S., Vogell, K., Georgi, R., Kuhndt, M., & Raab, C. (2012). *Nachhaltigkeit in der deutschen Konsumgüterwirtschaft : Themen, Trends und Initiativen*. GS1 Germany GmbH (Hrsg.). Köln. Abrufbar unter https://www.gs1-germany.de/internet/common/downloads/ecr/4015_nachhaltigkeit_konsumgueterwirtschaft.pdf (Zugriffsdatum: 07.11.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6lqJPT98d>
- [174] Scheuerpflug, P., Hauck, M., & Fricke, J. (1992). Thermal properties of silica aerogels between 1.4 and 330 K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 196–201. doi:10.1016/S0022-3093(05)80455-7
- [175] Scheuerpflug, P., Morper, H.-J., Neubert, G., & Fricke, J. (1991). Low-temperature thermal transport in silica aerogels. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(8), 1395–1403. doi:10.1088/0022-3727/24/8/025
- [176] Schindler, A., Neumann, G., Stobitzer, D., & Vidi, S. (2016). Accuracy of a guarded hot plate (GHP) in the temperature range between –160 °C and 700 °C. *High Temperatures – High Pressures*, 45, 81–96.
- [177] Schmidt, T. E. (1961). Über die Wärmeleitfähigkeit von Isolierstoffen. *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, 27(1), 10–14. doi:10.1007/BF02557028
- [178] Scott, G. D., & Kilgour, D. M. (1969). The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2(6), 863–866. doi:10.1088/0022-3727/2/6/311
- [179] Sherman, F. S. (1963). A Survey of Experimental Results and Methods for the Transition Regime of Rarefied Gas Dynamics. In J. A. Laurman (Hrsg.), *Rarefied gas dynamics*, Vol. II (pp. 228–260). New York: Academic Press.
- [180] Singh, H., Geisler, M., & Menzel, F. (2015). Experimental investigations into thermal transport phenomena in vacuum insulation panels (VIPs) using fumed silica cores. *Energy and Buildings*, 107, 76–83. doi:10.1016/j.enbuild.2015.08.004
- [181] Smoluchowski, M. (1910). Über Wärmeleitung pulverförmiger Körper und ein hierauf gegründetes neues Wärme-Isolierungsverfahren. In *Bericht über den II. internationalen Kältekongress*, Bd. II (pp. 166–172). Wien: Verlag des II. internationalen Kältekongresses.
- [182] Son Frey, G. S. (1932). Über die elektrische Leitfähigkeit binärer Aggregate. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 38(5), 260–274.
- [183] Song, S., & Yovanovich, M. M. (1987). Correlation of Thermal Accommodation Coefficient for 'Engineering' Surfaces. *American Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division (ASME HTD)*, 69, 107–116.
- [184] Spinnler, M. (2001). *Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Wärmedämmsystemen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen*. (Dissertation). Technische Universität München.

