



Schlussbericht 30. November 2010

Ausgasung von Kernmaterialien

Untersuchung des Ausgasungsverhaltens von
VIP-Kernmaterialien unter Wärmeeinfluss

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Solarwärme
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Institut für Solartechnik SPF
Hochschule für Technik HSR
Oberseestr. 10
CH-8640 Rapperswil
www.solarenergy.ch

Autoren:

Paul Gantenbein, Institut für Solartechnik SPF, paul.gantenbein@solarenergy.ch
Sebastian Petrasch, Institut für Solartechnik SPF, sebastian.petrasch@solarenergy.ch
Elimar Frank, Institut für Solartechnik SPF, elimar.frank@solarenergy.ch

BFE-Bereichsleiter: Andreas Eckmanns

BFE-Programmleiter: Jean-Christophe Hadorn

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 153800 / 102957

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Abstract	4
1. Einleitung	5
2. Ansatz der Arbeit	6
3. Versuchsaufbau, Ablauf, Materialien	7
3.1. Wägung im Vakuum	7
3.2. Probenheizung	8
3.3. Massenspektrometer	9
3.4. Gesamtaufbau	9
3.5. Versuchsablauf	10
3.6. Materialien	11
4. Ergebnisse	13
5. Literatur	16

Abstract

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Überlegung, das Einsatzgebiet von Vakuumisulationspaneelen (VIP) zu erweitern und diese in Systemen mit höheren Temperaturen (z.B. thermische Flachkollektoren mit Stagnationstemperaturen von bis zu $T_{\text{stag}}=230^{\circ}\text{C}$) einzusetzen. Ausgasungen des Kernmaterials können den Restgasdruck im Inneren vergrößern und werden durch steigende Temperaturen beschleunigt. Ein höherer Restgasdruck und damit das Vorhandensein von Gasteilchen führen zu einer Steigerung der Gaswärmeleitfähigkeit und damit einer Verringerung der Dämmwirkung des VIP, in denen die Gaswärmeleitfähigkeit durch Evakuieren des Kerns normalerweise nahezu null ist.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Faserkernmaterialien bezüglich ihres Ausgasungsverhaltens bei Erwärmung untersucht und die dafür nötige Messapparatur konzipiert und aufgebaut. Zur quantitativen Erfassung der Ausgasungen wurden die Proben im Vakuum während einer 24h-Heizperiode (Heiztemperatur $T_{\text{Heiz}}=230^{\circ}\text{C}$ in Anlehnung an die maximalen Stagnationstemperaturen in Flachkollektoren; mittlere Probentemperatur $T_{\text{P},\varnothing}=160^{\circ}\text{C}$) gewogen und somit die Ausgasungsmassen direkt erfasst. Um die qualitative Zusammensetzung der abgegebenen Stoffe zu identifizieren, wurden die ausgegasteten Stoffe zeitgleich mit einem Massenspektrometer analysiert. Mit Hilfe der Gaszusammensetzung ist eine Zerlegung des totalen Masseverlustes in gasartspezifische Masseverluste und mit ihnen die Umrechnung in Partialdruckänderungen möglich (Modell der idealen Gasgleichung). Diese Partialdrücke verursachen Änderungen der Gaswärmeleitfähigkeit je Gaskomponente, die in eine gesamte Änderung der Gaswärmeleitfähigkeit für das Gasgemisch umgerechnet werden können.

Die Ergebnisse zeigen, dass die unbehandelten Materialien Ausgasungsraten zwischen $r=1$ und $r=9$ mg je g Probenmasse aufzeigen, wobei Materialien mit Bindemitteln die höchsten Masseverluste vorweisen. Die Gaswärmeleitfähigkeit des Gasgemisches ist jedoch nach Berechnungen bereits ab ca. $r=0,6$ mg/g Ausgasungsmasse voll ausgebildet. Alle Ausgasungen sind vor allem durch einen hohen Wasseranteil bis zu 90% bei Binder-freien Materialien gekennzeichnet. Der verbleibende Teil setzt sich aus H_2 (ca. 2%), CO (ca. 4%) und CO_2 (ca. 4%) zusammen. Enthält das Material Bindemittel, so sinkt der Wasseranteil der Ausgasungen auf ca. 40-50%. Hingegen steigt der Restanteil, der auf sich zersetzende Bindemittel beruht. Schlussfolgernd ist festzuhalten, dass die unbehandelten Materialien (vorzugsweise ohne Binder) definitiv eine Temperaturvorbehandlung mindestens zur Eliminierung von Wasser benötigen, um sie für „Hochtemperatur-VIPs“ einsatzfähig zu machen. Das Identifizieren einer solchen Temperaturvorbehandlung könnte als weiterführende Arbeit mit der vorliegenden Versuchsapparatur durchgeführt werden.

1. Einleitung

Um thermische Verluste zu minimieren, ist der Einsatz von Dämmschichten eine einfache und effektive Methode. Die dem Verlustwärmestrom Q_{Verlust} proportionale Größe ist die Wärmeleitfähigkeit λ , welche damit als Grad der Dämmleistung herangezogen werden kann. Ein niedrigerer λ -Wert bedeutet eine höhere Isolationswirkung. Konventionelle Dämmstoffe wie Glaswolle oder Polystyrolschaum besitzen λ_{total} -Werte von ca. $\lambda_{\text{total}}=0,03$ bis $\lambda_{\text{total}}=0,05$ W/(m K) [1]. Im Vergleich dazu sind Wärmeleitfähigkeiten der Vakuumisulationspaneelle (VIP) mit Werten zwischen $\lambda_{\text{total}}=0,002$ bis $\lambda_{\text{total}}=0,008$ W/(m K) [2] etwa 8 bis 10 mal niedriger. Dies äussert sich auch im benötigten Platzbedarf. Bei gleicher Isolationsleistung benötigen VIPs ca. 10 mal geringere Schichtdicken [3].

