

DIPLOMARBEIT

**DESIGN UND AUFBAU EINES EXPERIMENTS ZUR
UNTERSUCHUNG DER UNTERKÜHLUNG UND
NUKLEATION VON
PHASENWECHSELMATERIALIEN FÜR THERMISCHE
SPEICHER**

Ausgeführt an der Fakultät für
Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Hofmann
(Institut für Energietechnik und Thermodynamik)

und

Dipl.-Ing. Dr.techn. Florian Hengstberger
(AIT-Austrian Institute of Technology)

durch

Jan Kratky
Matr.-Nr. 0625549
Stud.-Knz. 066 460

4. Dezember 2016

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
d.h	das heißt
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, engl. differential scanning calorimetry
engl.	englisch
Gl.	Gleichung
Kap.	Kapitel
PCM	Phasenwechselmaterial, engl. phase-change material
Tab.	Tabelle
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Dimensionslose Kennzahlen

Bi	Biot-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

griechische Symbole

α, h	Wärmeübergangskoeffizient	$\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \right]$
α_L	Wärmeausdehnungskoeffizient	
Δ	Differenz zwischen zwei Werten	
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\left[\frac{\text{J}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right]$
μ	dynamische Viskosität	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
ν	kinematische Viskosität	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$

ρ	Dichte	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}\right]$
ε	Emissionsgrad eines Körpers	
ζ	Druckverlustbeiwert	

Symbole

\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
\dot{T}	Temperaturänderung	$\left[\frac{\text{K}}{\text{s}}\right]$
\dot{V}	Volumenstrom	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right]$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
a	Temperaturleitfähigkeit	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
d	Abstand der Schmelzfront zum Behältermittelpunkt	[m]
F	Sichtfaktor (engl. view factor)	
G	Gibbs-Energie	[J]
H	Enthalpie	[J]
L	latente Wärme	[J]
l	characteristische Länge	[m]
m	Masse	[kg]
P	Leistung	[W]
p	Druck	[Pa]
Q	Wärme	[J]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
U	innere Energie	[J]
u	Fluidgeschwindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	7
2. Grundlagen	9
2.1. Arten der Wärmespeicherung	9
2.1.1. Sensible Wärmespeicher	9
2.1.2. Latentwärmespeicher	10
2.2. Phasenumwandlung	11
2.2.1. Phasenumwandlung 1. Ordnung	12
2.2.2. Reale Phasenumwandlung	12
2.3. Unterkühlung und Nukleation	13
2.4. Anforderungen an Latentwärmespeicher	15
2.5. Arten der Phasenwechselmaterialien	16
2.6. Kalorimetrische Messmethoden	17
2.6.1. Dynamische Differenzkalorimetrie	17
2.6.2. T-History	19
2.6.3. Unterschied DSC - T-History	20
3. Vorexperiment	22
3.1. Vorbereitungen und Überlegungen	22
3.2. Mannit	25
3.3. Ergebnis	28
3.4. Überlegungen zum Aufbau des Messgerätes	31
4. Dymola-Berechnungen	34
4.1. Voraussetzungen und Parameter des Messgerätes	34
4.2. Stoffwerte für Luft	36
4.3. Druckabfall	37
4.4. Verdichter und Heizer	39
4.5. Probenraum und Probenbehälter	40
4.6. Verbindungsrohr	42
4.7. Probe	42
5. Design	46
5.1. Tragegerüst	46
5.2. Lufterhitzer	48
5.3. Fluidisierungskissen	50
5.4. Wellschlauch	51
5.5. Probenraum	51
5.6. Probenbehälter	53

5.7. Sensoren	55
5.7.1. Thermoelemente	55
5.7.2. Infrarot-Sensor	58
5.8. Programmierung	59
5.9. Fertiger Versuchsaufbau	62
6. Untersuchungen und Testmessungen	68
6.1. Untersuchungen der Infrarot-Sensoren	69
6.2. Probenraumtemperatur	73
6.3. Rauschen	77
6.4. Erythrit-Messung	79
6.4.1. Aktive Kühlung	79
6.4.2. Passive Kühlung	80
6.5. Mannit-Messung	85
6.5.1. Aktive Kühlung	85
6.5.2. Passive Kühlung	87
6.6. Einfluss der Wärmestrahlung	88
6.7. Thermische Dehnung	89
7. Verbesserungsvorschläge	90
7.1. Thermoelemente	90
7.2. Infrarot-Sensoren	91
7.3. Probenraum	91
7.4. Probenbehälter und Referenzprobe	92
7.5. Lufterhitzer	93
7.6. Fluidisierungskissen	93
7.7. Luftleitung	93
8. Resultate und Ausblick	95
9. Zusammenfassung	97
A. Anhang	98
A.1. Dymola-Code	98
A.2. LabJack T7 - Code	100

1. Motivation

Durch die steigenden CO₂-Emissionen und dem daraus folgenden Treibhauseffekt, die endlichen Ressourcen an fossilen Energieträgern und den anwachsenden Energiebedarf ist es ein wichtiges Ziel, Energie effizient und nachhaltig zu nutzen. Wärme spielt bei der Bereitstellung von Strom und mechanischer Energie eine wichtige Rolle, wobei jedoch ein Großteil ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird. Besser wäre es, Abwärme einem thermischen Speicher zuzuführen. Dadurch kann sie zu einem späteren Zeitpunkt wieder bereitgestellt werden oder einem anderen thermischen System zugeführt werden. So lassen sich generell Lastspitzen in Prozessen mit dynamischer Betriebsweise glätten oder die Versorgungssicherheit erhöhen.

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten thermische Energie zu speichern. Dabei wird in Kap. 2.1 auf die am weitesten verbreiteten thermischen Speicher eingegangen, den sensiblen Speicher und den Latentwärmespeicher. Bei der Verwendung von Latentwärmespeicher werden Materialien benutzt, welche einen Phasenwechsel vollziehen, sogenannte Phasenwechselmaterialien (engl. phase-change material, PCM). Dessen Stoffdaten stammen in der Literatur hauptsächlich aus einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung (engl. differential scanning calorimetry, DSC), wobei für diese Messungen geringe Massen benutzt werden.

Damit ein thermischer Speicher eine genügend große Menge an Wärme speichern kann, beinhaltet dieser eine weitaus größere Masse, verglichen mit der in einer DSC-Messung. Da aber der Grad der Unterkühlung von der Masse abhängt, eignen sich DSC-Messungen nicht zur Bestimmung der Unterkühlung in einem thermischen Speicher. Diese würden einen unzutreffenden Unterkühlungsgrad liefern und somit würde der Speicher falsch ausgelegt werden. Dies rührt von der Tatsache her, dass solche Speicher zur Wärmekopplung in einem eng begrenzten Temperaturintervall, um den Schmelzpunkt des Phasenwechselmaterials, agieren.

Ein weiteres Kriterium für die Auslegung eines thermischen Speichers ist die Schmelzdauer des Phasenwechselmaterials. Da diese eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, bildet sich eine gerichtete Schmelzfront aus. Somit wird eine gewisse Zeit benötigt, bis das Material den Phasenwechsel vollzogen hat. Zur Erniedrigung der Schmelzdauer, und in Folge dessen zu einem kürzeren Be- und Entladezyklus, können Zusätze mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit in das Phasenwechselmaterial hinzugegeben werden, wodurch das Material aber stark inhomogen wird. Für eine DSC-Messung benötigt man aber homogene, repräsentative Proben, welche in diesem Fall nicht geeignet sind.

Im Hinblick auf die bereits erwähnten Probleme bei Zugrundenahme einer DSC-Messung für die Auslegung eines thermischen Speichers, wird ein Messgerät gebaut, welches den Unterkühlungsgrad und die Schmelzdauer für inhomogene Proben mit einer großen Masse, bestimmen soll. Weiters sollen, auf Grundlage der T-History Methode, kalorimetrische Messungen möglich sein, um die Phasenwechselenthalpie und die spezifische Wärmekapazität bei inhomogenen Proben bestimmen zu können.

Ein Vorexperiment, welches als ähnliches Minimaexperiment, in Hinsicht auf das Messgerät, ausgeführt wird, soll dabei behilflich sein, das Problem zu analysieren um somit das Design und die Komponenten besser auswählen zu können. Anschließend wird eine Dymola-Simulation durchgeführt um thermodynamische und fluiddynamische Größen sowie Stoffwerte für die Auslegung des Messgerätes bestimmen zu können. Aufbauend auf der gewonnenen Erkenntnis des Vorexperimentes und der Dymola-Simulation werden die einzelnen Komponenten für das Messgerät ausgewählt. Nachdem das Messgerät fertig aufgebaut ist, sollen Untersuchungen und Testmessungen Fehler in der Konstruktion und dem Messprozess ausfindig machen. Im letzten Teil werden Verbesserungsvorschläge für eine optimale Messung aufgelistet und analysiert.

2. Grundlagen

2.1. Arten der Wärmespeicherung

Wärmespeicher können in drei Gruppen eingeteilt werden: sensible Wärmespeicher, Latentwärmespeicher und thermochemische Energiespeicher. Dabei ist es wichtig, dass die jeweilige Speichermethode reversibel ist, d.h. nach jedem Auf- und Entladevorgang soll die gleiche Menge an Wärme gespeichert werden können. Dies ist nicht trivialerweise gegeben und führt auf den Begriff der Temperaturwechselbeständigkeit (näheres siehe Kap. 2.4). [13]

Sensible Wärmespeicher und Latentwärmespeicher sind die am meisten verbreitete Art unter thermischen Speichern und werden im Folgenden näher behandelt. Sie zeichnen sich durch hohe Speicherdichten, verlustfreien Speicherung über einen großen Zeitraum und Einsetzbarkeit in einem großen Temperaturbereich aus. [2]

Bei thermochemischen Energiespeichern findet eine chemische Reaktion statt, entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Reaktion zweier Substanzen. Dabei kann Reaktionswärme freigegeben (exotherme Reaktion) oder Wärme von der Umgebung aufgenommen (endotherme Reaktion) werden. [13]

2.1.1. Sensible Wärmespeicher

Wird einem sensiblen Speicher Wärme zugeführt, so macht sich dies direkt in einer Erhöhung seiner Temperatur bemerkbar, wobei kein Phasenwechsel durchlaufen wird. Der Name „sensibel“ rührt daher, dass das Material bei Wärmezufuhr einen „spürbaren“ bzw. „fühlbaren“ Temperaturanstieg erfährt. Dabei ist die gespeicherte Wärme ΔQ direkt proportional zur Temperaturerhöhung ΔT und der Fähigkeit des Stoffes thermische Energie zu speichern, der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p [$\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$]

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Bezieht man die Wärmekapazität auf die Masse so erhält man die spezifische Wärmekapazität c_p [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$], wobei der Zusammenhang $C_p = m \cdot c_p$ gilt. Damit ergibt sich

$$\Delta Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2.2)$$

Ein guter sensibler Wärmespeicher zeichnet sich dadurch aus, dass er bei geringen Massen und Temperaturunterschieden eine große Wärmemenge speichern kann, was sich auf eine hohe spezifische Wärmekapazität zurückführen lässt.

Eines der bekanntesten Materialien unter den sensiblen Speichern ist Wasser. Dieses zeichnet sich durch eine hohe spezifische Wärmekapazität ($4182 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ [33]), reichliches Vorkommen und damit verbundenen geringen Preis und toxikologische Unbedenklichkeit aus. Weiters eignen sich Feststoffe wie z. B. Steine, Ziegel, etc. sehr gut als Speicher. Gase hingegen haben eine stark niedrige volumetrische Wärmekapazität und werden deswegen nicht als Speichermedium eingesetzt. [13]

2.1.2. Latentwärmespeicher

Erhöht man kontinuierlich die Temperatur eines in fester Phase befindlichen Körpers, so gelangt man schließlich an einen Punkt, an dem das Material zu schmelzen beginnt (Schmelzpunkt). Führt man dem Körper nun weitere Wärme zu, so erhöht sich die Temperatur des Körpers zunächst nicht. Dies liegt daran, dass die ihm zugeführte Energie erst genutzt werden muss um die intermolekularen Verbindungen aufzubrechen und somit den Phasenübergang von fest auf flüssig zu vollziehen. Die Temperatur bleibt so lange konstant bis der Phasenwechsel abgeschlossen ist und der Stoff als Schmelze vorliegt (vergleiche Abb. 2.1). Die für den Phasenwechsel benötigte thermische Energie wird als latente Wärme (lat. „latens“: verborgen) bezeichnet. Sie ist im Material gespeichert und kann durch Kristallisation wieder freigegeben werden.

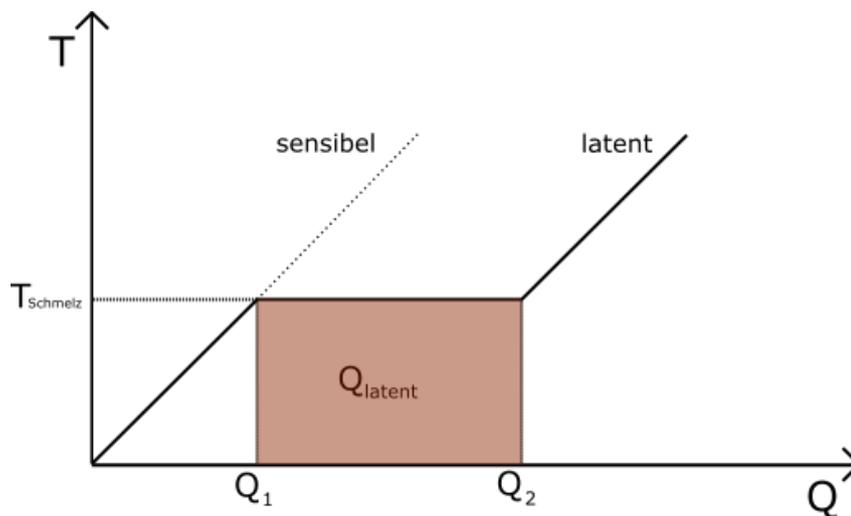


Abbildung 2.1.: Unterschied zwischen sensibler und latenter Wärme. Durch den Phasenwechsel wird latente Wärme Q_{latent} im Material gespeichert.

Nach dem Phasenwechsel macht sich jede weitere, dem Körper zugeführte Energie, wieder in einem sensiblen Temperaturanstieg bemerkbar. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Steigungen der Kurven vor und nach dem Phasenwechsel, da das Material eine von der Temperatur abhängige Wärmekapazität besitzt.

Die beim Phasenwechsel zugeführte Wärmemenge kann nicht wie in Glg. 2.2 durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden, da der Phasenwechsel bei einer konstanten Temperatur abläuft und somit $\Delta T = 0$ ist. Deswegen bezieht man sich auf die Enthalpiedifferenz ΔH zwischen den Aggregatzuständen. Die Zustandsgröße H wird oft bei Phasenumwandlungen, die bei konstantem Druck ablaufen, wobei sich das Volumen ändern kann, verwendet. [13]

Im Folgenden wird nach [33] der Zusammenhang zwischen der dem Körper zugeführten Wärmemenge und dem Enthalpianstieg angegeben. Die Enthalpie H ist eine Größe die sich aus der inneren Energie U , dem Druck p und dem Volumen V zusammensetzt

$$H = U + p \cdot V \quad (2.3)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik macht sich die einem System von außen zugeführte Wärmemenge δQ in einer Erhöhung der inneren Energie dU und zum anderen in einer Expansion des Volumens dV gegen den Druck p bemerkbar

$$\delta Q = dU + p \cdot dV \quad (2.4)$$

Dabei wird mit δ eine wegabhängige Prozessgröße bezeichnet und mit d eine wegabhängige Zustandsgröße. Aus Gl. 2.3 ergibt sich bei kleinen Änderungen

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = \delta Q + V \cdot dp \quad (2.5)$$

Ändert sich während eines Prozesses der Druck nicht (isobarer Prozess) so folgt aus Gl. 2.5

$$dH = dU + p \cdot dV = \delta Q \quad (2.6)$$

Somit entspricht der Enthalpieunterschied zwischen fester und flüssiger Phase, der dem Körper zugeführten latenten Wärme.

Weiters definiert man die Wärmekapazität als das Verhältnis der zugeführten Wärme zur Temperaturerhöhung und mit dem Resultat aus Gl. 2.6 lässt sich bei isobaren Prozessen anschreiben [13]

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p \quad (2.7)$$

Im Gegensatz zu sensiblen Speichern zeichnen sich Latentwärmespeicher durch eine hohe Speicherdichte aus. Betrieben werden sie in dem Temperaturbereich, in dem die Phasenwechseltemperatur liegt. [13]

Jedoch haben die verwendeten Phasenwechselmaterialien eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Bei der Auslegung eines Latentwärmespeichers muss darauf Rücksicht genommen werden und kann durch Zubauten bzw. Zusätzen, die eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, verbessert werden.

2.2. Phasenumwandlung

Als Phasenumwandlung wird der Prozess bezeichnet, bei dem der Stoff seinen Aggregatzustand ändert. Für thermische Speicher sind vor allem die Phasenübergänge fest-flüssig und flüssig-gasförmig von Bedeutung. In dieser Arbeit wird nur der Phasenübergang fest-flüssig besprochen.

2.2.1. Phasenumwandlung 1. Ordnung

Nach Ehrenfest liegt ein Phasenübergang 1. Ordnung vor, wenn die ersten Ableitungen der Gibbs-Energie $G = U + pV - TS$ nach einem intensiven Parameter wie Temperatur oder Druck unstetig wird. [34]

Somit besitzt die Enthalpie H bei der Phasenübergangstemperatur eine Unstetigkeitsstelle (vgl. Abb. 2.2). Dieser sprunghafte Unterschied in der Enthalpie wird bei den Latentwärmespeichern zur Speicherung von Wärme ausgenutzt. Durch diese Unstetigkeitsstelle folgt aus der Definition der Wärmekapazität C_p in Gl. 2.7, dass diese an dieser Stelle gegen unendlich geht. [15]

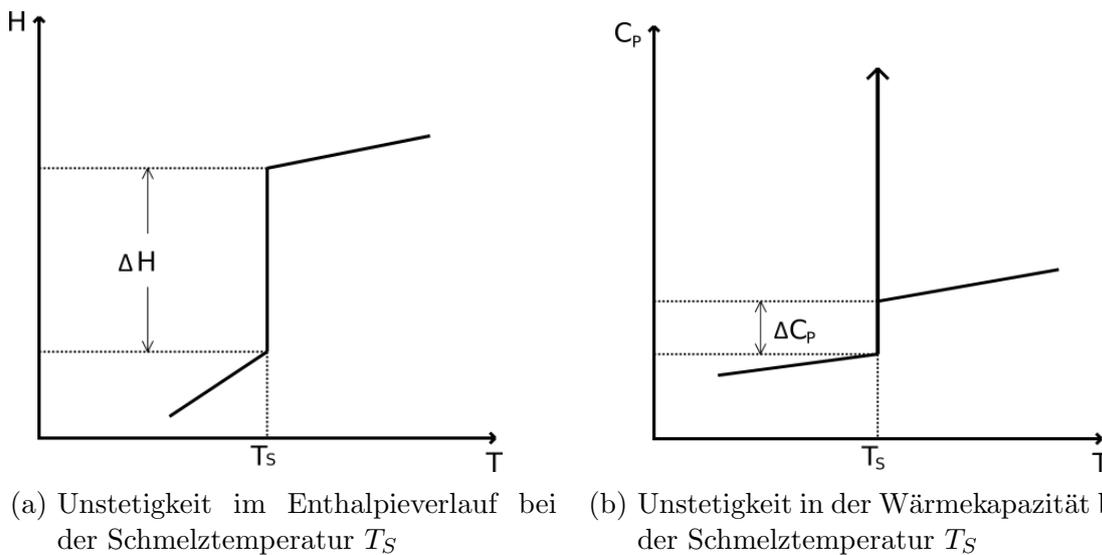


Abbildung 2.2.: Unstetigkeitsstellen beim Phasenübergang erster Ordnung für die Enthalpie und die Wärmekapazität bei der Schmelztemperatur T_S

2.2.2. Reale Phasenumwandlung

Eine reale Phasenumwandlung unterscheidet sich grundlegend von der theoretischen Phasenumwandlung. Reale Materialien weisen keine genau definierte Schmelztemperatur auf, sondern besitzen einen sogenannten Schmelzbereich (vgl. Abb. 2.3). Dies kommt daher, dass Störungen im Kristall zu einer lokal verringerten Bindungsenergie führen. So sind z.B. Atome und Moleküle an der Oberfläche weniger stark an den Kristall gebunden als solche im Material. Somit wird der Phasenübergang nicht einheitlich eingeleitet, sondern lokal an gewissen Stellen, an denen die Bindungsenergie geringer ist. [15]

Bei den Phasenwechselmaterialien ist es wichtig, dass sie einen definierten und engen Schmelzbereich aufweisen. Dieser darf sich während der Anwendung im thermischen Speicher nicht ändern, da sonst der Betriebspunkt zu höheren oder tieferen Temperaturen verschoben wird. Da jedoch diese Materialien aus Kostengründen eine nicht perfekte Reinheit besitzen, weisen sie immer einen Schmelzbereich und keinen genau definierten Schmelzpunkt auf. Der Enthalpieverlauf kann deswegen nur durch eine Messung bestimmt werden. [15]

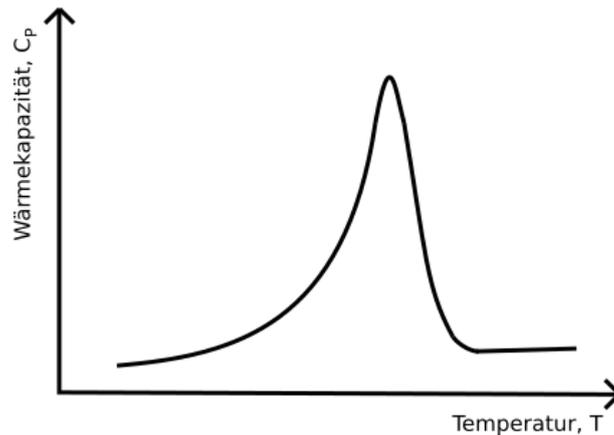


Abbildung 2.3.: Realer Verlauf der spezifischen Wärmekapazität C_p durch Störungen im Kristall

2.3. Unterkühlung und Nukleation

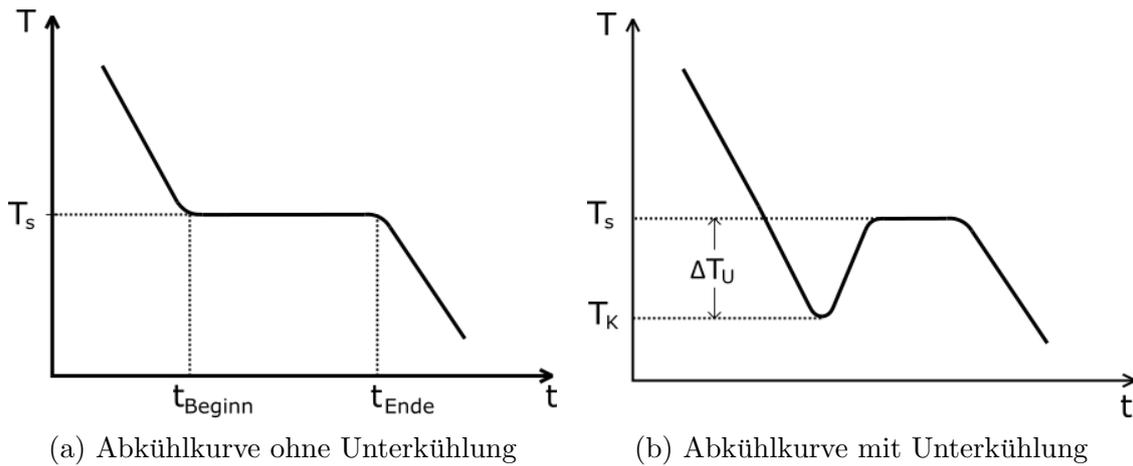
Kühlt man ein in einer flüssigen Phase befindliches Material kontinuierlich ab, so kann es vorkommen, dass, obwohl der Schmelzpunkt schon unterschritten wurde, der Phasenübergang noch nicht eingesetzt hat. Diesen Effekt nennt man Unterkühlung und die Schmelze „unterkühlte Flüssigkeit“. [15]

In Abb. 2.4a sieht man eine typische Abkühlkurve ohne Unterkühlung. Die Temperatur der Schmelze sinkt so lange bis die Phasenübergangstemperatur T_S zur Zeit t_{Beginn} erreicht ist. Ab diesem Moment wird die zuvor gespeicherte latente Wärme wieder freigegeben und zwar so lange bis das ganze Material erstarrt ist, d.h. bis zum Zeitpunkt t_{Ende} . Während dieser Zeit ändert sich die Temperatur des Materials nicht und bleibt konstant beim Schmelzpunkt. Erst nachdem die Schmelze vollständig auskristallisiert ist, kann sich das Material weiter abkühlen.

Bei einer Unterkühlung hingegen, wie in Abb. 2.4b zu sehen ist, beginnt das Einsetzen der Kristallisation unter dem Schmelzpunkt T_S bei T_K . Der Temperaturunterschied zwischen T_S und T_K wird als Unterkühlungsgrad ΔT_U bezeichnet. Beginnt das Material zu kristallisieren, so steigt durch die freiwerdende latente Wärme die Temperatur des Materials bis zum Schmelzpunkt an und verbleibt so lange dort bis der Phasenwechsel vollzogen ist.

Der Grad der Unterkühlung ist thermodynamisch begrenzt und zwar bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich die ersten Nukleationskeime mit einer bestimmten Größe in der Schmelze bilden. Der Prozess kann folgendermaßen eingeteilt werden: Zuerst muss die Schmelze übersättigen. Der Sättigungspunkt wurde überschritten, was normalerweise durch einen Phasenwechsel verhindert wird. Während dieser Phase bilden sich die ersten Nukleationskeime. Ist die Oberflächenenergie groß gegenüber der Kristallisationsenergie so zerfallen die Keime wieder. Erst oberhalb eines kritischen Keimradius wächst der Keim weiter und es kommt zu einer Kristallisation. Als nächstes lagern sich Kristalle des Materials durch Diffusionsprozesse an seiner Oberfläche an und bewirken ein weiteres Wachstum. [24]

Durch die Kristallisation wird wegen der Übergangsenthalpie so viel Wärme frei, dass sich der Stoff wieder bis die Schmelztemperatur aufwärmt. Würde die Temperatur weiter ansteigen so würden die bereits entstandenen Kristalle aufschmelzen und somit den Kristallisationsprozess behindern. [15]



(a) Abkühlkurve ohne Unterkühlung

(b) Abkühlkurve mit Unterkühlung

Abbildung 2.4.: Abkühlkurven (a) ohne Unterkühlung (b) mit Unterkühlung

Die freiwerdende Energie der kristallinen Phase hängt von der Größe des Kristallisationskeimes ab. Je größer der entstehende Keim, desto mehr Energie kann freigegeben werden. Sie ist direkt proportional zum Volumen und wächst somit mit der dritten Potenz des Radius r^3 . Jedoch muss Energie aufgebraucht werden um die Oberfläche des Keimes zu bilden $\propto r^2$. Werden diese beiden Energiebeiträge zusammen addiert ergibt sich ein Potentialwall, den der Keim überwinden muss (siehe Abb. 2.5). [15]

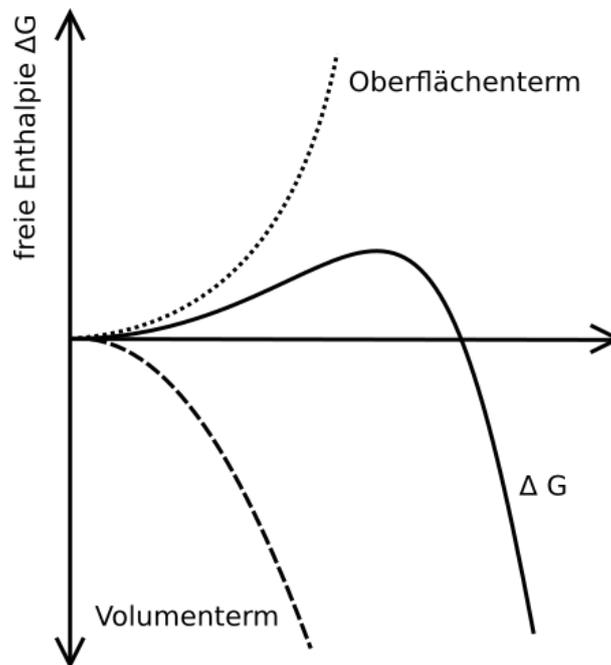


Abbildung 2.5.: Variation der freien Energie über den Radius des Keims. Erreicht der Nukleationskeim eine gewisse Größe, so kann es den Potentialwall überwinden und der Kristallisationsprozess setzt ein.

Sinkt nun die Temperatur weiter so steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Keim den Potentialwall überschreitet und die ganze Schmelze zur Kristallisation bringt. Da es ein statistischer Prozess ist, kann kaum vorhergesagt werden, wie groß der Grad der Unterkühlung sein wird. [15]

Man kann die Nukleation in zwei Gruppen einteilen:

- **Homogene Nukleation:**
Die Kristallisation wird durch einen Keim hervorgerufen, der sich innerhalb der Flüssigkeit aufbaut. Dabei müssen genügend viele Teilchen zusammentreffen. Es ist ein statistischer Prozess. [13]
- **Heterogene Nukleation:**
Diese werden durch Verschmutzungen des Materials, Unebenheiten des Probenbehälters oder durch spezielle Additive (Nukleationskeimbilder) hervorgerufen. [13]

Die gängigste Methode Unterkühlung zu verhindern ist das Beimengen von Nukleationskeimbildern in die Probe. Dabei sollen sie die gleiche kristalline Struktur haben wie die Probe damit die feste Phase an diesem Keim beginnen kann zu wachsen. Auch sollen sie einen höheren Schmelzpunkt haben als die Probe damit beim Freiwerden der Kristallisationswärme die Keime nicht zerstört werden. [13]

Eine weitere Methode um die Unterkühlung zu verhindern ist die Probe lokal in einem tieferen Temperaturbereich zu halten als der Rest der Probe. Dies kann durch ein Peltier-Element oder einer nicht isolierten Stelle, an der eine kältere Umgebungstemperatur angrreifen kann, erreicht werden. [13]

2.4. Anforderungen an Latentwärmespeicher

Die Auslegung eines Latentwärmespeichers ist immer auf einen spezifischen Anwendungsbereich bezogen. Eins der wichtigsten Kriterien für den Bau eines thermischen Speichers ist die Auswahl eines geeigneten Phasenwechselmaterials. Im Folgenden werden einige Anforderungen an das Phasenwechselmaterial für thermische Speicher aufgezählt:

- Das Material soll eine Schmelztemperatur besitzen, welche im Betriebsbereich der zu verwendeten Anlage steht. [1]
- Eine genügend große Phasenwechselenthalpie, bezogen auf das Volumen oder die Masse. Damit können größere volumetrische Speicherdichten erzielt werden als in sensiblen Speichern. Auch können die Latentwärmespeicher kleiner und kostengünstiger gebaut werden. [13]
- Der Phasenwechsel soll so oft wie möglich reproduzierbar sein und eine gute Temperaturwechselbeständigkeit (engl. cycling stability) aufweisen. Besteht das Material aus mehreren Phasen, so muss bei oftmaliger Benutzung des thermischen Speichers darauf geachtet werden, dass das Material keine Entmischung vollzieht. Dabei werden die einzelnen Bestandteile eines Materials voneinander makroskopisch getrennt. [20]
- Das Material soll eine hohe Nukleationsrate aufweisen, damit die Unterkühlung so gering wie möglich gehalten werden kann. [1] Dadurch können Lade- und Entladevorgänge in einem engen Temperaturintervall stattfinden.

- Eine hohe spezifische Wärme um zusätzlich die sensible Wärme für den Speicher nutzen zu können. [4]
- Eine gute thermische Leitfähigkeit des Materials im festen und flüssigen Zustand um eine hohe Heiz- oder Kühlleistung zu erbringen. [11]

2.5. Arten der Phasenwechselmaterialien

Es gibt eine Vielzahl an Stoffen die als Phasenwechselmaterialien eingesetzt werden können. In Abb. 2.6 ist ein Diagramm abgebildet, wonach die Materialien in Schmelztemperatur ($^{\circ}\text{C}$) und Schmelzenthalpie ($\frac{\text{kJ}}{\text{T}}$) eingeteilt werden.

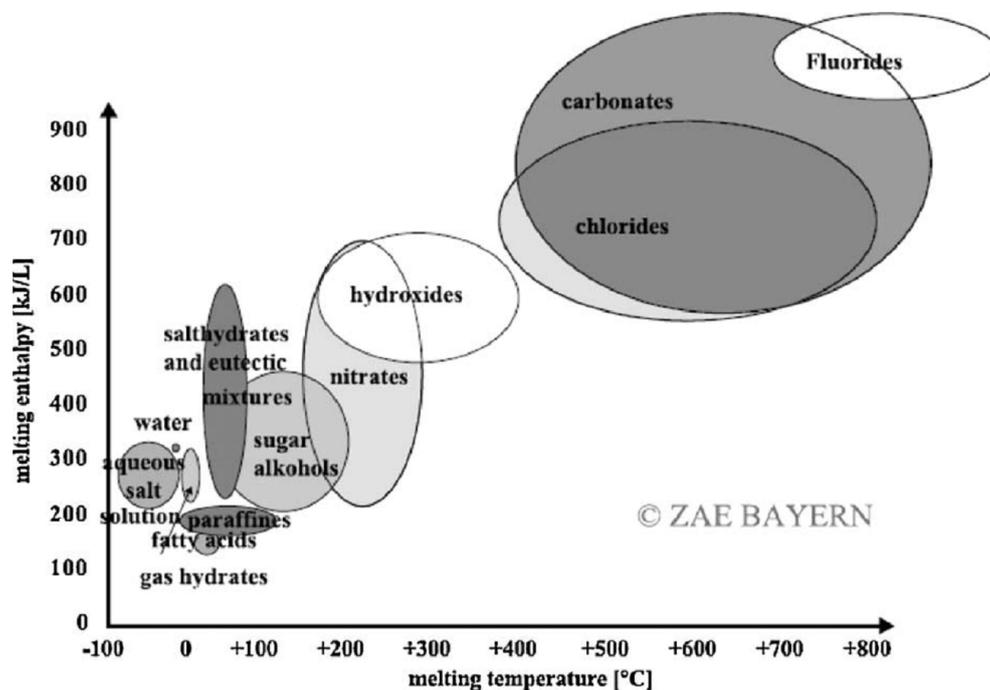


Abbildung 2.6.: Verschiedene Arten von Phasenwechselmaterialien eingeteilt nach dem Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$] und der Phasenwechselenthalpie [$\frac{\text{kJ}}{\text{T}}$] (Abb. aus [13])

Wasser stellt eines der am längsten verwendeten und am meisten verbreiteten Phasenwechselmaterialien dar. Durch sein großes Vorkommen ist es reichlich vorhanden und somit sehr kostengünstig. Die Schmelztemperatur von Wasser bei Atmosphärendruck liegt bei 0°C und stellt somit seinen Anwendungsbereich dar. Jedoch kann reines Wasser in flüssiger Phase und geringen Mengen stark unterkühlen, um bis zu 15°C . Möchte man den Anwendungsbereich von Wasser bei tieferen Temperaturen anlegen so kann man eine Wasser-Salz-Mischungen verwenden. Diese wässrige Lösung erniedrigt den Schmelzpunkt unter 0°C . [13]

Im Temperaturbereich zwischen 5 °C und 130 °C liegt die Gruppe der Salzhhydrate. [13] Mit Dichten von $1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ bis $2000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ reichen die spezifischen Schmelzenthalpien von $\Delta H = 150 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ bis $\Delta H = 300 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Die Schmelztemperatur hängt hauptsächlich von der Art des Salz-Wasser Gemisches ab. Die Wärmeleitfähigkeit hat eine Größenordnung von $0,5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ bis $1,5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$. [11]

Da Salzhhydrate aus mindestens zwei Komponenten bestehen stellt die Entmischung und dadurch die Temperaturwechselbeständigkeit ein großes Problem dar. Viele der Salzhhydrate unterkühlen, manche um bis zu 80 K. Das korrosive Verhalten dieses Materials kann leicht unbehandeltes Metall angreifen. [13]

Paraffine sind organische Phasenwechselmaterialien mit der allgemeinen chemischen Formel $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_n\text{CH}_3$. Die spezifische Schmelzenthalpie liegt im selben Bereich wie bei den Salzhhydraten, nur sind ihre Dichten viel geringer mit $700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ bis $900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Deswegen haben sie eine geringere volumetrische Speicherdichte als Salzhhydrate. Die Schmelztemperatur hängt von der Anzahl der am Molekül befindlichen Kohlenstoffatomen ab. [11]

Paraffine weisen fast keine Unterkühlung auf, was vorteilhaft für thermische Speicher ist. Jedoch liegt ihre Wärmeleitfähigkeit unter der von Salzhhydraten weshalb oft Materialien mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit hinzugemischt werden. [13]

Fettsäuren unterscheiden sich von Paraffinen dadurch, dass sie am Ende ihrer Kette statt der CH_3 Gruppe eine COOH Gruppe haben. Die spezifische Schmelzenthalpie ist im Vergleich zu Paraffinen geringer und liegt zwischen $150 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ und $200 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Wie bei den Paraffinen steigt die Schmelztemperatur mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Dichte von Fettsäuren ist ein wenig höher als bei Paraffin, während die Wärmeleitfähigkeit sehr gering ist. [11] Weiters weisen Fettsäuren nur eine geringe Unterkühlung auf. [13]

Zuckeralkohole entstehen strukturell durch Reduktion von Einfachzucker bzw. Kohlenhydraten. [16]. Die Schmelztemperatur hängt wieder von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül ab und beträgt zwischen 90 °C und 200 °C mit einer spezifischen Schmelzenthalpie von $180 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ bis $350 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, während die Dichte vergleichsweise hoch ist mit $1500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Die Wärmeleitfähigkeit kann mit denen von Paraffin verglichen werden. [11] Im Gegensatz zu anderen organischen Materialien zeigen Zuckeralkohole Unterkühlung auf. [13]

2.6. Kalorimetrische Messmethoden

Es gibt eine Vielzahl an kalorimetrischen Messmethoden, wobei sich dieses Kapitel auf die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und T-History Methode beschränkt.

2.6.1. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) ist eine der am weitesten verbreiteten Kalorimetertypen überhaupt. Es ist einfach zu bedienen und liefert genaue Resultate in einer geringen Zeit. [27] Das DSC-Messgerät besteht aus

einer Probe und einer Referenzprobe, welche symmetrisch zum Mittelpunkt des Ofens ausgerichtet sind (siehe Abb. 2.7).

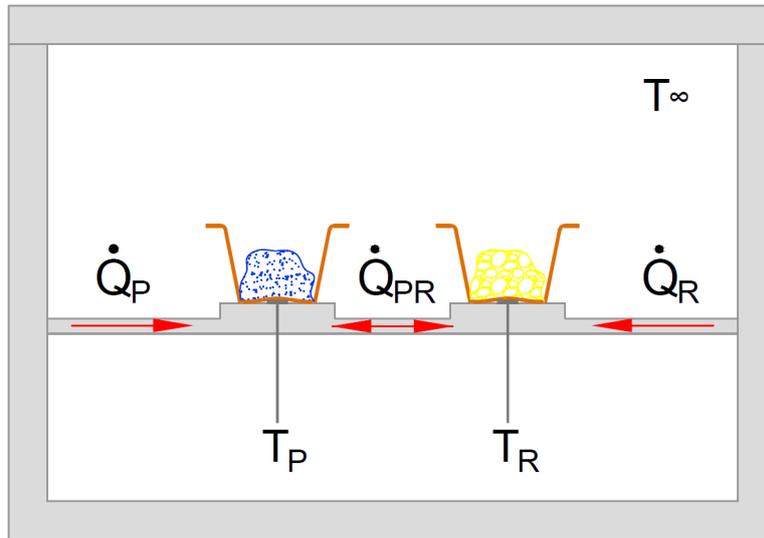


Abbildung 2.7.: Prinzipieller Aufbau eines DSC-Messgerätes: Durch die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_P - T_R$ kann auf den Wärmestrom zwischen Probe und Referenz geschlossen werden.