- [185] Spinnler, M., Winter, E. R. F., & Viskanta, R. (2004). Studies on high-temperature multilayer thermal insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 1305–1312. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.08.012
- [186] Stahl, K., Moser, P., Marquardt, R., Siebert, M., Kessler, S., Maier, F., Krüger, M., Zunft, S., Dreißigacker, V., & Hahn, J. (2013). *Flexibilisierung von Gas- und Dampfturbinenkraftwerken durch den Einsatz von Hochtemperatur-Wärmespeichern (FleGs) : Abschlussbericht*. Essen: RWE Power AG. doi:10.2314/GBV:780045068
- [187] Stålhane, B., & Pyk, S. (1931). Ny Metod för bestämning av värmelednings-koefficienter. *Teknisk Tidskrift*, 61, 389–393.
- [188] Stallmeister, U. (2011, Juli 8). Interview von D. Lingenhöhl. *Weckruf für die Politik* [Internet-seite]. Abgerufen von <https://www.spektrum.de/news/weckruf-fuer-die-politik/1116225> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125150459/https://www.spektrum.de/news/weckruf-fuer-die-politik/1116225>
- [189] Statistisches Bundesamt (Hrsg.). (2019). *Statistisches Jahrbuch 2019 : Deutschland und Internationales*. s.l. Abrufbar unter https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/statistisches-jahrbuch-2019-dl.pdf?__blob=publicationFile (Zugriffsdatum: 27.11.2019), archiviert unter https://web.archive.org/web/20191127163313/https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/statistisches-jahrbuch-2019-dl.pdf?__blob=publicationFile
- [190] Stauss-Perlite GmbH. (s.a.). *cryogenic-europerl®*. s.l. Abrufbar unter https://www.europerl.com/fileadmin/downloads/Europerl/Allgemein/Andere_Sprachen/Cryogenic_Europerl_englisch__1.4.pdf (Zugriffsdatum: 18.04.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6ym14q1ur>
- [191] Sutherland, W. (1893). The Viscosity of Gases and Molecular Force. *Philosophical Magazine, Series 5*, 36, 507–531. doi:10.1080/14786449308620508
- [192] Swimm, K., Reichenauer, G., Vidi, S., & Ebert, H.-P. (2009). Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller than 10 μm . *International Journal of Thermophysics*, 30(4), 1329–1342. doi:10.1007/s10765-009-0617-z
- [193] Swimm, K., Vidi, S., Reichenauer, G., & Ebert, H.-P. (2017). Coupling of gaseous and solid thermal conduction in porous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 456, 114–124. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2016.11.012
- [194] Takegoshi, E., Hirasawa, Y., & Imura, S. (1984). Heat Transport of Powder as the Subject of Cryogenic Insulation : 1st Report, Effective Thermal Conductivity at Atmospheric and Low Pressures. *Bulletin of Japan Society of Mechanical Engineers (JSME)*, 27(233), 2455–2462. doi:10.1299/jsme1958.27.2455
- [195] Takegoshi, E., Hirasawa, Y., & Imura, S. (1985). Heat Transport of Powder as the Subject of Cryogenic Insulation : 2nd Report, Heat Conduction under Vacuum. *Bulletin of Japan Society of Mechanical Engineers (JSME)*, 28(244), 2352–2359. doi:10.1299/jsme1958.28.2352
- [196] Thermo Feuerungsbau-Service GmbH (2019). *THERMOISOL-CS 1100lite*. Duisburg. Abrufbar unter <https://thermo-fb.de/static/thermoisol/mds-thermoisol-cs-1100lite.pdf> (Zugriffsdatum: 27.10.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191027143409/https://thermo-fb.de/static/thermoisol/mds-thermoisol-cs-1100lite.pdf>

- [197] Thermo Feuerungsbau-Service GmbH (2019). *THERMOISOL-CS 1100micro*. Duisburg. Abrufbar unter <https://thermo-fb.de/static/thermoisol/mds-thermoisol-cs-1100micro.pdf> (Zugriffsdatum: 27.10.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191027141125/https://thermo-fb.de/static/thermoisol/mds-thermoisol-cs-1100micro.pdf>
- [198] Thess, A., Trieb, F., Wörner, A., & Zunft, S. (2015). Herausforderung Wärmespeicher. *Physik Journal*, 14(2), 33–39.
- [199] Tien, C. L., & Cunnington, G. R. (1973). Cryogenic Insulation Heat Transfer. In T. F. Irvine & J. P. Hartnett (Hrsgg.), *Advances in Heat Transfer*, Vol. 9 (pp. 349–417). New York: Academic Press. doi:10.1016/S0065-2717(08)70065-0
- [200] Tleoubaev, A., & Brzezinski, A. (2003). Combined Guarded-Hot-Plate and Heat Flow Meter Method for Absolute Thermal Conductivity Tests Excluding Thermal Contact Resistance. In H. Wang, & W. D. Porter (Hrsgg.), *Thermal Conductivity 27 ; Thermal Expansion 15 : Proceedings of the Twenty-Seventh International Thermal Conductivity Conference ; Proceedings of the Fifteenth International Thermal Expansion Symposium* (pp. 502–510). Lancaster (Pennsylvania): DEStech Publications, Inc.
- [201] Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., & Klemens, P. G. (1970). *Thermal Conductivity : Nonmetallic Solids. Thermophysical Properties of Matter ; Volume 2*. New York: IFI/Plenum.
- [202] Tran, L.-T.-S. (2002). *Strahlungseffekte bei instationären Heizdrahtmessungen an porösen Wärmedämmstoffen*. (Dissertation). Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- [203] Tsotsas, E., & Martin, H. (1987). Thermal conductivity of packed beds: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 22(1), 19–37. doi:10.1016/0255-2701(87)80025-9
- [204] Unifrax Ltd. (2013). *Insulfrax® LT Blanket*. s.l. Abrufbar unter https://www.lektar.com/images/tiedostot/esitteet/insulfrax_lt_blanket.pdf (Zugriffsdatum: 13.12.2018), archiviert unter <http://www.webcitation.org/74dimbN5g>
- [205] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (Hrsg.). (2019). *World Population Prospects 2019 : Highlights ; ST/ESA/SER.A/423*. New York. Abrufbar unter https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter https://web.archive.org/web/20191125151319/https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf
- [206] Verein Deutscher Ingenieure e.V. (Hrsg.). (2013). *VDI-Wärmeatlas* (11. Aufl.). Berlin: Springer. doi:10.1007/978-3-642-19981-3
- [207] Verschoor, J. D., & Greebler, P. (1952). Heat Transfer by Gas Conduction and Radiation in Fibrous Insulations. *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, 74, 961–968.
- [208] Vetter, P. (2019, Juni 23). *Darum ist der deutsche SUV-Hype für die Autohersteller so gefährlich* [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.welt.de/wirtschaft/article195721707/SUV-Absatz-Mehr-als-eine-Million-neu-zugelassene-Fahrzeuge.html> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125163712/https://www.welt.de/wirtschaft/article195721707/SUV-Absatz-Mehr-als-eine-Million-neu-zugelassene-Fahrzeuge.html>
- [209] Viskanta, R. (1965). Heat Transfer by Conduction and Radiation in Absorbing and Scattering Materials. *Journal of Heat Transfer*, 87(1), 143–150. doi:10.1115/1.3689035