Vakuumdämmungen bestehen aus einem Kernmaterial (z.B. Glasfasern oder gepresste Schüttungen) und sind in einer gasdichten Folie eingeschweißt (vgl. Abbildung 1).



Abbildung 1: Aufbau eines Vakuumisulationspaneels [4]

Die resultierende Wärmeleitfähigkeit einer Dämmung allgemein setzt sich additiv aus den Komponenten Wärmeleitung durch das Gas (Anteil an λ_{total} : 2/3), Wärmeleitung durch die Festkörperstruktur (1/6) und Wärmetransport durch Strahlung (1/6) zusammen. In Vakuumdämmungen werden nun durch Evakuieren des inneren Kerns die Gaswärmeleitung und damit der größte Beitrag zur totalen Wärmeleitfähigkeit annähernd eliminiert. Dabei liegen in VIPs mit Kernen aus gepressten Schüttungen (z.B. Kieselsäure) Restgasdrücke im Bereich zwischen $p_{\text{Restgas}}=1$ und $p_{\text{Restgas}}=5$ mbar vor. VIPs mit Faserkernmaterialien benötigen noch niedrigere Drücke $p_{\text{Restgas}} < 1$ mbar [2], um die Gaswärmeleitfähigkeit auf ein Minimum zu senken. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{total} vom Restgasdruck p_{Restgas} im VIP. Es wird ersichtlich, dass bereits bei geringem Ansteigen des Restgasdrucks um wenige mbar die Wärmeleitung durch das Gas sehr stark zunimmt. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Faserkernmaterialien, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden. Überdies ist in Abbildung 2 der Einfluss der Porengrösse (Hohlräume zwischen den Fasern bzw. Teilchen) zu sehen. Bei Material mit kleineren Poren verschiebt sich der Anstieg der Kurve weiter in Richtung höheren Gasdrucks. Es wird damit eine größere Druckänderung toleriert, bevor es zu einer unerwünschten Ausprägung der Wärmeleitfähigkeit kommt. Dieser Zusammenhang gründet sich darauf, dass die Gaswärmeleitfähigkeit entscheidend vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen zu den Dimensionen der

Poren abhängt. Ist die mittlere freie Weglänge kleiner als die Porengröße wird viel Wärmeenergie zwischen den Teilchen ausgetauscht und transportiert (Molekül-Molekül-Stöße). Ist sie größer, oder liegen entsprechend kleine Dimensionen der Poren vor, so sind Molekül-Wand-Stöße dominierend, bei denen ein Energietransport nur noch zwischen den Wärme austauschenden Oberflächen stattfindet [5]. Hier zeigt sich die Grundidee von Vakuumdämmungen, bei denen ein niedriger Restgasdruck zu großen mittleren freien Weglängen der Gasteilchen und damit einem sehr geringem Energietransport durch das Gas führt.

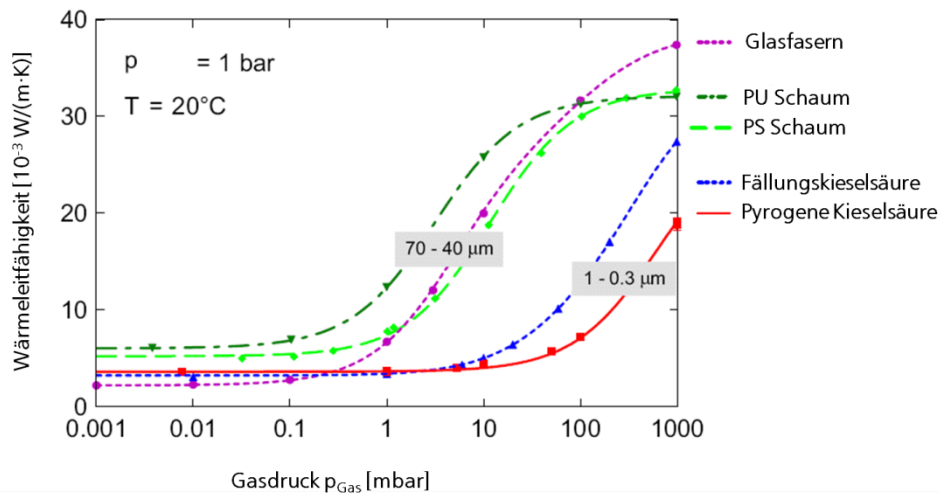


Abbildung 2: Zusammenhang Gaswärmeleitfähigkeit und Restgasdruck in VIPs bei unterschiedlichen Materialien und Porengrößen [6]

Ein Druckanstieg im VIP-Inneren kann vorwiegend durch zwei Prozesse hervorgerufen werden. Zum einen kann Luft durch die äußere Hülle in das Innere diffundieren und zum anderen kann das Kernmaterial selber ausgasen. Ausgasungen stellen eine Abgabe von Gasteilchen dar, die am/im Kernmaterial ad-/absorbiert sind. Durch Erwärmung wird der Vorgang der Desorption bzw. Ausdiffusion (beide führen zur Teilchenabgabe) beschleunigt. Unter dem Gesichtspunkt, dass VIPs in höher temperierten Systemen (z.B. thermische Flachkollektoren) eingesetzt werden sollen, ist es nun erforderlich, das Ausgasungsverhalten von Kernmaterialien und speziell in dieser Arbeit von Faserkernmaterialien zu untersuchen.