Die Probenbehälter liegen auf einer wärmeleitenden Scheibe. Vom Ofen fließen Wärmeströme in die Probe \dot{Q}_P und in die Referenzprobe \dot{Q}_R . Weisen die beiden Proben eine thermische Symmetrie auf, so sind die Beträge beider Wärmeströme gleich und die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_P - T_R$ Null. Im Allgemeinen nimmt man als Referenz ein Material mit genau bekannte Wärmekapazität, die jedoch von der Wärmekapazität der Probe abweicht. Somit entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Proben und ein Wärmestrom \dot{Q}_{PR} fließt. [30] Findet ein Phasenwechsel der Probe statt, so wächst der Temperaturunterschied zwischen der Probe und Referenz schlagartig an, da der Phasenwechsel bei einer konstanten Temperatur abläuft, während sich das Referenzmaterial weiterhin kontinuierlich erwärmt. Nach dem Phasenwechsel gleicht sich die Temperatur der Probe wieder der Temperatur der Referenz an und die Temperaturdifferenz ΔT sinkt. Der Wärmestrom zwischen Probe und Referenz \dot{Q}_{PR} kann zurückgeführt werden auf $\dot{Q}_P - \dot{Q}_R$. Somit misst ΔT den Unterschied zwischen zwei Wärmeströmen. Dies hat zur Folge, falls Fluktuationen in der Ofentemperatur stattfinden, sich diese gleichermaßen auf die Wärmeströme \dot{Q}_P und \dot{Q}_R auswirken und die Differenz $\dot{Q}_P - \dot{Q}_R$ und somit ΔT nicht beeinflussen. [27] Für eine exakte Messung sollten die Probenbehälter einen gleichen Deckel haben, da "dunkle" Proben einen anderen Absorptionskoeffizienten haben als das Referenzmaterial und somit unterschiedliche Wärmeströme entstehen können. [15] Die Temperaturdifferenz ΔT wird immer als elektrische Spannung ausgegeben. Der gemessene Wärmefluss ist somit direkt proportional zur Temperaturdifferenz ΔT [12]

$$\dot{Q}_{PR} = -K \cdot \Delta T \quad (2.8)$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor K durch eine Kalibrierungsmessung zu bestimmen. Bei endothermen Reaktionen ist \dot{Q}_P positiv da $\Delta T = T_P - T_R$ negativ ist und bei exothermen ist \dot{Q}_P negativ da ΔT positiv ist [30] (ob endotherme bzw. exotherme Reaktionen

ein positives bzw. negatives Messsignal liefern, hängt von der Bauweise des Messgerätes und der Definition von ΔT ab). Dies kann man in Abb. 2.8 erkennen, wo der Wärmefluss anhand des Messsignals gegenüber der Temperatur aufgetragen ist. Dabei durchläuft das Material beim Aufwärmen einen Schmelzprozess, anhand dessen das DSC-Messgerät ein positives (endothermes) Messsignal liefert. Beim Erstarrungsprozess findet, wie in Abb. 2.8 eine Unterkühlung statt und das Messsignal ist negativ (exotherm), da Wärme frei wird.

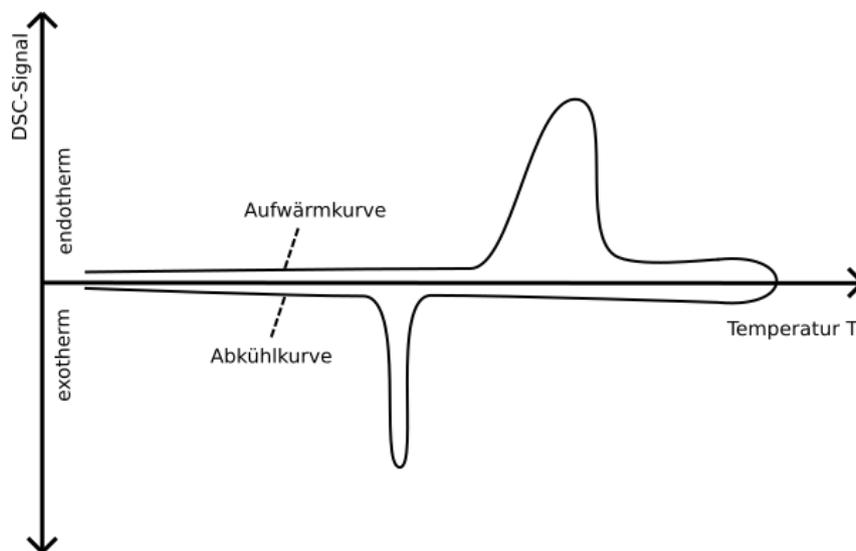


Abbildung 2.8.: DSC Messsignal. Schmelzprozess (endotherme Reaktion): positives Signal; Erstarrungsprozess mit Unterkühlung (exotherme Reaktion): negatives Signal

2.6.2. T-History

Die T-History Methode ist ein von Jinping et al., 1999 [36] aufgestelltes kalorimetrisches Verfahren um die spezifische Wärmekapazität, Phasenwechselenthalpie und Schmelztemperatur einer Probe zu bestimmen. Der Name T-History kommt daher, dass der zeitliche Verlauf der Temperatur aufgezeichnet wird. [15] Dabei wird als Grundvoraussetzung angenommen, dass eine Probe und eine Referenzprobe einen gleichen Wärmeübergangskoeffizienten α besitzen.

Im Folgenden wird die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Probe nach Jinping et al., 1999 gemacht, wobei der Probenbehälter außer Acht gelassen wird. Die Änderung der Wärmemenge in der Referenzprobe ist gleich der über den konvektiven Wärmeübergang übertragenen Wärmestrom

$$m_R \cdot c_{p,R} \cdot \dot{T}_R = \alpha_R \cdot A_R \cdot (T_{O,R} - T_\infty) \quad (2.9)$$

Dabei ist m_R die Masse der Referenzprobe, $c_{p,R}$ dessen spezifische Wärmekapazität, \dot{T}_R der Temperaturanstieg im Referenzmaterial, α_R der Wärmeübergangskoeffizient, A_R die Fläche der Referenzprobe und $(T_{O,R} - T_\infty)$ der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche $T_{O,R}$ der Referenz und der Umgebungstemperatur T_∞ .

Aus Gl. 2.9 kann der Wärmeübergangskoeffizient für die Referenzprobe ausgerechnet wer-

den mit

$$\alpha_R = \frac{m_R \cdot c_{p,R} \cdot \dot{T}_R}{A_R \cdot (T_{O,R} - T_\infty)} \quad (2.10)$$

Die Bilanzgleichung aus Gl. 2.9 kann auch für die Probe aufgestellt werden mit dem Index P

$$m_P \cdot c_{p,P} \cdot \dot{T}_P = \alpha_P \cdot A_P \cdot (T_{O,P} - T_\infty) \quad (2.11)$$

Da als Voraussetzung ein identischer Wärmeübergangskoeffizient an der Probe und Referenz angenommen wird gilt $\alpha_R = \alpha_P$, und der Wärmeübergangskoeffizient der Referenz kann in Gl. 2.11 für den Wärmeübergangskoeffizienten der Probe eingesetzt werden. Nimmt man weiters eine identische Geometrie der beiden Proben in Betracht so ist $A_R = A_P$, was im Allgemeinen zwingend notwendig ist, da sich sonst kein identischer Wärmeübergangskoeffizient ausbilden kann. Somit erhält man aus Gl. 2.11 kombiniert mit Gl. 2.10 die Wärmekapazität der Probe

$$c_{p,P} = \frac{m_R}{m_P} \cdot \frac{(T_{O,P} - T_\infty)}{(T_{O,R} - T_\infty)} \cdot \frac{\dot{T}_R}{\dot{T}_P} \cdot c_{p,R} \quad (2.12)$$

Folglich kann durch den Vergleich der beiden Temperaturkurven für die Probe und Referenzprobe auf die in der Probe aufgenommene Wärmemenge zurückgeschlossen werden, wobei die grundlegende Annahme getroffen wurde, dass beide Wärmeübergangskoeffizienten gleich sind. Weiters muss ein Referenzmaterial gewählt werden, bei dem die spezifische Wärmekapazität genau bekannt ist und die weiters keinen Phasenwechsel im betrachteten Temperaturintervall vollzieht. Yinping et al. haben dazu als Referenz Wasser genommen, da von diesem Material sehr genaue Stoffwerte bekannt sind.

Die T-History Methode ermittelt nicht nur Wärmeströme in die Probe, sondern kann auch, durch die Temperaturlaufzeichnung, direkt den Unterkühlungsgrad und die Schmelzdauer der Probe ermitteln.

2.6.3. Unterschied DSC - T-History

Im Folgenden werden einige Unterscheidungsmerkmale zwischen der dynamischen Differenzkalorimetrie und der T-History Methode aufgezählt:

Anzahl der Proben

DSC-Messgeräte sind darauf ausgelegt nur eine Probe zu messen. Dies ist anders auch nicht möglich, da das Messsignal eine Differenz zwischen der Probentemperatur und der Referenztemperatur darstellt.

Bei der T-History Methode hingegen können mehrere Proben gleichzeitig gemessen werden. Sie müssen nur die gleichen Wärmeübergänge während der Messung aufweisen. Bei Kühlung durch natürliche Konvektion ist dies leicht möglich, jedoch beim Aufwärmen und aktiven Kühlen muss besondere Acht auf die gleichen thermo- und fluiddynamischen Bedingungen bei den jeweiligen Behälter gegeben werden.

Repräsentative Probe

Bei einer DSC-Messung muss die Probe repräsentativ sein für das zu untersuchende Material. In der DSC spielt die Auswahl der Probe und die Probenpräparation eine wichtige Rolle. Besonders bei inhomogenen Materialien ist eine repräsentative Probe unumgänglich. [30]

Bei T-History kann auf dieses Verfahren verzichtet werden. Die Proben sind im Allgemeinen so groß, dass Inhomogenitäten unumgänglich sind. Oft werden sie sogar erwünscht durch Zugabe von Nukleierungsmittel oder Materialien für eine bessere Wärmeleitfähigkeit. Im Allgemeinen ist ein T-History Messgerät sofort einsatzbereit und die zu untersuchenden Proben können ohne vorherige Präparationen gemessen werden.

Größe der Proben

In einer DSC-Messung sind die verwendeten Probenmassen sehr gering (10 mg bis 100 mg [30]), wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Unterkühlung sehr hoch ist.

Die T-History Methode kann für Massen beliebiger Größe verwendet werden. Meistens jedoch sind die T-History Messgeräte für Massen ausgelegt, welche über denen der DSC-Messung liegen und im Bereich von einigen hundert Gramm sind. Dadurch sinkt der Grad der Unterkühlung, im Gegensatz zu einer DSC-Messung, und repräsentiert das thermische Verhalten für große, realitätsnahe Proben.

Heizraten

In einem DSC-Messgerät kann die Heizrate nicht verändert werden, da das Messsignal direkt proportional dazu ist und somit während einer Messung konstant gehalten wird. Damit ein genügend großes Messsignal zwischen der Probe und der Referenz gegenüber dem Rauschen in der Temperaturlaufzeichnung entsteht (Signal-Rausch-Verhältnis), muss der Probenraum schnell aufgewärmt werden. [13]

Die T-History Methode hingegen ist nicht abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen der Probe zur Referenzprobe, sondern von den Temperaturen zwischen der Umgebung und dem Messbehälter. Dadurch können sehr geringe Heizraten gewählt werden und das Signal-Rausch-Verhältnis bleibt groß. [13]

3. Vorexperiment

Das Vorexperiment soll dazu dienen, die Aufgabenstellung für das zu bauende kalorimetrische Messgerät zu verstehen und durch Überlegungen den Aufbau und das Design bestimmen zu können. Die Rahmenbedingungen für eine Messung im Vorexperiment sollen in ähnlicher Weise aufgestellt werden, wie es im fertigen Messgerät sein wird.

Dabei wird ein Gerüst hergestellt, welches mehrere zu vermessende Proben aufnehmen kann. Diese werden dann in einem Heißluftofen über die Schmelztemperatur aufgewärmt und wieder abgekühlt. Der dabei aufgezeichnete Temperaturverlauf soll Aufschluss über die wichtigsten Aspekte bei der Konstruktion des Messgerätes geben.

3.1. Vorbereitungen und Überlegungen

Für das Aufwärmen der Proben steht ein Universalwärmeschrank (Heißluftofen) zur Verfügung. Dieser kann im Probenraum eine Temperatur von bis zu 250 °C erzeugen und ist zeitlich programmierbar, hat jedoch eine nicht frei einstellbare Heizrate. Das Vorexperiment wird in folgende Schritte eingeteilt:

- Überlegungen zum Probenbehälter.
- Überlegungen zum Aufbau eines Gerüsts, für das gleichzeitige Messen mehrerer Proben.
- Überlegungen zur Temperaturmessung. Dabei soll die Probentemperatur, die Oberflächentemperatur der Probe und die Umgebungstemperatur gemessen werden.
- Ergebnis der Messung und Interpretation. Aufschlüsse über den Bau des kalorimetrischen Messgerätes auf Grundlage der T-History Methode.

Damit mehrere Proben in den Probenraum passen, darf der Probenbehälter nicht zu groß sein. Eine dünne Messbehälterwand soll den Wärmewiderstand zwischen der Umgebung und der Probe gering halten. Weiters darf dieser nicht korrosiv und chemisch reaktiv sein. Als Behälter wurde deswegen ein runder Edelstahl-Tiegel mit einem Durchmesser von 50 mm, einer Höhe von 45 mm, einem Volumen von 70 ml und einer Wandstärke von 1 mm gewählt. In Abb. 3.1 ist der Messbehälter mit aufgeklebtem Temperaturfühler abgebildet.



Abbildung 3.1.: Edelstahl-Messbehälter für das Vorexperiment mit aufgeklebtem Temperatursensor

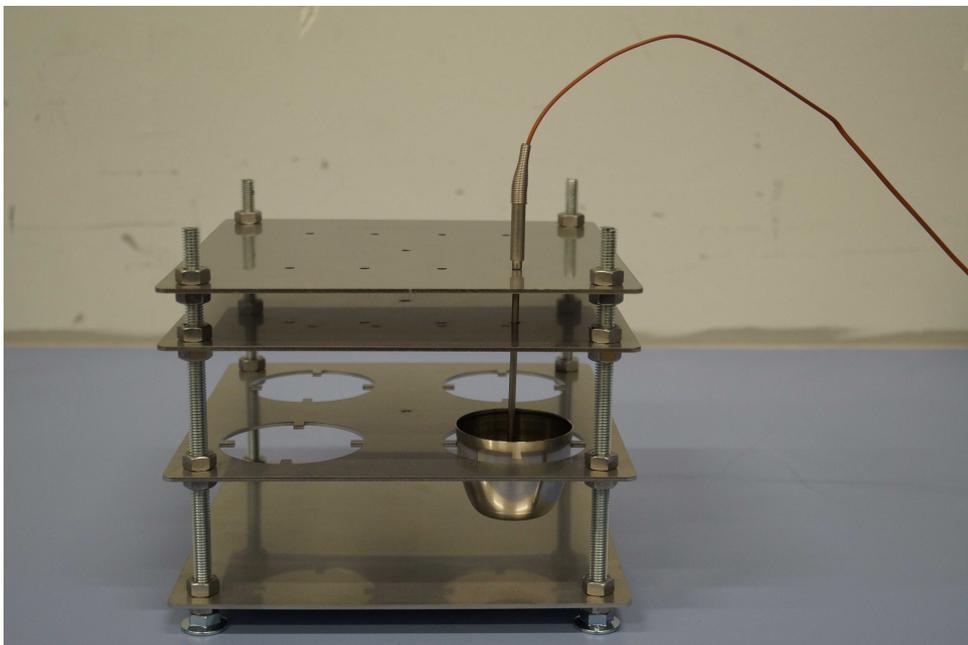


Abbildung 3.2.: Gerüst mit Messbecher und Temperatursensor. Der Messbecher liegt auf herausragende Auflager, damit sich die Wärmeübertragung auf den konvektiven Anteil beschränkt.

Als Vorgabe wurde festgelegt, dass vier Messbehälter gleichzeitig im Probenraum Platz finden sollen. Dazu wurde ein Tragegerüst mit quadratischer Grundfläche hergestellt (siehe Abb. 3.3). Die Messbehälter werden auf gleicher Höhe, symmetrisch auf herausragende Auflager gesetzt. Die Auflager dienen dazu, die Kontaktfläche zwischen Messbehälter und Gerüst so gering wie möglich zu halten, damit sich die Wärmeübertragung auf den konvektiven Anteil beschränkt (siehe Abb. 3.2).

Temperaturen sollen, sowohl im Inneren des Probenmaterials, als auch auf der Außenseite des Messbehälters gemessen werden. Dabei ist es wichtig, wenn die Temperatur in der Probe gemessen wird, dass die Temperatursensoren zentral und senkrecht in das Probenmaterial hineinreichen. Dazu wurden zwei Platten mit Löchern für die Sensoren erstellt,

welche direkt über den Messbehältern montiert wurden, um somit Verwackelungen der Messspitzen zu verhindern. Die Eingänge für Temperatursensoren, welche die Probe und die Oberfläche des Messbehälters messen, sind in Abb. 3.3 gezeigt. In der Mitte der Platten wird der Sensor für die Umgebungstemperaturmessung eingefügt.

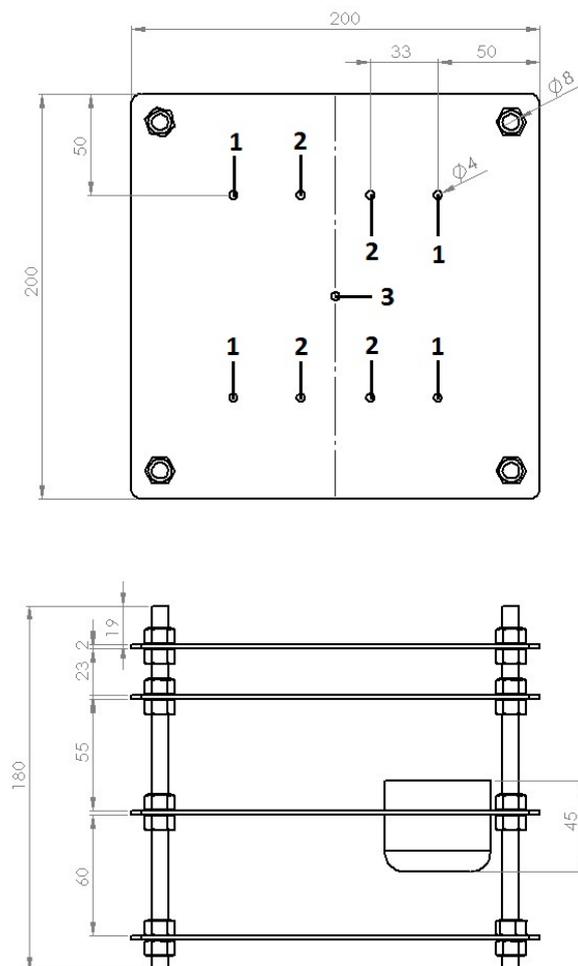


Abbildung 3.3.: Tragegerüst für das Vorexperiment mit Messbehälter und Eingängen für die Temperatursensoren. 1: Eingang für Messbehälter, 2: Eingang für Oberflächensensoren, 3: Eingang für die Umgebungstemperaturmessung. Maße in mm.

Als Temperatursensor für die Messung der Proben­temperatur im Tiegel wurde ein Mantel­Thermoelement vom Typ J gewählt. Die Länge der Messspitze beträgt 100 mm und der Manteldurchmesser 3,2 mm. Das Mantelmaterial besteht aus Edelstahl 1.4301. Die Messspitze ist geerdet, da davon ausgegangen wird, dass das verwendete Phasenwechselmaterial nicht elektrisch leitend ist und somit eine gute Ansprechzeit vorliegt (Thermoelemente werden genauer in Kap. 5.7.1 besprochen).

Für die Messung der Oberflächentemperatur des Behälters wurden selbstklebende Thermoelemente vom Typ J verwendet. Dieser Temperaturfühler ist eingebettet zwischen einem glasfaserverstärktem Kunststoffpolster (Fibreglass) und einem elektrisch isolierten, hochtemperatur Polyimidefilm. Die unterste Schicht ist ein Silikon-Polymer. Das Silikon dient als Kleber zur Befestigung an der Behälteroberfläche. Das Kissen hat eine Länge

von 25 mm, eine Breite von 19 mm und eine Dicke von 0,3 mm. [22]

In Abb. 3.1 sieht man das aufgeklebte Thermoelement an der Tiegeloberfläche. Das fertige Vorexperiment, mit eingesetztem Messbehälter und Thermoelement, ist in Abb. 3.2 zu sehen.

3.2. Mannit

Im Folgenden wird das im Vorexperiment verwendete Material Mannit besprochen. Um eine Verwirrung im Vorhinein auszumerzen werden Zuckeralkohole in der deutschen Literatur mit der Endung „-it“ und in der englischen Literatur mit der Endung „-itol“ bezeichnet. [25]

Mannit ist ein Zuckeralkohol mit der chemischen Strukturformel $C_6H_{14}O_6$ vor. Es wird durch die Reduktion von Mannose gewonnen.[25]

Dabei hängt die Schmelztemperatur von der kristallinen Phase des Materials ab, welches in verschiedenen polymorphen Erscheinungsformen auftreten kann (Barreneche et al., 2013 [5]). Bei der Untersuchung der Schmelztemperatur durch ein DSC-Messgerät konnten drei unterschiedliche thermische Verhalten ausfindig gemacht werden, wobei diese verschiedene Schmelztemperaturen aufweisen. Das erste hat einen Phasenwechsel bei 167°C , das zweite einen doppelten Schmelzbereich bei 157°C und 167°C und der dritte hat wiederum eine Schmelztemperatur bei 157°C . Um den Strukturaufbau von Mannit weiter zu untersuchen wurde Infrarot-Spektroskopie eingesetzt. Dem jeweiligen Schmelzbereich konnte eine polymorphe Phase von Mannit zugeordnet werden. Das erste ist die β -Phase (167°C), das zweite ist der Übergang von der δ zur β -Phase (deswegen zwei Schmelzbereiche, 157°C und 167°C), das dritte ist die δ -Phase (157°C). [3] In Tab. 3.1 sind die einzelnen Phasen mit der Schmelztemperatur aus [3] und Schmelzenthalpie aus [5] eingetragen.

polymorphe-Phase	Schmelztemp. [$^\circ\text{C}$]	Schmelz.Enthalpie [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$]	Kommentar
β -Phase	167	246	stabile Phase
$\delta - \beta$ -Phase	157 bzw. 167	238	-
δ -Phase	157	243	metastabile Phase

Tabelle 3.1.: Schmelztemperaturen [3] und Schmelzenthalpien [5] von Mannit bezogen auf die jeweilige polymorphe-Phase β , Übergang $\delta - \beta$ und δ

In Abb. 3.4 sieht man eine typische DSC-Messung für Mannit mit einer Masse von 38,86 mg. Eine DSC-Messung besteht immer aus zwei Zyklen: Der erste Zyklus dient zum Aufschmelzen der Probe um die „thermische Vergangenheit“ der Probe zu löschen. Dies rührt daher, dass die Phasenwechselenthalpie von fest auf flüssig von der Vorgeschichte der Kristallisation des Materials abhängt. Dies wird mit einer höheren Heizrate durchgeführt (in diesem Fall mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$). Nachdem das Material aufgeschmolzen ist, beginnt die Abkühlmessung mit einer geringeren Abkühlgeschwindigkeit ($2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$). Dies führt auf eine Unterkühlungstemperatur von $118,5^\circ\text{C}$. Sobald die Probe kontrolliert abgekühlt ist beginnt der nächste Zyklus, wobei die Heizphase mit einer geringeren Geschwindigkeit

als zuvor durchgeführt wird ($2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$). Diesmal kann die Schmelztemperatur ($165,2^\circ\text{C}$) und die Phasenwechselenthalpie ($262,2 \frac{\text{J}}{\text{g}}$) durch das kontrollierte Abkühlen und somit dem Entfernen der „thermische Vergangenheit“ genau bestimmt werden. Die darauffolgende Abkühlphase ist ohne Bedeutung und kann deswegen mit einer höheren Geschwindigkeit stattfinden.

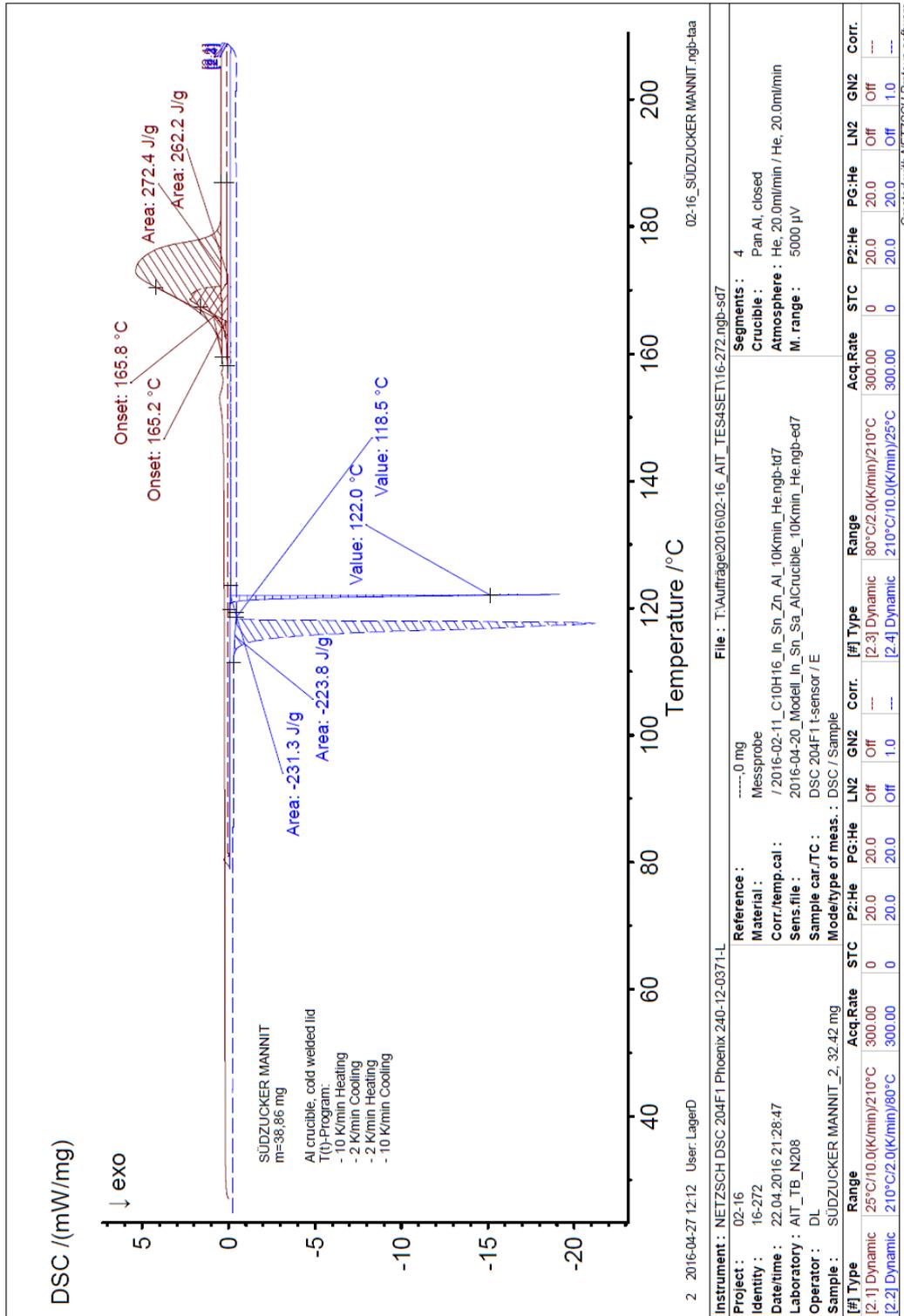


Abbildung 3.4.: DSC-Messung von Mannit mit einer Masse von 38 mg. Eigene Messung vom AIT.

Created with NETZSCH Proteus software

3.3. Ergebnis

Das Tragegerüst, inklusive Probenbehälter und Temperaturfühlern, wurde in den Probenraum des Universalwärmeschrankes gegeben (siehe Abb. 3.5). Für die Datenaufzeichnung stand der Messwerterfasser Agilent 34972A-Data Logger zur Verfügung. In einem Intervall von fünf Sekunden wurden die Messwerte kontinuierlich erfasst.

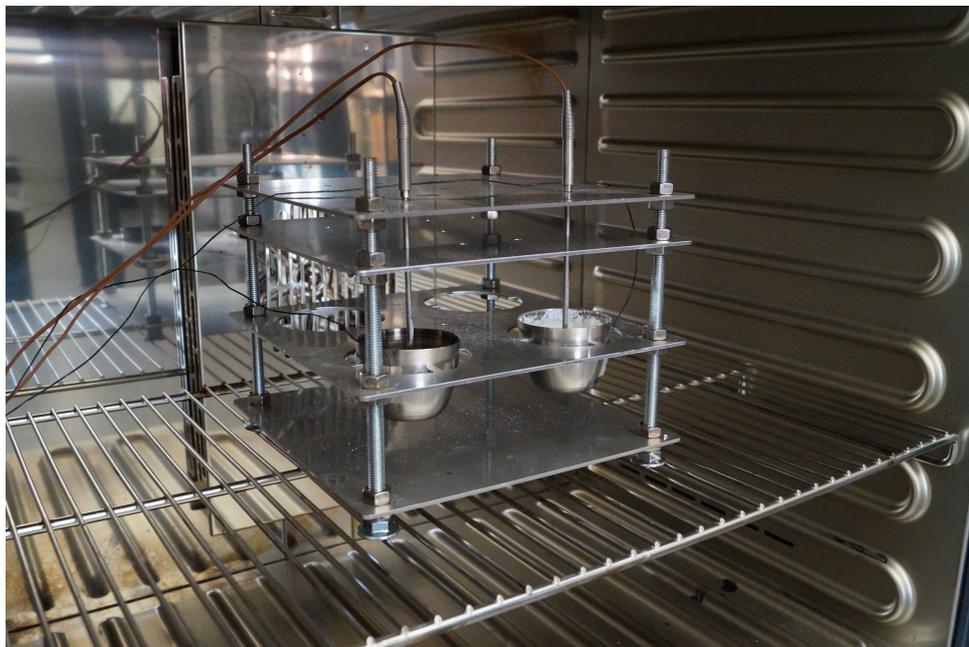
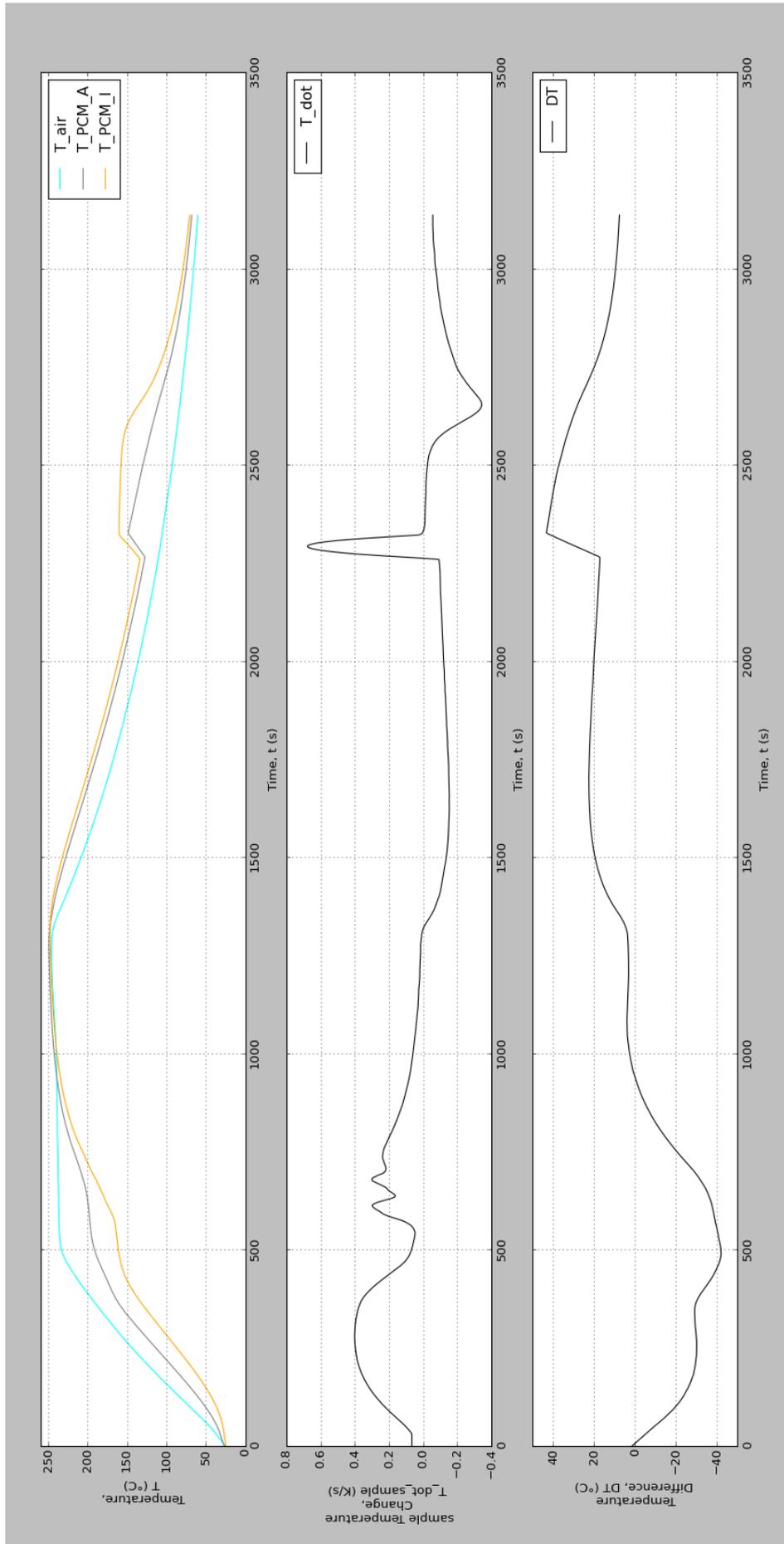


Abbildung 3.5.: Tragegerüst mit Messbehälter und Temperatursensoren im Heißluftofen

Für die Messung wurde der Probenraum auf 250 °C aufgeheizt. In Abb. 3.6 sieht man den Aufwärm- und Abkühlvorgang für Mannit. Dabei wurden drei Temperaturwerte für die Messung aufgezeichnet: die Temperatur im Inneren des Phasenwechselmaterials (T_{PCM_I}), die Temperatur an der Tiegeloberfläche (T_{PCM_A}) und die Temperatur des Probenraumes (T_{air}). In Abb. 3.6 wurde noch zusätzlich die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_O - T_\infty$ zwischen der Oberfläche des Messbehälters T_O und der Umgebungstemperatur T_∞ und die Temperaturänderung in der Probe \dot{T}_P aufgetragen.

In Abb. 3.6 sieht man bei Mannit den Schmelzprozess sehr gut. Zu Beginn steigt die Probenraumtemperatur schneller an als die Temperatur an der Oberfläche der Probe, wodurch sich eine negative Temperaturdifferenz ΔT einstellt. Der Temperaturanstieg bewirkt einen Wärmetransport in die Probe hinein, wobei sich die Probe mit der Geschwindigkeit \dot{T}_P aufwärmt. Während des Übergangs von fest auf flüssig ändert sich die Temperatur der Probe nicht und der gesamte Wärmestrom in die Probe wird genutzt um den Phasenwechsel zu vollziehen. Dies kann man erkennen indem \dot{T}_P bei Sekunde 490 gegen Null geht. Die Temperaturdifferenz ΔT nimmt während des Phasenwechsels zu, wobei auch ein Temperaturanstieg des Oberflächensensors zu erkennen ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass dieser im ständigen thermischen Kontakt mit der Umgebungstemperatur ist und somit die Temperatur zwischen der Oberfläche und der Umgebung misst. Die Schmelzdauer beträgt ca. 0,35 Stunden. Nach dem Phasenwechsel steigt die Temperatur in der Probe und der Oberfläche wieder an, bis sie die vorgesehene Ofentemperatur

Abbildung 3.6.: Temperaturverlauf, \dot{T}_P und ΔT für Mannit

erreichen und ΔT und \dot{T}_P bei Sekunde 1100 gegen Null gehen.

Beginnt der Abkühlprozess, so sinkt die Umgebungstemperatur schneller als die Temperatur in der Probe, wodurch sich eine positive Temperaturdifferenz ΔT und eine negative Abkühlgeschwindigkeit \dot{T}_P von ungefähr $-0,15 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ einstellt. Durch das Abkühlen entsteht ein Wärmefluss aus der Probe heraus. Die Oberfläche des Probenbehälters und das Innere der Probe zeigen eine annähernd gleiche Abkühlrate bis zu dem Zeitpunkt, an dem in der Probe die Kristallisation stattfindet (Sekunde 2250). Diese findet unter dem Schmelzpunkt der Probe statt und beträgt für den Oberflächensensor 124°C und für den inneren Sensor 129°C . Durch das Freiwerden der Kristallisationswärme steigt die Temperatur der Oberfläche auf 150°C und im Inneren auf 162°C . Die freiwerdende Wärme reicht nicht aus um den Stoff wieder auf die Schmelztemperatur von 167°C (vgl. Tab. 3.1) zu bringen. Vergleicht man dies mit einer DSC-Messung in Abb. 3.4 so sieht man, dass die Unterkühlung in der DSC-Messung höher ist als im Vorexperiment. In der DSC-Messung beträgt die Unterkühlung $118,5^\circ\text{C}$ und ist um $10,5^\circ\text{C}$ geringer als im Vorexperiment. Dies lässt sich auf die unterschiedliche Größe der vermessenden Massen zurückführen.

Beim Freiwerden der latenten Wärme steigt die Temperaturdifferenz ΔT und die Abkühlgeschwindigkeit \dot{T}_P an, wobei die Proben temperatur solange konstant bleibt, bis der Phasenwechsel vollzogen ist.

Aus Überlegungen der Testmessung von Mannit kann der Wärmeübergangskoeffizient an zwei Stellen gegen Unendlich gehen: Beim Wechsel vom Aufwärm- zum Abkühlvorgang, wenn ΔT gleich Null wird, bzw. wenn die Oberfläche der Probe und die Umgebungstemperatur den gleichen Temperaturwert aufweisen.

Der Wärmeübergangskoeffizient ist ein experimentell bestimmbarer Parameter, dessen Wert von der Eigenschaft der Fluidbewegung und den Stoffwerten des Fluids abhängt. [14] Im Folgenden werden einige Abhängigkeiten des Wärmeübergangskoeffizienten nach [14] aufgelistet:

- Der Wärmeübergangskoeffizient hängt bei erzwungener Konvektion von der Reynolds-Zahl ab. Sie ist eine dimensionslose Zahl und drückt das Verhältnis der Trägheitskräfte des Fluids zu dessen Reibungskräften aus

$$\text{Re} = \frac{u \cdot l}{\nu} \quad (3.1)$$

Dabei ist u die Geschwindigkeit des Fluids entlang des Behälters, l die charakteristische Länge des Körpers und ν die kinematische Viskosität des Fluids.

- Von der Geometrie des umströmten Körpers, sowie der Position auf der Geometrie.
- Von der Prandtl-Zahl des Fluids. Sie gibt das Verhältnis von kinematischer Viskosität ν zur Temperaturleitfähigkeit a an

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad (3.2)$$

und stellt einen Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsfeld und dem Temperaturfeld des Fluids dar.

- Von der „Größe“ der Wärmeübertragung vom Fluid auf den Körper.

3.4. Überlegungen zum Aufbau des Messgerätes

Anhand des Aufbaus des Vorexperiments und der Testmessung von Mannit konnten folgende Beobachtungen für den Aufbau des Messgerätes festgestellt werden:

- Damit eine kalorimetrische Messung auf Grundlage der T-History Methode möglich ist, muss der Wärmeübergangskoeffizient an der Probe identisch mit der an der Referenzprobe sein. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die gleichen fluid- und thermodynamischen Bedingungen an beiden Behältern vorherrschen. Im Vorexperiment wurde der Probenraum mit warmer Luft aufgeheizt, wobei ein Ventilator diese in den Probenraum beförderte. Dies gewährleistet jedoch nicht, dass die Wärmeübergangskoeffizienten an beiden Behältern gleich sind. Somit muss beim Messgerät sichergestellt werden, dass gleiche Strömungsbedingungen im Probenraum vorherrschen.
- Ein weiteres Problem bei einer kalorimetrischen Messung im Vorexperiment stellt der Oberflächensensor dar. Dieser misst die Temperatur zwischen der Umgebung und der Probenbehälterwand und ist somit mit der Umgebung thermisch gekoppelt. Da sich diese auf einer höheren bzw. niedrigeren Temperatur als die Tiegeloberfläche befindet, wird eine verfälschte Temperatur angezeigt. Weiters kann sich durch die unterschiedliche Beschaffenheit der Oberfläche, im Gegensatz zum Messbehälter, eine andere Strömung einstellen und somit liegt lokal beim Temperatursensor ein anderer Wärmeübergangskoeffizient vor, als bei der restlichen Behälteroberfläche. Somit muss beim Messgerät garantiert werden, dass die Oberflächentemperatur der Probe durch einen kontaktlosen Temperatursensor gemessen wird.
- Wie beim Vorexperiment, sollen auch im Messgerät die Temperatursensoren für die Probe senkrecht eingeführt werden. Eine Konstruktion soll Verwackelungen der Sensorspitze nicht möglich machen und somit eine stabile Position ermöglichen. Die Temperatursensoren für die Messung innerhalb der Probe sollen so dünn und glatt poliert wie möglich sein. Eine große und raue Sensoroberfläche würde die Kristallisationskeimbildung begünstigen und könnte somit den Effekt der Unterkühlung zu höheren Temperaturen verschieben.
- Weiters muss der Probenraum so gebaut werden, dass der Probenbehälter die Wände des Probenraumes nicht berührt. Beim Vorexperiment wurde dies so bewerkstelligt, indem der Messbehälter auf herausragende Auflager gestellt und somit die Wärmeleitung zwischen Behälter und Gerüst minimiert wurde. Entstehen dennoch durch den Kontakt mit der Probenwand Wärmeströme in die Umgebung, so wirkt sich das negativ auf eine kalorimetrische Messung aus, da die Verlustwärmeströme nicht erfasst werden können.