- [210] Viskanta, R., & Grosh, R.J. (1962). Effect of Surface Emissivity on Heat Transfer by Simultaneous Conduction and Radiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 5(8), 729–734. doi:10.1016/0017-9310(62)90203-X
- [211] Viskanta, R., & Grosh, R.J. (1962). Heat Transfer by Simultaneous Conduction and Radiation in an Absorbing Medium. *Journal of Heat Transfer*, 84(1), 63–72. doi:10.1115/1.3684294
- [212] Viskanta, R., & Grosh, R.J. (1962). Heat Transfer in a Thermal Radiation Absorbing and Scattering Medium. In *International Developments in Heat Transfer*, Vol. 4B (pp. 820–828). New York: American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [213] Wadewitz, F. (2019, Mai 22). Warum der Luftverkehr dennoch boomt [Internetseite]. Abgerufen von <https://www.tagesspiegel.de/wirtschaft/von-wegen-flugscham-warum-der-luftverkehr-dennoch-boomt/24366888.html> (Zugriffsdatum: 25.11.2019), archiviert unter <https://web.archive.org/web/20191125155722/https://www.tagesspiegel.de/wirtschaft/von-wegen-flugscham-warum-der-luftverkehr-dennoch-boomt/24366888.html>
- [214] Wakao, N., & Vortmeyer, D. (1971). Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds. *Chemical Engineering Science*, 26(10), 1753–1765. doi:10.1016/0009-2509(71)86063-3
- [215] Webb, J. (1956). Thermal Conductivity of Soil. *Nature*, 177, 989. doi:10.1038/177989a0
- [216] Weber, S.M. (2006). *Granulare Materie I : Schüttgut in Ruhe – ein ungewöhnlicher Festkörper ; Handreichung für die Unterrichtsentwicklung*. Kiel. Abrufbar unter http://www.physikdidaktik.uni-bayreuth.de/projekte/piko/GranulareMaterieI_WeberSM.pdf (Zugriffsdatum: 12.12.2016), archiviert unter <http://www.webcitation.org/6mhkZ6QL4>
- [217] Wei, G., Liu, Y., Zhang, X., Yu, F., & Du, X. (2011). Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(11–12), 2355–2366. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.02.026
- [218] Wiener, O. (1912). Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung. Erste Abhandlung: Die Mittelwertsätze für Kraft, Polarisation und Energie. *Abhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse der königlichen sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften*, 32(6), 507–604.
- [219] Wiener, M. (2009). *Synthese und Charakterisierung Sol-Gelbasierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung*. (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [220] Wulf, R. (2009). *Wärmeleitfähigkeit von hitzebeständigen und feuerfesten Dämmstoffen – Untersuchungen zu Ursachen für unterschiedliche Messergebnisse bei Verwendung verschiedener Messverfahren*. (Dissertation). Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- [221] Xie, T., He, Y.-L., & Hu, Z.-J. (2013). Theoretical study on thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 58, 540–552. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.016
- [222] Yagi, S., & Kunii, D. (1957). Studies on Effective Thermal Conductivities in Packed Beds. *A.I.Ch.E. Journal*, 3(3), 373–381. doi:10.1002/aic.690030317
- [223] Zehner, P., & Schlünder, E. U. (1970). Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(14), 933–941. doi:10.1002/cite.330421408
- [224] Zhang, D., Tian, S., & Xiao, D. (2007). Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores. *Solar Energy*, 81(5), 653–660. doi:10.1016/j.solener.2006.08.010