2. Ansatz der Arbeit

Um quantitativ wie qualitativ Aussagen bezüglich des Ausgasungsverhalten treffen zu können, muss zum einen erfasst werden, *wie viel* und zum anderen *was* ausgast. Die Quantität der ausgasenden Stoffe wird über den Masseverlust der Materialprobe ermittelt, indem die Probe im Vakuum während eines Heizvorgangs gewogen und der gemessene Masseverlust als direktes Mass für die Ausgasungsmenge herangezogen wird. Die Analyse der qualitativen Zusammensetzung der Ausgasungen findet mittels zeitgleich durchgeführter Massenspektrometrie statt. In Abbildung 3 sind die Zusammenhänge gezeigt, wie schlussendlich auf die Änderung des Gasdrucks und der Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden soll.

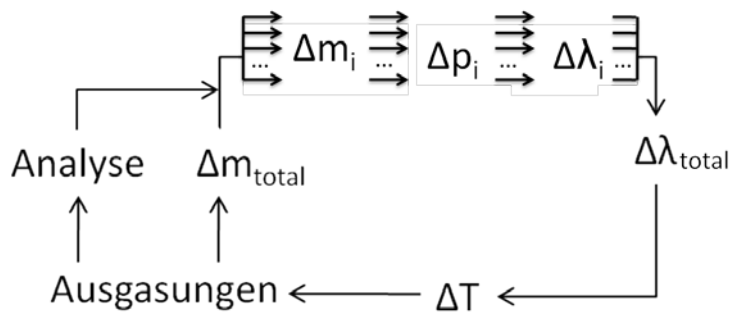


Abbildung 3: Ansatz der Arbeit

Der durch Erwärmung beschleunigte Prozess der Ausgasung äussert sich in einer Masseänderung Δm_{total} der Materialprobe. Mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse der Ausgasungen und damit dem Wissen der Gaszusammensetzung ist es möglich, die totale Masseänderung in gasspezifische Masseänderungen Δm_i zu zerlegen. Diese können mit dem Modell des idealen Gases in Partialdruckänderungen Δp_i und weiter in Änderungen der Gaswärmeleitfähigkeit $\Delta \lambda_i$ umgerechnet und schliesslich zu einer Änderung der totalen Wärmeleitfähigkeit $\Delta \lambda_{\text{total}}$ zusammengefasst werden [1], [7], [8]. Die geänderte Wärmeleitfähigkeit des Materials führt zu einem geänderten Temperaturverhalten der Dämmschicht. Diese kann sich immer stärker erwärmen, was zu weiteren Ausgasungen führt. Der Kreisläuft ist solange aktiv, bis durch sich einstellende Gleichgewichte keine Ausgasungen mehr stattfinden.

3. Versuchsaufbau, Ablauf, Materialien

Der für die Messungen benötigte Versuchsaufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und umgesetzt. Er sollte die drei folgenden Hauptanforderungen erfüllen:

- Wägung im Vakuum
- Probenheizung
- Massenspektrometrie

3.1. Wägung im Vakuum

Zur Wägung im Vakuum war die erste Überlegung der Einsatz eines Wägebalkens mit Dehnmessstreifen (DMS). Dieser ist vergleichsweise günstig und enthält keine elektronischen Komponenten, die durch das Vakuum möglicherweise beeinträchtigt werden. Zudem sind Kunststoff- und Gummibestandteile von z.B. elektronischen Bauteilen oder Kabelisolierungen im Vakuum kritisch zu betrachten, da sie ebenfalls ausgasen und den Restgasdruck im Vakuumbehälter erhöhen können. Dies kann dazu führen, dass der für das Massenspektrometer nötige Hochvakuum-Druck von $p < 10^{-4}$ mbar nicht mehr erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei DMS-Wägebalken erprobt: Einer war separat erhältlich und der zweite stammte aus einer Laborwaage, welche zu diesem Zweck umgebaut wurde. Beide Wägebalken zeigten jedoch eine zu geringe Empfindlichkeit und damit nicht genügend Teilungsschritte, um den Masseverlust hinreichend genau zu quantifizieren. Dem könnte man mit deutlich gesteigerten Probengrössen und damit grösseren Masseänderungen entgegenwirken. In diesem Fall jedoch war wegen einzuhaltender geometrischer Grenzmasse sowie angestrebter homogener Erwärmung der Probe, wie sie nur mit relativ kleinen Probengrössen erreichbar ist, kein praktikabler Einsatz

möglich. Zudem trat bei beiden Wägezellen ein nicht reproduzierbares Driften auf, was eine korrekte und wiederholbare Beobachtung der Masse über längeren Zeitraum undurchführbar macht. Diese beiden Punkte – zu geringe Auflösung bei vorgesehener Probengrösse und nicht reproduzierbares Driften – führten dazu, das Prinzip der DMS-Wägezelle nicht weiter zu verfolgen.

Bei der geforderten Auflösung von ca. 1mg kam als praktikable Lösung nur der Einsatz einer elektromagnetisch kompensierenden Waage (EMK-Waage) in Frage. Bei der Anschaffung einer solchen Waage wurde darauf geachtet, dass das Display abnehmbar ist, denn EMK-Waagen werden bis auf einige Modelle vorwiegend als Kompaktgeräte mit integriertem Display angeboten. Nach Rücksprachen mit dem Hersteller sollte die Waage an sich im Vakuum funktionieren, das Display hingegen ausserhalb des Vakuumbehälters platziert werden. Die Funktionsfähigkeit der Waage im Vakuum wurde bestätigt, der Einfluss des Vakuums auf das Wäageergebnis überprüft und entsprechende Korrekturfaktoren ermittelt. Diese wurden mit den angezeigten Massen verrechnet, um die tatsächlichen Massen zu erhalten.