- Es muss bewerkstelligt werden, dass die Innenwand des Probenraumes eine homogene Temperaturverteilung aufweist. Ist dies nicht der Fall, so können höhere Wärmeströme durch thermische Strahlung in einen der beiden Behälter gelangen und somit eine kalorimetrische Messung nicht möglich machen.
- Das Messgerät soll einen höheren Temperaturbereich als der Heißluftofen im Vorexperiment abdecken. Weiters soll die Heizrate frei einstellbar sein, womit man eine unterschiedliche Schmelzdauer bei einem unterschiedlichen Temperaturanstieg berechnen kann. Dies lässt sich dadurch bewerkstelligen, indem der Lufterhitzer sowohl in der Temperatur als auch im Volumenstrom regulierbar sein muss.

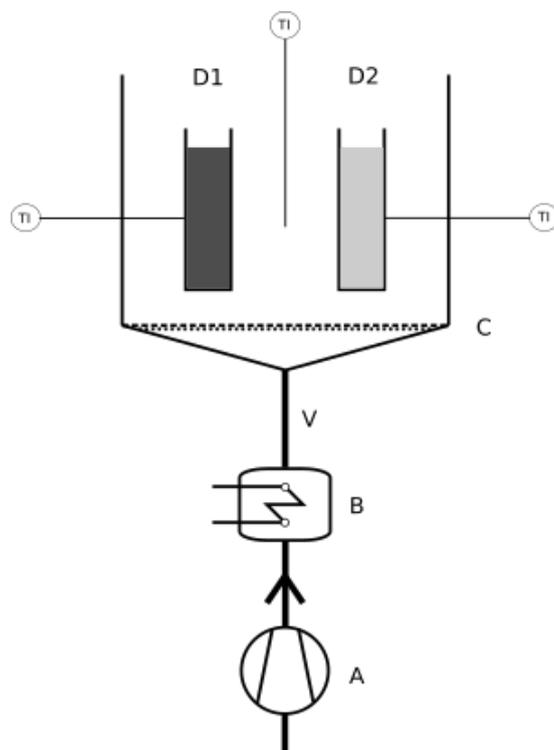


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau des Messgerätes: (A)-Verdichter; (B)-Heizer; (V)-Verbindungsrohr; (C)-Druckabfallgitter; (D1,D2)-Probe und Referenzprobe

Aufbauend auf diesen Überlegungen wird das Messgerät in folgende Bauteile eingeteilt (vergleiche Abb. 3.7):

- Probenraum mit Temperaturfühlern
- Probenbehälter (D2) und Referenzprobe (D1)
- Druckabfallgitter für eine homogene Strömung im Probenraum(C)
- Verbindungsrohr (V) zwischen Heizer und Druckabfallgitter
- Heizer (B) und Verdichter (A)

Das Messgerät besteht aus einem Probenraum, indem der zu vermessenden Probenbehälter und die Referenzprobe Platz finden. Ein Verdichter (A) bläst Umgebungsluft zum Heizer (B) der sie auf eine bestimmte Temperatur aufwärmt. Über ein Verbindungsrohr (V) gelangt die warme Luft über ein Druckabfallgitter (C) in den Probenraum. Das Druckabfallgitter soll bewirken, dass die Luft gleichmäßig über den Probenraum verteilt wird und somit eine homogene und identische Strömung an den beiden Behältern vorherrscht. Beim Verbindungsrohr muss darauf Rücksicht genommen werden, dass durch thermische Dehnung auf den Heizer bzw. das Druckabfallgitter Kräfte ausgeübt werden können, die diese Komponenten aus ihrer vorgesehenen Position verschieben bzw. diese beschädigen können. Temperatursensoren sollen sowohl die innere Temperatur der Probe als auch die Oberflächentemperatur des Behälters messen. Für Temperaturmessung an der Oberfläche kommen nur kontaktlose Temperatursensoren in Betracht. Ein Temperatursensor soll die Umgebungstemperatur in der Nähe der beiden Messbehälter aufzeichnen.

4. Dymola-Berechnungen

Für die Auslegung des Experiments wurde zur physikalisch objektorientierten Modellierung und Simulation Dymola gewählt. Dabei erhält man thermodynamische bzw. fluid-dynamische Größen für bestimmte Komponenten des Systems. Unter Bezugnahme dieser Größen soll eine Auswahl der Bauteile in Hinblick auf dessen Eigenschaften im System getroffen werden, wobei der prinzipielle Aufbau in Kap. 3.4 als Grundlage genommen wird. Im Anhang A.1 ist das vollständige Dymola-Skript angeführt.

Die Bezeichnung der Formelzeichen und Indizes in diesem Kapitel richtet sich nach denen im Dymola-Skript. So wird statt der Bezeichnung α für den Wärmeübergangskoeffizienten, die aus der englischen Literatur übliche Bezeichnung h gewählt.

4.1. Voraussetzungen und Parameter des Messgerätes

Im Folgenden werden Bedingungen an das Messgerät gestellt, welche es während eines Messprozesses zu erfüllen hat:

- Der Temperaturbereich für eine Messung soll von Umgebungstemperatur bis 600 °C reichen.
- Es soll ein nennenswerter Druckabfall beim Eingang in den Probenraum vorherrschen, damit die Luft sich gleichmäßig verteilen kann.
- Die Schmelzdauer der Probe soll in der Größenordnung von einer Stunde liegen.
- Die Probe soll ein Volumen von 0,2 l besitzen. Dies leitet sich aus dem Umstand hervor, dass in einem thermischen Speicher mit Kühlrippen in gewissen Abständen Lamellen eingebaut sind, um die Wärmeleitfähigkeit des Systems zu erhöhen und somit schnelle Lade- und Entladezyklen zu ermöglichen (siehe Abb. 4.1). Das Messgerät soll die thermodynamischen Eigenschaften von dem Material zwischen zwei Lamellen wiedergeben, das ein Volumen von der Größenordnung von 0,2 l besitzt. Dabei sollen im Messgerät die Behälterwände für die Probe, die Lamellen im thermischen Speicher widerspiegeln.

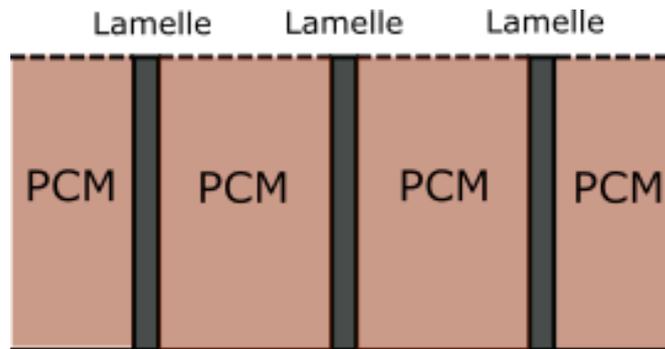


Abbildung 4.1.: Thermischer Speicher mit eingebauter Kühlrippe: Das PCM soll zwischen den einzelnen Lamellen ein Volumen von 0,2 l besitzen.

Für die Temperaturen in der Dymola-Simulation wurden folgende Werte veranschlagt:

- Umgebungstemperatur Luft: $T_{amb} = 273,15 \text{ K}$
- Probenraumtemperatur Luft: $T_{air} = 573,15 \text{ K}$
- Schmelztemperatur der Probe: $T_{melt} = 473,15 \text{ K}$

Die Geometrie der Probe richtet sich nach den Metallplatten im Phasenwechselmaterial im thermischen Speicher aus. Diese haben zueinander einen Abstand von ungefähr 2 cm und eine Höhe und Breite von ungefähr 10 cm. Diese Ausmaße werden als Grundlage für die Probengröße genommen. In der Dymola-Berechnung wird die Probenbehälterwand außer Acht gelassen und nur die Geometrie der Probe betrachtet.

Im Folgenden sind die Eigenschaften der Probengeometrie, die Wärmeleitfähigkeit der Probe, ihre Dichte und ihre Schmelzenthalpie für die Dymola-Berechnung angeführt:

- Probenlänge: $l_{pot} = 0,1 \text{ m}$
- Probenbreite: $w_{pot} = 0,1 \text{ m}$
- Probenstärke: $d_{pot} = 0,02 \text{ m}$
- Wärmeleitfähigkeit der Probe: $\lambda_{PCM} = 0,2 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$
- Probendichte: $\rho_{PCM} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
- Schmelzenthalpie der Probe: $L = 150 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$

Für das Verbindungsrohr zwischen dem Lufterhitzer und dem Druckabfallkissen wird ein Durchmesser von $d_{Rohr} = 10 \text{ cm}$ angenommen.

Für den Verdichter werden folgende Parameter angenommen:

- statischer Druck: $\Delta p_{max,blower} = 3000 \text{ Pa}$
- maximaler Volumenstrom: $\dot{V}_{max,blower} = 400 \frac{1}{\text{min}}$

4.2. Stoffwerte für Luft

Zunächst sollen Stoffdaten für Luft bei der Temperatur $T_{\text{air}} = 573,15$ K bestimmt werden, da sie für die darauffolgenden Berechnungen benötigt werden. Dabei werden einige temperaturabhängige Eigenschaften der Luft durch ein Polynom dritten bzw. zweiten Grades angenähert. Für die Dichte ρ_{air} , Wärmekapazität $c_{p,\text{air}}$, Wärmeleitfähigkeit λ_{air} und dynamische Viskosität μ_{air} wurden Literaturwerte [35] bei bestimmten Temperaturen genommen und interpoliert (vergleiche Tab. 4.1). Damit kann für jede beliebige Temperatur eine der obigen Stoffeigenschaften für Luft errechnet werden.

Die Dichte von Luft errechnet sich mit der idealen Gasgleichung zu $\rho_{\text{air}} = \frac{352,933}{T_{\text{air}}} = 0,6157 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

T [K]	ρ [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	c_p [$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$]	λ [$\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$]	μ [Pa · s]
273,15	1,292	1006	0,02364	$1,729 \cdot 10^{-5}$
298,15	1,184	1007	0,02551	$1,849 \cdot 10^{-5}$
323,15	1,092	1007	0,02735	$1,963 \cdot 10^{-5}$
373,15	0,9458	1009	0,03095	$2,181 \cdot 10^{-5}$
473,15	0,7459	1023	0,03779	$2,577 \cdot 10^{-5}$
573,15	0,6158	1044	0,04418	$2,934 \cdot 10^{-5}$
673,15	0,5243	1069	0,05015	$3,261 \cdot 10^{-5}$
773,15	0,4565	1093	0,05572	$3,563 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.1.: Stoffwerte für Luft bei unterschiedlichen Temperaturen aus [35]

Für die Wärmekapazität ergibt sich eine Gleichung dritten Grades

$$c_{p,\text{air}} = 1085,91 - 0,584544 \cdot T_{\text{air}} + 1,250 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{air}}^2 - 6,223 \cdot 10^{-7} \cdot T_{\text{air}}^3 \quad (4.1)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich ein Polynom zweiten Grades in T_{air}

$$\lambda_{\text{air}} = 1,545 \cdot 10^{-3} + 8,688 \cdot 10^{-5} \cdot T_{\text{air}} - 2,176 \cdot 10^{-8} \cdot T_{\text{air}}^2 \quad (4.2)$$

ebenso für die dynamische Viskosität

$$\mu_{\text{air}} = 3,561 \cdot 10^{-6} + 5,551 \cdot 10^{-8} \cdot T_{\text{air}} - 1,823 \cdot 10^{-11} \cdot T_{\text{air}}^2 \quad (4.3)$$

Die kinematische Viskosität erhält man durch folgende Beziehung

$$\nu_{\text{air}} = \frac{\mu_{\text{air}}}{\rho_{\text{air}}} \quad (4.4)$$

Die Prandtl-Zahl stellt das Verhältnis von kinematischer Viskosität der Luft ν_{air} zu dessen Temperaturleitfähigkeit a_{air} dar

$$\text{Pr}_{\text{air}} = \frac{\nu_{\text{air}}}{a_{\text{air}}} \quad (4.5)$$

Dabei ist die Temperaturleitfähigkeit a ist das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit des Fluids zu seiner Wärmespeicherungsfähigkeit

$$a = \frac{\lambda_{\text{air}}}{c_{p,\text{air}} \cdot \rho_{\text{air}}} \quad (4.6)$$

wobei der Term $c_{p,\text{air}} \cdot \rho_{\text{air}}$ als volumetrische Speicherkapazität bezeichnet wird. Ist die Temperaturleitfähigkeit klein so wird ein großer Teil des Wärmestromes im Körper gespeichert und nur ein geringer weitergeleitet. Für große a ist dies genau umgekehrt. [28] Somit ergeben sich folgende Stoffwerte für die Luft bei einer Temperatur von $T_{\text{air}} = 573,15 \text{ K}$:

$$c_{p,\text{air}} = 1044,34 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\lambda_{\text{air}} = 0,04419 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\mu_{\text{air}} = 2,938 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\nu_{\text{air}} = 4,772 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$a_{\text{air}} = 6,872 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\text{Pr}_{\text{air}} = 0,69449$$

Diese Stoffwerte für Luft werden für die Auslegung des Messgerätes im Folgenden benötigt.

4.3. Druckabfall

Damit am Probenbehälter und der Referenzprobe die gleichen Strömungsbedingungen und somit der gleichen Wärmeübergangskoeffizienten vorherrschen, muss die Luft homogen in den Probenraum verteilt werden. Dies soll durch eine Druckabfallplatte, mit gleichmäßig verteilten Löchern, bewerkstelligt werden.

Die Grundgleichung für den Druckabfall Δp durch eine perforierte Platte lautet [28]

$$\Delta p = \zeta \cdot \rho \cdot \frac{u^2}{2} \quad (4.7)$$

wobei u die Anströmgeschwindigkeit des Fluids auf die Platte, ρ die Dichte des Fluids und ζ der Druckverlustbeiwert ist. Zur Berechnung des Druckabfalls ist die Kenntnis des dimensionslosen Druckverlustbeiwertes ζ maßgebend, wobei dieser von der Geometrie des

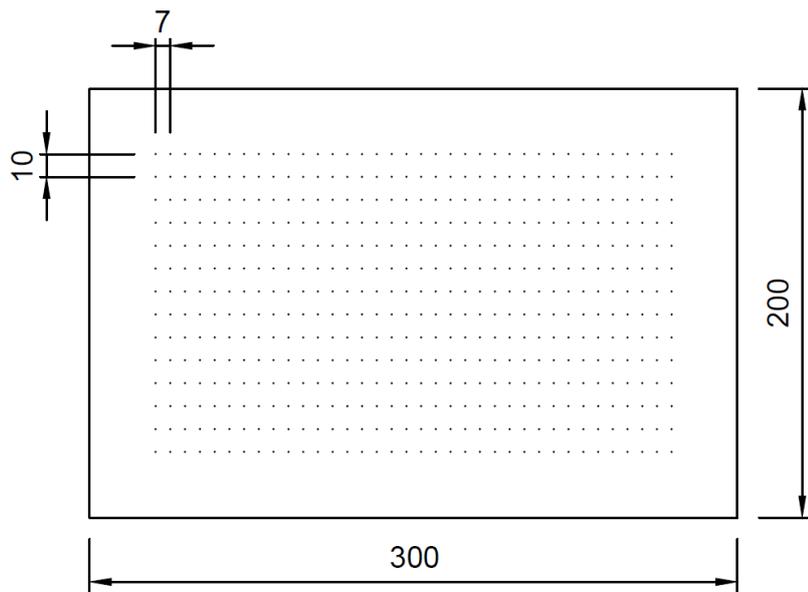


Abbildung 4.2.: Damit ein genügend großer Druckabfall (ca. 1500 Pa) bei Volumenströme von $100 - 400 \frac{1}{\text{min}}$ auf einer $0,06 \text{ m}^2$ großen Platte entsteht, müssen 506 Löcher mit Durchmesser 0,5 mm im Abstand von 7 mm bzw. 10 mm voneinander liegen.

angeströmten Körpers abhängt.

Unter Zuhilfenahme des VDI-Wärmeatlas (2010) [28] konnten die Druckverlustbeiwerte, und somit der Druckabfall, für eine dünne, gelochte Metallplatte berechnet werden. Die Platte hat eine Länge von 300 mm, eine Breite von 200 mm und eine Stärke von 1 mm. Der Volumenstrom variierte von $100 - 400 \frac{1}{\text{min}}$ und der Lochdurchmesser von 0,1 mm bis 5 mm.

Die Berechnungen ergaben, dass entweder kleine Lochdurchmesser oder eine geringe Anzahl an Löchern in der Platte einen genügend großen Druckabfall erzeugen. Damit ist gemeint, wenn der statische Druck des Lufterhitzers bei 3000 Pa liegt, ein Druckverlust an der Platte von ungefähr der Hälfte des statischen Druckes des Lufterhitzers vorliegen sollte, also ungefähr 1500 Pa. Mit einer Plattengröße von $0,06 \text{ m}^2$ ergibt sich ein Druckabfall in der Größenordnung von rund 1500 Pa, bei einer Lochanzahl von 506 Löchern mit einem Durchmesser von 0,5 mm (siehe Abb. 4.2). Diese geringe Lochanzahl garantiert jedoch nicht, dass die Strömung homogen in den Probenraum gelangt, da die Luft lokal mit einer hohen Geschwindigkeit aus dem Loch herausströmt und sich somit bei ungünstigen Bedingungen ein unterschiedlicher konvektiver Wärmeübergang an den Behältern ausbilden könnte. Möchte man jedoch eine größere Lochanzahl in der Platte haben, so muss der Lochdurchmesser geringer werden, damit der Druckverlust gleich bleibt.

Es ist jedoch technisch schwierig, Löcher mit einem geringen Durchmesser ($< 0,5 \text{ mm}$) in eine Platte zu bohren. Nimmt man aber größere Locher so muss sich die Lochanzahl verringern, was wiederum keine homogene Strömung garantiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung eines höheren Druckabfall ist, eine zweite Platte mit Löchern parallel über der Ersten zu montieren, wobei die Löcher der beiden versetzt

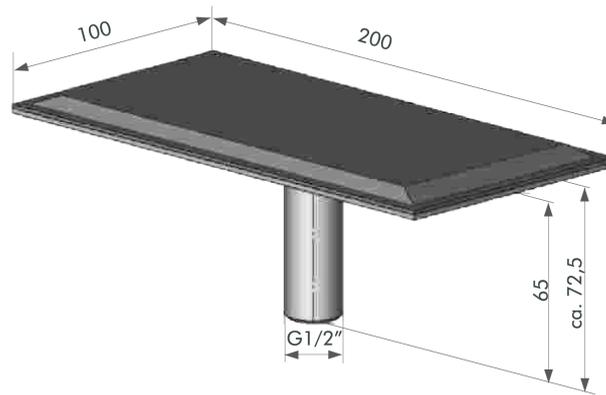


Abbildung 4.3.: Abmaße des Fluidisierungskissens, welches anstatt des Druckverlustgitters genommen wurde, mit einem Druckverlustbeiwert $\zeta = 14.634$. Maße in mm. [26]

sein müssen. Dies stellt aber für das Design des Messgerätes einen nicht annehmbaren Mehraufwand dar, da garantiert werden muss, dass zwischen den Platten keine Luft an die Umgebung entweicht.

Da eine Druckverlustplatte durch die obigen erwähnten Anmerkungen nicht in Frage kommt, fiel die Entscheidung auf ein industriell gefertigtes Maschendrahtgewebe, ein sogenanntes Fluidisierungskissen. Das Kissen besteht aus mehreren übereinanderliegenden Lagen Metalldrahtgewebe und zeichnet sich durch große Druckfestigkeit, Anwendbarkeit im hohen Temperaturbereich und eine gleichmäßige Porengeometrie, wodurch eine homogene Strömung erzeugt werden kann, aus. Ausgewählt wurde Poreflo-207 von der Firma SPÖRL OHG mit einem Druckverlust von 5 mbar bei einer Anströmgeschwindigkeit von $20 \frac{\text{m}}{\text{min}}$. [26] Damit ergibt sich nach Gl. 4.7 ein Druckverlustbeiwert für das Fluidisierungskissen von $\zeta = 14.634$. In Abb. 4.3 ist eine Skizze des Kissens aufgeführt.

Der Druckverlustbeiwert wurde zur Berechnung des Druckverlustes am Fluidisierungskissen ins Dymola-Skript adaptiert

$$\Delta p_{grid} = 14634 \cdot \rho_{air} \cdot \frac{u_{chamber}^2}{2} \quad (4.8)$$

4.4. Verdichter und Heizer

Da der statische Druck $\Delta p_{max,blower}$ und der maximale Volumenstrom $\dot{V}_{max,blower}$ des Verdichters gegeben sind, kann eine lineare Druckabfallfunktion Δp_{blower} in Abhängigkeit vom Volumenstrom \dot{V}_{blower} angegeben werden (siehe Abb. 4.4)

$$\Delta p_{blower} = -\frac{\Delta p_{max,blower}}{\dot{V}_{max,blower}} \cdot \dot{V}_{blower} + \Delta p_{max,blower} \quad (4.9)$$

Da auch die Druckverlustfunktion des Fluidisierungskissens Δp_{grid} bekannt ist (Gl. 4.8) kann durch gleichsetzen von $\Delta p_{grid} = \Delta p_{blower}$ der entstehende Druckverlust berechnet

werden

$$\Delta p_{grid} = 381 \text{ Pa} \quad (4.10)$$

bei einem Volumenstrom des Lufterhitzers von

$$\dot{V}_{blower} = 5,819 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 349,14 \frac{\text{l}}{\text{min}} \quad (4.11)$$

In Abb. 4.4 sind die Druckverlustkurven des Lufterhitzers und des Fluidisierungskissens und dessen Schnittpunkte abgebildet. Weiters wurde zum Vergleich eine Druckverlustkurve für das anfänglich konzipierte Druckverlustgitter (Lochblech), welches die Druckverlustkurve des Verdichters in der Hälfte schneidet, eingezeichnet.

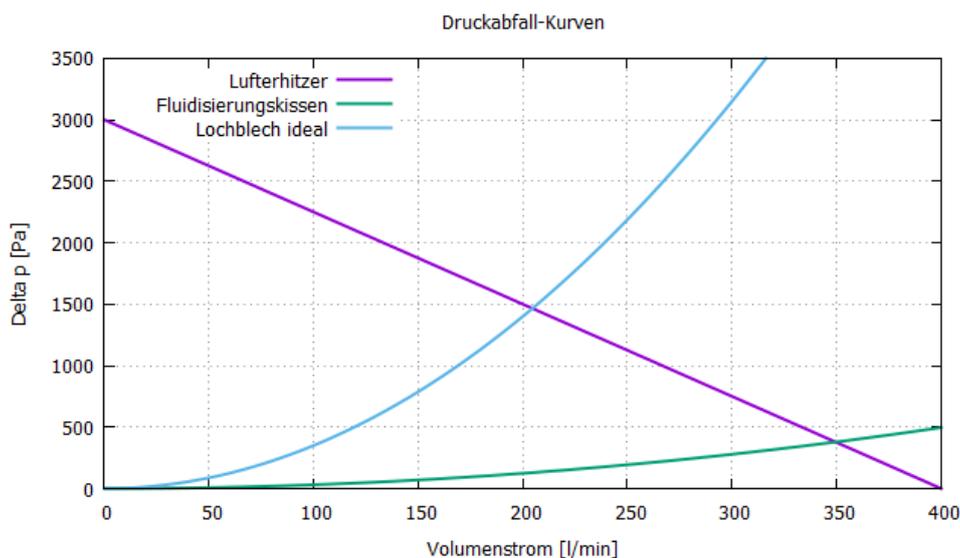


Abbildung 4.4.: Druckverlustkurven für den Verdichter, das Fluidisierungskissen und ein anfangs angenommenes Druckabfallgitter (Lochblech)

Damit sich Luft von Umgebungstemperatur T_{amb} auf die gewünschte Temperatur T_{air} aufwärmt, muss Wärme auf das Medium übertragen werden und somit ergibt sich folgende Gleichung für die zugeführte Wärme des Heizers

$$P_{heater} = c_{p,air} \cdot \rho_{air} \cdot \dot{V}_{blower} \cdot (T_{air} - T_{amb}) = 1122,6 \text{ W} \quad (4.12)$$

Es werden bei gegebenen Druckverlust und Volumenstrom 1122,6 W Heizleistung benötigt, um die Lufttemperatur von T_{amb} auf die Temperatur T_{air} aufzuwärmen.

4.5. Probenraum und Probenbehälter

Da die Dimensionen des Fluidisierungskissens bekannt sind wurde der Probenraum mit einer Fläche von $A_{chamber} = 0,1 \text{ m} \cdot 0,2 \text{ m}$ auf dieses ausgelegt. Somit ergibt sich vor und nach dem Fluidisierungskissen eine Leerrohrgeschwindigkeit $u_{chamber}$ von

$$u_{chamber} = \frac{\dot{V}_{blower}}{A_{chamber}} = 0,29 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.13)$$

Mit der Geschwindigkeit $u_{chamber}$ lässt sich bei bekannter Länge des Probenbehälters von $l_{pot} = 0,1$ m die Reynolds-Zahl berechnen

$$\text{Re}_{pot} = \frac{u_{chamber} \cdot l_{pot}}{\nu_{air}} = 609,6 \quad (4.14)$$

Weiters wurde die Nusselt-Zahl berechnet, die den konvektiven Wärmeübergang zwischen einem Fluid und einer festen Oberfläche beschreibt, mit [35]

$$\text{Nu}_{pot} = 0,664 \cdot \text{Re}_{pot}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Pr}_{air}^{\frac{1}{3}} = 14,5 \quad (4.15)$$

Mit Hilfe der Nusselt-Zahl kann man somit den Wärmeübergangskoeffizienten für den Behälter berechnen [35]

$$h_{pot} = \frac{\text{Nu}_{pot} \cdot \lambda_{air}}{l_{pot}} = 6,41 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \quad (4.16)$$

Dadurch, dass die warme Luft beim Durchgang durch den Probenraum Wärme an die kältere Probe abgibt, verlässt es den Probenraum mit einer geringeren Temperatur. Dies lässt sich berechnen mit

$$DT_{air} = \frac{2 \cdot \dot{Q}}{c_{p,air} \cdot \rho_{air} \cdot \dot{V}_{LE}} \quad (4.17)$$

wenn der Wärmestrom in die Probe bekannt ist. Die Multiplikation mit zwei rührt daher, dass im Skript nur eine Seite des Probenbehälters betrachtet wird. In Abb. 4.5 sieht man, dass der Wärmetransport von der Luft in die Probe mit der Zeit abnimmt und somit der Temperaturunterschied zwischen der in den Probenraum eingeblasenen und aus ihr herausströmenden Luft geringer wird. In der Simulation beläuft sich die Zeitskala bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Probe vollständig geschmolzen ist.

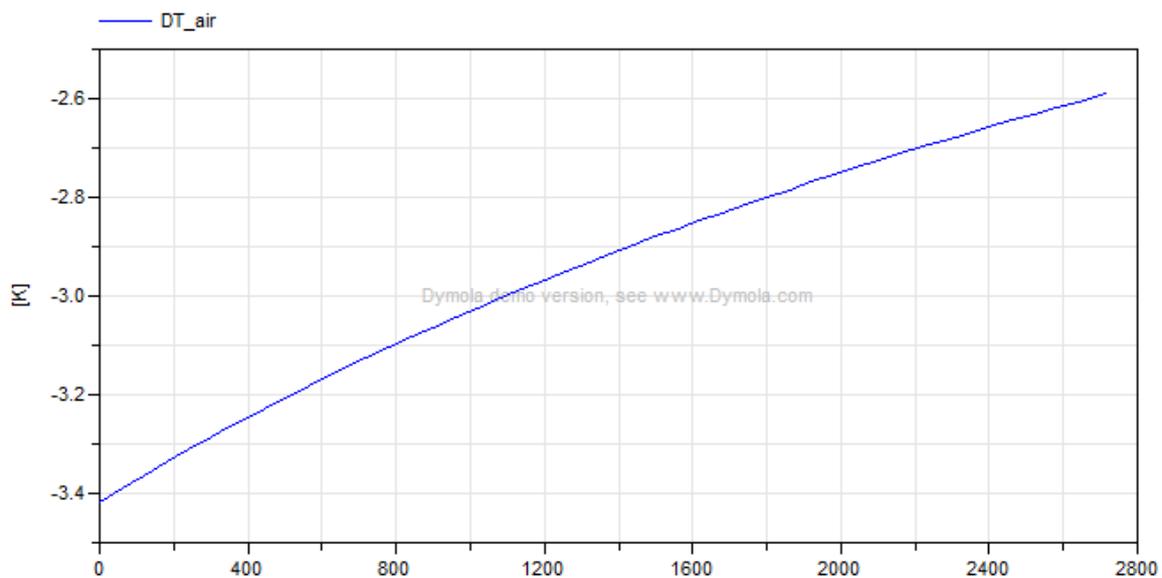


Abbildung 4.5.: Dymola-Simulation: Temperaturverlust der Luft durch Wärmetransport in die Probe

4.6. Verbindungsrohr

Da der Lufterhitzer mit dem Druckabfallgitter verbunden werden muss, wurde eine Rohrleitung mit einem Durchmesser von 10 cm gewählt. Die Leerrohrgeschwindigkeit u_{duct} berechnet sich als Quotient vom Volumenstrom des Lufterhitzers \dot{V}_{blower} zur Querschnittsfläche A_{duct} des Rohres

$$u_{duct} = \frac{\dot{V}_{blower}}{A_{duct}} \quad (4.18)$$

Damit ergibt sich eine Fluidgeschwindigkeit für die Rohrleitung von

$$u_{duct} = 2,96 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.19)$$

4.7. Probe

Durch den Temperaturunterschied zwischen der Umgebungsluft und der Probe entsteht ein Wärmetransport in die Probe hinein bzw. aus ihr heraus. Dabei müssen zwei Widerstände überwunden werden: der Wärmewiderstand durch den konvektiven Wärmeübergang $\frac{1}{h_{pot}}$ und der Wärmewiderstand durch Wärmeleitung $\frac{1}{h_{PCM}}$. Diese werden reziprok addiert, da sie in Serie geschaltet sind. Somit ergibt sich für den Wärmestrom in die Probe

$$\dot{Q} \cdot \left(\frac{1}{h_{PCM}} + \frac{1}{h_{pot}} \right) = A_{pot} \cdot (T_{melt} - T_{air}) \quad (4.20)$$

In Abb. 4.6 ist der Wärmestrom in die Probe, bis zum vollständigen Aufschmelzen, abgebildet. Dabei hat der Wärmestrom \dot{Q} in die Probe zu Beginn den höchsten Wert mit ungefähr 6,4 W und sinkt bis zum Ende des Schmelzvorganges auf ungefähr 4,9 W.

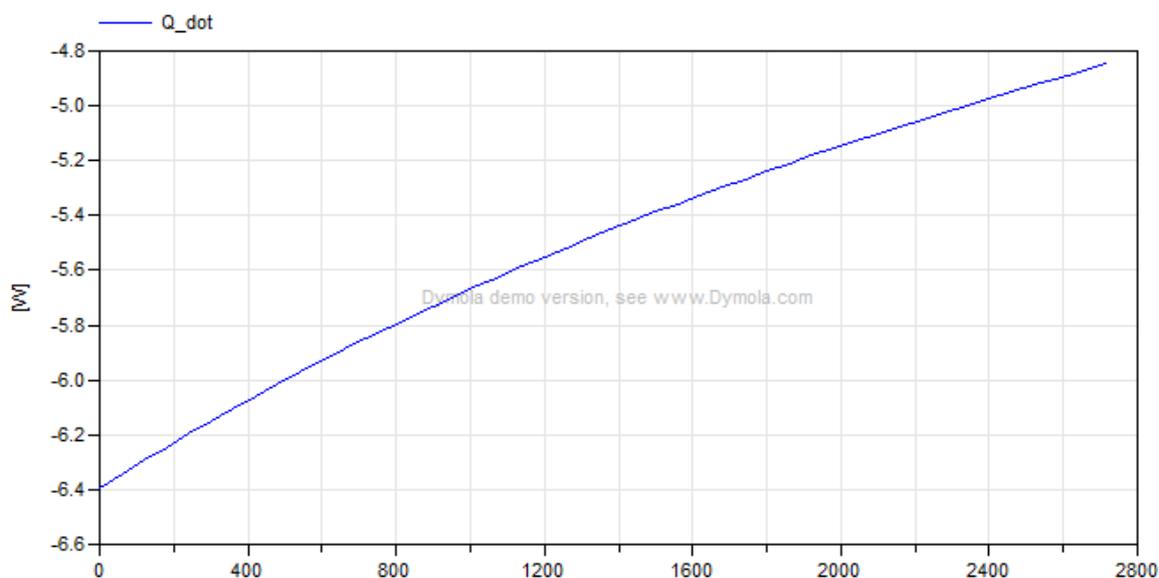


Abbildung 4.6.: Dymola-Simulation: Wärmestrom \dot{Q} in die Probe hinein

Der Wärmeübergangskoeffizienten durch Wärmeleitung innerhalb der Probe errechnet sich mit

$$h_{\text{PCM}} = \frac{\lambda_{\text{PCM}}}{d_{\text{melt}}} \quad (4.21)$$

und ist in der Abb. 4.7 dargestellt.

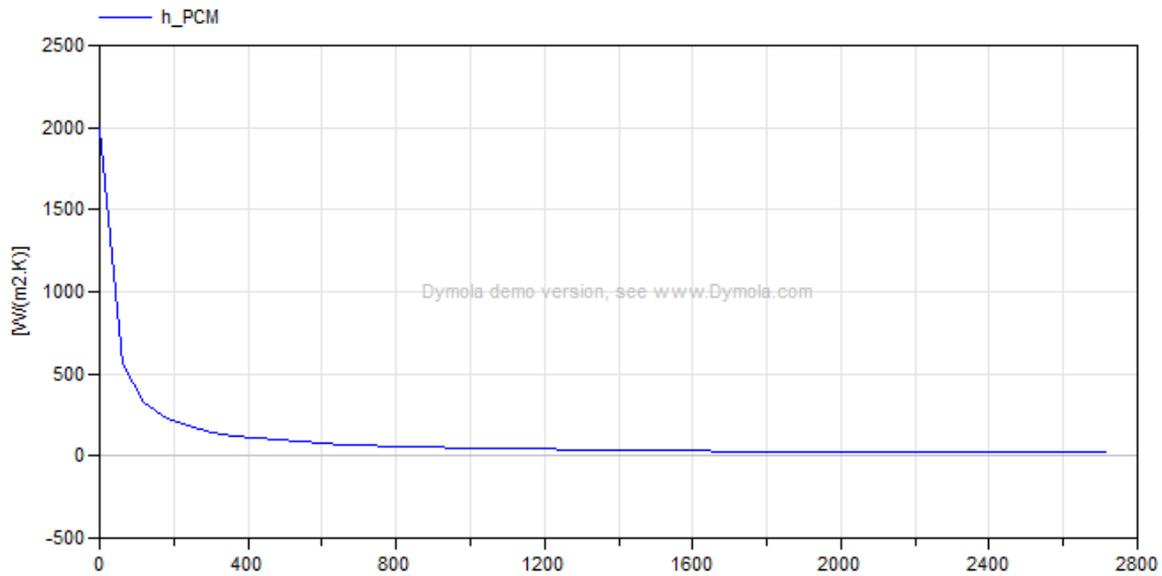


Abbildung 4.7.: Dymola-Simulation: Wärmeübergangskoeffizient h_{PCM} vom Wärmeübergang in die Probe

Darin ist zu erkennen, dass der Wärmeübergangskoeffizient h_{PCM} von anfänglich $1900 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$ auf einen Wert von Null, gegen Ende des Schmelzvorganges, geht.

Eine wichtige Größe stellt das Verhältnis des Wärmeleitwiderstandes zum Wärmeübergangswiderstand dar und wird als Biot-Zahl bezeichnet

$$\text{Bi} = \frac{\frac{1}{h_{\text{PCM}}}}{\frac{1}{h_{\text{pot}}}} = \frac{h_{\text{pot}}}{h_{\text{PCM}}} \quad (4.22)$$

Ist die Biot-Zahl klein ($\text{Bi} < 0,1$), so kann der Körper als isotherm betrachtet werden, d.h. die Temperatur ist im Körper homogen verteilt und nicht vom Ort abhängig. [35] In Abb. 4.8 ist die Biot-Zahl für die Probe angegeben. Zu Beginn ist die Biot-Zahl bis zur Sekunde 800 kleiner als 0,1 und somit kann man sagen, dass an jeder Stelle der Probe die gleiche Temperatur vorherrscht. Sobald $\text{Bi} > 0,1$ ist, ist die Temperaturverteilung im Phasenwechselmaterial vom Ort abhängig. Beim Phasenwechsel beginnt das Material an der Oberfläche zu schmelzen, wobei die Temperatur im Inneren noch unter dem Schmelzpunkt liegt. Beim weiteren Erwärmen der Probe wandert die Schmelzfront von der Außenseite nach innen mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Erst wenn die Schmelzfront die Mitte des Tiegels erreicht hat ist der Phasenwechsel vollzogen und das Material liegt als Schmelze vor.

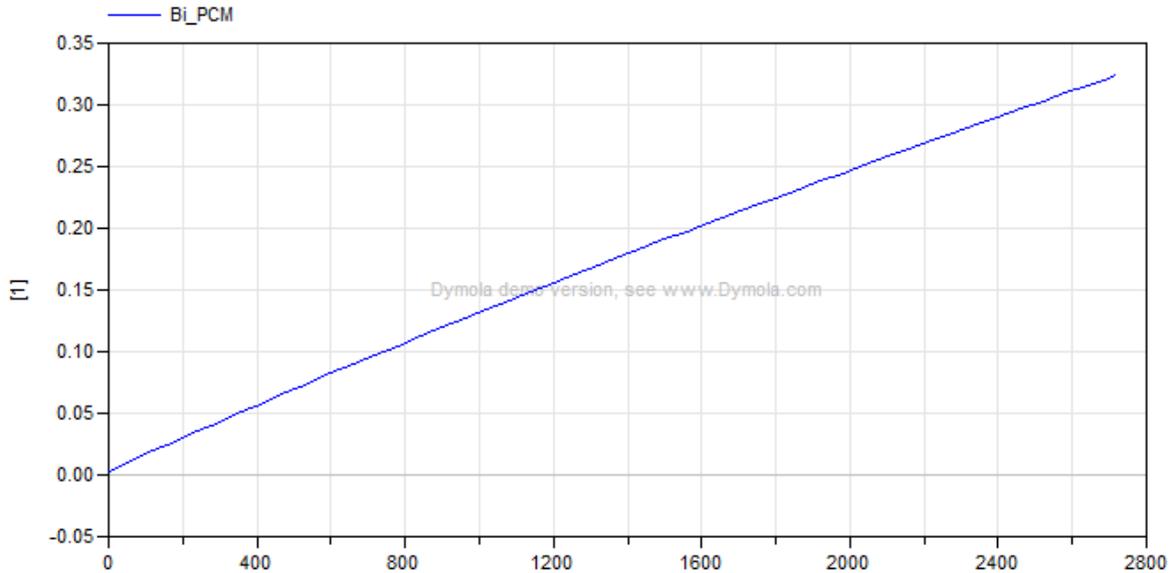


Abbildung 4.8.: Biot-Zahl der Probe bis zum vollständigen Aufschmelzen

Für die Herleitung der Geschwindigkeit der Schmelzfront kann folgende Beziehung benutzt werden: Die während eines Phasenüberganges in einem Körper gespeicherte Wärme ist proportional zu seinem Volumen V , seiner Dichte ρ_{PCM} und der latenten Wärme L

$$Q = V \cdot \rho_{PCM} \cdot L \quad (4.23)$$

Für den Wärmestrom $\frac{dQ}{dt}$ in den Körper hinein gilt

$$\dot{Q} = \dot{V} \cdot \rho_{PCM} \cdot L = A_{pot} \cdot \dot{d}_{melt} \cdot \rho_{PCM} \cdot L \quad (4.24)$$

da die Dichte, die latente Wärme und die Fläche als konstant angesehen werden können. Für die Schmelzdauer ergibt sich somit eine Zeit von 2720 Sekunden (ungefähr 45 Minuten). In Abb. 4.9 ist die Entfernung der Schmelzfront von der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, wobei diese bei einer Länge von 10 mm aufhört, da sie den Behältermittelpunkt erreicht hat. Dies wird durch die Bedingung

```

if d_melt > d_PCM/2 then
  terminate("charged");
end if;

```

im Dymola-Skript erzwungen.