-
- [225] Zhao, J.-J., Duan, Y.-Y., Wang, X.-D., & Wang, B.-X. (2012). Effects of solid–gas coupling and pore and particle microstructures on the effective gaseous thermal conductivity in aerogels. *Journal of Nanoparticle Research*, 14: 1024. doi:10.1007/s11051-012-1024-0
- [226] Zhuang, J., Ghaffar, S. H., Fan, M., & Corker, J. (2017). Restructure of expanded cork with fumed silica as novel core materials for vacuum insulation panels. *Composites Part B: Engineering*, 127, 215–221. doi:10.1016/j.compositesb.2017.06.019
- [227] Ziegenbein, B. (1983). Evacuated high-temperature insulations for electrochemical batteries. *High Temperatures – High Pressures*, 15, 329–334.

Liste der Vorveröffentlichungen

Teile der Kapitel 5 bis 7 dieser Arbeit und insbesondere ein wesentlicher Teil der Ergebnisse aus Kapitel 7 sind in folgender wissenschaftlicher Publikation enthalten, die bereits vor Einreichung der Dissertation veröffentlicht wurde:

Rottmann, M., Beikircher, T., & Ebert, H.-P. (2020). Thermal conductivity of evacuated expanded perlite measured with guarded-hot-plate and transient-hot-wire method at temperatures between 295 K and 1073 K. *International Journal of Thermal Sciences*, 152, 106338.
doi:10.1016/j.ijthermalsci.2020.106338

Weiterhin ist ein wesentlicher Teil der Ergebnisse aus Kapitel 6 in der folgenden Publikation enthalten, die noch vor der Annahme der Dissertation durch die Fakultät für Physik veröffentlicht wurde:

Rottmann, M., Beikircher, T., Ebert, H.-P., Hemberger, F., & Manara, J. (2021). Thermal conductivity and extinction coefficient of opacified expanded perlite for vacuum super insulation up to 1073 K. *International Journal of Thermal Sciences*, 163, 106813.
doi:10.1016/j.ijthermalsci.2020.106813

Schließlich wurde das folgende Manuskript, das einen wesentlichen Teil der Ergebnisse aus Kapitel 8 enthält, vor der Veröffentlichung der Dissertation beim International Journal of Thermal Sciences eingereicht:

Rottmann, M., & Beikircher, T. Pressure dependent effective thermal conductivity of pure and SiC-opacified expanded perlite between 293 K and 1073 K.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zuallererst danke ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Gross für seine Bereitschaft zur Betreuung dieser Arbeit, sein mir entgegengebrachtes Interesse, sowie die vertrauensvoll gewährte Freiheit und wohlwollende Unterstützung. Bei Herrn Professor Dr. Dyakonov möchte ich mich für seine gutachterliche Tätigkeit und sein Interesse an dieser Arbeit vielmals bedanken. Mein Dank richtet sich auch an Herrn Professor Dr. Knolle für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Thomas Beikircher, der mir stets als kompetenter Diskussionspartner, aufmerksamer Kritiker, eifriger Motivator und freundschaftlicher Unterstützer sowohl wissenschaftlich als auch persönlich auf höchst angenehme Art zur Seite stand.

Der Abteilung des ZAE Bayern in Würzburg, insbesondere Herrn Dr. Hans-Peter Ebert, Herrn Frank Hemberger und Herrn Stephan Vidi danke ich herzlich für den fachlichen Austausch, die Möglichkeit zur Benutzung der Messapparaturen und Laboreinrichtungen, sowie die freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit. Für die Durchführung und Auswertung der FTIR-Messungen möchte ich mich bei Herrn Dr. Jochen Manara und Frau Mariacarla Arduini, und für die Anfertigung von REM-Aufnahmen bei Herrn Stephan Braxmeier bedanken. Bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung des ZAE Bayern in Garching bedanke ich mich sehr herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen, auch abseits des Fachgebiets dieser Arbeit.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts, in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde. Außerdem richtet sich mein Dank an die Firmen Stauss-Perlite GmbH, ESK-SIC GmbH und Mineralmühle Leun, Rau GmbH & Co. KG, die jeweils kostenlose Materialproben bereitgestellt haben.

Besonders herzlich möchte ich auch meinen Eltern und meiner Familie für ihre immerwährende Unterstützung, insbesondere in meiner gesamten Ausbildungszeit danken. Meiner Frau Kristina danke ich von ganzem Herzen für ihr liebevolles Verständnis und ihre bereitwillige Rückendeckung, vor allem in den intensiven Phasen der Arbeit, und die mir dadurch zuteilgewordene Ausgeglichenheit und Motivation.

Garching, im Mai 2021

Matthias Rottmann