3.2. Probenheizung

Da die Materialprobe während des Versuchs durchgehend gewogen werden sollte, kam eine Heizung mit direktem Kontakt zur Probe nicht in Frage. Stattdessen sollte die Wärmeenergie in Form von Strahlung auf das Material übertragen werden. Dafür wurde ein mechanischer Aufbau konzipiert und gefertigt. Dieser besteht aus einem glockenförmigen Strahler aus Stahlblech, welcher mit einem Widerstandsheizleiter erwärmt wird. Um die Strahlungsverluste an die Umgebung zu minimieren und zudem zu verhindern, dass sich andere Teile der Vakuumapparatur aufheizen, wurden zwei Strahlungsschirme in Form von dünnen Aluminiumblechen integriert (Nr. 1 in Abbildung 4). Der Einsatz von PTFE-Bauteilen zur Auflage der Probe (Nr. 5 und 7) verhindert zudem einen übermässigen Wärmefluss der erwärmten Probe in das Wägesystem. Ein weiterer Strahlungsschirm unterhalb der Probe (Nr. 6) blockt überdies Wärmestrahlung ab, die sonst zur Erwärmung der Waage über die zulässige Betriebstemperatur hinaus führen würde. Abbildung 5 zeigt die Vakuumeinbauten in Form der Probenheizung und der Waage.

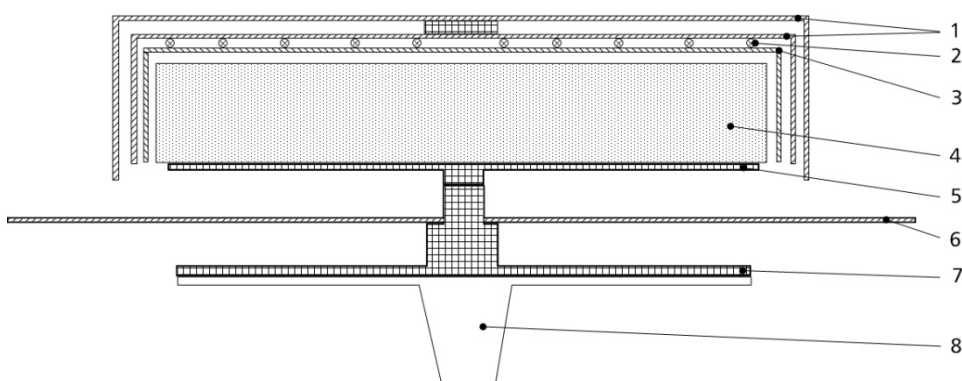


Abbildung 4: Probenheizung (1: doppelter Aluminium-Strahlungsschirm; 2: ummantelter Heizleiter; 3: Strahler aus Stahlblech; 4: Probe; 5: PTFE-Aufsatz; 6: aufgesteckter Aluminium-Strahlungsschirm; 7: PTFE-Halterung; 8: Waagenteller (bereits Teil der Waage))

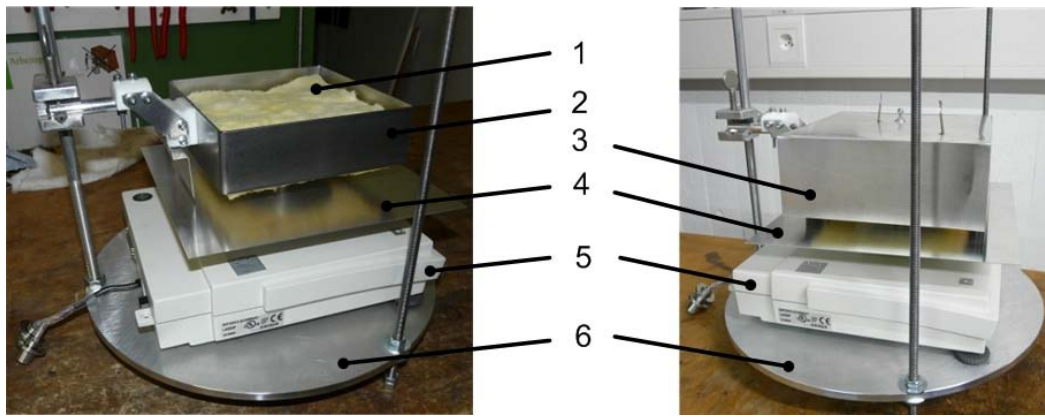


Abbildung 5: Vakuumeinbauten zur Wägung und Probenheizung (1: Probe; 2: unterer Teil des Heizstrahlers; 3: oberer Aufsatz des Heizstrahlers; 4: unterer Strahlungsschirm; 5: Waage; 6: Grundplatte mit Stabsystem)

3.3. Massenspektrometer

Die Anwendung des Massenspektrometers war in der Hinsicht kritisch, dass der nötige niedrige Betriebsdruck von $p < 10^{-4}$ mbar erreicht wird. Mit dem Einbau der Waage, die viele elektronische Bauteile enthält, und der vielen Sensorleitungen kam es zu den bereits erwähnten Ausgasungen aus vor allem Kunststoffteilen und auch aus eingeschlossenen Mikrovolumina (sog. virtuelle Lecks durch Sacklochbohrungen oder eingeschlossene Luftvolumen in elektronischen Bauteilen). Dies führte dazu, dass ein Restgasdruck im Rezipienten von unter $p = 10^{-4}$ mbar nicht mehr erreicht werden konnte, sondern dieser lediglich im Bereich um $p = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar lag. Um dennoch Massenspektrometrie und Wägung gleichzeitig durchführen zu können, wurde das Prinzip des differentiellen Pumpens angewendet, bei dem das Massenspektrometer an einem Teilvolumen angeschlossen wird, welches durch eine Blende mit dem Hauptvolumen verbunden ist. Dieses Teilvolumen wird ebenfalls gepumpt, wodurch sich ein Druckgefälle hinter der Blende einstellt und ein ausreichend tiefer Restgasdruck erreicht wird.