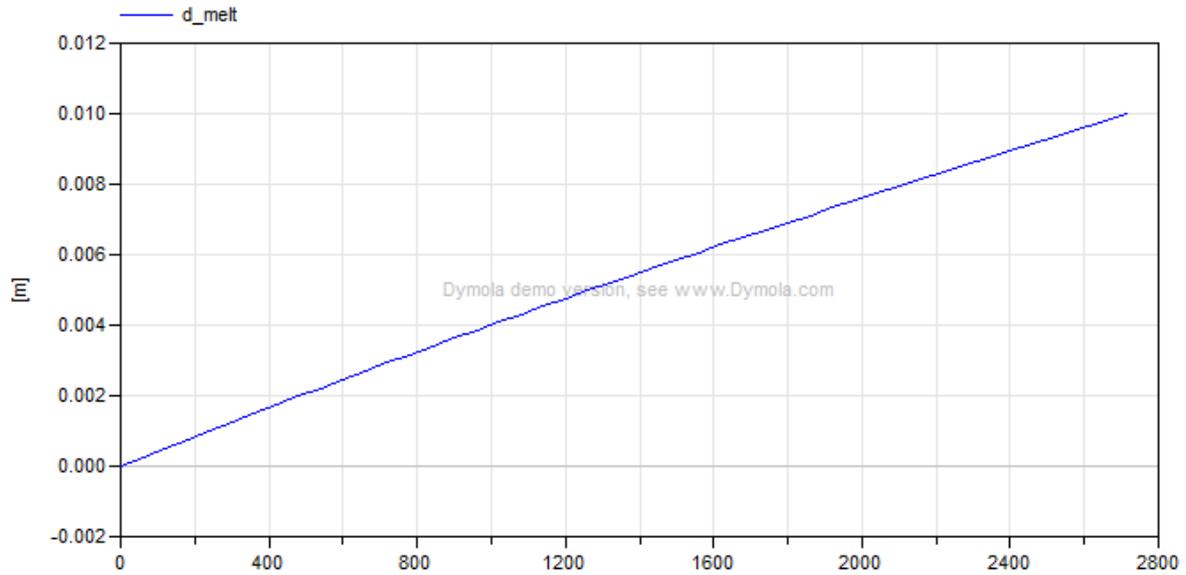
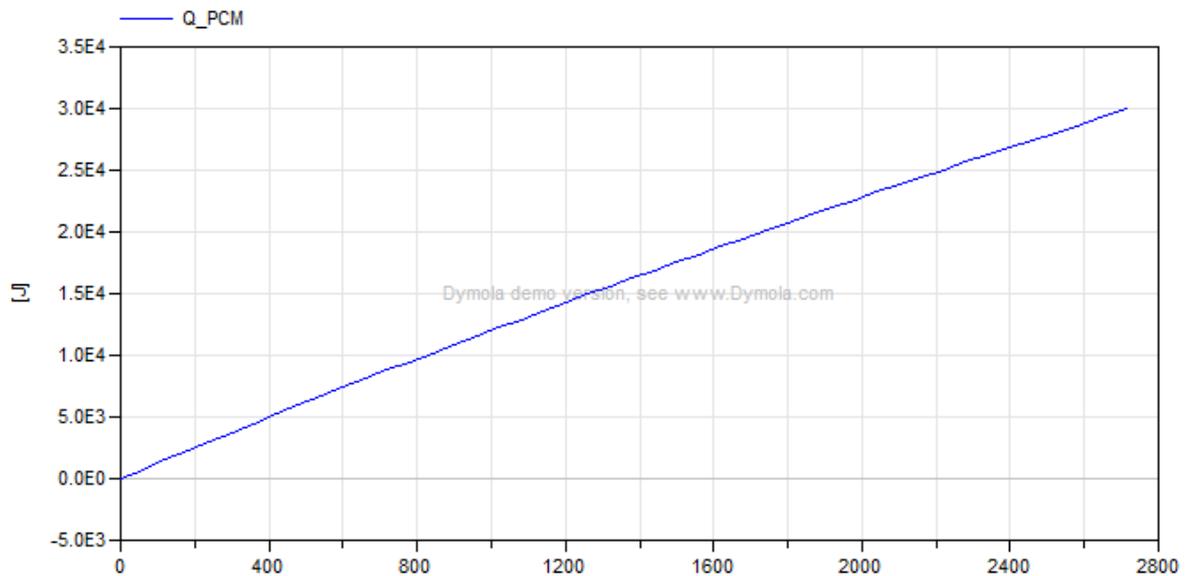


Abbildung 4.9.: Dymola-Simulation: Schmelzdauer der Probe

Nach 2720 Sekunden hat die Probe eine Gesamtwärmemenge Q_{PCM} von 30000 J aufgenommen. Der Verlauf der gespeicherten Wärmemenge in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 4.10 dargestellt.

Abbildung 4.10.: Dymola-Simulation: Gesamte Wärmemenge Q_{PCM} in die Probe hinein

5. Design

Im Folgenden wird auf den Aufbau und die Auswahl der einzelnen Komponenten eingegangen. Bevor die Einzelheiten besprochen werden, soll ein grober Gedankengang die wichtigsten Überlegungen zur Erstellung des Messgerätes wiedergeben:

- Erstellen eines Tragegerüsts, worin alle Komponenten des Messgerätes Platz finden und Transportierbarkeit gewährleistet wird.
- Ein genügend großer Probenraum, für die Aufnahme von Probe und Referenzprobe.
- Erwärmen der Proben mit Luft, wobei darauf geachtet werden muss, dass beide Behälter einen gleichen Wärmeübergangskoeffizienten besitzen.
- Temperaturerfassung von Probe, Oberfläche der Probe und der Probenraumtemperatur. Die Oberflächentemperatur der Proben muss berührungslos gemessen werden.
- Programmierung der Messsoftware und Auswertung der Messdaten.

Weiters muss bei der Bemaßung der einzelnen Komponenten darauf Rücksicht genommen werden, dass sich das Material unter Wärmeeinwirkung ausdehnt. Für die Längenänderung ΔL bei einer Temperaturdifferenz von ΔT gilt folgende Relation

$$\Delta L = \alpha_L \cdot L_0 \cdot \Delta T , \quad (5.1)$$

wobei L_0 die ursprüngliche Länge des Materials und α_L der Längenausdehnungskoeffizient ist.

5.1. Tragegerüst

Damit die einzelnen Komponenten des Messgerätes in einer stabilen und leicht zugänglichen Position installiert werden können, soll zuallererst ein Gerüst dafür geplant werden. Dabei sollen Aluminium-Streben, mit einer quadratischen Querschnittfläche und einer Seitenlänge von 40 mm, als Verbindungsstücke dienen. Diese sollen fest befestigt werden und nur durch das Lösen der Verbindungsstücke verschiebbar sein. Auch haben sie den Vorteil, dass durch die Verbindungsstücke schnell neue Streben an einem benötigten Ort montiert werden können.

Auf folgende Details muss bei der Konstruktion des Gerüsts geachtet werden:

- Der Probenraum soll sich oberhalb des Lufterhitzer befinden. Die Verbindung erfolgt über ein Rohr aus Edelstahl.
- Der Probenraum soll auf einer Auflage liegen mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit, damit sich das Gerüst nicht zu stark aufwärmt. Dabei wurde Vermiculit gewählt. Es ist ein Silikat mit einer Wärmeleitfähigkeit von $0,06 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, bei einer Dichte von $80 - 90 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. [10]
- Damit kontaktlose Temperaturmessungen möglich sind, soll eine Halterung für die Sensoren angefügt werden.
- Auf einer Edelstahl-Platte soll der Lufterhitzer montiert werden, damit einerseits das Messgerät transportierbar ist, andererseits der Laborboden vor einer zu großen Wärmeeinwirkung geschützt wird.
- Ein Schaltkasten, welcher die elektrischen Verbindungen, Schaltungen und Sicherungen beinhaltet, soll auf dem Gerüst Platz finden.

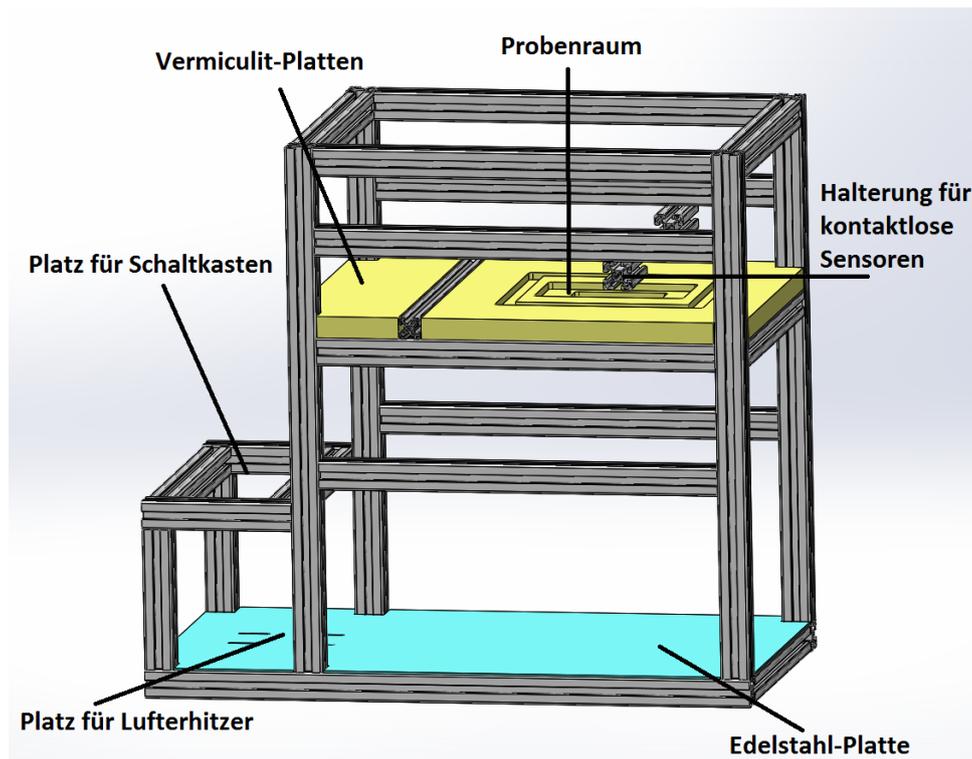


Abbildung 5.1.: Gerüstaufbau mit den einzelnen Komponenten

Unter Beachtung aller obig erwähnten Punkte, wurde das Gerüst in Abb. 5.1 erstellt, wobei an den jeweiligen Stellen die vorgesehenen Komponenten eingezeichnet sind.

Zu beachten ist die Wärmeausdehnung der Aluminiumstreben beim Heizbetrieb. Aluminium hat einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 20°C bis 500°C von $\alpha = 27,4 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [6]. Für die längste Aluminiumstrebe, am Boden des Gerüsts, mit einer Länge von $0,850 \text{ m}$ (siehe Abb. 5.2) und einer angenommenen Erwärmung um

100 °C, ergibt dies eine Längenänderung von 2,3 mm. Da die Elemente fest miteinander verschraubt sind kann sich diese Längenänderung negativ auf das statische Verhalten des Gerüsts auswirken. Es könnten Spannungen auftreten die zu einem Bruch im Material führen oder die Verschraubungen des Gerüsts lösen.

Damit der Wärmefluss vom Probenraum bzw. vom Fluidisierungskissen auf die Aluminiumstreben so gering wie möglich gehalten wird, wurde Vermiculit als Tragefläche gewählt. Vermiculit ist ein Magnesium-Aluminium-Mineral aus der Klasse der Silikate, welches als Hydrat vorkommt. Durch seine geringe Wärmeleitfähigkeit von ca. $0,06 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ wird es vorwiegend als Dämmmaterial zur Wärmeisolierung verwendet. [10] Der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt im Temperaturbereich von 100 °C bis 750 °C, $11 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [10]. Für die Vermiculit-Platte beim Fluidisierungskissen mit der Länge von 0,452 m beträgt somit die Wärmeausdehnung bei einer angenommenen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ ungefähr 0,9 mm. Diese Längenausdehnung wurde beim Bau berücksichtigt indem 1 mm Abstand zwischen der Vermiculit-Platte und dem Aluminiumgerüst eingerechnet wurde.

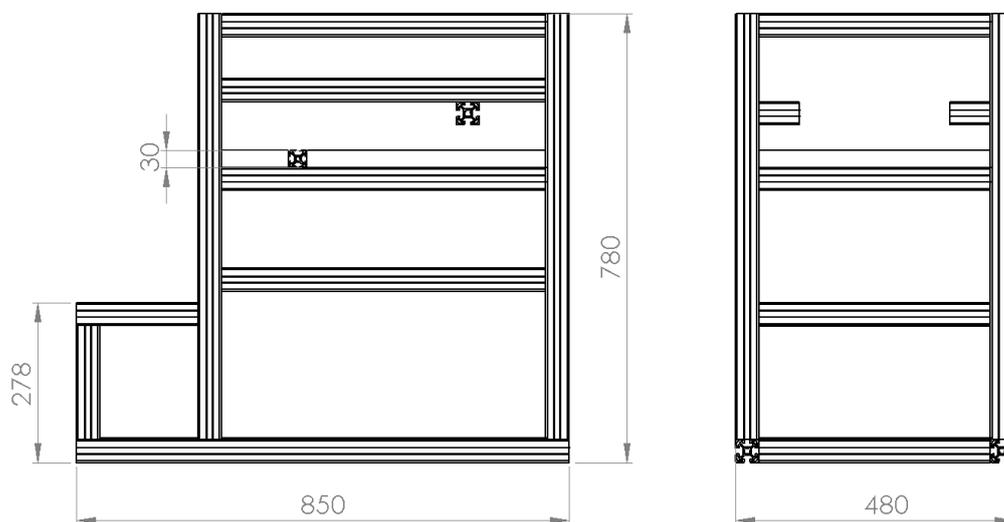


Abbildung 5.2.: Gerüstaufbau mit Bemaßung

5.2. Luftherhitzer

Um die Aufgaben des Verdichters und des Heizers in einem zu verbinden wurde ein Luftherhitzer gewählt. Dieser soll steuerbar sein, sowohl in der Heizleistung als auch im Volumenstrom. Auf Grundlage der Dymola-Berechnung wurde der Luftherhitzer Leister Mistral 6 System, mit folgenden technischen Daten (vgl. Tab. 5.1), gewählt.

Der maximale Volumenstrom und der statische Druck stimmen mit der Parametervorgabe in der Dymola-Berechnung überein. Obwohl, nach der Berechnung, eine Leistung von 1122 W notwendig ist, um bei gegebenem Volumenstrom von $349 \frac{1}{\text{min}}$ die Luft auf 300 °C zu erwärmen, wurde dennoch ein leistungsstärkerer Luftherhitzer gewählt. Erstens soll eine höhere maximale Temperatur erreicht werden und außerdem ist es vorteilhaft wenn, für den späteren Verwendungszweck, mehr Leistung zur Verfügung steht.

Leistung	4500 W
Spannung	230 V
Strom	20 A
max. Luftaustrittstemperatur	650 °C
max. Luftmenge (100%)	400 l/min
min. Luftmenge (1%)	100 l/min
max. statischer Druck	3000 Pa

Tabelle 5.1.: Technische Daten für den Lufterhitzer Leister Mistral 6 System, welcher auf Grundlage der Dymola-Berechnung gewählt wurde. [19]

In Abb. 5.3a ist der Lufterhitzer dargestellt und in Abb. 5.3b seine Abmaße.

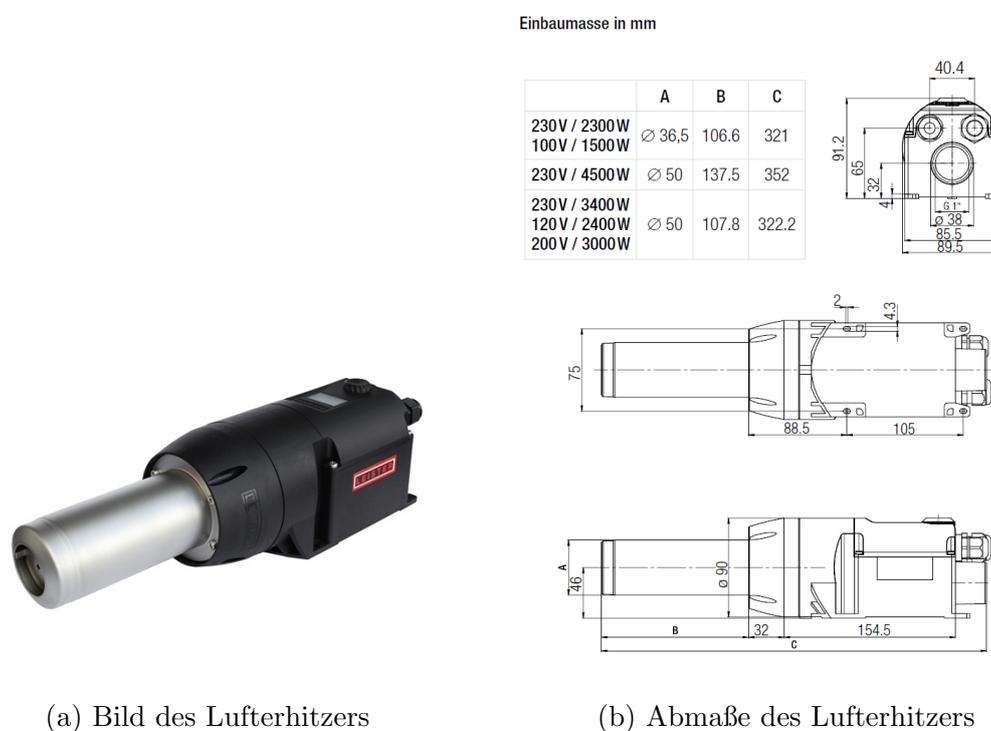


Abbildung 5.3.: Lufterhitzer Bild und Abmaße [19]

Der Lufterhitzer besitzt eine potentialfreie Schnittstelle mit 0-10 V und 4-20 mA, um die Heizleistung und die Luftmenge zu steuern. [19] Der Durchmesser des Luftauslassrohres beträgt 50 mm. An diesem Ausgang muss eine Luftröhre zum Probenraum angelegt werden.

Ein wichtiges Kriterium für die Wahl des Lufterhitzers ist der Arbeits- bzw. Betriebspunkt. Dabei spielen die Druckabfallkurven des Fluidisierungskissens und der Lufterhitzers eine wichtige Rolle. Ist der Druckabfall des Kissens hoch so muss der Lufterhitzer eine größere Leistung bei gleichbleibendem Volumenstrom aufbringen. Auch besteht die Gefahr eines Wärmestaus, wodurch das Gerät automatisch in den Kühlbetrieb geht. Ist der Druckabfall hingegen zu gering wurde ein zu starker Lufterhitzer gewählt und die Leistung kann nicht vollständig ausgenutzt werden.

5.3. Fluidisierungskissen

Nachdem die Wahl des Druckverlustgitters auf das Fluidisierungskissen Poreflo-207 gefallen ist, aus Gründen welche in Kap. 4.3 erwähnt wurden, mussten Überlegungen angestellt werden, wie das Kissen mit dem Lufterhitzer luftdicht verbunden werden kann. Das Kissen selbst hat einen 1/2 Zoll Gewindeanschluss. Entweder installiert man in der Luftleitung einen Konus, welcher den Durchmesser vom Luftauslassrohr des Lufterhitzers auf den 1/2 Zoll Gewindeanschluss verringert, oder man hat eine Luftleitung mit konstantem Querschnittsdurchmesser. Da das Luftauslassrohr des Lufterhitzers einen Durchmesser von 50 mm hat ist es naheliegend, ein Verbindungsrohr mit demselben Durchmesser am Fluidisierungskissen anzubringen. In Abb. 5.4 sieht man das Kissen mit angeschweißtem 50 mm Verbindungsrohr und 50 mm Flansch. Der Flansch dient dazu, damit das Fluidisierungskissen mit dem Lufterhitzer, welches am Lufterhitzer angeschweißt wird, verbunden werden kann und auch austauschbar ist.

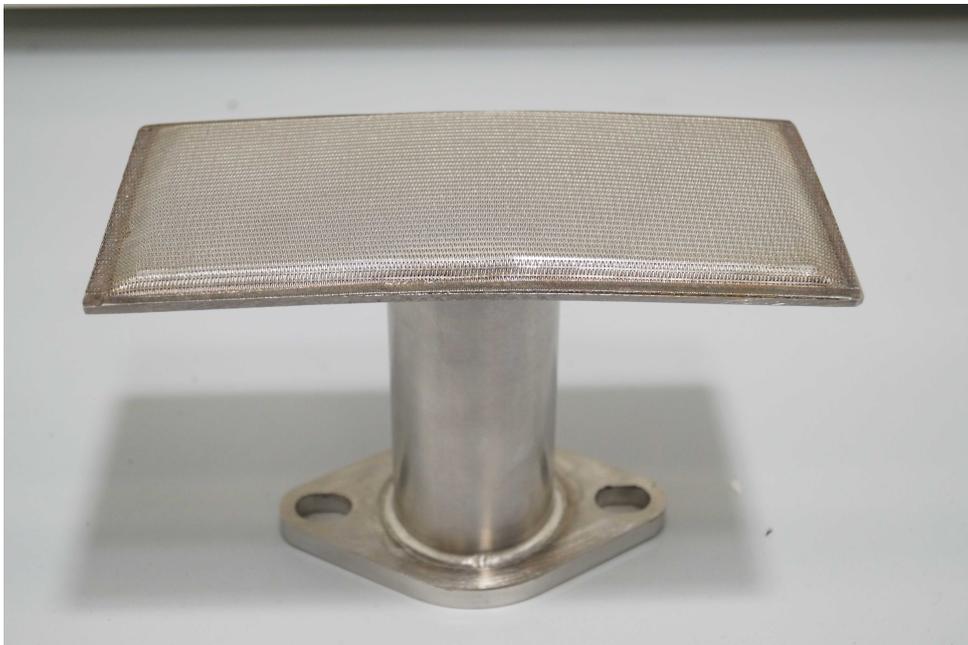


Abbildung 5.4.: Fluidisierungskissen mit angeschweißtem 50 mm Verbindungsrohr und 50 mm Flansch

Beim Anschweißen an das Kissen kam es zu hohen thermischen Spannungen, sodass das Kissen irreversibel verformt wurde. In Abb. 5.5 ist die Verformung zu erkennen. Diese Verbiegung des Kissens könnte es so beschädigt haben, dass die Luft nicht mehr gleichmäßig in den Probenraum strömen kann. Ein vorzeitiger Wechsel auf ein neues Kissen war aus Zeitgründen nicht mehr möglich. Die Homogenität der Luftverteilung durch das Fluidisierungskissen soll in Testmessungen in Kap. 6.2 untersucht werden.

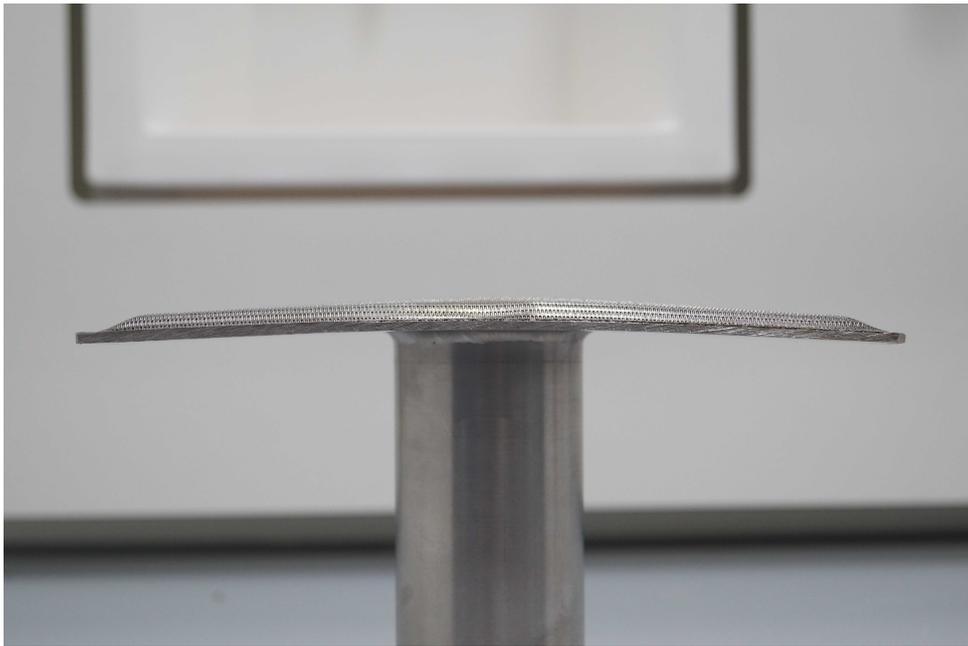


Abbildung 5.5.: Verbiegung des Fluidisierungskissens durch das Anschweißen des Verbindungsrohres

5.4. Wellschlauch

Vom Luftauslassrohr des Lufterhitzers soll eine Luftleitung bis zum angeschweißten Flansch am Fluidisierungskissen gelegt werden. Dabei gilt es zu beachten: Erwärmt sich die Luftleitung, so dehnt sie sich aus und kann im schlimmsten Fall das Fluidisierungskissen aus seiner Position herausheben (es entstehen thermische Spannungen durch Zwängungen). Damit dies nicht passiert wurde ein Wellschlauch zwischen dem Ausgangsrohr des Lufterhitzers und dem Fluidisierungskissens installiert. Dieser soll die thermische Dehnung kompensieren.

Der Wellschlauch hat eine Länge von 500 mm und einen Innendurchmesser von 50 mm. Das eine Ende des Wellschlauches wird am Luftauslassrohr des Lufterhitzers angeschweißt und an dem anderen Ende ein Flansch. Dieser dient dazu den Wellschlauch mit den Fluidisierungskissen zu verbinden. Durch einen einfachen Handgriff soll es möglich sein die Kissen zu wechseln. In Abb. 5.14 sieht man eine Detailansicht der Verbindung. Zwischen den Flanschen befindet sich ein Dichtungsring aus Graphit, welches für hohe Temperaturen ausgelegt ist.

5.5. Probenraum

Da der Probenraum, welcher in der Dymola-Berechnung in der Größenordnung des Fluidisierungskissens angegeben wurde, zu klein für die Aufnahme von zwei Probenbehälter gewählt wurde, soll der Probenraum eine größere Dimension besitzen. Dabei sollen folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

- Das Fluidisierungskissen wird mittig am Boden des Probenraumes befestigt.
- Die Probenraumwand besteht aus zwei Teilen: der inneren Edelstahl-Ummantelung und der äußeren Vermiculit-Ummantelung. Die äußere Vermiculit-Ummantelung soll den Probenraum isolieren und die innere Edelstahl-Ummantelung dient zur Stabilität der äußeren Probenraumwand.
- Es sollen Eingänge für die Temperaturmesssensoren gemacht werden, damit die Probenraumtemperatur und die Probentemperatur gemessen werden können. Weiters wird ein Loch benötigt, um den Messfleck des berührungslosen Sensors auf die Oberfläche des Probenbehälters projizieren zu können.
- An Gewindestangen sollen die Proben symmetrisch zum Probenraummittelpunkt aufgehängt werden. Dazu müssen Löcher sowohl im Probenbehälter als auch in der Ummantelung gemacht werden.
- Bei der Temperaturmessung der Proben müssen die Leitungen der Temperatursensoren aus dem Probenraum führen. Damit sich diese nicht zu stark biegen bzw. abknicken werden Kabelführungen in die Probenraumwand integriert.

In Abb. 5.6 ist der Probenraum abgebildet, wobei die obigen genannten Komponenten eingezeichnet sind.

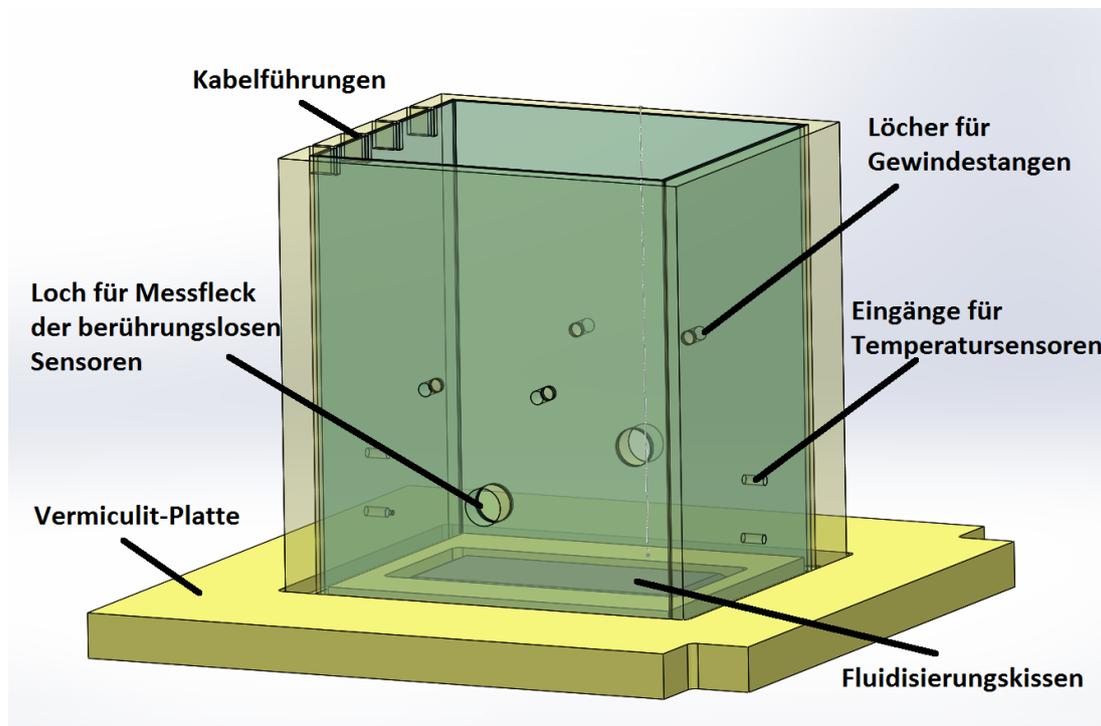


Abbildung 5.6.: Probenraum mit den wichtigsten Komponenten

In Abb. 5.7 sind die Abmessungen des Probenraumes angegeben. Dabei hat die innere Probenwand aus Edelstahl eine Länge von 246 mm, eine Breite von 206 mm und besitzt eine Stärke von 2 mm. Da die Längenausdehnung von Edelstahl bei einem Temperaturanstieg von bis zu 600 °C mitberücksichtigt werden muss, wurde zwischen der

Edelstahl-Ummantelung und der Vermiculite-Ummantelung ein Freiraum von 2 mm gelassen. Dies rechtfertigt sich damit, dass der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient für Edelstahl bei Temperaturen zwischen 20 °C und 500 °C, $\alpha_L = 18 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$ beträgt. [7] Die Längenänderung der Probenkammer für eine Temperaturdifferenz von 500 °C beträgt für die Länge (0,246 m) 2,25 mm und die Breite (0,206 m) 1,89 mm.

Die äußere Vermiculit-Ummantelung besitzt eine Stärke von 15 mm und eine äußere Länge und Breite von 284 mm und 244 mm.

Sowohl die Edelstahlwand als auch die Vermiculitwand stehen auf einer Tragefläche aus Vermiculit, wobei diese eine Vertiefung besitzt, in dessen die beiden Wände Platz finden. Diese Vertiefung soll das Verrutschen der Wände verhindern.

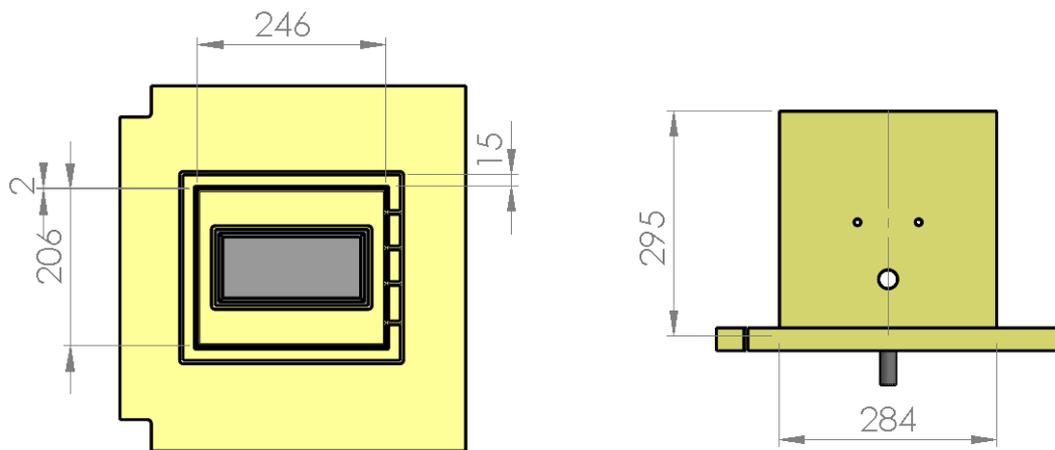
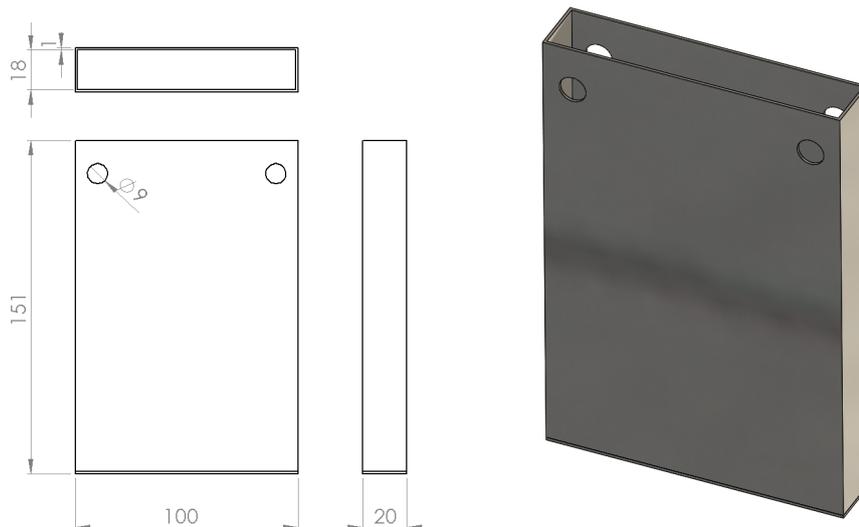


Abbildung 5.7.: Darstellung des Probenraumes. Links: Innenmaße des Probenraumes und Dicke der Ummantelungen. Rechts: Höhe des Probenraumes mit den Löchern für die Gewindestangen und Sensoren.

5.6. Probenbehälter

Der Probenbehälter hat eine Länge von 100 mm, eine Breite von 20 mm und eine Höhe von 150 mm bei einer Wandstärke von 1 mm (vgl. Abb. 5.8) und befindet sich 6 mm über dem Fluidisierungskissen, aufgehängt an Gewindestangen. Bei einem Temperaturunterschied von 600 °C dehnt sich der Probenbehälter um ungefähr 1,6 mm aus. Abgedeckt wird der Probenbehälter durch eine Edelstahl-Konstruktion, welche als Einsteckvorrichtung für die Temperatursensoren dienen soll (siehe Abb. 5.9). Diese ist zu vergleichen mit der Vorrichtung im Vorexperiment: Löcher in zwei gegenüberliegenden parallelen Platten sollen die Messspitze senkrecht in die Probe führen. Die Abdeckung besteht aus Löchern in einem Abstand von 10 mm, welche zentral entlang der Symmetrieachse des Probenbehälter ausgerichtet sind und einem Durchmesser von 1,5 mm haben. Damit es zu keinen Verkeilungen durch die Längenausdehnung beim Erwärmen, zwischen der Abdeckung und dem Probenbehälter, kommen kann und diese somit leicht abnehmbar ist, wurde die Abdeckung breiter als der Probenbehälter ausgelegt.



(a) Probenbehälter Abmaße

(b) Probenbehälter seitliche Ansicht

Abbildung 5.8.: Abmaße und seitliche Ansicht des Probenbehälters. Die Löcher dienen dazu, den Behälter an den Gewindestangen im Probenraum zu positionieren.

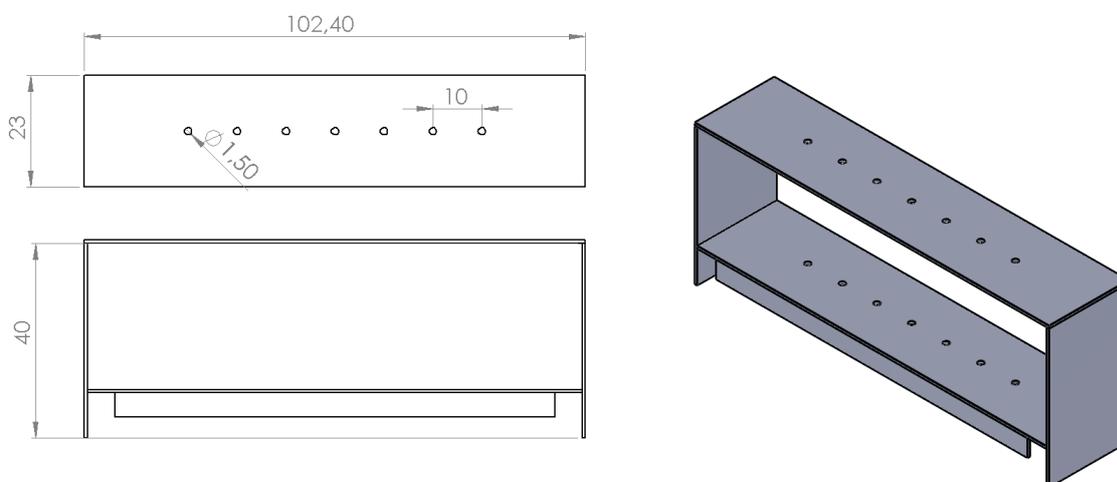


Abbildung 5.9.: Abmaße und seitliche Ansicht der Abdeckung des Probenbehälters. Die Löcher dienen dazu, die Messspitze senkrecht in die Probe einzuführen.

Sollen der Probenbehälter und die Referenzprobe gleichzeitig gemessen werden, so muss Rücksicht auf die fluiddynamische Grenzschichtdicke genommen werden. Wird ein flacher Körper mit Luft umströmt so stellt sich ein Strömungsprofil in Richtung der Luftgeschwindigkeit ein. Die Haftbedingung bewirkt, dass ausgehend von der Oberfläche, bei der die Fluidgeschwindigkeit Null ist, die darauffolgenden Fluidschichten durch die viskosen Kräfte abgebremst werden. Dabei wird die Schichtdicke δ definiert als die Entfernung zur Oberfläche bei der die Geschwindigkeit des Fluids 99% von der Anfangsgeschwindigkeit

keit u_0 erreicht hat. Außerhalb dieser Grenzschicht verläuft die ungestörte Strömung mit der Geschwindigkeit u_0 . [35]

Die Strömung entlang einer flachen Platte kann in drei Abschnitte eingeteilt werden, je nachdem wie groß die Reynolds-Zahl ist. Für eine Reynolds-Zahl von $0 < Re < 5 \cdot 10^5$ befindet sich die Strömung im laminaren Bereich. Ab einer Reynolds-Zahl von $5 \cdot 10^5$ beginnt der Übergangsbereich von laminar auf turbulent. Ist der Übergangsbereich überschritten so stellt sich eine turbulente Strömung ein. [35]

Um eine exakte Analyse des fluiddynamischen Verhaltens in der Nähe der Behälteroberfläche zu bekommen, muss dies in einer Simulation berechnet werden. Weiters erfährt die Strömung, durch die scharfen Kanten am Boden des Messbehälters, einen Strömungsabriss und es stellt sich eine Ablöseblase ein. Ist der Körper jedoch sehr groß, so kann sich die Strömung wieder an die Körperkontur anlegen. [35] Dies muss bei einer Simulation beachtet werden und wird in dieser Arbeit nicht weiter besprochen.

Hier gilt es festzuhalten, dass es nicht von grundlegender Bedeutung ist welche „Art“ oder welche Eigenschaften die Strömung entlang der Behälteroberfläche besitzt. Wichtig ist nur, dass sie bei beiden identisch ist, um einen gleichen Wärmeübergangskoeffizienten zu erhalten.

5.7. Sensoren

Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen Temperaturfühlern. Diese haben je nach Verwendungszweck unterschiedliche Größen und Einsatzbereiche. Für die Temperaturaufzeichnung in der Probe und der Umgebungstemperatur wurden Thermoelemente gewählt. Sie zeichnen sich besonders durch eine relativ kurze Ansprechzeit und einem großen Temperaturbereich aus. Die Messspitze kann sehr klein hergestellt werden wodurch eine punktuelle Temperaturaufzeichnung möglich ist.[29]

Wie in Kap. 3.4 erwähnt, kommen für die Messung der Oberflächentemperatur des Tiegels selbstklebende Temperaturfühler nicht infrage. Deswegen wurden Infrarot-Sensoren gewählt, die kontaktlos die Oberflächentemperatur messen können. Im folgenden Kap. 5.7.1 wird näher auf die Thermoelemente eingegangen und in Kap. 5.7.2 auf die Infrarot-Sensoren.

5.7.1. Thermoelemente

Die gewählten Thermoelemente müssen einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C abdecken können. Die Messspitzen für die Temperaturmessung in der Probe sollen nicht allzu dünn sein (Durchmesser $\geq 1\text{ mm}$) um mechanische Beanspruchung (z.B. Verbiegen der Sensorspitze) so gering wie möglich zu halten. Hingegen für die Messung der Umgebungstemperatur muss die Ansprechzeit so kurz wie möglich gehalten werden um rasch auf Temperaturschwankungen reagieren zu können.

Die Ansprechzeit eines Thermoelements ist die Zeit, die benötigt wird um $63,2\%$ ($1 - \frac{1}{e}$) der Ausgangstemperatur zu erhalten. [23]

Es gibt drei verschiedene Ausführungen von Thermoelementen: geerdete Thermoelemente (engl. grounded thermocouples), isolierte Thermoelemente (engl. isolated thermocouples) und Thermoelemente mit offener Messstelle (engl. exposed thermocouples), siehe Abb. 5.10. Der größte Unterschied bezieht sich auf die Ansprechzeit des Thermoelementes.

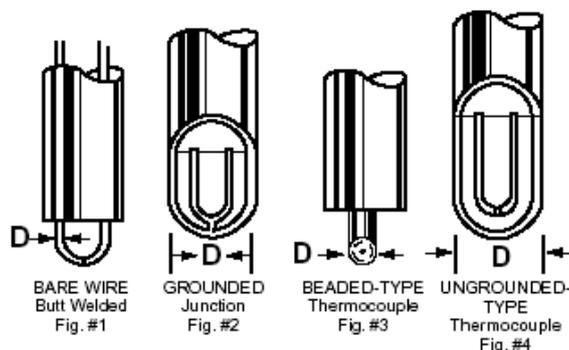


Abbildung 5.10.: Unterschiedliche Thermoelemente: Fig. 1 offene Messstelle, Fig. 2 geerdete Messstelle, Fig. 3 offene Messstelle (Punktgeschweiß), Fig. 4 isolierte Messstelle [23]

Im Folgenden werden die einzelnen Ausführungen besprochen:

Ein geerdetes Thermoelement ist mit der Ummantelung in Kontakt, wie in Abb. 5.10 Fig. 2 zu sehen ist. Somit können elektrische Ströme von der Probe in die Messspitze gelangen und einen falschen Temperaturwert liefern. Diese Thermoelemente zeichnen sich durch eine schnelle Ansprechzeit aus.

Ein isoliertes Thermoelement ist nicht mit der Ummantelung verbunden, siehe Abb. 5.10 Fig. 4. Somit kann die Messspitze in einen Stromkreis gelangen ohne die Temperaturaufzeichnung zu verfälschen. Diese Art von Thermoelementen hat die längste Ansprechzeit von allen.

Ein Thermoelement mit offener Messstelle befindet sich in keiner Ummantelung, vergleiche Abb. 5.10 Fig. 3. Es hat die kürzeste Ansprechzeit von allen Ausführungen. Für Messungen in flüssigem oder festem Probenmaterial muss die Messstelle beim Wechsel der Probe gründlich gereinigt werden, da sich Material an der Messspitze ablegen kann und somit die nächste Messung beeinflusst.

Thermoelemente können nicht nur nach ihrer Ansprechzeit oder der Art der Sensormessspitze ausgewählt werden, sondern auch nach der auszugebenden Thermospannung. Thermospannungen entstehen wenn zwei unterschiedliche metallische Leiter mit unterschiedlicher Austrittsarbeit der Elektronen in Kontakt gebracht werden. Austrittsarbeit ist jene Arbeit die geleistet werden muss, um die im Metall frei beweglichen Elektronen gegen die anziehenden Kräfte zwischen Elektronen und positiven Ionen des Metallgitters herauszubringen. Durch die Verschiebung der Raumladungen werden die Potentiale in beiden Leitern verschoben und es entsteht eine Kontaktspannung. [32]

Dabei erzeugt der Kontakt unterschiedlicher Metalle unterschiedliche Kontaktspannungen. In Abb. 5.11 sind die gängigsten Thermopaare nach ihrer auszugebenden Thermospannung aufgelistet.

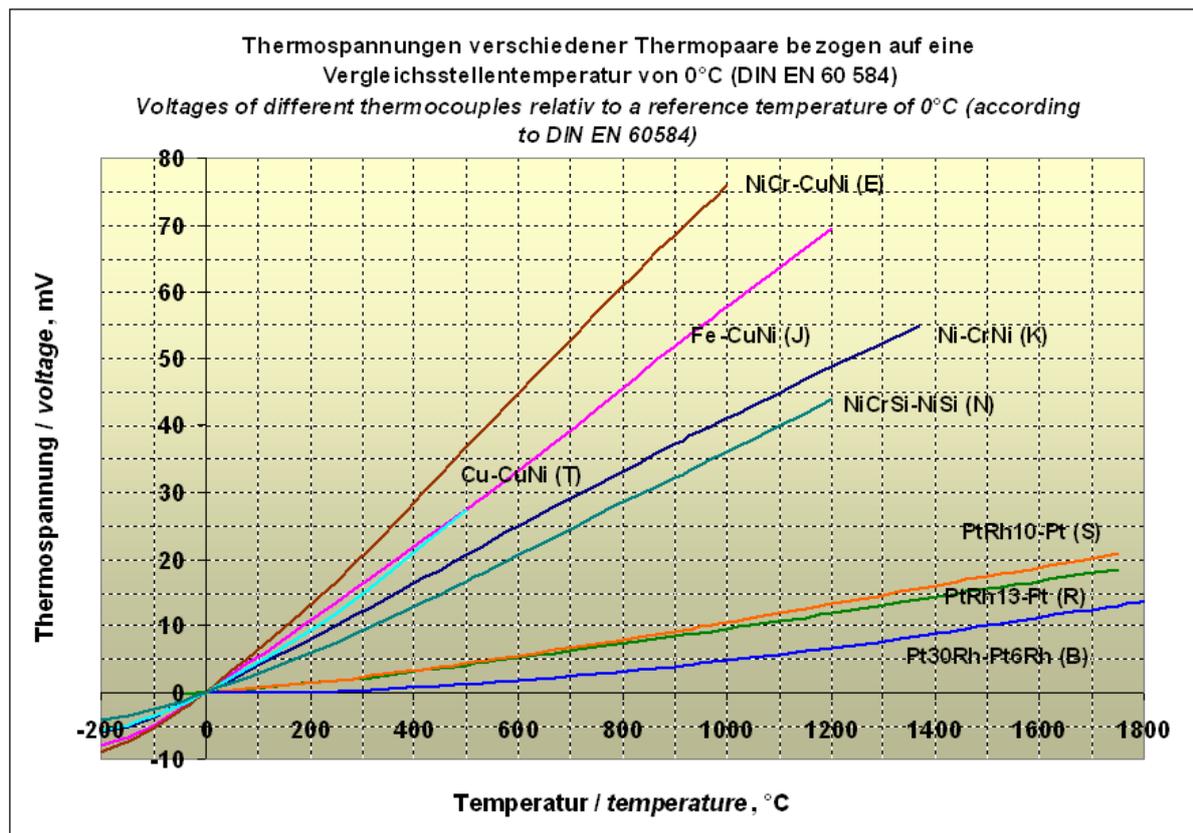


Abbildung 5.11.: Thermospannungen für unterschiedliche Typen von Thermoelementen [31]

Da Temperaturen bis 600 °C gemessen werden sollen, fällt das Thermoelement vom Typ T aus der Auswahl (siehe Abb. 5.11). Weiters liefern die Thermopaare mit Platin und Rhodium/Platin (Typ S,R,B) eine geringe Thermospannung und werden deswegen nicht zur Temperaturaufzeichnung im Messgerät herangezogen.

Ein weiteres Kriterium ist die Linearität der Thermospannung. Typ J und Typ K zeigen eine sehr gutes lineares Verhalten der Thermospannung zur gemessenen Temperatur. Da das Thermoelement vom Typ K weiters von der Firma Omega für höhere Temperaturen empfohlen wird und es nur für diesen Typ Hochtemperaturkabel mit Glasfaserumhüllung und Hochtemperaturkeramikstecker gibt, wurde die Entscheidung für dieses Thermoelement getroffen.

Thermoelemente weisen immer eine Ungenauigkeit auf, die auf Störstellen beim Kontaktpunkt oder nicht genau erzeugende Legierungen zurückzuführen sind. Diese Abweichungen der Klasse 1 Thermoelemente werden in DIN IEC 584-2 angeführt und sind in folgender Tabelle für das verwendete Thermoelement im Vorexperiment vom Typ J und das verwendete Thermoelement im Messgerät vom Typ K verdeutlicht: [8]

	Temperaturbereich	Temperaturbereich
	-40 °C bis +375 °C	375 °C bis +750 °C
Typ J	$\pm 1,5 \text{ °C}$	$\pm 0,004 \cdot T $
	-40 °C bis +375 °C	375 °C bis +1000 °C
Typ K	$\pm 1,5 \text{ °C}$	$\pm 0,004 \cdot T $

Tabelle 5.2.: Grenzwertabweichungen für Thermoelemente vom Typ J und Typ K nach DIN IEC 584-2 [8]

5.7.2. Infrarot-Sensor

Da ein selbstklebendes Thermoelement an der Außenseite der Behälters, wie im Vorexperiment erklärt wurde, sich nicht zur Temperaturaufzeichnung eignet, wurde stattdessen ein berührungsloser Infrarot-Sensor gewählt. Angebracht werden sie an eine Schiene, welche an den dafür vorgesehenen Platz an der Aluminiumstrebe des Gerüsts (siehe Abb. 5.1) befestigt wird. Somit kann der Abstand zum Probenbehälter variiert werden. Ein Loch in der Ummantelung soll gewährleisten, dass der Messfleck des Sensorkopfes zur Gänze den Tiegel erreicht. Dabei darf dieses nicht zu groß sein, damit kein Luftaustausch zwischen der Probenraumluft und Umgebungsluft stattfindet aber auch nicht zu klein, so dass der Sensorkopf die Ummantelung registriert. Als optische Auflösung des Messgerätes wurde 2:1 gewählt. Es beschreibt das Verhältnis vom Abstand Messkopf-Messobjekt zur erzeugten Messfleckgröße (Durchmesser des Messflecks). Die Auflösung wurde so gewählt, da dadurch ein großer Teil der Oberfläche abgetastet werden kann bei einer geringen Entfernung zum Messobjekt.

In folgender Tab. 5.3 sind einige Eigenschaften des Infrarot-Sensors angeführt. Für eine ausführlichere Behandlung siehe [21]

Temperaturbereich	-40 °C bis 975 °C
Betriebstemperatur (Sensor)	-20 °C bis 250 °C
Spektralbereich	8 bis 14 μm
optische Auflösung	2:1
Systemgenauigkeit	$\pm 1,5 \text{ °C}$ oder $\pm 1\%$
Reproduzierbarkeit	$\pm 0,5 \text{ °C}$ oder $\pm 0,5\%$

Tabelle 5.3.: Infrarot-Sensor CTH-SF02 [21]

Eine wichtige Eigenschaft des Infrarot-Sensors stellt der frei einstellbare Emissionsgrad des Messobjektes dar. Dieser muss auf den Emissionsgrad der Behälteroberfläche abgestimmt werden, damit eine genaue Temperaturmessung möglich ist.

Weiters soll der Infrarot-Sensor über eine Umgebungstemperaturkompensation verfügen. Dies ist notwendig da man keinen idealen schwarzen Körper erzeugen kann und somit immer Reflexion der Umgebung an den Sensorkopf fallen. Strahlung kann an einem Körper absorbiert, reflektiert oder bei strahlungsdurchlässigen Körpern transmittiert werden. Je

kleiner der Emissionsgrad ist desto mehr kann von der Umgebung reflektiert werden. Bei höheren Umgebungstemperaturen als die Probe selbst führt dies bei nicht Beachtung der Reflexion zu falschen Messergebnissen. Aus diesem Grund ist die richtige Einstellung der Umgebungstemperaturkompensation für kalorimetrische Messungen unumgänglich.

5.8. Programmierung

Zur Aufnahme der Messdaten und zur Regelung des Lufterhitzers wurde das Datenerfassungsgerät LabJack T7-Pro gewählt. Die Anschlussmöglichkeiten zum Rechner bieten sich über USB, Ethernet oder WiFi. Er besitzt 14 analoge Inputs (max. 24 bit) und zwei analoge Outputs (12 bit mit einer Ausgangsspannung von 0-5 V). Unter Zuhilfenahme eines Adapters LJTick-DAC kann eine analoge Ausgangsspannung von 0-10 V erreicht werden. [17] Zur Programmierung der Messsoftware wurde die Programmiersprache C gewählt. Den Source-Code kann man im Anhang A.2 einsehen.

Im Folgenden werden einige Anmerkungen zur Temperaturoaufzeichnung mit Thermoelementen durch das Datenerfassungsgerät LabJack T7-Pro gemacht:

- Thermoelemente liefern sehr geringe Spannungen und aus diesem Grund ist es schwierig eine gute Temperaturauflösung zu erhalten. Für Thermoelemente vom Typ-K sind dies $40 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Deswegen braucht man für eine Auflösung von $0,1^\circ\text{C}$ eine Spannungsauflösung von $4 \mu\text{V}$. Der LabJack T7-Pro besitzt einen integrierten Verstärker und die nötige Auflösung. [18]
- Besondere Aufmerksamkeit gilt es der Kaltstellenkompensation zu widmen. Die zwei unterschiedlichen Drähte des Thermoelements werden am Eingang des Datenerfassungsgerätes mit der inneren Verkabelung (meist Kupferdrähte) des Gerätes verbunden. Dieser Kontakt von unterschiedlichen Metallen erzeugt eine zusätzliche Thermospannung. Diese Spannung muss mit Hilfe der Temperatur an der Kontaktstelle in die Berechnung der zu messenden Temperatur mit aufgenommen werden. Die Berechnung erfolgt über einen internen Temperatursensor, der sich in der Nähe der Kontaktklemme AIN3 befindet und über den Ausgang AIN14 ausgegeben wird. Für die Berechnung der Kaltstellenkompensation muss am Ausgang AIN14 die Spannung abgelesen werden mit `err = LJM_eReadName(handle, "AIN14", &CJVolts);`. Dies kann genutzt werden um die Temperatur im Schaltschrank einzusehen indem man die Spannung in Temperaturwerte mit der Beziehung $\text{CJTempK} = \text{CJVolts} * (-92.6) + 467.6$; umwandelt. Für die Angabe in Grad Celsius gilt die Beziehung $\text{CJTempC} = \text{CJTempK} - 273.15$; . [17]
- Thermoelemente zeigen ein nicht lineares Verhalten. Die LabJack UD oder LabJack M Bibliotheken enthalten entsprechende Funktionen die die Nichtlinearität berücksichtigen. [18]

Ein wichtiges Kriterium für eine saubere Messung ist die Auflösung und Genauigkeit des Messsignals. Die Auflösung beschreibt, wie klein Änderungen in der Messwertaufzeichnung sein können, damit noch Unterschiede erkannt werden. Kann ein Thermoelement

noch Temperaturunterschiede von 0,1 K messen, so hat es eine Auflösung von 0,1. Der Auflösungs-Index beim LabJack T7-Pro geht von 1 bis 12. Geht man zu höheren Indexwerten, so erhöht sich die Kanalauflösung, jedoch verlängert sich dadurch auch die Abtastdauer, d.h. die Dauer bis wieder ein Messwert erfasst werden kann. Wird der Auflösungs-Index beim T7 auf den Standardwert 0 gesetzt, so entspricht dies dem Index 9. In Tab.5.4 ist die Auflösung und die Abtastdauer für Thermoelemente im Intervall $\pm 0,1$ V aufgezeichnet [17]

Auflösungs-Index	Effektive Auflösung [bits]	Effective Auflösung [μ V]	AIN Abtastdauer [ms/Abtastung]
1	13,3	21	1,03
2	14,2	11	2,03
3	14,7	7,8	5,05
4	15,2	5,5	5,08
5	15,7	3,9	5,15
6	16,3	2,6	10,28
7	16,7	1,9	10,55
8	17,2	1,4	11,08
9	18,3	0,6	3,5
10	19,1	0,4	13,4
11	19,6	0,3	66,2
12	19,7	0,2	159

Tabelle 5.4.: Effektive Auflösung in bits und μ V und AIN Abtastdauer in ms pro Abtastung für das Spannungsintervall $\pm 0,1$ V [17]

Werden Messungen gemacht, bei denen Temperaturen (Fixpunkttemperatur ITS-90 Skala) beim Thermoelement vom Typ J unter 186°C und vom Typ K unter 247°C gemessen werden [9], so erhält man eine bessere Auflösung pro Indexwert, wenn das Intervall auf $\pm 0,01$ V gestellt wird. Jedoch erhöht sich dadurch pro Indexwert die Abtastdauer. Überschreiten die Thermospannungen $\pm 0,01$ V, so muss der nächsthöhere Intervallwert $\pm 0,1$ V eingestellt werden.

Genauigkeit hingegen sagt aus wie weit sich der gemessene Wert vom wahren Wert unterscheidet. Das Datenerfassungsgerät ist kalibriert auf eine Genauigkeit von $\pm 0,01\%$ im höchsten Spannungsintervall $\pm 0,1$ V. Die volle Intervallbreite beträgt somit 0,2 V, dies entspricht einer Genauigkeit von $\pm 20\mu\text{V}$ ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) für ein Thermoelement vom Typ K und besitzt somit eine höhere Genauigkeit als das Thermoelement selbst (siehe Tab. 5.2). Tritt ein zu großes Rauschen in den Temperaturmessungen auf so kann dies daran liegen, dass nicht korrekte Intervallbreite und ein nicht entsprechender Auflösungsindex gewählt wurde. [17]

Dem LabJack T7-Pro stehen die Möglichkeiten des USB, Ethernet und WiFi zur Verfügung, um sich mit dem Computer zu verbinden. Dies wird mit folgenden Zeilencode festgelegt

```
err = LJM_OpenS("T7", "USB", "ANY", &handle);
```

Als dritter Parameter kann ein Identifikator (Serien Nummer, IP Adresse oder Geräte name) übergeben werden. Als Grundeinstellung wurde es auf ANY gesetzt. Als vierter Parameter wird ein Handle übergeben, das die Geräteverbindung repräsentiert. Es ist eine Art Verbindungs-ID und wichtig für jedem Funktionsaufruf, der mit dem Gerät kommunizieren muss.

Der Lufterhitzer lässt sich regeln, sowohl in der Temperatur als auch in der Luftmenge, mit einer Steuerspannung von 0-10 V. Standardmäßig kann nur eine Spannung von 0-5 V ausgegeben werden. Mit der Erweiterung des LJ-Tick an der Schnittstelle DAC0/DAC1 kann ein Spannungsintervall von ± 10 V ausgegeben werden. Die Ausgabefunktion wird aufgerufen mit eWriteName und benötigt drei Parameter

```
err = LJM_eWriteName(handle, "TDAC0", 9); // BLOWER
err = LJM_eWriteName(handle, "TDAC1", 2.7); // HEATER
```

Der erste Parameter ist das Handle zum Gerät. Der zweite spezifiziert die Schnittstelle für den Ausgang, in dem Fall TDAC0 für die Luftmenge und TDAC1 für die Heizleistung. Der dritte Parameter legt den Wert der Steuerspannung für den Verdichter und Heizer fest.

Die Luftmenge und Temperatur des Lufterhitzers kann man entweder durch eine manuelle Eingabe am Gerät einstellen bzw. durch die Steuerspannung, welche an das Gerät geliefert wird. Dabei wird der in Abb. 5.12 gezeigte Zusammenhang zwischen Steuerspannung, Heizleistung und Luftmenge für den Lufterhitzer angegeben. Wird eine Steuerspannung für den Heizer festgelegt, so ist von vornherein nicht klar welche Temperatur ausgegeben wird. Dies muss manuell am Display des Lufterhitzers ablesen werden. Der Volumenstrom ist immer eine Prozentangabe und muss anhand von Abb. 5.12 geschätzt werden.

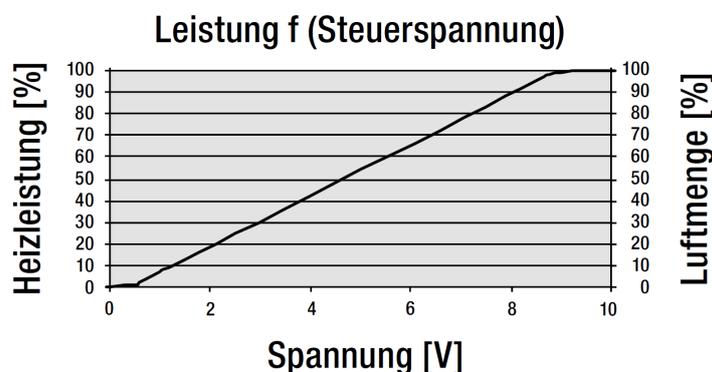


Abbildung 5.12.: Zusammenhang zwischen Steuerspannung, Heizleistung und Luftmenge für den LabJack T7-Pro [17]

Die Auflösung des Kanals (resolution index) und das Spannungsintervall (AIN range) legt man mit folgenden Funktionen fest:

```
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN0_RESOLUTION_INDEX", 0);
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN0_RANGE", 0.01);
```

Dabei wird auf der analogen Schnittstelle AIN0 der Auflösungs-Index auf 0 festgelegt, wobei das dem Standardmäßigen Indexwert von 9 entspricht. Das Spannungsintervall wurde auf $\pm 0,01$ V gestellt.

Für das Einlesen der Thermospannungen wird folgende Funktion benutzt

```
err = LJM_eReadName(handle, "AIN0", &TC_Umg_Volt);
```

Dabei ist der erste Parameter wieder das Handle zum Gerät. Der zweite Parameter spezifiziert welcher analoge Eingang vom Thermoelement benutzt wird. Der dritte Parameter übergibt den Wert einer Variable.

Um den eingelesenen Thermospannungen eine Temperatur zuordnen zu können, muss unter Berücksichtigung der Kaltstellenkompensation und Art des verwendeten Thermoelements folgende Funktion verwendet werden:

```
err = LJM_TCVoltsToTemp(6004, TC_Umg_Volt, CJTempK, &TC_Umg_TempK);
```

Dabei stellt der erste Parameter den Typ des Thermoelements dar (J=6003,K=6004, für weitere siehe [17]). Der zweite und dritte Parameter der Funktion nimmt die Thermospannung und Kaltstellenspannung auf, wobei die errechnete Temperatur dem vierten Parameter zugeordnet wird.

Für die Berechnung der Temperatur der Infrarot-Sensoren muss keine Funktion verwendet werden. Der untere Temperaturbereich liegt bei 0°C und entspricht einer ausgegebenen Spannung von 0 V, der obere Temperaturbereich liegt bei 500°C und entspricht einer Spannung von 5 V. Dadurch erhält man einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen ausgegebener Spannung und Temperatur

$$\text{IR_Temp_Right} = \text{IR_Volt_Right} * 100;$$

Der untere und obere Temperaturbereich ist frei wählbar und die Grenzen des Ausgangssignals liegen zwischen 0 V und 10 V.

5.9. Fertiger Versuchsaufbau

Im Folgenden wird das zusammengebaute Messgerät mit seinen einzelnen Komponenten präsentiert, welches in Abb. 5.13 dargestellt ist.

Am Luftauslassrohr des Luftherhitzer wird der Wellenschlauch angeschweißt, zur Aufnahme der thermischen Dehnung. An dem anderen freien Ende wird ein Flansch angeschweißt,

damit dieser mit dem Flansch des Fluidisierungskissen verbunden werden kann. Zwischen den Flanschen befindet sich eine Graphit-Dichtung, welche für hohe Temperaturen ausgelegt ist (vgl. Abb. 5.14). Gewindestangen dienen dazu die beiden Flansche luftdicht miteinander zu verschrauben. Damit sich die Längenänderung der Luftröhre nicht auf das Fluidisierungskissen auswirken kann, wurde das Verbindungsstück (Übergang vom Wellenschlauch zum Verbindungsrohr des Fluidisierungskisses) über Eckleisten fest mit dem Gerüst verbunden. Dadurch werden die entstandenen Kräfte, durch die Längenausdehnung des Wellenschlauchs, auf die Aluminiumstreben des Gerüsts übertragen. Für das Fluidisierungskissen bewirkt somit nur mehr ein kleiner Teil, nämlich der zwischen dem Flansch und dem Fixpunkt, eine thermische Dehnung, welche bei einer Temperaturdifferenz von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Längenänderung von $1,6\text{ mm}$ hervorruft.

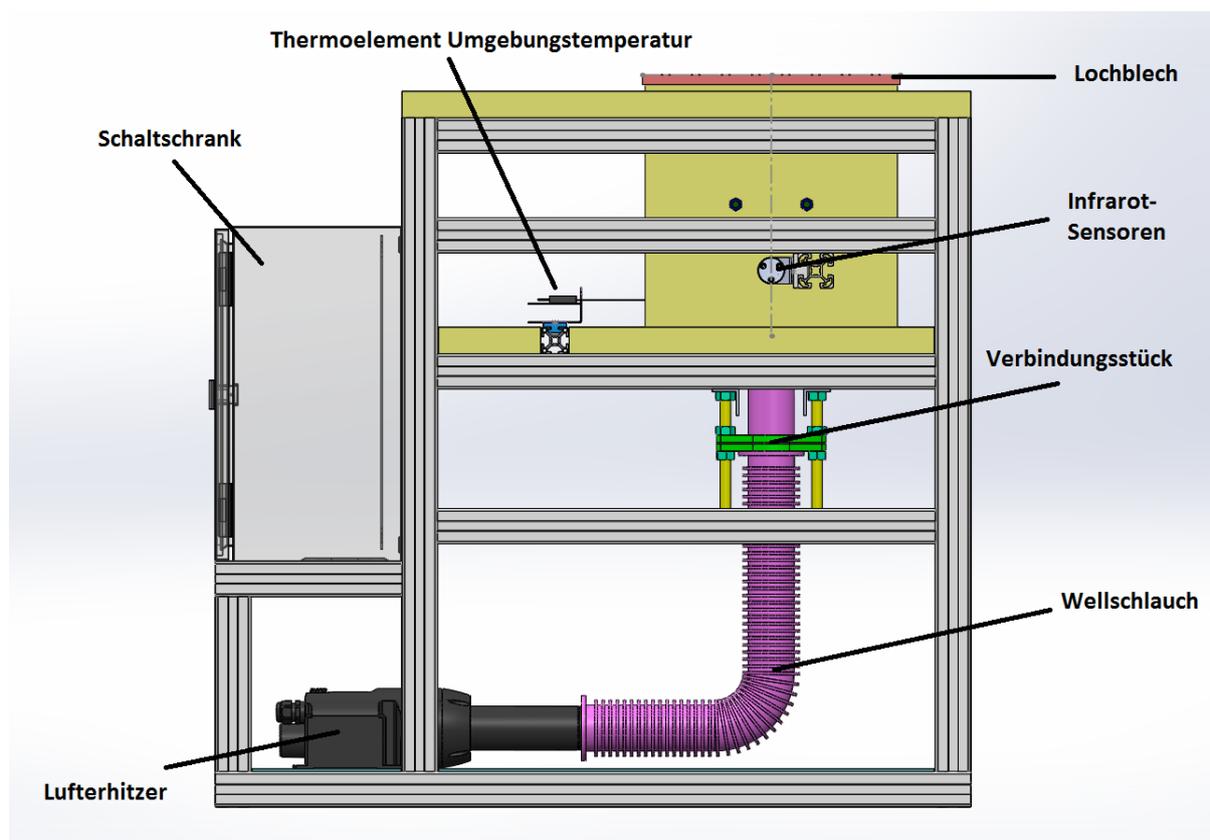


Abbildung 5.13.: Seitliche Darstellung der Messgerätes mit den wichtigsten Einzelbauteilen

Weiters sieht man in Abb. 5.13 die installierten Infrarot-Sensoren. Diese sind auf einer Schiene an einer Aluminiumstrebe befestigt, wobei der Sensorkopf zentral zum Loch für den Messfleck ausgerichtet ist. Durch die Schiene kann der Abstand zum Messobjekt verändert werden.

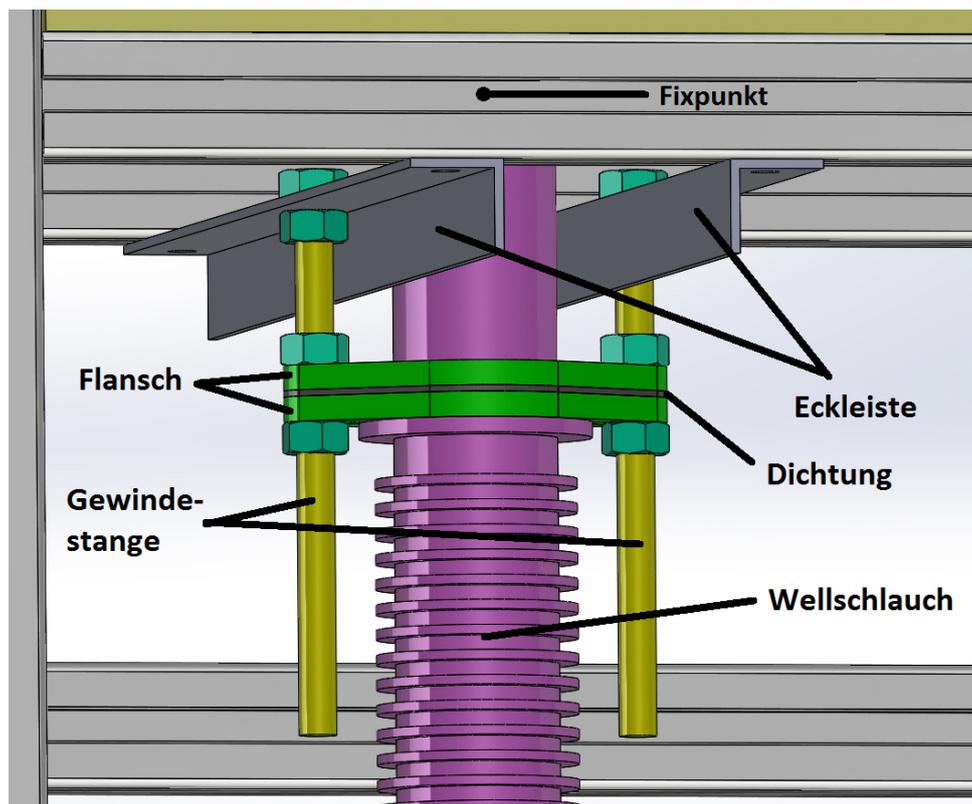


Abbildung 5.14.: Darstellung des Verbindungsstückes zwischen Wellschlauch und Fluidisierungskissen. Durch die Fixierung des Verbindungsstückes an den Eckleisten, kann sich für das Fluidisierungskissen nur mehr der obere Teil thermisch dehnen. Für den unteren Teil nimmt der Wellschlauch die thermische Dehnung auf.

Zur Abdeckung des Probenraumes dient ein Lochblech, welches sowohl das Innere vor Verschmutzung schützen als auch zur allgemeinen Sicherheit dienen soll (vgl. Abb. 5.15). Die Größe der Löcher in der Abdeckung wurden so gewählt, dass die Luft ohne Widerstand in die Umgebung entweichen kann. In Abb. 5.15 sieht man den Probenraum mit den wichtigsten Komponenten. Innerhalb der Ummantelungen werden an Gewindestangen die Probe und die Referenzprobe symmetrisch über den Fluidisierungskissen angebracht (siehe auch Abb. 5.16). Die Infrarot-Sensoren werden so installiert, dass der Messfleck genau auf die Oberfläche der Behälter trifft.

Für die Messung der Probenraumtemperatur wird das Thermoelement, an eine eigens dafür montierte Aluminiumstrebe, befestigt. Diese teilt weiters die Vermiculit-Platte in zwei Teile, wodurch das Herausnehmen der Probenraumbodens leichter gemacht wird. Damit das Thermoelement die gleiche Höhe wie das Eingangsloch in den Probenraum hat wurde ein Aufsatz erstellt und an der Strebe befestigt.

Ein wichtiges Bauteil des Messgerätes stellt der Schaltschrank dar. Darin sind alle wichtigen Komponenten zur Messwerterfassung, Steuerung des Lufterhitzers und die Stromversorgung eingebracht. Mit Hilfe des integrierten Temperatursensors im LabJack T7-Pro konnte die Innenraumtemperatur des Schaltschranks mitgemessen werden.

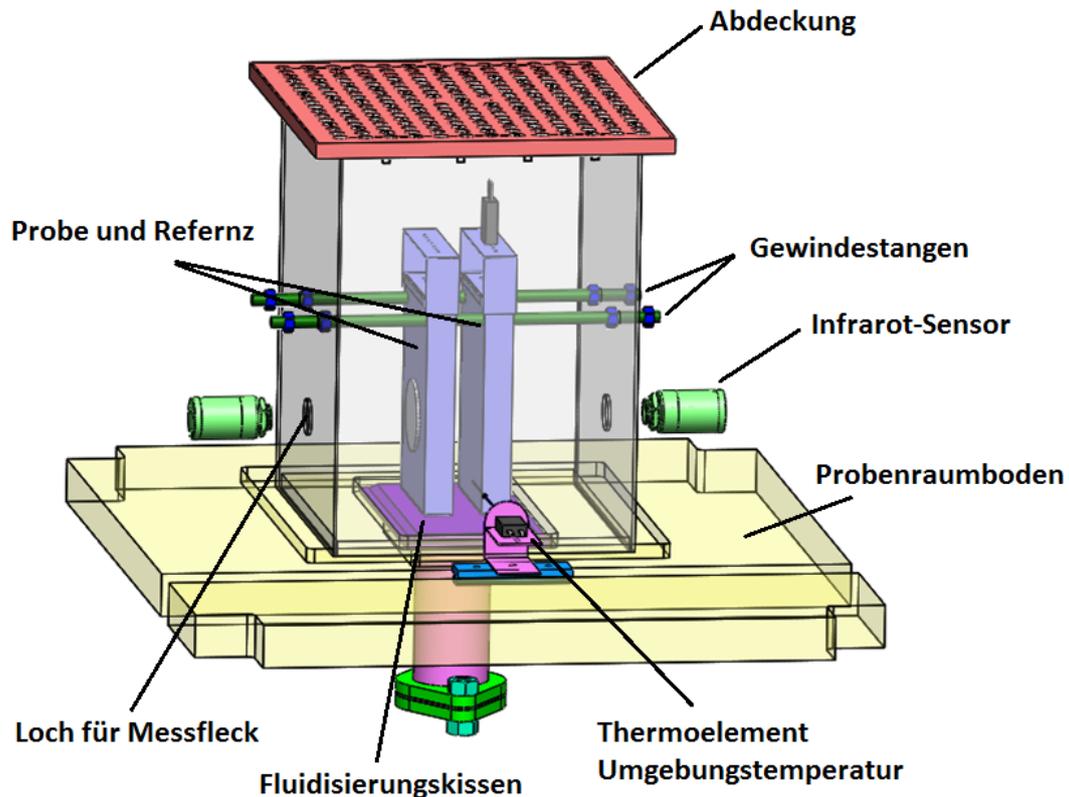


Abbildung 5.15.: Darstellung des Probenraums mit den einzelnen Komponenten

In Abb. 5.16 sieht man den Aufbau des Messgerätes von oben. Darin ist zu erkennen, dass die Probe und die Referenzprobe symmetrisch über dem Fluidisierungskissen angebracht sind. Die beiden Infrarot-Sensoren sind genau zentral zu den Probenoberflächen installiert. Das Thermoelement, zur Messung der Probenraumtemperatur, gelangt über ein Loch in der Ummantelung in den Probenraum. Das Ende der Messspitze befindet sich mittig, in einem geringen Abstand zu den beiden Behältern.

In Abb. 5.17 ist das Messgerät in frontaler Darstellung und seitlicher Darstellung abgebildet. Dabei sind die wichtigsten äußeren Bemaßungen angegeben.

In Abb. 5.18 sieht man das Gerät fertig aufgebaut, wobei die Temperatursensoren noch nicht angeschlossen wurden. Die wichtigsten Komponenten sind in der Abbildung beschriftet.

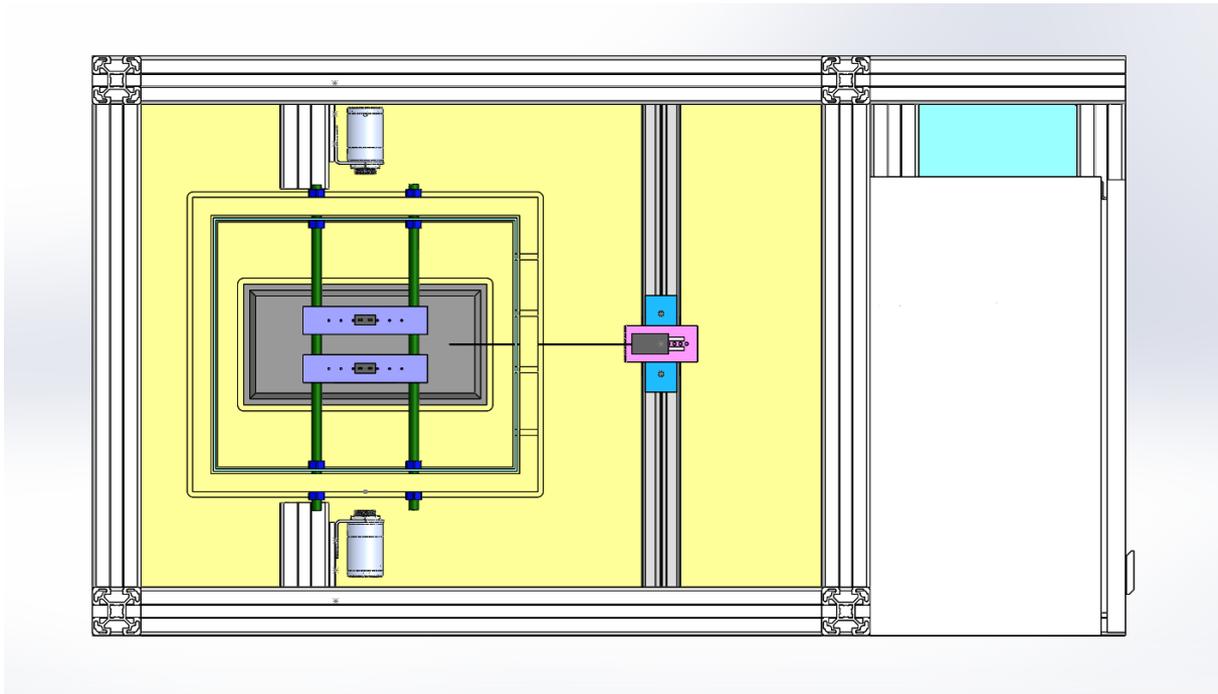


Abbildung 5.16.: Ansicht des Messgerätes von oben. Dabei ist die Symmetrie des Probenraums gegenüber dem Fluidisierungskissen zu erkennen.

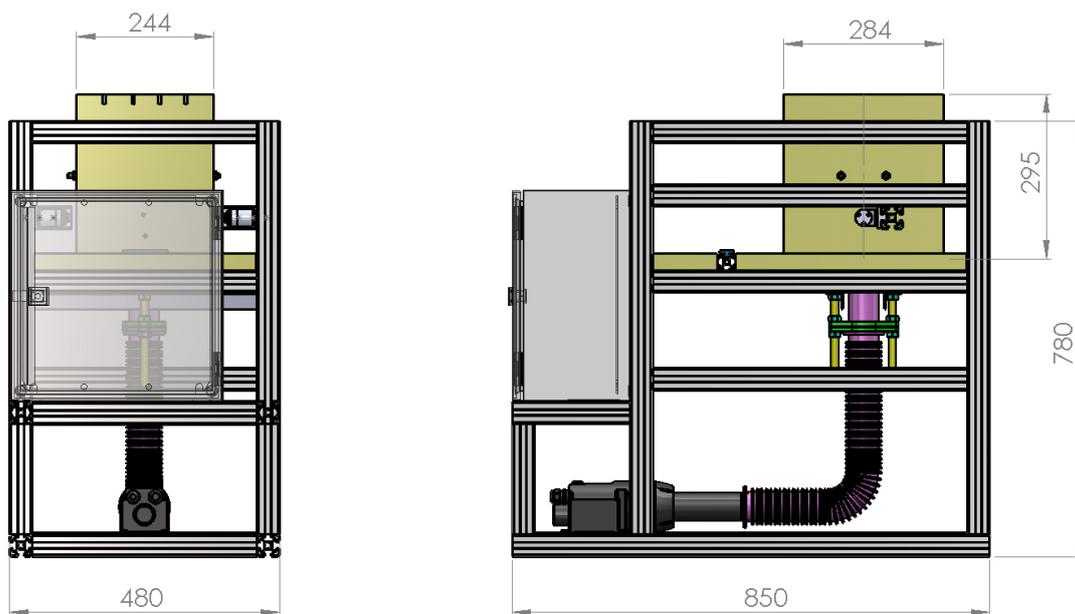


Abbildung 5.17.: Frontale und seitliche Ansicht des Messgerätes mit Bemaßung in mm.