3.4. Gesamtaufbau

Der gesamte Aufbau besteht aus dem Vakuumbehälter (Nr. 1 in Abbildung 6) und den o.g. Einbauten (Nr. 3 bis 5), einem großen Pumpstand (Nr. 7) für den Rezipienten, einem kleinen Pumpstand (Nr. 8) für das differentiell gepumpte Volumen (Nr. 10), dem Massenspektrometer (Nr. 11) und einigen Ventilen (Nr. 6). Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 6, eine fotografische Abbildung 7.

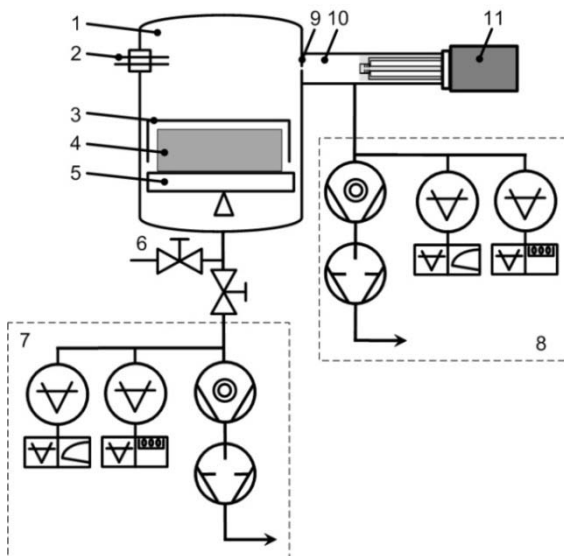


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Messapparatur (1: Rezipient; 2: Elektrodurchführungen (Spannung für Heizstrahler und Waage, Signalleitungen); 3: Heizstrahler; 4: Probe; 5: Waage; 6: Belüftungsventil; 7: großer Pumpstand mit dualem Druckmesssystem; 8: kleiner Pumpstand mit dualem Druckmesssystem; 9: Blende; 10: differentiell gepumptes Volumen; 11: Massenspektrometer)



Abbildung 7: Gesamte Messapparatur (1: großer Pumpstand; 2: Rezipient mit Einbauten und Elektrodurchführungen; 3: kleiner Pumpstand; 4: externe Anzeige- und Bedieneinheit der Waage; 5: Massenspektrometer)

3.5. Versuchsablauf

Die Vorbereitung der Proben beinhaltet deren Zuschnitt auf ca. $V=150 \times 150 \times 50 \text{ mm}^3$ und eine mindestens 24-stündige Konditionierung an Laborluft ($T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$, $rH = 35 \pm 5\%$). Die so präparierte Materialprobe wird auf den Waagenaufsatz (Nr. 5 in Abbildung 4) platziert und die Probenheizung entsprechend Abbildung 4 positioniert, wobei darauf zu achten ist, dass diese das Material nicht berührt und so die Wägung verfälscht. Liegt die Probe am richtigen Platz, wird die Aufzeichnung der Massewerte mit dem PC gestartet.

Anschliessend wird der Rezipient geschlossen und die Evakuierung initiiert. Nach drei Stunden sinkt der Restgasdruck im Rezipienten auf ca. $p=3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Im Teilvolumen (Nr. 10 in Abbildung 6) herrscht nach dieser Zeit ein Gasdruck von $p=10^{-5}$ mbar. Dieser erlaubt das Einschalten des Massenspektrometers. Zudem wird nach drei Stunden der Heizstrahler aktiviert und innerhalb von zwei Stunden auf eine Temperatur von $T_{\text{Heiz}}=230^{\circ}\text{C}$ gebracht. Diese Heiztemperatur resultiert in einer Oberflächentemperatur der heizungszugewandten Seite der Materialprobe von ca. $T_{\text{P,O}}=200^{\circ}\text{C}$. Die mittlere Probentemperatur kann mit ca. $T_{\text{P,Ø}}=160^{\circ}\text{C}$ approximiert werden, wobei ein annähernd linearer Temperaturgradient innerhalb des Materials vorliegt, was Messungen ergeben haben.

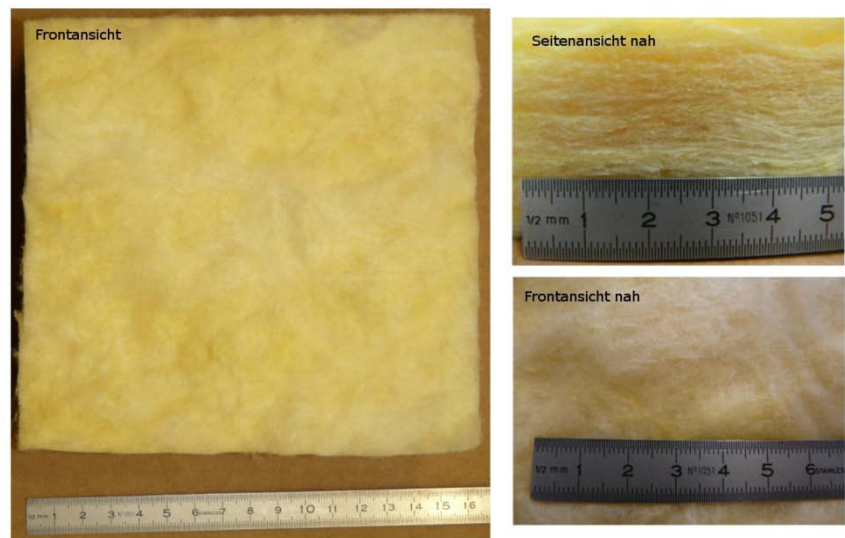
Insgesamt wird das Material 24 Stunden lang dem eingeschalteten Heizstrahler ausgesetzt. Während dieser Zeit ist das Massenspektrometer als auch die Waagen-Aufzeichnung aktiv. Nach Beendigung der Heiz- und der darauffolgenden Abkühlphase werden Masseaufzeichnung sowie Massenspektrometer deaktiviert und nach einer weiteren Abkühlzeit der Ionenquelle des Massenspektrometers der Flutungsprozess mit Umgebungsluft eingeleitet. Daraufhin kann ein neuer Durchgang begonnen werden.