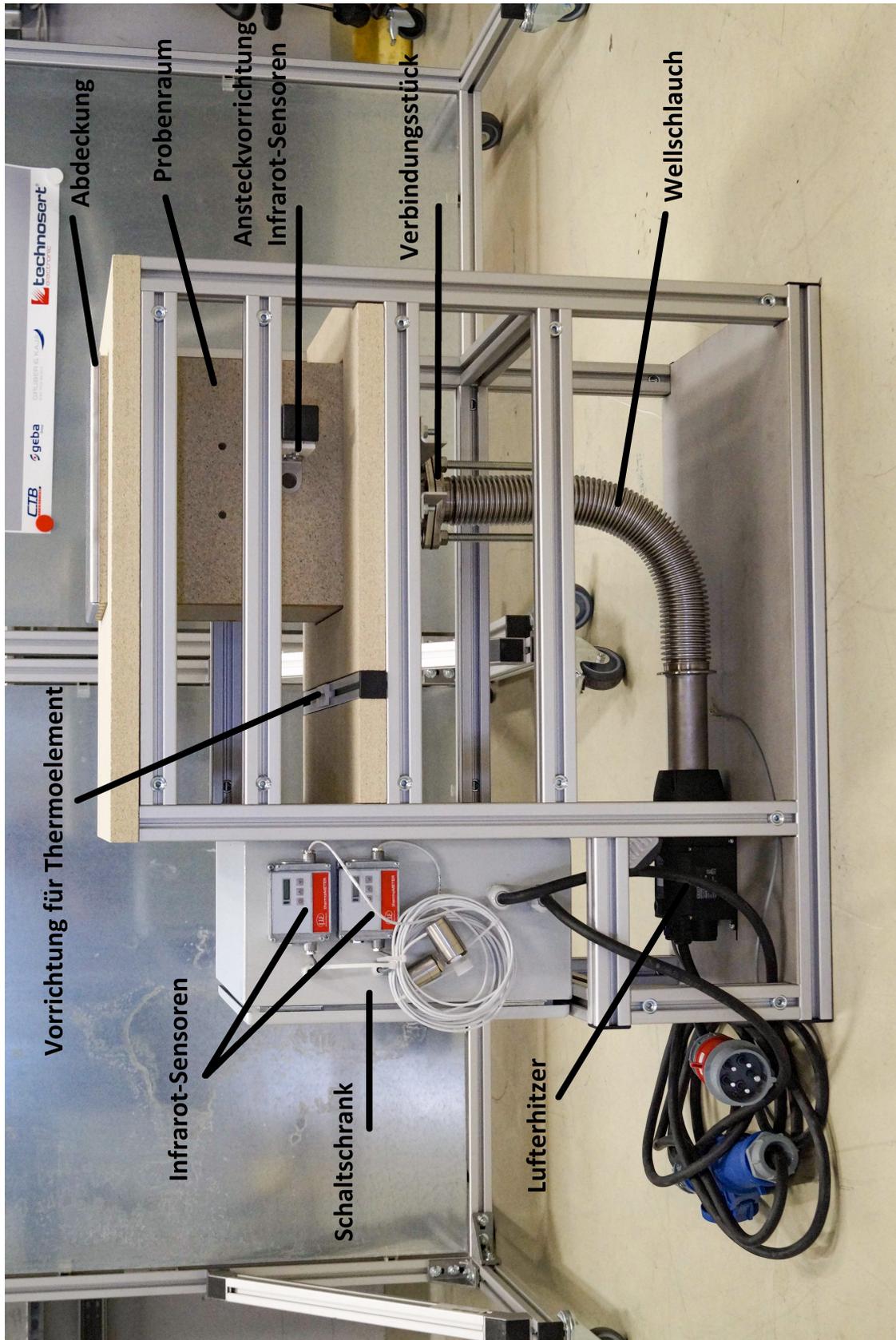


Abbildung 5.18.: Fertiger Versuchsaufbau des Messgerätes mit der Beschriftung der wichtigsten Komponenten.

6. Untersuchungen und Testmessungen

Im Folgenden wird das Messgerät auf seine Funktionalität und Eigenschaften während eines Messbetriebes geprüft. Dabei werden Untersuchungen gemacht hinsichtlich der Infrarot-Sensoren, der Temperaturverteilung im Probenraum und der Messwertaufzeichnung. Bei allen Testmessungen wurde das zu messende Objekt mit einem Graphit-Spray schwarz lackiert. Dies soll einen möglichst hohen Emissionsgrad ($\epsilon = 0,97$ [28]) gewährleisten. Einerseits gelangen dadurch weniger Reflexionen der Probenraumwand an den Sensor-kopf, andererseits kann der Emissionsgrad des zu messenden Objektes genau eingestellt werden.

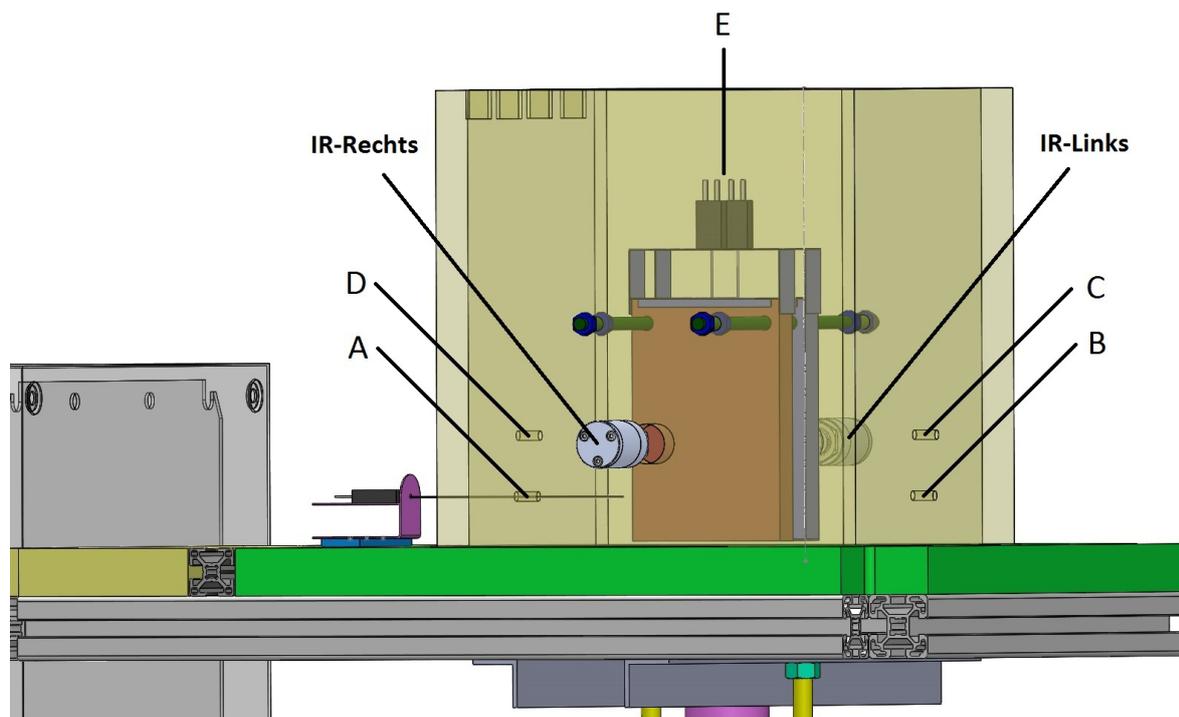


Abbildung 6.1.: Darstellung der Eingänge für die Temperatursensoren: A, B, C und D; Eingang E: Messung der Proben-temperatur; Bezeichnung der Infrarot-Sensoren als IR-Rechts, IR-Links

In Abb. 6.1 wurden den einzelnen Eingängen zur Untersuchung der Probenraumtemperatur mit A, B, C und D beschriftet. Der Eingang für die Temperatursensoren der Probe hat die Bezeichnung E. Weiters bekamen die beiden Infrarot-Sensoren die Zuordnung IR-Rechts und IR-Links.

Bei jeder Testmessung wurde die Luftmenge des Lufterhitzers auf 85% gestellt. Dies erzeugt einen Volumenstrom, der sich in der Nähe des in Dymola berechneten Volumenstromes von $349,14 \frac{1}{\text{min}}$ befindet.

6.1. Untersuchungen der Infrarot-Sensoren

Um die Temperaturaufzeichnung der Infrarot-Sensoren näher zu untersuchen, wurde ein leerer Edelstahl-Probenbehälter mittig in den Probenraum auf die Gewindestangen installiert. Die Infrarot-Sensoren sind ca. 1 cm von der Vermiculitt-Platte entfernt. Die Temperatur des Lufterhitzer wurde auf 490 °C eingestellt. Nach ungefähr 1800 Sekunden wurde der Heizer ausgeschaltet, wobei der Volumenstrom konstant blieb, und somit der Behälter mit erzwungener Konvektion aktiv gekühlt wurde. In Abb. 6.2 sieht man den Temperaturverlauf der Behälteroberfläche.

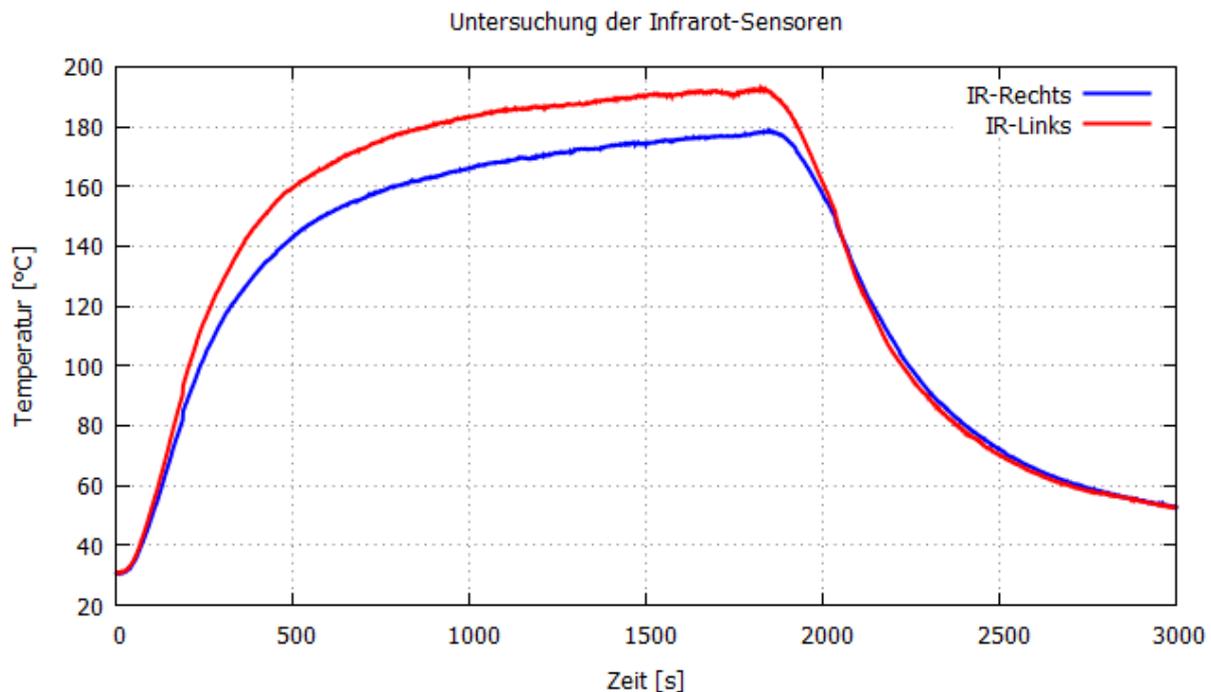


Abbildung 6.2.: Untersuchung der Infrarot-Sensoren anhand eines leeren Edelstahl-Behälters.

Daraus lässt sich erkennen, dass sich die rechte und linke Oberflächentemperatur des Behälters vor allem beim Aufwärmvorgang unterscheidet. Beginnt man den Abkühlvorgang, so versuchen sich die Temperaturen anzugleichen, wobei im weiteren Verlauf die linke Seite des Behälters eine geringere Temperatur als die rechte aufweist. Der Temperaturunterschied zwischen den rechten und linken Infrarot-Sensor kann womöglich auf eine ungleichmäßige Anströmung des Behälters mit Luft zurückgeführt werden. Dies muss in einer eigenen Testmessung, zur Verteilung der Temperatur im Probenraum, untersucht werden.

Um den Temperaturunterschied der beiden Infrarot-Sensoren weiter zu untersuchen wurden die Probenraum-Ummantelungen abgenommen. Eine auf einem Gestell angebrachte Kupferplatte wurde mittig über den Fluidisierungskissen aufgestellt, siehe Abb. 6.3.

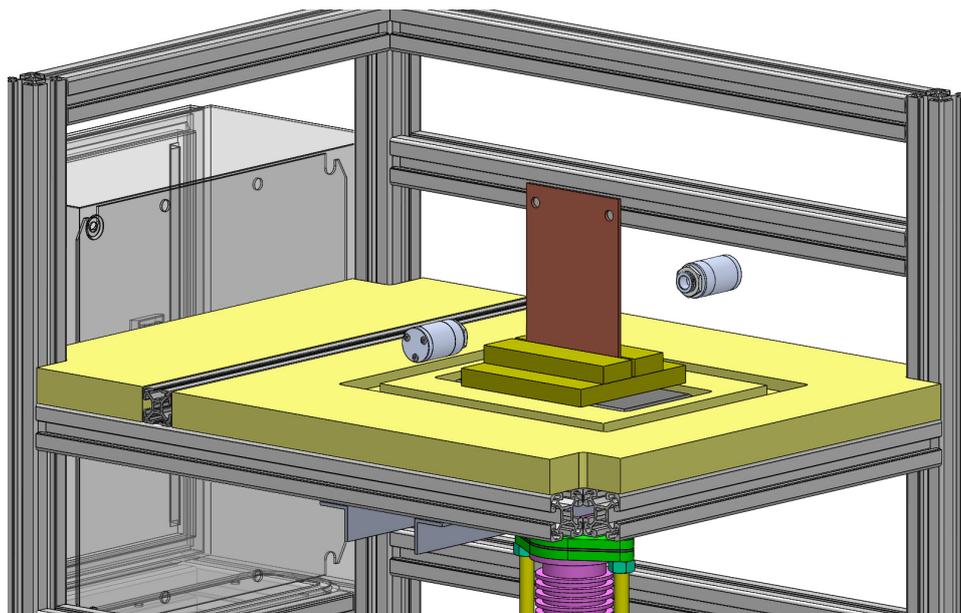


Abbildung 6.3.: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Infrarot-Sensoren

Kupfer hat eine hohe Wärmeleitfähigkeit von ca. $395 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ [28], womit geringe Temperaturunterschiede schnell ausgeglichen werden und die Platte als isotherm angesehen werden kann. Zuvor wurde die Kupferplatte in einem Heißluftofen auf 250 °C aufgewärmt. Die Infrarot-Sensoren wurden so nah wie möglich zur Kupferplatte hingezogen, so dass ein Abstand von ca. 3 cm zwischen Kupferplatte und Sensorkopf vorherrschte. In 6.4 sieht man die durch natürliche Konvektion entstandene Abkühlkurve der Kupferplatte. Darin erkennt man, dass der Temperaturunterschied der beiden Infrarot-Sensoren bei der Temporuraufzeichnung sehr gering ist (ca. 0,3 K).

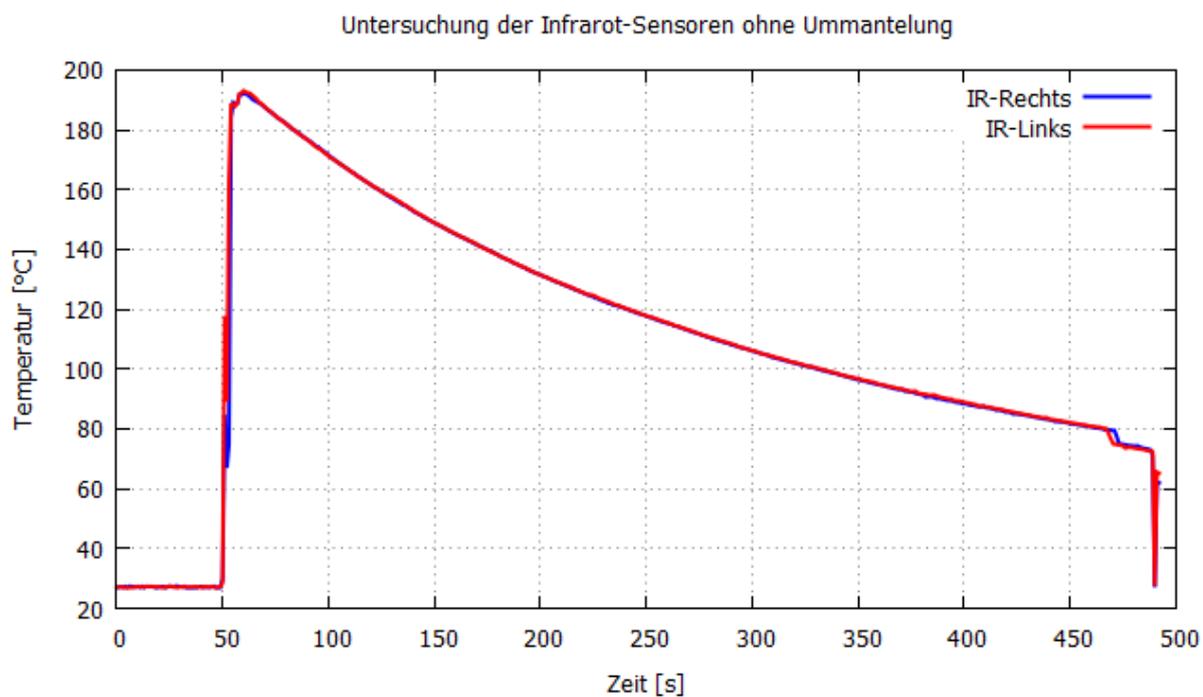


Abbildung 6.4.: Infrarot-Sensor Testmessung mit Kupferplatte ohne Ummantelung

Weiters wurde untersucht ob die Entfernung zum Messobjekt, bei eingesetzter Probenraumwand, einen Einfluss auf die Temperaturerfassung der Infrarot-Sensoren hat. So wurde die Edelstahl- und Vermiculitummantelung wieder an ihre ursprüngliche Position gesetzt, die Kupferplatte wieder auf 250 °C aufgewärmt und in den Probenraum auf das Gestell zum Abkühlen eingesetzt. Die Infrarot-Sensoren hatten einen Abstand von 3 cm zur Vermiculit-Ummantelung. Dabei wurde während der Temperatureaufzeichnung der Abstand des Sensorkopfes zum Messobjekt verändert. Die Abkühlkurve für diesen Versuch ist in Abb. 6.5 zu sehen.

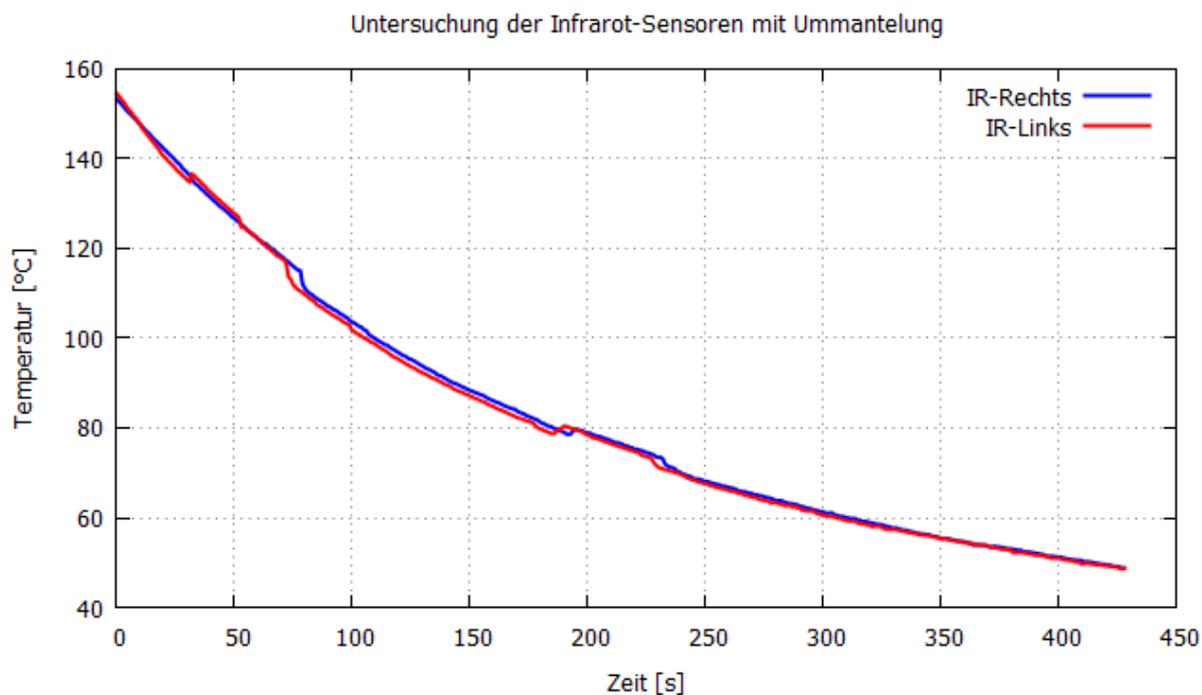


Abbildung 6.5.: Infrarot-Sensor Testmessung mit Kupferplatte bei vollständiger Ummantelung

Dabei kann man erkennen, dass bei einem gleichen Abstand zum Messobjekt ein gleicher Temperaturwert gemessen wird. Wird einer der beiden Infrarot-Sensoren nach hinten verschoben so sinkt die Temperatur. Bei weiterer Zunahme des Abstandes zum Messobjekt besteht die Gefahr, dass die Probenraum-Ummantelung in die Projektion des Messflecks gelangt und somit eine falsche Probertemperatur angezeigt wird.

Die richtige Einstellung des Emissionsgrades für die Temperaturmessung der Infrarot-Sensoren spielt eine wichtige Rolle. Dies soll in der folgenden Testmessung untersucht werden. Dabei wurde die Kupferplatte, die zuvor mit Graphit-Lack (Emissionsgrad von $\varepsilon = 0,97$) angesprüht wurde, kontinuierlich erwärmt. Bei Sekunde 4420 wurde ε am Infrarot-Sensor von 0,97 auf 1 gestellt, wodurch die Temperatur um ungefähr 3 °C fällt. Bei Sekunde 4480 wurde ε von 1 auf 0,94 gestellt, wodurch die Temperatur um ca. 6 °C steigt und bei Sekunde 4535 wieder auf $\varepsilon = 0,97$ gestellt, wodurch die Temperatur wieder um 3 °C fällt. Somit kann man sagen, dass in diesem Temperaturbereich eine Änderung von $\varepsilon = \pm 0,03$ eine Temperaturänderung von 3 °C zur Folge hat.

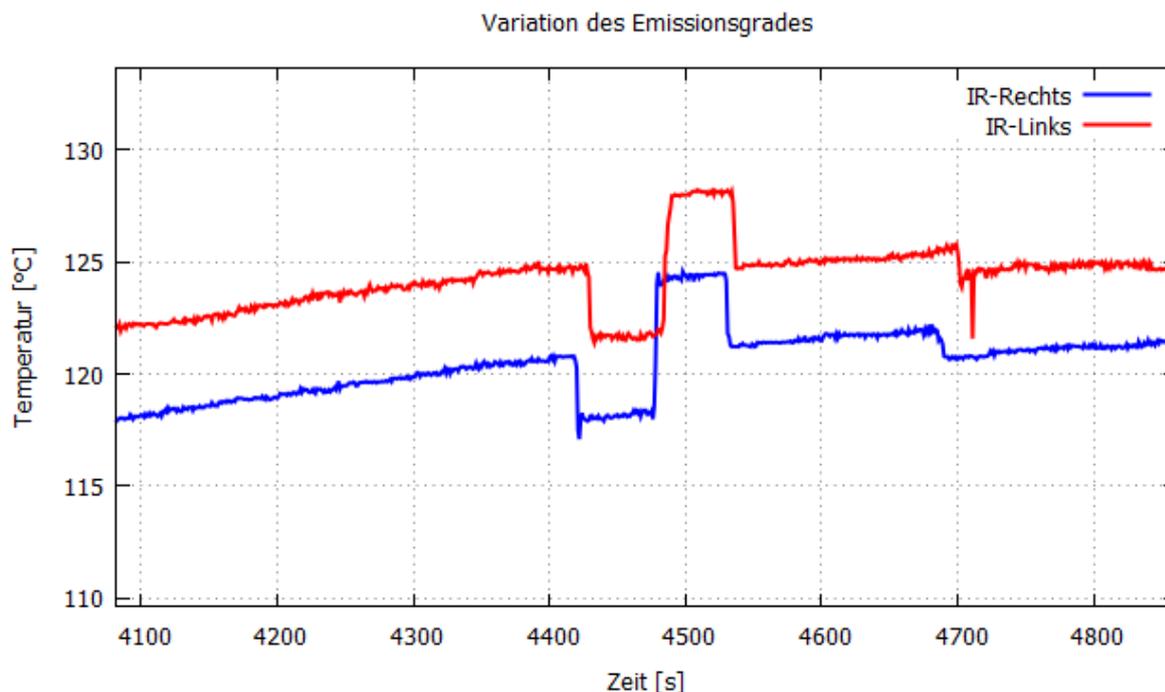


Abbildung 6.6.: Variierung des eingestellten Emissionsgrades der Infrarot-Sensoren

Eine weitere wichtige Einstellung bei den Infrarot-Sensoren ist die Umgebungstemperaturkompensation. Ein realer Körper besitzt immer einen Emissionsgrad kleiner Eins. Dadurch kann ein Teil der Wärmestrahlung des Hintergrundes, durch Reflexion auf der Behälteroberfläche, durch die Infrarot-Sensoren registriert werden. In der nächsten Testmessung wird bei der Temperaturaufzeichnung durch die Infrarot-Sensoren die Umgebungstemperaturkompensation variiert. Befindet sich diese Einstellung auf „Default“, so wird für die Umgebungstemperatur die Temperatur am Sensorkopf angenommen. In Abb. 6.7 sieht man die Variation der Umgebungstemperaturkompensation bei einer Temperaturaufzeichnung.

Bei Sekunde 1610 wurde der Wert der Kompensation auf 100 °C gestellt. Dadurch wird dem Sensor, bei einem vorgegebenen Emissionsgrad, ein größerer Anteil der Strahlungsleistung der reflektierten Strahlung zugeordnet, wodurch die Temperatur sinkt. Bei Sekunde 1790 wurde der Kompensationswert auf eine Temperatur von 150 °C eingestellt. Wieder ist ein Absinken der Temperatur zu erkennen. Bei Sekunde 1870 wurde der Wert auf eine niedrige Temperatur von 25 °C gestellt. Der Temperaturwert bei der Aufzeichnung steigt ungefähr 4 °C an. Bei Sekunde 1970 wurde der Kompensationswert wieder auf 100 °C gestellt.

Während der Temperaturaufzeichnung kann man drastische Sprünge in den Temperaturwerten erkennen. Diese entstehen beim Umschalten der Umgebungstemperaturkompensation auf einen anderen Wert. Verhindern kann man die Sprünge nicht, jedoch treten sie nicht bei jedem Umschalten auf.

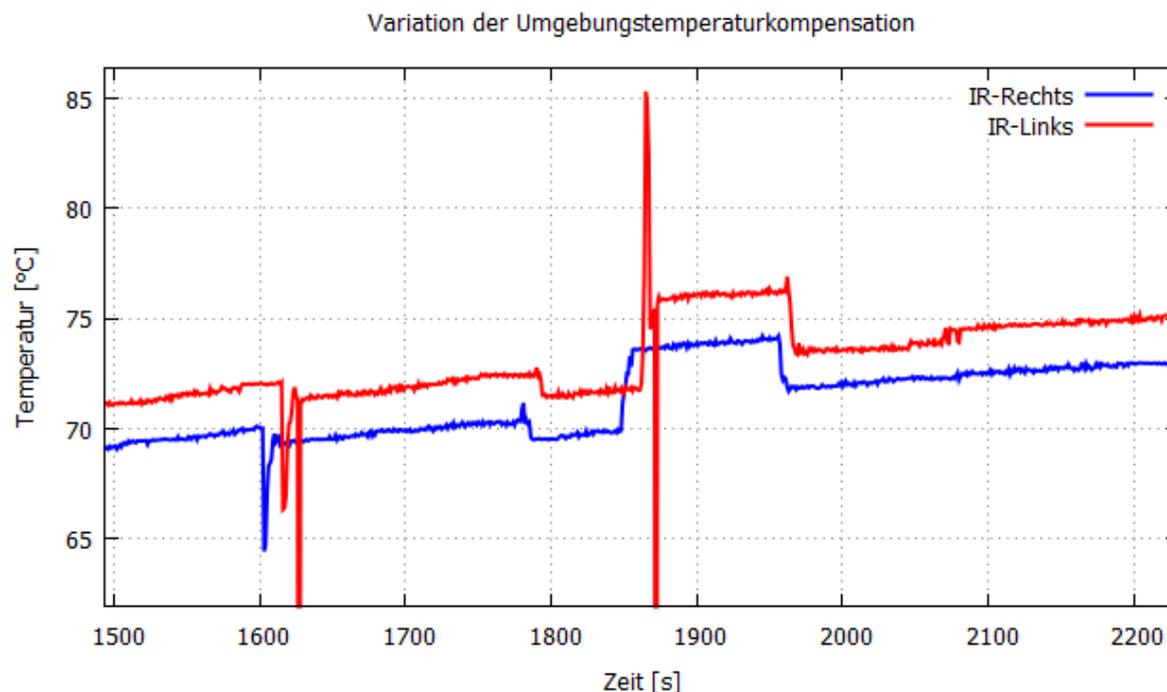


Abbildung 6.7.: Variierung der Umgebungstemperaturkompensation der Infrarot-Sensoren. Beim Umschalten können Sprünge in der Temperaturaufzeichnung entstehen.

6.2. Probenraumtemperatur

In Folgenden wurde untersucht, welche Temperatur im Probenraum vorherrscht, bei einer fest eingestellten Temperatur am Lufterhitzer. Dabei wurde ausgehend von 100 °C, alle 45 Minuten die Temperatur am Lufterhitzer um 100 °C erhöht, bis der Wert von 400 °C erreicht wurde. Danach begann der Abkühlvorgang. In die Öffnung A (vgl. Abb. 6.1) wurde ein Thermoelement vom Typ K mit 0,25 mm Durchmesser zur Temperaturaufzeichnung appliziert. Die Aufzeichnung dieser Messung ist in Abb. 6.8 zu sehen.

Man kann ganz klare Unterschiede zwischen der eingestellten Temperaturvorgabe am Lufterhitzer und der gemessenen Umgebungstemperatur im Probenraum erkennen. Dieser Unterschied wird größer, je höher die Temperatur am Lufterhitzer eingestellt wird. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte sein, dass viel Wärme über die Luftleitung durch natürliche Konvektion und Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben wird. Auch spielen Isolationsverluste, d.h. Wärmeverlust durch eine nicht perfekte Isolierung, eine Rolle.

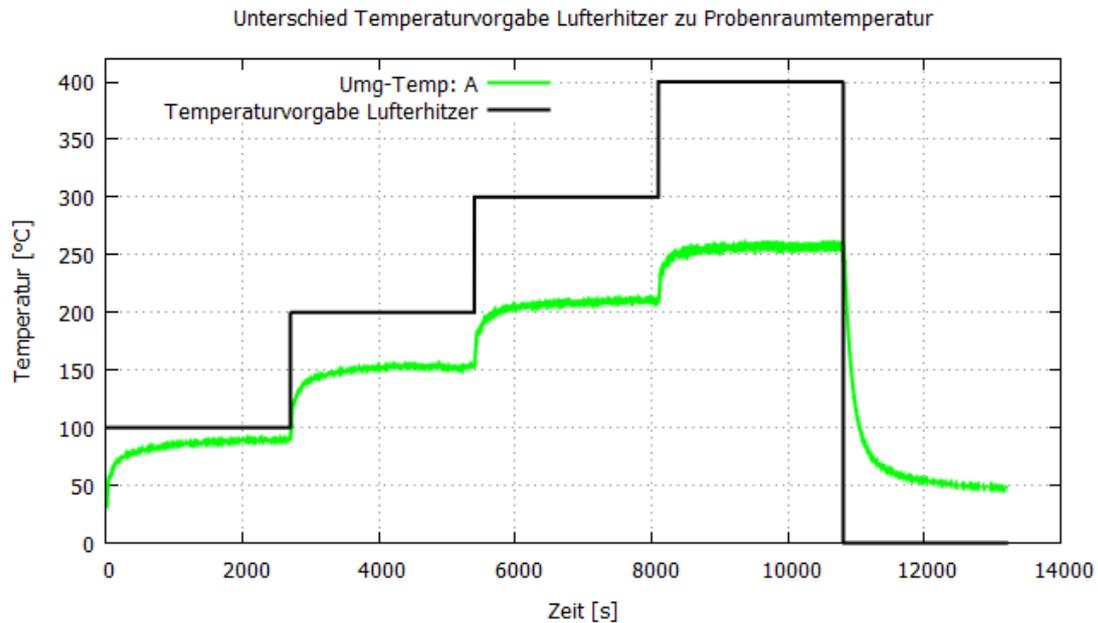


Abbildung 6.8.: Unterschied der eingestellten Temperatur am Lufterhitzer zur gemessenen Temperatur im Probenraum in der Öffnung A

Einen weiteren Einfluss auf die Probenraumtemperatur während einer Messung hat die Entfernung des Sensorkopfes des Infrarot-Sensors zum Loch in der Probenraumwand. Dabei wurde ein Probenbehälter mit Silikonöl mittig im Probenraum aufgehängt. Zu Beginn stehen die Sensorköpfe der Infrarot-Sensoren gänzlich an der äußeren Vermiculit-Ummantelung an und decken somit das Loch für den Messfleck ab. Bei Sekunde 4900, in Abb. 6.9, werden die Sensorköpfe ca. 3 cm von der Wand weggeschoben, wodurch das Loch für den Messfleck gänzlich frei wird.

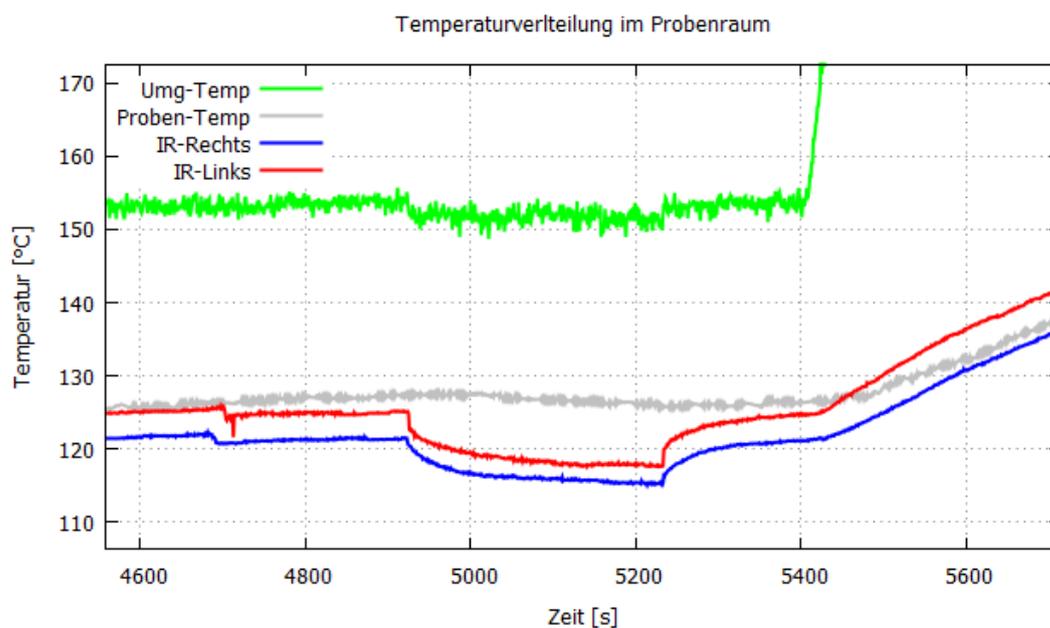


Abbildung 6.9.: Einfluss der Entfernung der Infrarot-Sensoren von der Probenraumwand

Wie zu erkennen ist, fällt durch diese Maßnahme sowohl die Temperatur der Oberfläche, als auch die Probenraumtemperatur (Umg-Temp) und die Temperatur des Silikonöls. Ein möglicher Grund könnte sein, dass durch eine inhomogene Luftströmung im Probenraum, Umgebungsluft durch die Löcher in der Ummantlung in den Probenraum gelangt und somit die Temperatur sinkt.

Für die nächsten Testmessungen wurde ein Cellulose-Vlies als Abdeckung auf den Probenraum gegeben (siehe Abb. 6.10). Dies soll bewirken, dass durch das Vlies ein höherer Druckabfall entsteht, wodurch eine homogenere Temperaturverteilung im Probenraum vorhanden ist. Außerdem kann durch den entstehenden Überdruck im Probenraum keine Umgebungsluft mehr durch die Löcher in der Ummantlung in den Probenraum gelangen.



Abbildung 6.10.: Der Probenraum wird mit Cellulose-Vlies abgedeckt, für eine homogenere Temperaturverteilung und zur Erzeugung eines Überdruckes im Probenraum

Unter Verwendung der Cellulose-Abdeckung wurde die Temperatur im Probenraum in den Öffnungen A, B und C (vgl. Abb. 6.1) gemessen und ist in Abb. 6.11 abgebildet. Dabei kann man erkennen, dass die höchste Temperatur beim Eingang B gemessen wird. Durch ein inhomogenes herausströmen der Luft aus dem Fluidisierungskissen, hat der Bereich auf der Seite bei den Öffnungen B und C eine höhere Temperatur als auf der gegenüberliegenden Seite. Diese Inhomogenität wurde untersucht indem der Luftherhitzer auf eine Temperatur von 50 °C gestellt wurde und mit der freien Hand das Fluidisierungskissen abgetastet wurde. Es waren spürbare Unterschiede zwischen dem Volumenstrom auf der Seite der Öffnungen B, C und dem Volumenstrom auf der Seite A, D zu erkennen. Somit konnte festgestellt werden, dass das Fluidisierungskissen die Luft fast gänzlich einseitig bei den Öffnungen B und C herausströmen lässt. Ein möglicher Grund könnte sein, dass das Fluidisierungskissen verschmutzt ist oder aber, dass durch die Verbiegung beim Anschweißen das Gewebe irreparabel zerstört wurde.

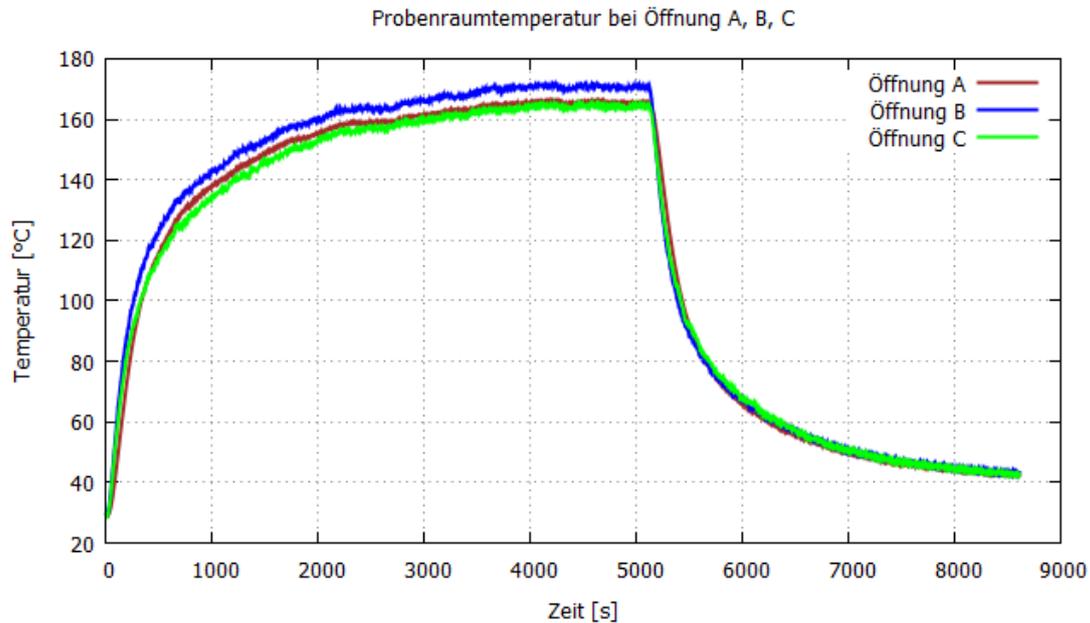


Abbildung 6.11.: Die Probenraumtemperatur in den Öffnungen A, B und C (vgl. Abb. 6.1) bei Verwendung des Cellulose-Vlieses

In einer letzten Testmessung wurden noch die Auswirkungen auf die Infrarot-Sensoren unter Verwendung der Cellulose-Abdeckung und Silikonöl im Probenbehälter, bei vollständig an die Wand anstehenden Sensorköpfen, analysiert. In Abb. 6.12 sieht man die Temperaturkurve für die Oberfläche des mit Silikonöl befüllten Behälters. Durch diese Maßnahmen liegen die gemessenen Temperaturen der Oberflächen näher beieinander, jedoch hat die rechte Seite eine etwas höhere Temperatur als die linke. Für den Abkühlvorgang sind die beiden Temperaturen fast identisch.