3.6. Materialien

Insgesamt wurden fünf verschiedene Fasermaterialien untersucht, die nicht vorbehandelt wurden, sich in den Punkten Grundmaterial, Zusatzstoffe und Dichte unterscheiden und im Folgenden näher spezifiziert sind:

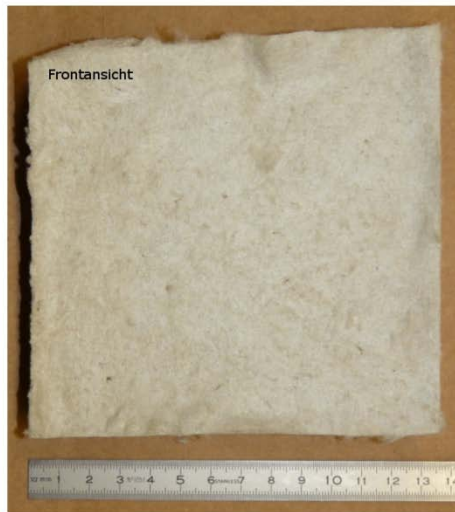
Material A: gelb, lose

- Handelsübliche Glaswolle (Bezeichnung: Integra ZKF 1-035)
- Bindemittel: Formaldehyd-Phenolharz sowie Harnstoff und Ammoniumsulfat
- Dichte: $\approx 30 \text{ kg/m}^3$



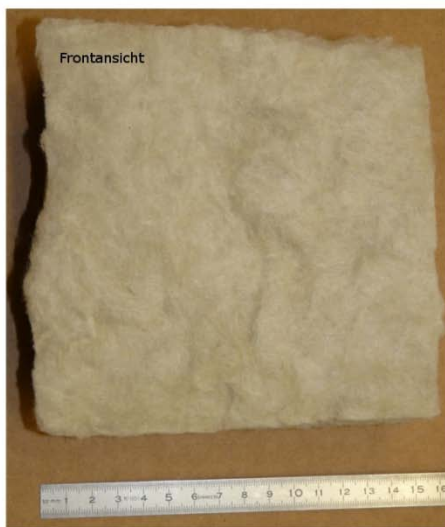
Material B: grau, gepresst

- Kombination aus Glas- und Steinwolle (Bezeichnung „Ultimate“)
- Keine Bindemittel
- Dichte: $\approx 250 \text{ kg/m}^3$



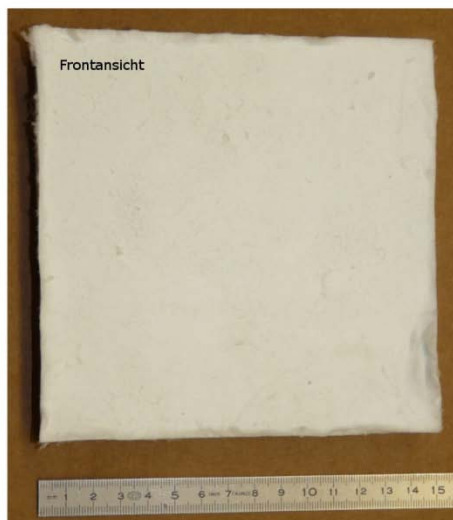
Material C: grau, lose

- Kombination aus Glas- und Steinwolle (Bezeichnung „Ultimate“)
- Bindemittel: Staubbindeöl
- Dichte: $\approx 12 \text{ kg/m}^3$



Material D: weiss, gepresst

- Reine Glaswolle
- Keine Bindemittel
- Dichte: $\approx 250 \text{ kg/m}^3$



Material E: weiss, lose

- Reine Glaswolle
- Keine Bindemittel
- Dichte: $\approx 12 \text{ kg/m}^3$



4. Ergebnisse

Wie in Abschnitt 2 beschrieben, wurde angestrebt, aus den Versuchen Angaben über quantitative Ausgasungsmengen und deren qualitative Zusammensetzung zu erhalten. Bis es möglich war, brauchbare Ergebnisse mit der Apparatur zu erzeugen, wurden eine Reihe Vorversuche durchgeführt. Diese beinhalteten Untersuchungen bezüglich des Driftverhaltens der Waage, Ermittlung eventueller Korrekturwerte für das Wäageergebnis, Temperaturverhalten des gesamten Aufbaus und hier vor allem der Temperatur der Waage, sodass die zulässige Betriebstemperatur nicht überschritten wird. Aus diesen Vorversuchen extrahierte Schlussfolgerungen in Form von Optimierungsschritten sind entsprechend in den Aufbau eingeflossen und bereits in der Beschreibung in Abschnitt 3 enthalten.

Die Analyse der qualitativen Zusammensetzung basiert auf Auswertungen der aufgenommenen zeitlichen Verläufe ausgewählter relevanter Massenzahlen. Bei Erwärmung verzeichnen nun einige der Massenzahlen einen Anstieg, was auf das Vorkommen bzw. die Zunahme bestimmter Spezies hindeutet. Zur Veranschaulichung soll an dieser Stelle beispielhaft der zeitliche Verlauf der Massenzahlen 2, 18, 28 und 44 für das Material D gezeigt werden (vgl. Abbildung 8).

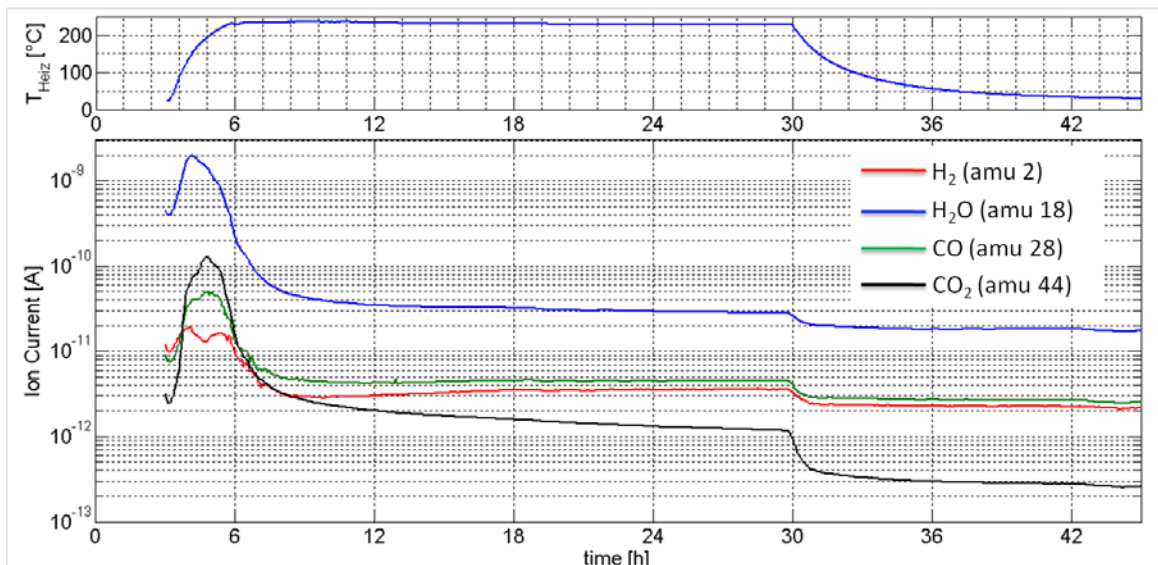


Abbildung 8: zeitlicher Verlauf der Massenzahlen 2, 18, 28 und 44 des Materials D bei Erwärmung

Aus Abbildung 8 wird einerseits die Temperaturabhängigkeit bestimmter Massenzahlen deutlich und andererseits ersichtlich, dass der größte Anteil der Ausgasungen auf Wasserdampf entfällt. Daneben sind geringe Vorkommen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu verzeichnen. Dieser Trend bestätigt sich mit zwei Ausnahmen bei allen Materialien, deren Versuchsergebnisse in Abbildung 9 zusammengefasst sind. Dieses Diagramm beinhaltet neben der Darstellung der ausgegasteten Menge in mg pro g Probenmasse auch die qualitative Zusammensetzung der Ausgasungsstoffe. Auffällig sind vor allem die Materialien A und C mit hohen Ausgasungsraten von ca. $r=9$ bzw. $r=6,5$ mg/g im Vergleich zu den anderen Materialien mit Raten zwischen $r=1$ und $r=2$ mg/g. Zudem weisen diese beiden Medien geringere Wasseranteile von 30-40% und dafür deutlich höhere Restanteile auf (rote Bereiche).

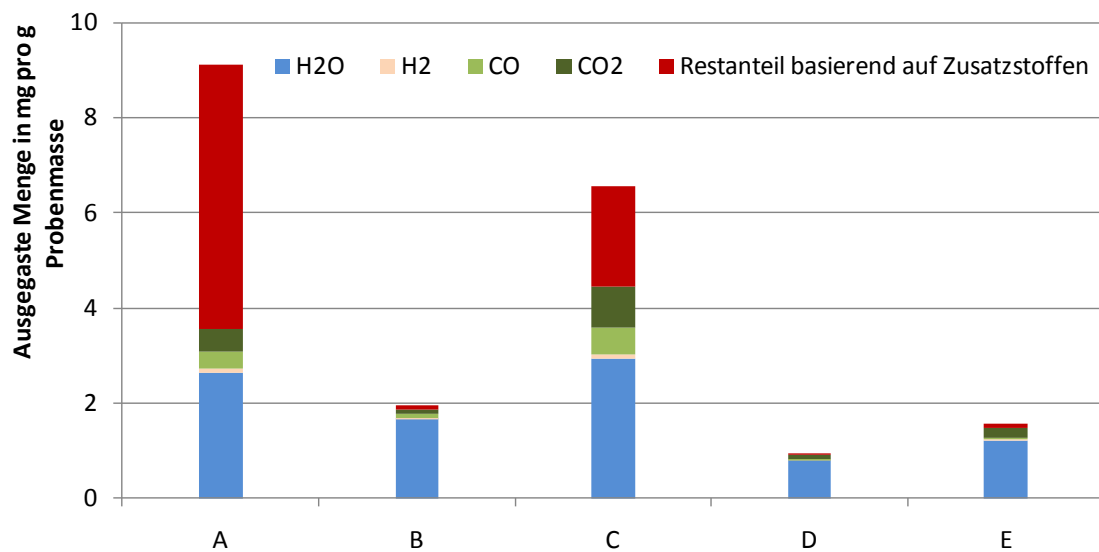


Abbildung 9: Umfang und Zusammensetzung der Ausgasungen verschiedener Fasermaterialien

Diese Restanteile ergeben sich aus Spuren verschiedenen Kohlenwasserstoff-Gruppen vorwiegend der Reihe C_nH_{2n+2} und sind auf das Vorkommen von Zusatzstoffen in Form von Bindemitteln zurückzuführen. Wie aus der Materialübersicht zu erkennen ist, beinhalten diese beiden Materialien gerade Bindemittel, was sich mit der Aussage aus den Versuchen deckt. Ausgasungen der Materialien ohne Bindemittel sind hingegen durch sehr hohe Wasseranteile von 80-90% gekennzeichnet.