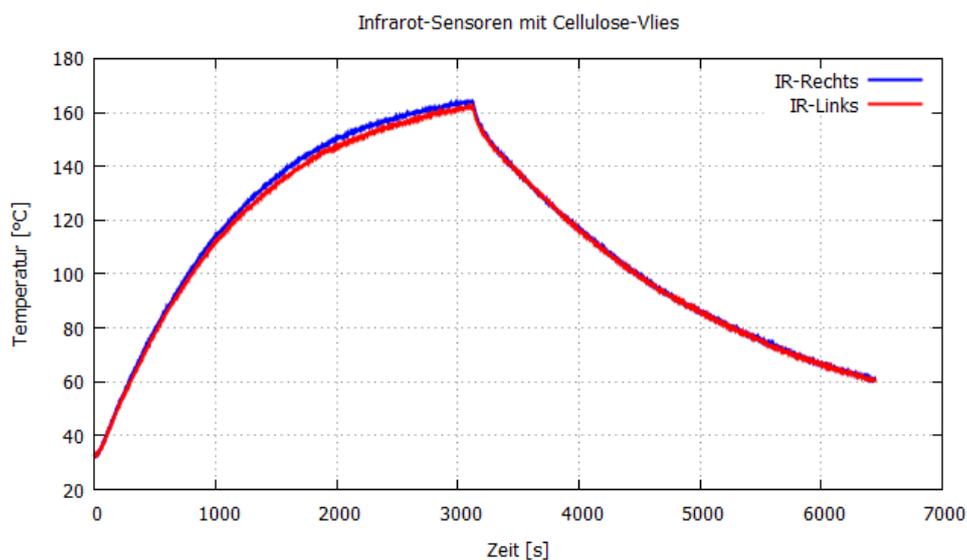


Abbildung 6.12.: Temperaturaufzeichnung der Infrarot-Sensoren unter Verwendung von Silikonöl im Probenbehälter und Cellulose-Vlies als Abdeckung

6.3. Rauschen

Bei den Thermoelementen für den Probenraum und den Probenbehälter konnte zeitweises großes Rauschen beobachtet werden. In einem kurzen Versuch wird gezeigt, dass dies an der Berührung der Messspitze mit der Behälterwand bzw. der Edelstahl-Ummantelung liegt. Dabei wird ein Probenbehälter mit Silikonöl in den Probenraum auf die Gewindestangen positioniert. Beim Einführen des Thermoelements wurde besondere Aufmerksamkeit darauf gelegt, dass die Sensorspitze genau mittig liegt und nicht die Behälterwand berührt. Mit einem Plastikstab wurde die Messspitze des Thermoelements so verschoben, dass es gezwungen war die Wand des Behälters zu berühren. In Abb. 6.13 ist zu erkennen, dass ab Sekunde 300 das Thermoelement die Behälterwand berührt. Bei Sekunde 750 wurde es wieder von der Tiegelwand entfernt und mittig ausgerichtet. Mit diesem Versuch lässt sich erklären, dass, sobald die Messspitze die Behälterwand bzw. die Edelstahl-Ummantelung berührt, ein elektrischer Strom induziert wird, der die Temperatureaufzeichnung verfälscht. Ein möglicher Grund dieser induzierten elektrischen Spannung könnte die Berührung des Fluidisierungskissens mit dem Probenbehälter sein. Die Annahme liegt darin begründet, dass der Lufterhitzer ein elektrisches Potential erzeugt, das über das Verbindungsrohr, das Fluidisierungskissen, den Probenbehälter, die Gewindestangen auf die Edelstahl-Ummantelung übertragen wird. Jede Berührung der Sensorspitze mit diesen, auf einem anderen Potential befindlichen, Bauteilen führt zu einem großen Rauschen.

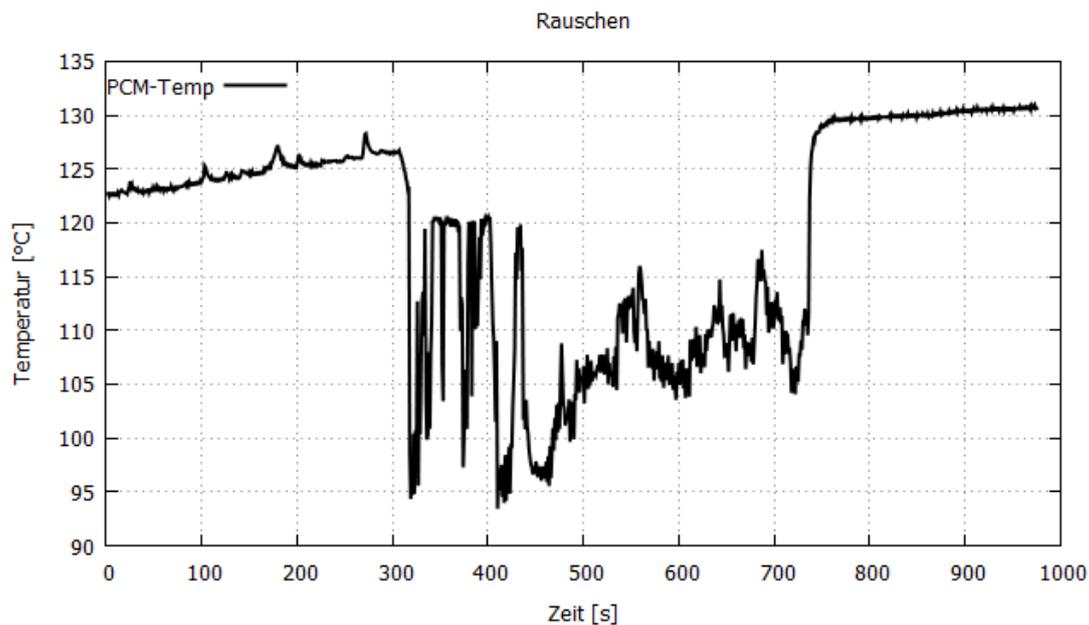


Abbildung 6.13.: Induziertes Rauschen des Lufterhitzers durch Berührung der Sensorspitze mit dem Probenbehälter.

Weiters trat beim Aufheizen ein periodisches Rauschen in den Temperatureaufzeichnungen auf (siehe Abb. 6.14). Eine Vermutung, woher das Rauschen kommt, ist, dass der Lufterhitzer die Heizrate regelt indem er in gewissen Zeitabständen die Temperatur der Luft mit dem vorgegebenen Temperaturwert vergleicht. Ist Lufttemperatur geringer als die vorgegebene Temperatur, so erhöht der Lufterhitzer seine Leistung zum Aufwärmen

der Luft. Dies könnte der Grund sein, wieso man das periodische Störsignal bei der Temperatureaufzeichnung sieht.

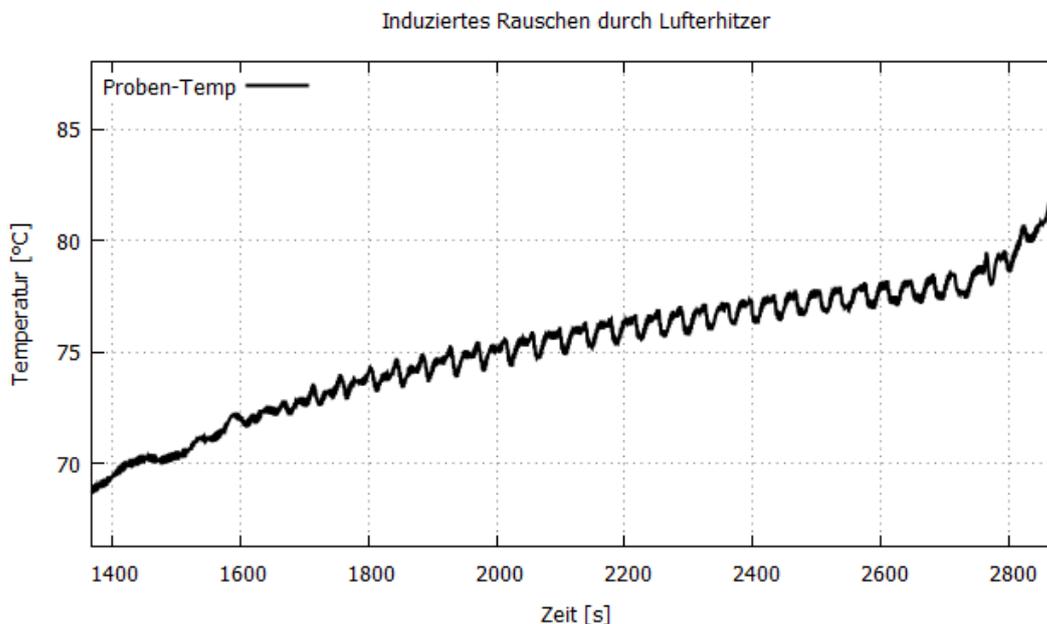


Abbildung 6.14.: Periodisch induziertes Rauschen durch den Lufterhitzer.

Um den Einfluss des Lufterhitzers auf das Rauschen in den Thermoelementen näher zu untersuchen, wurde ein Versuch gestartet, indem beim Abkühlvorgang der Lufterhitzer ausgeschaltet wurde. In Abb. 6.15 kann man sehr gut erkennen, dass der Lufterhitzer eine Störspannung in die Temperatureaufzeichnung induziert. Sobald dieser ausgeschaltet wird, verschwindet das Störsignal.

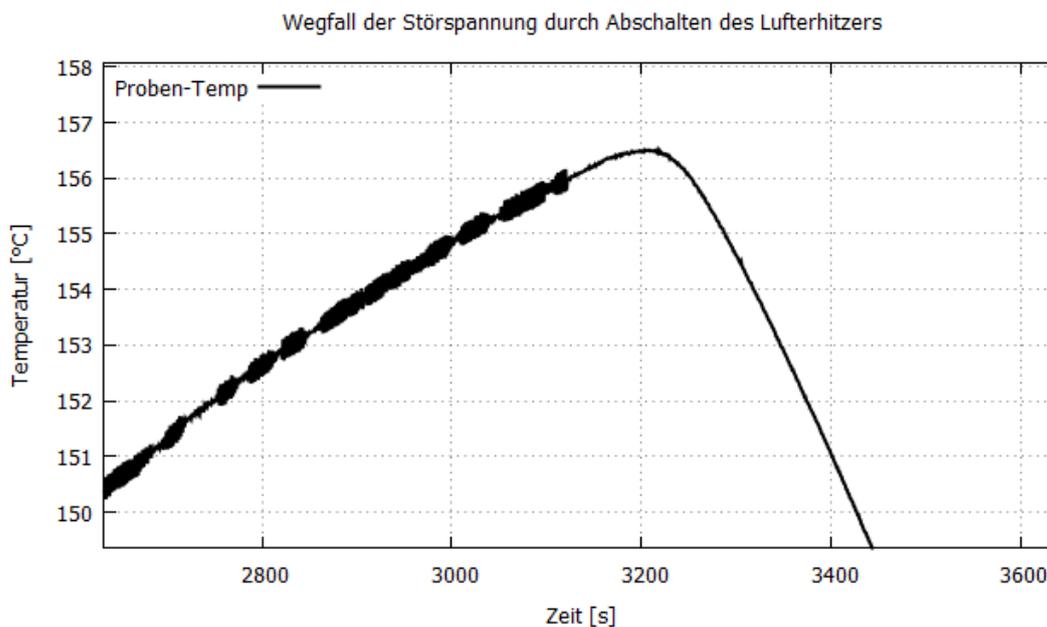


Abbildung 6.15.: Durch das Abschalten des Lufterhitzers verschwindet die Störspannung.

6.4. Erythrit-Messung

Als nächstes wurde eine Testmessung mit dem Zuckeralkohol Erythrit durchgeführt. Dabei wurde ein Edelmetalltiegel (286,2 g) bis zum Rand mit Erythrit (281,7 g) befüllt. Es ist dabei wichtig, dass man den Zuckeralkohol im geschmolzenen Zustand in den Tiegel hineingibt. Beginnt man die Messung in einem festen, kristallinen Zustand des Materials, so kann nach dem Schmelzvorgang das Volumen um so viel gesunken sein, dass das Thermoelement mit dem Material nicht mehr in Kontakt ist.

Die Testmessung erfolgt einmal mit aktiver Kühlung, wobei der Heizer des Lufterhitzers ausgeschaltet wird und der Volumenstrom konstant bleibt, und einmal mit passiver Kühlung, d.h. der Lufterhitzer wird komplett ausgeschaltet und die Probe durch natürliche Konvektion gekühlt. Bei der passiven Kühlung wurde das Cellulose-Vlies abgenommen.

6.4.1. Aktive Kühlung

Bei der Erythrit-Messung mit aktiver Kühlung werden die Probenraumtemperaturen in den Öffnungen A, B und C in gemessen. Der Probenraum ist mit Cellulose-Vlies abgedeckt. Die Erythrit-Messung mit aktiver Kühlung ist in Abb. 6.16 zu sehen wobei für die Umgebungstemperatur der Mittelwert der drei Probenraumtemperaturen genommen wurde.

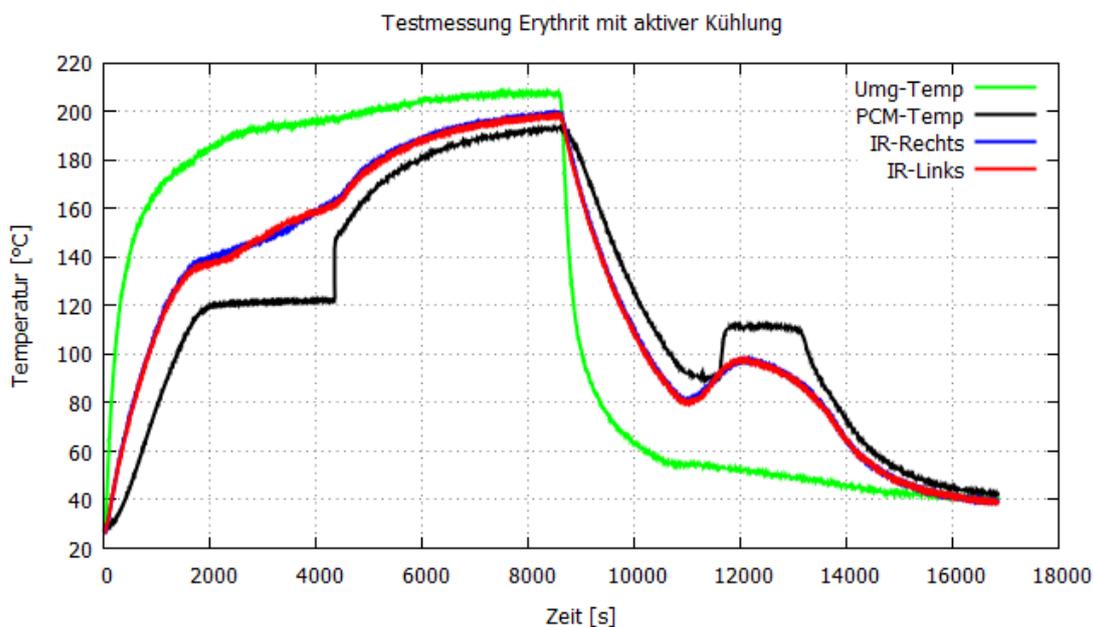


Abbildung 6.16.: Erythrit-Messung mit aktiver Kühlung

Beim Aufheizvorgang ist in Abb. 6.16 anhand des Probensensors zu erkennen, dass die Schmelztemperatur bei ca. 121 °C liegt. Es dauert ca. 2400 Sekunden bis die Schmelzfront, ausgehend von der Oberfläche der Probe, die Mitte des Probenbehälters erreicht. Geschieht dies, so steigt die gemessene Temperatur des Probensensors schlagartig an. Ein

möglicher Grund könnte sein, dass sich durch die Schmelze ein besserer Wärmeübergang zwischen der Sensorspitze und der Probe einstellen kann. Zuvor liegt das Material in kristalliner Form vor, wobei die Kontaktfläche zwischen Messspitze und Probe geringer ist als im flüssigen Zustand.

Beginnt die aktive Kühlung der Probe, so unterkühlt diese auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis sich die ersten Nukleationskeime bilden und Kristallisationswärme frei wird. Durch die frei werdende Wärme steigt die Temperatur auf $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ an, wobei dieser Wert für ungefähr 1250 Sekunden gehalten wird, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Weiters merkt man einen geringeren Temperaturabfall der Probenraumtemperatur (Umg-Temp) während der Kristallisationsphase.

6.4.2. Passive Kühlung

Als nächstes wurde dieselbe Messung durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass nicht aktiv gekühlt wurde sondern durch natürliche Konvektion. Zur schnelleren Abkühlung wurde die Cellulose-Abdeckung abgenommen. Zusätzlich wurde noch ein Thermoelement in Position D eingeführt und zwei neue Thermoelemente jeweils links und rechts vom Eingang E (vgl. Abb. 6.1) angebracht. Dies soll der besseren Kontrolle der Probenraumtemperatur und der Temperatur in der Probe dienen. Ein Überblick über die verwendeten Thermoelemente und die Positionen sind in Abb. 6.17 angeführt.

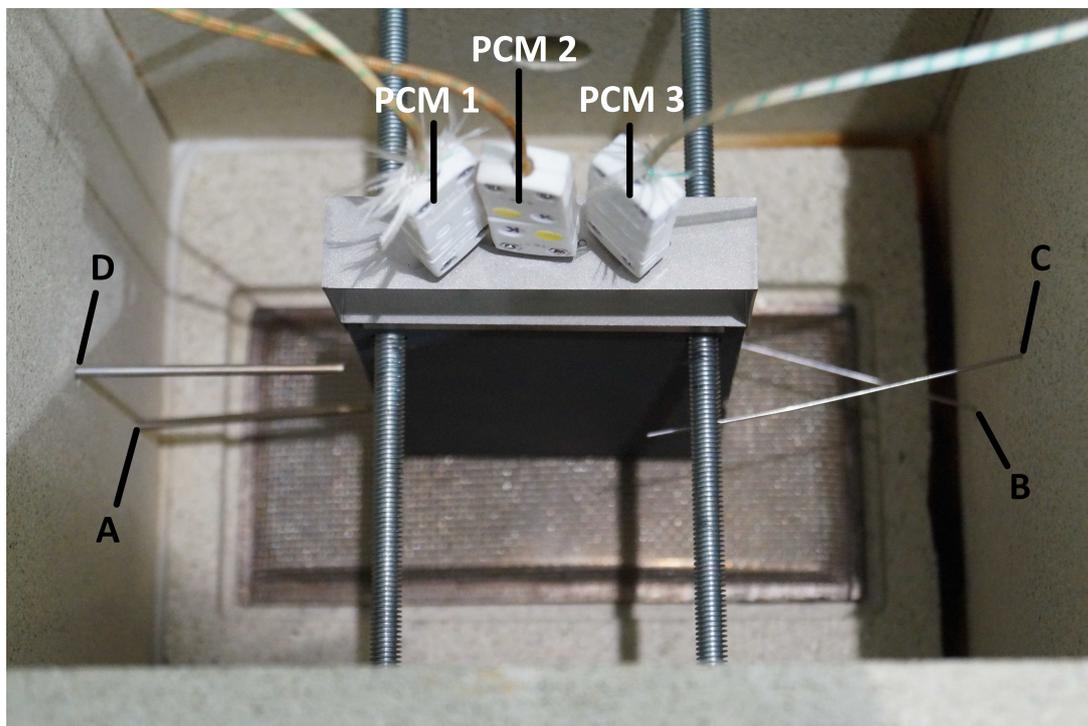


Abbildung 6.17.: Aufteilung der Temperatursensoren im Probenraum

Bei der Messung der Probenraumtemperatur in Abb. 6.18 zeigt sich eine inhomogene Temperaturverteilung im Probenraum. Das Thermoelement in der Öffnung B misst dabei die höchste Temperatur aller vier Eingänge. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Luft ungleichmäßig in den Probenraum gelangt und der meiste Volumenstrom auf der Seite

der Eingänge B und C vorzufinden ist. Da das Thermoelement in der Öffnung B direkt über den Fluidisierungskissen angebracht ist, zeigt es die höchste Temperatur an.

Beim Abkühlvorgang durch natürliche Konvektion, unter Abnahme der Celluloseabdeckung, sinkt die Temperatur während den ersten Sekunden rapide ab. Ab einer Temperatur von 100 °C treten starke Fluktuationen in der Temperaturaufzeichnung der Thermolemente im Probenraum auf. Eine mögliche Erklärung dieser Fluktuationen wäre, dass Luftstöße, die durch einen Windzug im Laborraum entstehen, in den Probenraum gelangen und somit mit der warmen Probenraumluft vermischen.

Weiters sieht man einen kleinen Temperaturanstieg während des Erstarrungsprozesses, da sich durch die freiwerdende Kristallisationswärme der Probenraum erwärmt.

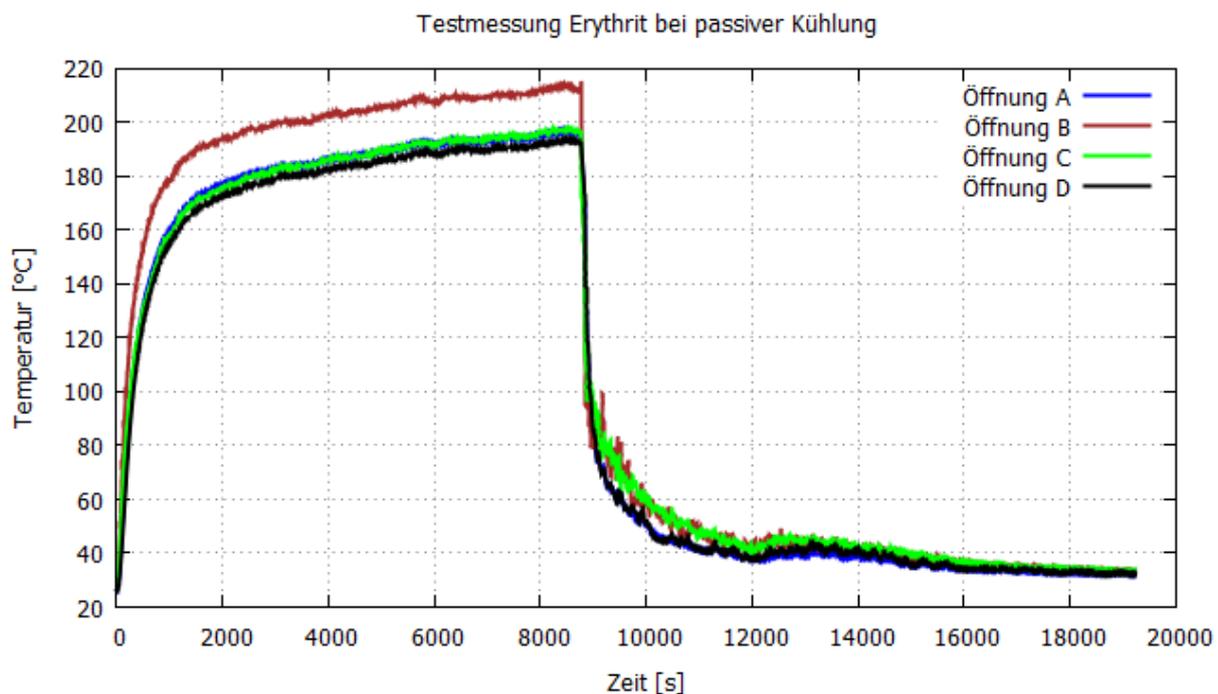


Abbildung 6.18.: Probenraumtemperatur für Erythrit-Messung bei passiver Kühlung. Zu erkennen sind starke Fluktuationen der Probenraumtemperatur bei Abnahme der Cellulose-Abdeckung.

Für die Messung der Temperatur in der Probe wurden nun drei Thermolemente verwendet, wie in Abb. 6.17 zu sehen ist. In Abb. 6.19 ist der Temperaturverlauf dieser drei Sensoren aufgezeichnet.

Während des Aufwärmvorganges kann kein grober Unterschied zwischen den Temperaturen der einzelnen Sensoren erkannt werden. Beim Abkühlvorgang jedoch sieht man anhand von Abb. 6.20, dass sich die Temperaturen der Sensoren geringfügig unterscheiden. Besonders beim Freiwerden der latenten Wärme beträgt der Unterschied um bis zu 3 °C.

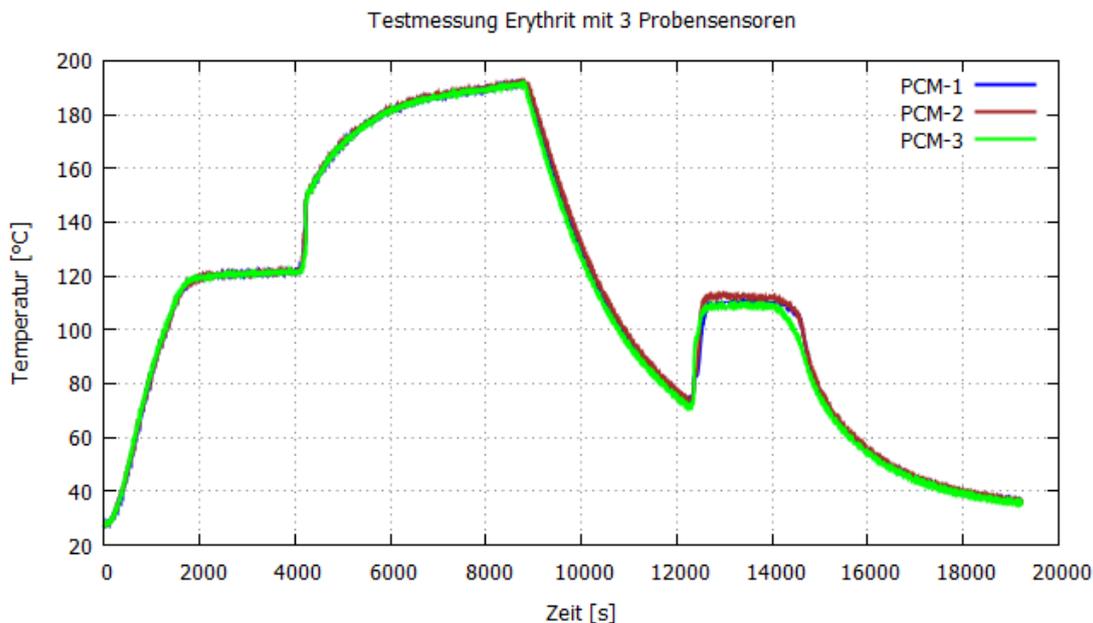


Abbildung 6.19.: Proben­temperatur für Erythrit-Messung bei passiver Kühlung

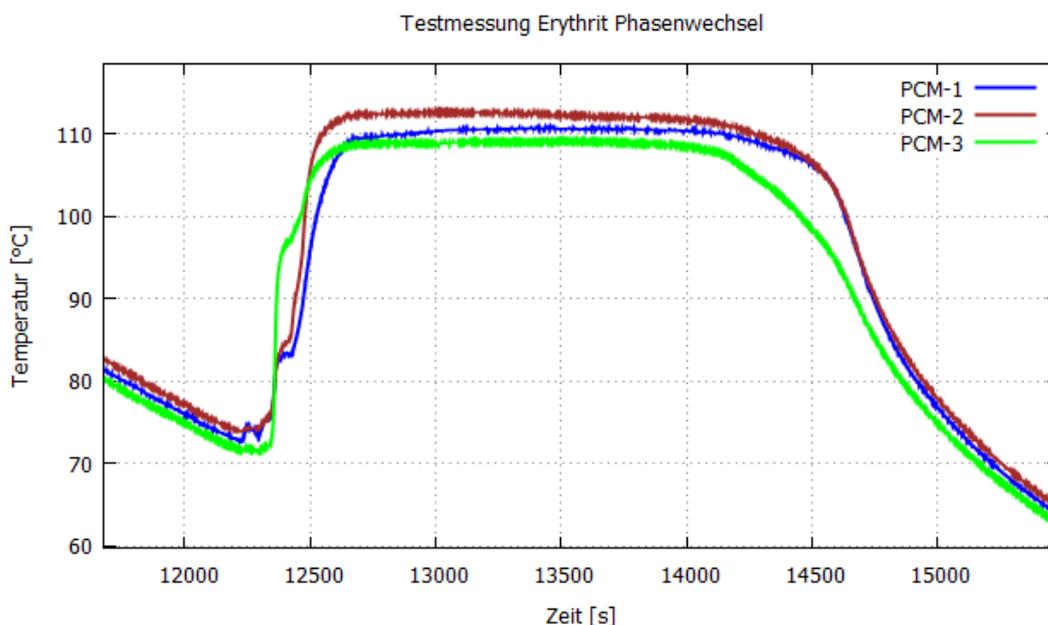


Abbildung 6.20.: Vergrößerung der Proben­temperatur beim Phasenwechsel flüssig-fest für Erythrit-Messung mit passiver Kühlung aus Abb. 6.19

In Abb. 6.21 sieht man den Temperaturverlauf für die Erythrit-Messung mit passiver Kühlung. Über die vier Probenraumtemperaturen und drei Proben­temperaturen wurde gemittelt.

Bei der Aufwärmkurve erkennt man wieder einen großen Temperaturanstieg nach dem Schmelzvorgang. Ab der Sekunde 8700 wurde der Luftherhitzer abgeschaltet und die Probe der natürlichen Konvektion ausgesetzt. Die Unterkühlung ist auch viel stärker ausgeprägt als mit aktiver Kühlung. Während die Kristallisation mit aktiver Kühlung bei 90 °C stattfindet, passiert es mit natürlicher Konvektion erst bei 73 °C. Das ist ein Temperatur-

unterschied von 17°C . Der Unterschied im Grad der Unterkühlung kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden: Einerseits ist durch das Ausschalten des Lufterhitzers keine Vibration mehr vorhanden, andererseits verändert sich die Kühlrate bei passiver Kühlung zu kleineren Werten hin.

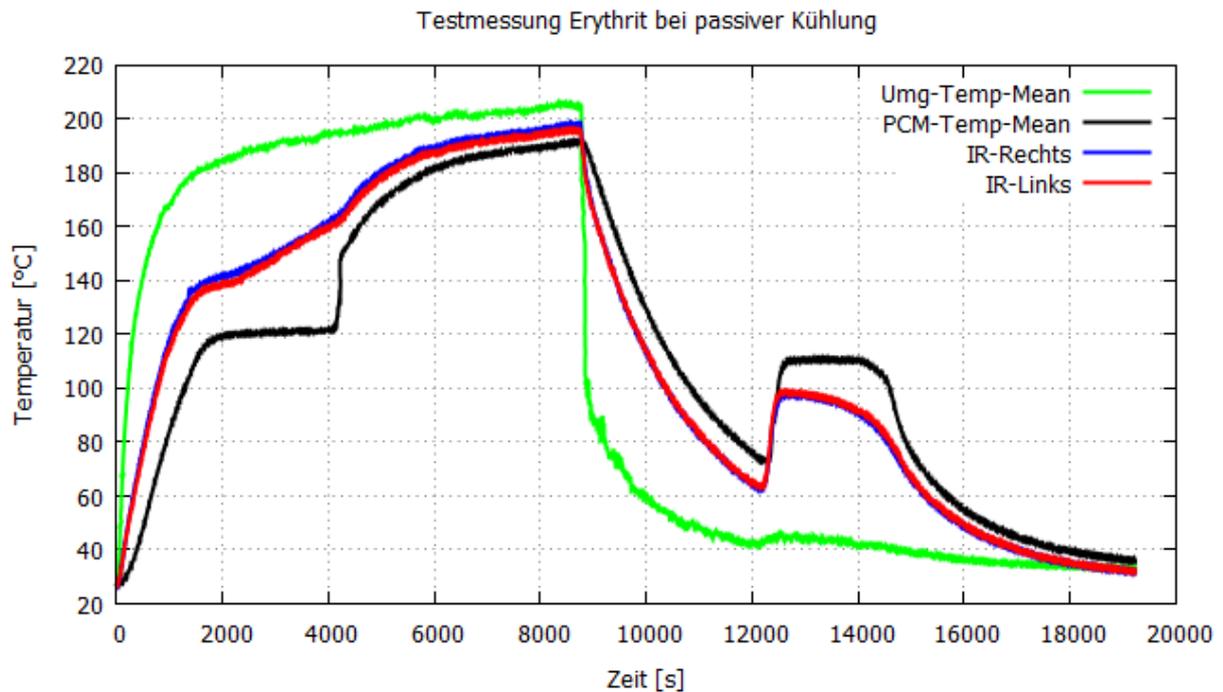


Abbildung 6.21.: Erythrit-Messung bei passiver Kühlung. Über die vier Probenraumtemperaturen und drei Proben-temperaturen wurde gemittelt.

Vergleicht man die Unterkühlung der Erythrit-Testmessung mit einer DSC-Messung in Abb. 6.22, so erkennt man, dass die Unterkühlung für die DSC-Messung mit 43°C höher ist, als bei der Messung mit einer größeren Masse. Zu beachten gilt es weiters, dass diese beiden Messungen eine unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeit haben, die sich auf den Grad der Unterkühlung auswirkt.

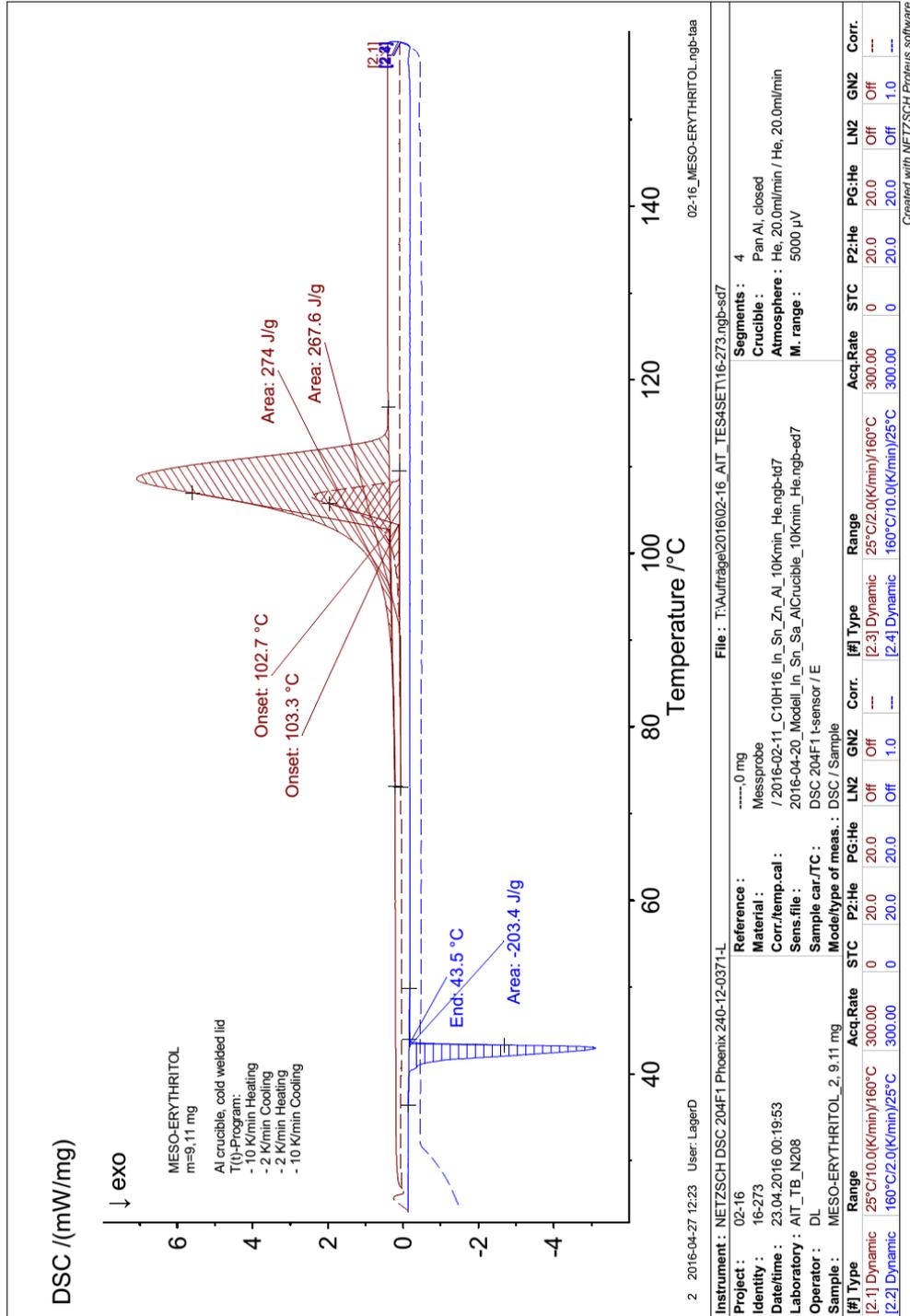


Abbildung 6.22.: DSC-Messung von Erythrit mit einer Masse von 9,11 g. Eigene Messung vom AIT.

6.5. Mannit-Messung

Für die nächste Testmessung wurde der Zuckeralkohol Mannit untersucht. Ein leerer Edelstahl-Probenbehälter (287,7 g) wurde mit 291,6 g Mannit befüllt. Der Schmelzpunkt liegt bei 167°C (siehe Tab. 3.1), weshalb der Probenraum auf eine höhere Temperatur als bei der Erythrit-Messung aufgeheizt werden muss und somit die Cellulose-Verdeckung nicht mehr einsetzbar ist. Sie wurde ersetzt durch eine Aluminium-Folie, in der kleine Löcher hinein gemacht wurden, siehe Abb. 6.23. Da beim Herabnehmen der Probenraumabdeckung große Fluktuationen in der Temperatureaufzeichnung der Probenraumtemperatur entstanden (siehe Abb. 6.18), wird in dieser Messung, während dem Kühlvorgang bei passiver Kühlung, die Abdeckung nicht mehr demontiert.

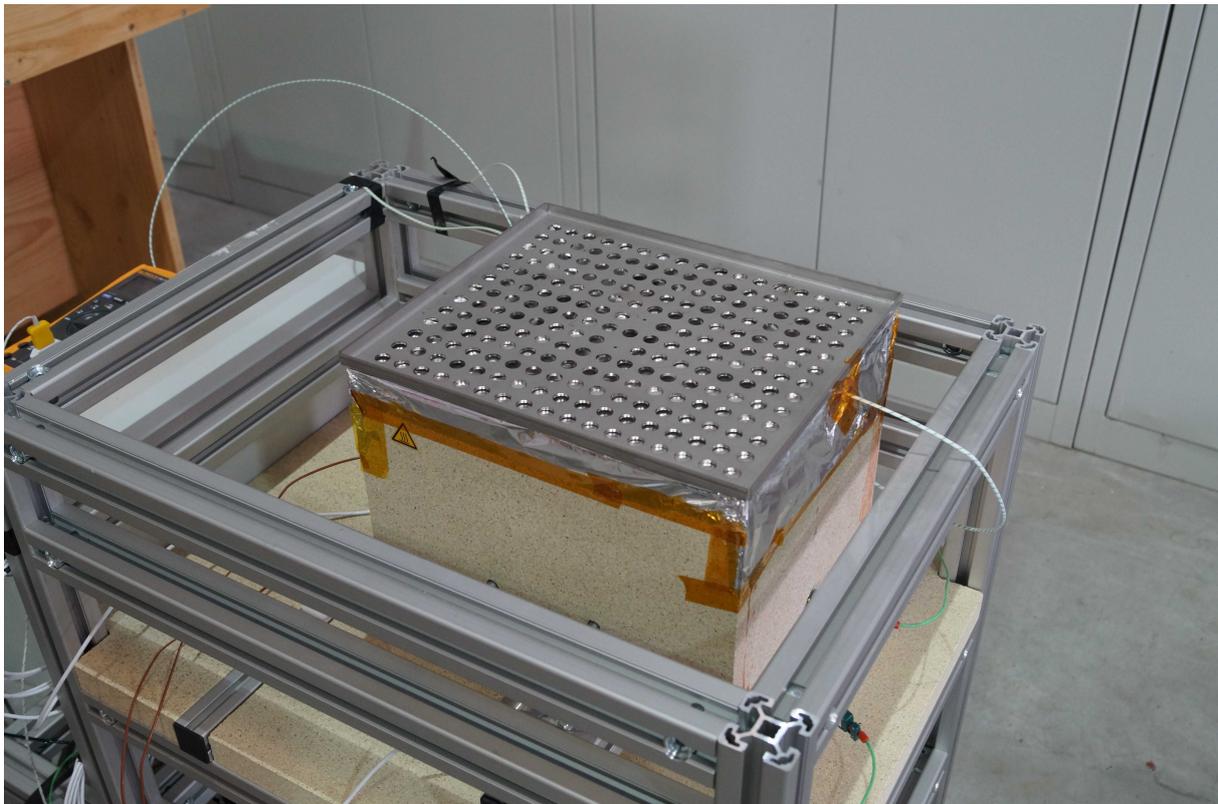


Abbildung 6.23.: Abdeckung des Probenraumes mit Aluminium-Folie, in die kleine Löcher gemacht wurden.

6.5.1. Aktive Kühlung

Für diese Messung wurde dieselbe Anordnung der Thermoelemente verwendet wie bei der Erythrit-Messung mit passiver Kühlung (siehe Abb. 6.17). Die Temperaturwerte im Inneren der Probe sind in Abb. 6.24 abgebildet. Die gemessenen Temperaturwerte unterscheiden sich nur geringfügig zwischen den drei Thermoelementen. Jedoch ist ein unterschiedlicher Temperaturanstieg nach dem Aufschmelzen, wenn die Phasenfront die Sensorspitzen erreicht hat, zu erkennen.