Der Zusammenhang der Ausgasungsmassen und der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit kann mit folgender Gleichung erfasst werden:

(1)

Je nach Zusammensetzung der ausgasenden Stoffe unterliegen und Schwankungen zwischen $\lambda = 0,017 \dots 0,022 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ und $\lambda = 0,15 \dots 0,19 \text{ mg/g}$. Bei der Angabe von λ sowie aus Abbildung 10 werden ersichtlich, dass bereits geringste Ausgasungsmassen von $<0,6 \text{ mg/g}$ ausreichend sind, um die Gaswärmeleitfähigkeit nahezu voll auszubilden. Schwankungen der Gaswärmeleitfähigkeit zwischen $\lambda = 0,017 \dots 0,022 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ sind mit der differierenden Zusammensetzung der Gase erklärbar.

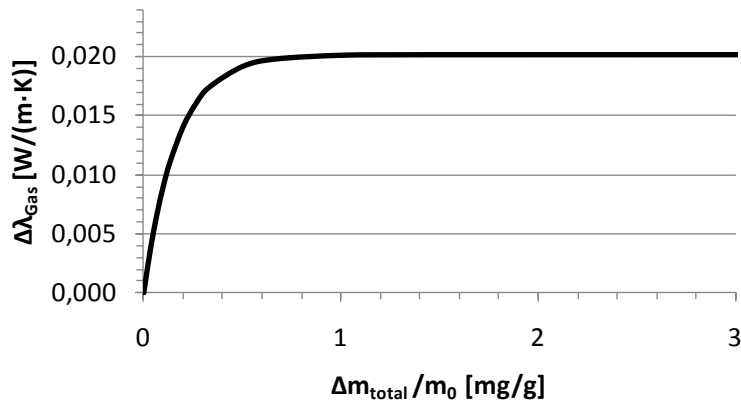


Abbildung 10: Mittlere Änderung der Gaswärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der durch Ausgasung verursachten Masseverluste (mit $\lambda' = 0,02 \text{ W/(m·K)}$ und $m_T = 0,17 \text{ mg/g}$)

Die hier untersuchten und nicht vorbehandelten Materialien weisen sehr hohe Ausgasungsraten auf. Dies ist zunächst ganz klar darauf zurückzuführen, dass die Proben im Rahmen dieser Arbeit versuchsbedingt an Luft konditioniert wurden und mit Wasserdampf gesättigt sind, was nicht immer die Herstellerbedingungen abbildet, bei denen die Materialien unter einer gewissen Vakuumumgebung verarbeitet werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass es in VIPs unter Wärmeeinfluss selbst durch geringste Ausgasungen zu akuten Erhöhungen der totalen Wärmeleitfähigkeit kommen und sich die Wärmeisolationwirkung bis zu einem Faktor 10 verschlechtern kann. Infolgedessen kann schlussfolgernd festgehalten werden, dass Kernmaterialien, welche in Hochtemperatur-VIPs eingesetzt werden sollen, unbedingt eine umfangreiche Temperatur-Vorbehandlung (Vakuum + hohe Temperatur) durchlaufen müssen und zu überlegen ist, die während des Herstellungsprozesses vorherrschende Standard-Vakuumumgebung entsprechend anzupassen. Mit einem solchen Vorbehandlungsprozess, soll vor allem leicht eliminierbares Wasser entfernt werden, sodass es bei erneuter Erwärmung des Materials nicht zu hohen und durch Wasser geprägten Ausgasungsraten kommt. Ausgasungsraten eines solchen Materials würden *sehr viel geringer* ausfallen und damit zu deutlich kleineren Anstiegen der Wärmeleitfähigkeit führen. In wie weit durch eine Temperaturvorbehandlung ausgasende Bindemittel entfernt werden können, müsste in weiteren Versuchen geprüft werden. Generell sind die Materialien ohne Bindemittel eher für den Einsatz in VIPs zu empfehlen, da sie vorwiegend den zuvor leicht entfernbaren Wasserdampf ausgasen. Wie eine Temperaturvorbehandlung aussehen könnte, wäre ein Thema für weiterführende Untersuchungen, für die sich die aufgebaute Versuchsanlage nutzen liesse.

Im Rahmen des „Zweiten Symposium Aktiv-Solarhaus“ vom 23./24. September 2010 in Luzern wurden Teile der Resultate präsentiert [9].

5. Literatur

- [1] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), *VDI-Wärmeatlas. Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang*, Springer, Berlin, 2005.
- [2] R. Caps, H. Beyrichen, D. Kraus, und S. Weismann, "Quality control of vacuum insulation panels: Methods of measuring gas pressure," *Vacuum*, vol. 82, März. 2008, S. 691-699.
- [3] R. Baetens, B.P. Jelle, J.V. Thue, M.J. Tenpierik, S. Grynning, S. Uvsløkk, und A. Gustavsen, "Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond," *Energy and Buildings*, vol. 42, Feb. 2010, S. 147-172.
- [4] Annex 39 Subtask A, *Study on VIP-components and Panels for Service Life Prediction of VIP in Building Applications*, Report HiPTI-IEA/ECBCS Annex 39 (Subtask A), 2005.
- [5] H. Simmler und S. Brunner, "Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life," *Energy and Buildings*, vol. 37, Nov. 2005, S. 1122-1131.
- [6] U. Heinemann, "Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gasdrucks (ZAE Data)," URL: http://www.vip-bau.de/d_pages/technik/vip/funktionsweise.htm , www.vip-bau.de - evakuierte Wärmedämmung im Bauwesen, abgerufen am 18.06.2010.
- [7] W. Umrath, *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Köln: Leybold Vacuum, 2002.
- [8] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), *VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, VDI GmbH, Düsseldorf, 1977.
- [9] P. Gantenbein, S. Petrasch, E. Frank, *Ausgasung von Kernmaterialien für Vakuumdämmstoffe*, OTTI: Zweites Symposium Aktiv-Solarhaus 23./24. September, Tagungsband, 2010.