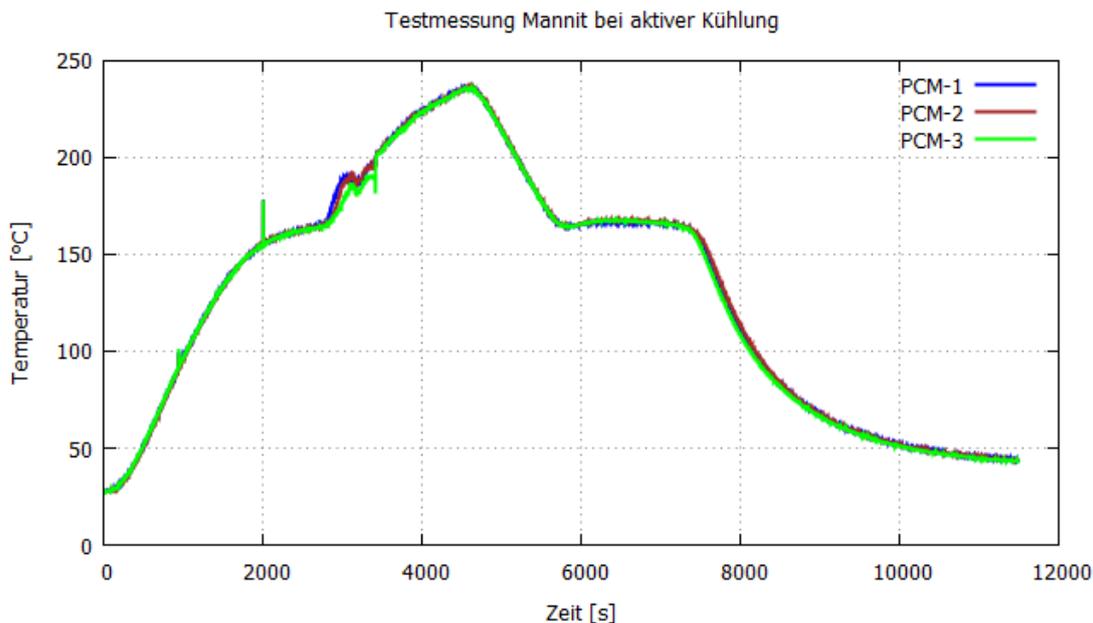


Abbildung 6.24.: Proben­temperatur der Mannit-Messung mit aktiver Kühlung

In der Abb. 6.25 sieht man die Aufwärm- und Abkühlkurve für Mannit mit aktiver Kühlung, wobei über die Proben­temperatur und über die Proben­raumtemperatur gemittelt wurde. Man kann eine geringe Unterkühlung der Probe auf 164 °C erkennen. Die Temperatur steigt dann durch die Kristallisationswärme auf 167 °C.

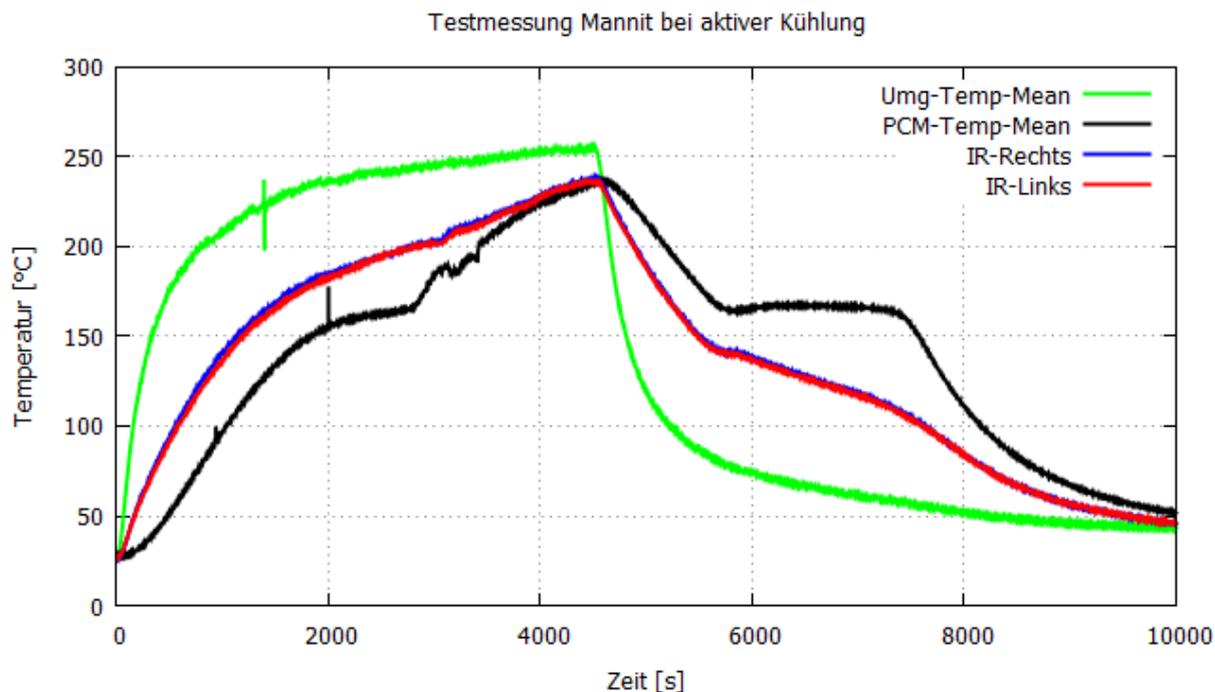


Abbildung 6.25.: Mannit-Messung bei aktiver Kühlung. Über die vier Proben­raumtemperat­uren und drei Proben­temperat­uren wurde gemittelt.

6.5.2. Passive Kühlung

In Abb. 6.26 sieht man den Temperaturverlauf bei der Mannit-Messung mit passiver Kühlung für die Thermoelemente in der Probe. Dabei unterscheiden sich die gemessenen Temperaturen nur geringfügig.

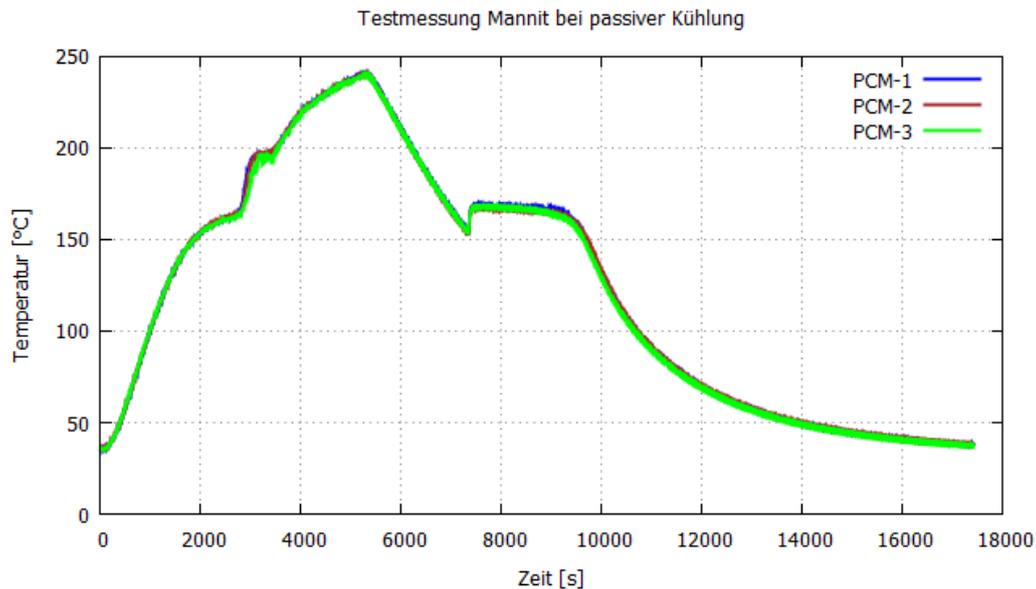


Abbildung 6.26.: Proben temperatur der Mannit-Messung bei passiver Kühlung

In Abb. 6.27 sieht man den Temperaturverlauf der gemittelten Probenraumtemperatur, der gemittelten Proben temperatur und die gemessene Temperatur der Infrarot-Sensoren.

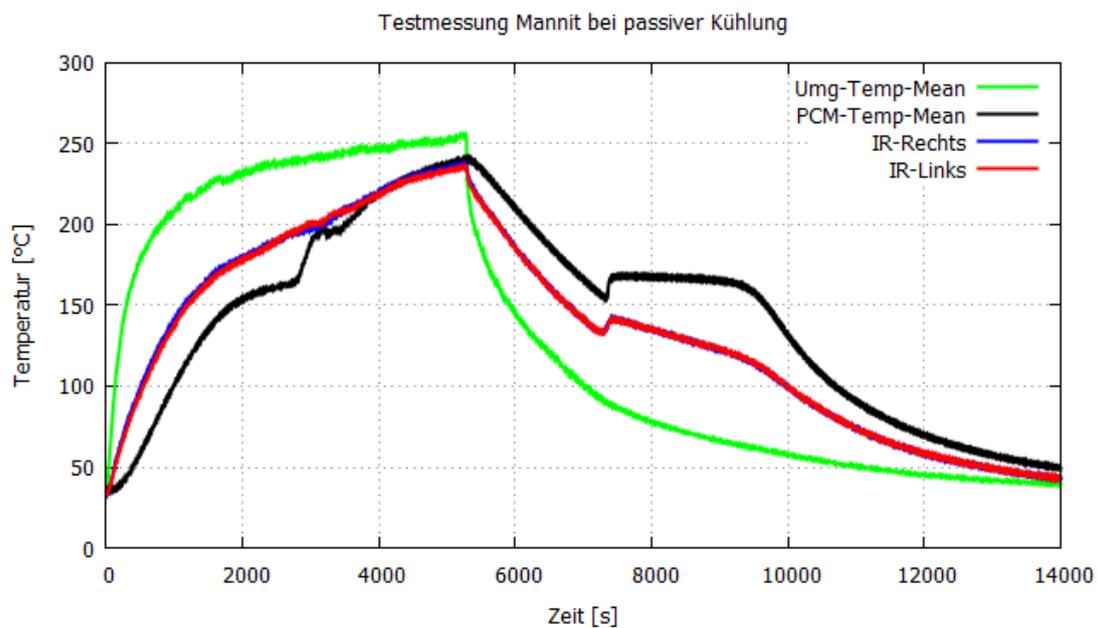


Abbildung 6.27.: Mannit-Messung bei passiver Kühlung. Über die vier Probenraumtemperaturen und drei Proben temperaturen wurde gemittelt.

Dabei kann man eine größere Unterkühlung als bei der aktiven Kühlung feststellen. Sie liegt bei 154 °C und steigt dann auf 167 °C. Die Unterkühlung ist um 10 °C höher wenn der Lufterhitzer ausgeschaltet wird. Weiters sind keine Fluktuationen der Probenraumtemperatur, durch die Beibehaltung der Abdeckung während der Kühlung, mehr zu erkennen. Die Probenraumtemperatur sinkt langsamer als beim Herabnehmen der Abdeckung bei der Erythrit-Messung mit passiver Kühlung (Abb. 6.21).

Verglichen mit der DSC-Messung von Mannit in Abb. 3.4 beträgt die Unterkühlung 118,5 °C und ist um einiges höher als bei den Messungen mit einer größeren Masse. Wieder muss Rücksicht auf die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten genommen werden.

6.6. Einfluss der Wärmestrahlung

Haben Probe, Referenz und Probenraumwand eine unterschiedliche Temperatur so fließen Nettowärmeströme von bzw. in die Proben. Für eine exakte kalorimeterische Messung, auf Grundlage der T-History Methode, sind diese Wärmeströme zu erfassen.

Der Strahlungsaustausch zwischen zwei Körpern hängt nicht nur von dessen Temperatur ab, sondern auch von der Orientierung und Lage der beiden Körper zueinander. Dabei wird eine Größe eingeführt die diese Verhältnisse charakterisieren soll: der Sichtfaktor F_{ij} (in engl. Literatur view factor). Dieser beschreibt, wie das Verhältnis der gesamten diffus ausgesendeten Strahlung des einen Körpers, zur ankommenden Strahlung am anderen Körpers ist. Zur Vereinfachung wird der Sichtfaktor hier als $F_{ij} = 1$ angenommen, d.h. die komplette ausgesendete Strahlung kommt am gegenüberliegenden Körper an.

In erster Näherung kann der Wärmestrom zwischen Probe und Probenwand angenähert werden, indem man die Fläche der Probenwand A_W viel größer als die Fläche der Probe A_P annimmt. Somit geht das Verhältnis $\frac{A_P}{A_W} \rightarrow 0$, und mit $F_{ij} = 1$ und dem Emissionsgrad ε_P der Probe ergibt sich [35]

$$\dot{Q} = A_P \cdot \sigma \cdot \varepsilon_P \cdot (T_P^4 - T_W^4) \quad (6.1)$$

Dabei wird der Emissionsgrad der Wand als $\varepsilon_W = 1$ angenommen, da alle thermische Strahlung von der Probe an den Wänden absorbiert wird.

Eine kurze Messung ergab, dass wenn die Oberfläche der Probe eine Temperatur von $T_P = 200^\circ\text{C}$ hatte, die Probenwand eine um ca. 50 °C tiefere Temperatur $T_W = 150^\circ\text{C}$ besaß. Für diese Messung wurde direkt über dem Eingangsbohrung für den Messfleck des rechten Infrarot-Sensors ein Flächenthermoelement, welches im Vorexperiment benutzt wurde, angebracht.

Setzt man die Werte für $\varepsilon_P = 0,97$, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}$, $A_P = 0,015 \text{ m}^2$, $T_P = 473,15 \text{ K}$ und $T_W = 423,15 \text{ K}$ ein, so ergibt sich ein Wärmestrom aus der Probe an die Umgebung mit Gl. 6.1

$$\dot{Q} = 14,89 \text{ W} \quad (6.2)$$

Befinden sind Probe und Referenz symmetrisch im Probenraum, weisen jedoch eine unterschiedliche Temperatur auf, so kann ein Wärmestrom von dem wärmeren Messbehälter zum kälteren fließen. Den Wärmestrom kann man annähern, indem man zwei gleich große parallele Platten A mit gleichem Emissionsgrad ε_P (durch das Besprühen mit Graphit-

Lack) und unterschiedlicher Temperatur T_1, T_2 betrachtet [35]

$$\dot{Q}_{12} = \frac{A \cdot \sigma \cdot (T_2^4 - T_1^4)}{\frac{1}{\varepsilon_P} + \frac{1}{\varepsilon_P} - 1} \quad (6.3)$$

Setzt man Werte für die Fläche einer seitlichen Behälterwand $A = 0,015 \text{ m}^2$, den Emissionsgrad $\varepsilon_P = 0,97$ und zwei frei gewählte, unterschiedliche Behältertemperaturen $T_1 = 373,15 \text{ K}$, $T_2 = 393,15 \text{ K}$ in Gl. 6.3 ein, so erhält man einen Wärmestrom zum 20°C kälteren Behälter von

$$\dot{Q}_{12} = 3,6 \text{ W} \quad (6.4)$$

Für eine kalorimetrische Messung, auf Grundlage der T-History Methode, muss der Wärmestrom durch die thermische Strahlung in die beiden Behälter hinein erfasst werden.

6.7. Thermische Dehnung

Um Auswirkungen der thermischen Dehnung aller Komponenten auf die Stabilität und Funktionalität des Messgerätes zu untersuchen, wurde eine Testmessung durchgeführt. Ein leerer Probenbehälter wurde in den Probenraum auf den Gewindestangen positioniert und der Lufterhitzer für eine Stunde auf 600°C gestellt. Während diesem Testlauf konnten keine Risse, Brüche oder drastische Verschiebungen einzelner Komponenten durch die thermische Längenausdehnung festgestellt werden. Der Wellschlauch nahm sichtbar die Längenausdehnung der Luftleitung auf, indem er sich stärker verbogen hatte.

7. Verbesserungsvorschläge

Im Folgenden werden Verbesserungsvorschläge für eine bessere Funktionalität des Messgerätes aufgezählt. Dabei konnten einige Probleme sofort beseitigt werden, bei anderen müssen Komponenten ausgetauscht bzw. neue hinzugefügt werden.

7.1. Thermoelemente

Für die Temperaturlaufzeichnung im Probenraum und im Probenbehälter wurden Thermoelemente mit einer geerdeten Messspitze verwendet. Durch den Kontakt mit dem Probenbehälter bzw. der Edelstahl-Ummantelung entsteht ein großes Rauschen (siehe Abb. 6.13). Dieses kann behoben werden indem man Thermoelemente mit einer isolierten Messspitze verwendet.

Weiters induziert der Lufterhitzer ein periodisches Störsignal in die Temperaturlaufzeichnung der Thermoelemente (siehe Abb. 6.14). Dabei muss unterschieden werden zwischen Regelung und Steuerung des Lufterhitzers:

- Regelung (closed loop-system): Weicht die erzeugte Temperatur von der vorgegebenen ab, so regelt der Lufterhitzer die Heizleistung so, dass die ursprünglich gewünschte Größe erreicht wird.
- Steuerung (open loop-system): Dem Lufterhitzer wird ein Wert die zu erzeugende Heizleistung vorgegeben und dabei keine Rücksicht auf Abweichungen der Ausgangstemperatur genommen. Somit ist die Heizleistung konstant.

Um dieses periodische Störsignal zu eliminieren, wurde beim Lufterhitzer von Regelung auf Steuerung umgeschaltet.

Trotz dieser Maßnahme erzeugt der Lufterhitzer weiterhin eine Störspannung. In Abb. 6.15 wird gezeigt, dass diese Störung definitiv vom Lufterhitzer herrührt, indem für den Abkühlvorgang der Lufterhitzer ausgeschaltet wurde.

Eine weitere Möglichkeit das Rauschen, welches durch den Lufterhitzer induziert wird, zu minimieren ist die Verwendung von koaxialen Leitungskabeln für die Thermoelemente. Diese Verhindern das Eindringen von elektrischen Störsignalen in die Temperaturlaufzeichnung.

7.2. Infrarot-Sensoren

Die Infrarot-Sensoren zeigen bei gleichem Abstand zum Messobjekt eine gleiche Temperatur an (vgl. Abb. 6.4). Somit ist der Temperaturunterschied, wie in Abb. 6.2 zu sehen ist, auf eine ungleichmäßige Anströmung des Probenbehälters mit warmer Luft zurückzuführen. Werden die Infrarot-Sensoren verschoben so ändert sich die gemessene Temperatur (siehe Abb. 6.5). Deswegen sollten die Sensorköpfe bei einer Messung in gleichem Abstand zum Messobjekt sein.

Weicht der eingestellte Emissionsgrad vom realen Emissionsgrad auf der Probenoberfläche ab, so können falsche Temperaturen gemessen werden (siehe Abb. 6.6). Eine Abweichung des eingestellten Emissionsgrades vom realen bewirkt jedoch nur einen kleinen Fehler in der Temperatur. Hat der Körper einen Emissionsgrad von ε_1 und der am Infrarot-Sensor eingestellte Emissionsgrad beträgt ε_2 , so ergibt unter Berücksichtigung, dass die gemessene Strahlungsleistung beider Emissionsgrade gleich bleibt $P_1 = P_2$ und sich die Fläche $A_1 = A_2$ nicht ändert, folgende Relation

$$T_1^4 \cdot \varepsilon_1 = T_2^4 \cdot \varepsilon_2 \quad (7.1)$$

und somit für die Änderung der gemessenen Temperatur am Infrarot-Sensor

$$T_2 = \sqrt[4]{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \cdot T_1 \quad (7.2)$$

Wird der Emissionsgrad höher gestellt als der reale Emissionsgrad der Behälteroberfläche so sinkt die Temperatur. Für kleinere Werte steigt die Temperatur.

Da der Emissionsgrad des Probenbehälters unter 1 liegt, gelangen Reflexionen der Probenrauminnenwand an den Sensorkopf. Um dies zu berücksichtigen gibt es beim Infrarot-Sensor die Einstellung Umgebungstemperaturkompensation (vgl. Abb. 6.7). Im Allgemeinen richtet sich diese Einstellung nach der Sensorkopftemperatur, jedoch hat die Probenrauminnenwand generell eine unterschiedliche Temperatur zum Sensorkopf. Deswegen ist es von Vorteil, wenn an der Innenseite des Probenraumes Temperatursensoren angebracht werden, welche die Oberflächentemperatur der Edelstahl-Ummantelung messen.

7.3. Probenraum

Die Temperaturverteilung im Probenraum ist infolge der ungleichmäßigen Anströmung durch das Fluidisierungskissen inhomogen (vgl. Abb. 6.11). Dies kann durch eine Abdeckung des Probenraumes, wie z.B. in Abb. 6.10 durch ein Cellulose-Vlies, minimiert werden. Für höhere Probenraumtemperaturen muss ein anderer Stoff, z.B. Aluminiumfolie, als Abdeckung dienen. Generell wäre es besser wenn das Lochblech, welches ursprünglich als Abdeckung des Probenraumes dienen sollte, durch ein Lochblech mit kleineren Löchern ausgetauscht wird.

Befindet sich über dem Probenraum keine Abdeckung, so strömt Umgebungsluft durch das Loch für die Infrarot-Sensoren in den Probenraum herein. Dies kann man gut in Abb. 6.9 erkennen, wo die Sensorköpfe, welche anfänglich zur Gänze an der Vermiculite-Platte anstanden, 3 cm nach hinten verschoben wurden, wodurch Umgebungsluft in den Pro-

benraum gelangen konnte und somit die Temperatur im Probenraum fällt. Benutzt man eine Probenraumabdeckung, so strömt warme Probenraumluft durch die Öffnungen in der Ummantelung nach außen. Sind die Sensorköpfe der Infrarot-Sensoren zu nahe am Loch für den Messfleck, so kann die Temperatur der Sensorköpfe über 250 °C erreichen und diese beschädigen. Um einerseits eine Überhitzung der Sensorköpfe, andererseits ein Eindringen von Umgebungsluft durch das Messfleckloch zu verhindern, kann durchlässiges Glas für Infrarotstrahlung luftdicht an dem Loch verklebt werden.

Die Gewindestangen, an denen die Behälter angehängt sind, leiten Wärmeströme von den Behältern an die Umgebung ab, wodurch diese nicht erfasst werden können und somit eine exakte kalorimetrische Messung nicht möglich ist. Entweder man isoliert die Stangen gegenüber der Umgebungsluft oder aber man benutzt eine Stange aus einem weniger wärmeleitfähigeren Material.

7.4. Probenbehälter und Referenzprobe

Die Referenzprobe soll im Temperaturintervall 0 °C - 600 °C genau bekannte Stoffwerte vorweisen und weiters dürfen keine Unstetigkeiten, wie z.B. Phasenwechsel, auftreten. Anstatt sich die Mühe zu machen einen Edelmetalltiegel mit einem Referenzmaterial zu befüllen, kann man stattdessen den Behälter selbst als Referenzmaterial wählen. Dieser würde dann mit Silikonöl befüllt, für eine einfachere Temperaturmessung im Behälterinneren. Damit kein Wärmestrom zwischen den beiden Behältern vorherrscht, müssen sie thermisch symmetrisch sein, d.h. sich gleich schnell aufwärmen und zu jeder Zeit die gleiche Temperatur besitzen. Dies ermöglicht auch gleiche fluiddynamische Bedingungen an der Behälteroberfläche, wodurch der Wärmeübergangskoeffizient identisch ist. Ein gleich schnelles Aufwärmen kann erreicht werden indem man die volumetrischen Wärmekapazitäten der Probe P und der Referenzprobe R gleich setzt

$$\rho_R \cdot c_{p,R} \approx \rho_P \cdot c_{p,P} \quad (7.3)$$

Durch diese Relation kann man sich die Wanddicke des Referenzprobenbehälters ausrechnen (die Außengeometrie muss auf Grundlage der T-History Methode gleich sein wie die des Edelstahl-Probenbehälter).

Der Probenbehälter besitzt einen rechteckigen Grundriss mit scharfen Kanten. An diesen kann die Strömung aufbrechen und zu unterschiedlichen fluiddynamischen Bedingungen an der Probenoberfläche führen, was in weiterer Folge zu einem unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizient führt. Um dies zu verbessern kann an der Unterseite der Behälter ein stromlinienförmiger Aufsatz angebracht werden, welcher die Strömung geringer stört und eine einheitlichere Strömung an allen Behälteroberflächen verursacht (siehe Abb. 7.1). Dadurch kann außerdem ein Strömungsabriss verhindert werden. Die exakte Berechnung dieser Form wird hier nicht weiter behandelt.

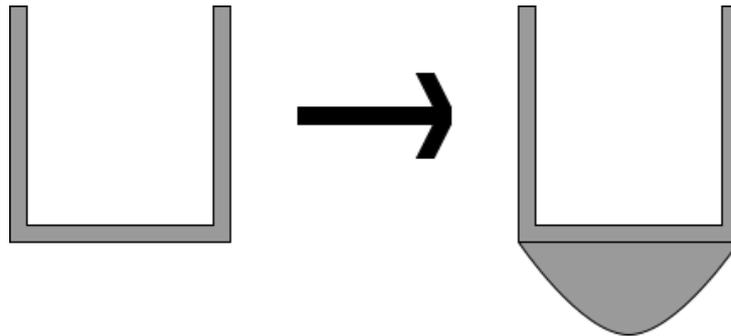


Abbildung 7.1.: Für einheitlichere Strömungsbedingungen auf den Behälteroberflächen bietet es sich an, von einer rechteckigen Grundfläche mit scharfen Kanten auf eine stromlinienförmige Form an der Unterseite umzusteigen.

7.5. Lufterhitzer

Der Lufterhitzer hat nicht nur einen direkten Einfluss auf das Rauschen in der Temperaturaufzeichnung, sondern könnte diesen auch auf den Grad der Unterkühlung haben. Dadurch, dass der Lufterhitzer Vibrationen am gesamten Messgerät erzeugt, könnte die Unterkühlung geringer ausfallen als bei einer Messung ohne Vibrationen. Um dem vorzubeugen kann der Lufterhitzer auf Vibrationsdämpfer angebracht werden oder während einer Messung vom Messgerät genommen werden. Im Letzteren Fall jedoch muss die Luftleitung zwischen dem Lufterhitzer und dem Fluidisierungskissen neu ausgelegt werden.

7.6. Fluidisierungskissen

Durch das Anschweißen des Verbindungsrohres hat sich durch thermische Spannungen das Fluidisierungskissen verbogen, wie dies in Abb. 5.5 zu sehen ist. Nach Messungen der Probenraumtemperatur kann gesagt werden, dass die Luft inhomogen aus dem Fluidisierungskissen strömt und die meiste Luft auf der Seite bei den Öffnungen B und C (siehe Abb. 6.1) herausströmt. Dies führt zu einer inhomogenen Temperaturverteilung im Probenraum. Auch wurde der eingerechnete Abstand von 6 mm zwischen dem Fluidisierungskissen und dem Probenbehälter durch die Verbiegung so verändert, dass sie sich berühren. Dieser Schaden ist nicht mehr rückgängig zu machen, sodass das Fluidisierungskissen ausgewechselt werden muss. Anstatt jedoch das Verbindungsrohr an das Fluidisierungskissen anzuschweißen sollte versucht werden es bei einer geringeren Temperatur luftdicht anzulöten.

7.7. Luftleitung

Als Luftleitung wird der Abschnitt zwischen dem Luftausgangsrohr des Lufterhitzers und dem Fluidisierungskissen bezeichnet. Diese wird zusammengesetzt aus dem Wellschlauch, den Flanschen und dem Verbindungsstück zum Fluidisierungskissen. Da die Luft nicht

sofort in den Probenraum gelangt, sondern durch den Druckabfall daran gehindert wird, kann viel Wärme über die Luftleitung in die Umgebung abgegeben werden. Einerseits geschieht dies durch natürliche Konvektion, andererseits durch thermische Strahlung. Eine Verbesserung wäre es, wenn man die Luftleitung thermisch isoliert. Jedoch muss Vorsicht geboten werden, dass sich kein Wärmerückstau bildet und der Luftherhitzer sich während einer Messung abschaltet.

8. Resultate und Ausblick

Betrachtet man die Ergebnisse der Messung der Zuckeralkohole, so kann man erkennen, dass sich das Messgerät gut für die Beobachtung der Schmelzdauer, Schmelztemperatur, Unterkühlung und der Temperaturerhöhung durch die Kristallisationswärme eignet. Möchte man jedoch kalorimetrische Messungen auf Grundlage der T-History Methode durchführen um die Enthalpieänderungen, und in weiterer Folge die Wärmekapazitätsänderungen einer Probe zu untersuchen, so müssen die Wärmeströme in die Probe und die Referenzprobe bekannt sein. Zwei Faktoren machen dies nicht möglich:

- Durch die unterschiedliche turbulente Strömung an beiden Behälter ist der Wärmeübergangskoeffizient unterschiedlich.
- Der Einfluss der Wärmestrahlung auf die Behälter ist nicht bekannt, da die innere Probenraumwand durch die unterschiedliche Temperaturverteilung eine vom Ort abhängige Temperatur besitzt.

Es gibt zwei Möglichkeiten die Probe und die Referenzprobe zu vermessen: Zeitgleich oder zeitlich versetzt. Im folgenden werden die Vorteile und Nachteile dieser beiden Messmethoden angegeben:

- Zeitgleich:
Die Probe und Referenzprobe befinden sich zur gleichen Zeit nebeneinander im Probenraum. Damit die Proben zeitgleich im Probenraum vermessen werden können muss eine identische Strömung bei beiden vorliegen. Außerdem darf zwischen ihnen kein Nettowärmestrom fließen. Dies wird erreicht durch eine gleiche volumetrische Speicherkapazität, damit sie sich gleich schnell aufwärmen. Damit ist der Wärmeübergangskoeffizient identisch und die T-History Methode ist anwendbar.
- Zeitversetzt:
Ist die Strömung nicht homogen, so können die Proben hintereinander vermessen werden. Positioniert man sie bei beiden Messungen exakt an derselben Stelle, so herrscht dort die gleiche Strömung und die Wärmeübergangskoeffizienten sind gleich. Dies ist aber schwierig zu realisieren, da schon kleine Abweichungen genügen um zwischen zwei Messungen unterschiedliche Bedingungen und somit Wärmeübergangskoeffizienten zu erzeugen.

Für die Auslegung eines thermischen Speichers sind die vom Messgerät erfassten Werte wie Unterkühlung und Schmelzdauer für große, inhomogene Massen von entscheidender Bedeutung. Dadurch können Proben verwendet werden, in denen unterschiedliche Materialien zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit des Phasenwechselmaterials beige-

menget werden, oder Untersuchung der Unterkühlung bei Verwendung unterschiedlicher Nukleierungsmittel gemacht werden. Macht man sich die Mühe und verbessert die in dieser Arbeit erwähnten Mängel an dem kalorimetrischen Messgerät, so ist es überdies auch noch möglich Informationen über die Phasenwechselenthalpie und die spezifische Wärmekapazität für große, inhomogene Massen zu erhalten, welche für diese Klasse von thermischen Speichern (Probengröße von ungefähr 0,2 l) verwendet werden.

9. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Design und Aufbau eines Experiments zur Untersuchung der Unterkühlung und Nukleation von Phasenwechselmaterialien für thermische Speicher. Weiters sollen auf Grundlage der T-History Methode kalorimetrische Messungen ermöglicht werden, die die Phasenwechselenthalpie und spezifische Wärmekapazität des Material bestimmen können. Der Bau dieses Messgerätes ist notwendig, da die zu vermessenden Probenmassen eine weitaus größere Masse besitzen, als die in einem dynamischen Differenzkalorimeter (DSC) verwendeten. Dadurch kann der Grad der Unterkühlung, der von der Masse abhängt, für thermische Speicher genau bestimmt werden.

Anhand eines Vorexperiment konnten wichtige Informationen für die Konzeptionierung des Messgerätes gesammelt werden. So entstanden die ersten Überlegungen zur Temperaturerfassung und zum Design des Probenraumes.

Anhand einer Dymola-Simulation konnten wichtige fluid- und thermodynamische Parameter berechnet werden. Diese geben Aufschluss über das thermische Verhalten der Probe während einer Messung, dessen Schmelzdauer und wie viel Leistung notwendig ist, um die Luft auf eine vorgegebene Temperatur zu erwärmen. Außerdem wurden Berechnungen angestellt für eine Lochplatte, zur Erzeugung eines Druckabfalls und einer homogenen Strömung im Probenraum. Das Ergebnis war, dass diese Platte für einen genügend großen Druckabfall zu wenige und zu kleine Löcher hätte - die Strömung würde nicht gleichmäßig in den Probenraum fließen. Deswegen wurde ein Fluidisierungskissen gewählt, das einen vorgegebenen Druckverlustbeiwert besitzt.

Aufbauend auf den Erkenntnissen durch das Vorexperiment und den errechneten Parametern in der Dymola-Simulation wurden die einzelnen Komponenten des Messgerätes und der allgemeine Aufbau präsentiert. Da die Messwertaufzeichnung einen wichtigen Bestandteil des Messgerätes darstellt, wurden die Eigenschaften einer Temperaturaufzeichnung und dessen Programmierung besprochen.

Testmessungen und Untersuchungen gaben die Möglichkeit, Fehler in der Konstruktion bzw. bei der Temperaturaufzeichnung festzustellen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Temperaturaufzeichnung durch die Infrarot-Sensoren, die Verteilung der Probenraumtemperatur und dem Rauschen in der Aufzeichnung gelegt. Messungen an den Zuckerkohlen Erythrit und Mannit, die sowohl aktiv als auch passiv gekühlt wurden, gaben erste Einsicht in die Unterkühlung der Phasenwechselmaterialien. Weiters wurde der Einfluss der thermischen Strahlung auf eine kalorimetrische Messung besprochen.

Anhand den Testmessungen werden Verbesserungsvorschläge für die auftretenden Fehler und einem optimalen Messprozess aufgezählt.

Das Messgerät eignet sich sehr gut zur Untersuchung der Unterkühlung, der Schmelzdauer und Temperaturerhöhung durch die Kristallisationswärme. Für eine kalorimetrische Messung müssen noch die im Kapitel Verbesserungsvorschläge erwähnten Probleme ausbessert werden. Führt man dies durch, so erhält man wichtige Informationen über die Phasenwechselenthalpie und spezifische Wärmekapazität für inhomogene große Massen.

A. Anhang

A.1. Dymola-Code

```
model calorimero
"Auslegung des Experiments (Druckverlust, Wärmeübergänge)"

// ambient condition
parameter Modelica.SIunits.Temperature T_amb=273.15;

// air properties
parameter Modelica.SIunits.Temperature T_air=273.15+300;
Modelica.SIunits.TemperatureDifference DT_air;
Modelica.SIunits.Density rho_air;
Modelica.SIunits.SpecificHeatCapacity cp_air;
Modelica.SIunits.ThermalConductivity lambda_air;
Modelica.SIunits.KinematicViscosity nu_air;
Modelica.SIunits.DynamicViscosity mu_air;
Real alpha_air;
Real Pr_air;

// blower pressure drop
Modelica.SIunits.PressureDifference dp_blower;
Modelica.SIunits.VolumeFlowRate V_dot_blower;
parameter Modelica.SIunits.Pressure dp_max_blower=3000.;
parameter Modelica.SIunits.VolumeFlowRate V_dot_max_blower=400*1.e-3/60.;

// heater
Modelica.SIunits.Power P_heater;

// inlet duct
parameter Modelica.SIunits.Area A_duct=(0.01/2)^2*3.1416;
Modelica.SIunits.Velocity u_duct; // velocity in the inlet duct

// grid
parameter Real zeta=14634;
Modelica.SIunits.PressureDifference dp_grid;

// sample chamber
parameter Modelica.SIunits.Area A_chamber=0.1*0.2;
Modelica.SIunits.Velocity u_chamber;
```

```

// pot (crucible)
parameter Modelica.SIunits.Length l_pot=0.1;
parameter Modelica.SIunits.Length w_pot=0.1;
parameter Modelica.SIunits.Area A_pot=l_pot*w_pot; // heat transfer (one face)
parameter Modelica.SIunits.Length d_pot=2.e-2;
Real Re_pot; // Reynolds number of the pot
Real Nu_pot; // Nusselt number of the pot
Modelica.SIunits.CoefficientOfHeatTransfer h_pot;

// PCM
parameter Modelica.SIunits.Length d_PCM=d_pot;
Modelica.SIunits.Length d_melt;
parameter Modelica.SIunits.ThermalConductivity lambda_PCM=0.2;
parameter Modelica.SIunits.SpecificEnthalpy L=150e3;
parameter Modelica.SIunits.Density rho_PCM=1000.;
parameter Modelica.SIunits.Temperature T_melt=273.15+200.;
Modelica.SIunits.CoefficientOfHeatTransfer h_PCM;
Modelica.SIunits.HeatFlowRate Q_dot; // heat transfer from the PCM (one face)
parameter Modelica.SIunits.Heat Q_PCM_tot=L*rho_PCM*d_PCM*A_pot;
Modelica.SIunits.Heat Q_PCM;
Real SOC; // state of charge
Real Bi_PCM; // Biot number

equation
// air properties
rho_air=352.933/T_air;
cp_air=1085.91-0.584544*T_air+1.250e-3*T_air^2-6.223e-7*T_air^3;
lambda_air=1.545e-3+8.688e-5*T_air-2.176e-8*T_air^2;
mu_air=3.561e-6+5.551e-8*T_air-1.823e-11*T_air^2;
nu_air=mu_air/rho_air;
alpha_air=lambda_air/(cp_air*rho_air);
Pr_air=nu_air/alpha_air;
DT_air=Q_dot/(cp_air*rho_air*V_dot_blower/2);

// blower pressure drop
dp_blower=- (dp_max_blower/V_dot_max_blower)*V_dot_blower+dp_max_blower;
// between 1/3 and 2/3 is ok
// dp_blower=dp_max_blower/2;

// heater
P_heater=cp_air*rho_air*V_dot_blower*(T_air-T_amb);

// inlet duct
u_duct=V_dot_blower/A_duct;

// grid
dp_grid=zeta*rho_air/2*u_chamber^2;
dp_grid=dp_blower;

```

```

// chamber
u_chamber=V_dot_blower/A_chamber;

// pot
Re_pot=u_chamber*l_pot/nu_air;
Nu_pot=0.664*Re_pot^(1/2)*Pr_air^(1/3);
h_pot=Nu_pot*lambda_air/l_pot;

// PCM
Q_dot*(1/h_PCM+1/h_pot)=A_pot*(T_melt-T_air);
h_PCM=lambda_PCM/(d_melt+1.e-4); // trick, avoid zero division
-Q_dot=L*rho_PCM*der(d_melt)*A_pot;

der(Q_PCM)=-2*Q_dot;
SOC=Q_PCM/Q_PCM_tot;

Bi_PCM=h_pot/h_PCM;

if d_melt > d_PCM/2 then
terminate("charged");
end if;

end calorimero;

```

A.2. LabJack T7 - Code

```

#include<stdio.h>
#include<time.h>
#include"LabJackM.h"
#include"LJMUtilities.h"

int main(void){

time_t t; time(&t);
double TC_Umg_Volt, TC_Umg_TempK, TC_Umg_TempC;
double TC_PCM_Volt, TC_PCM_TempK, TC_PCM_TempC;
double IR_Right_Volt, IR_Right_Temp;
double IR_Left_Volt, IR_Left_Temp;
int err;

const int TYPE = LJM_FLOAT32;

printf(„%s", ctime(&t));

err = LJM_OpenS("T7", "USB", "ANY", &handle);
ErrorCheck(err, "LJM_OpenS");

PrintDeviceInfoFromHandle(handle);

```

```
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN0_RESOLUTION_INDEX", 0);
ErrorCheck(err, "Setting AINO to default resolution index");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN1_RESOLUTION_INDEX", 0);
ErrorCheck(err, "Setting AIN1 to default resolution index");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN2_RESOLUTION_INDEX", 0);
ErrorCheck(err, "Setting AIN2 to default resolution index");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN3_RESOLUTION_INDEX", 0);
ErrorCheck(err, "Setting AIN3 to default resolution index");

err = LJM_eWriteName(handle, "AIN0_RANGE", 0.01);
ErrorCheck(err, "Setting AINO to ... range");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN1_RANGE", 0.01);
ErrorCheck(err, "Setting AIN1 to ... range");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN2_RANGE", 10);
ErrorCheck(err, "Setting AIN2 to ... range");
err = LJM_eWriteName(handle, "AIN3_RANGE", 10);
ErrorCheck(err, "Setting AIN3 to ... range");

err = LJM_eWriteName(handle, "TDACO", 9); // BLOWER
err = LJM_eWriteName(handle, "TDAC1", 2.7); // HEATER
ErrorCheck(err, "LJM_eWriteName");

FILE* out;
out = fopen("Werte.txt", "w");
if(out==NULL){
printf("Could not write.");
return 1;}

fprintf(out, "%s" , ctime(&t));
fprintf(out, "Sek \t Umg_Temp \t PCM_Temp \t IR_Right \t IR_Left \n");

for(i; ;i++){

if(Umg_TCTempC>=250)
{
err = LJM_eWriteName(handle, "TDACO", 9); //TDACO/1 for LJTick-DAC
err = LJM_eWriteName(handle, "TDAC1", 0);
ErrorCheck(err, "LJM_eWriteName");
}

err = LJM_eReadName(handle, "AIN0", &TC_Umg_Volt);
ErrorCheck(err, "Reading AINO");

err = LJM_eReadName(handle, "AIN1", &TC_PCM_Volt);
ErrorCheck(err, "Reading AIN1");

err = LJM_eReadName(handle, "AIN2", &IR_Right_Volt);
ErrorCheck(err, "Reading AIN2");

err = LJM_eReadName(handle, "AIN4", &IR_Left_Volt);
ErrorCheck(err, "Reading AIN4");
```

```
err = LJM_eReadName(handle, "AIN14", &CJVolts);
ErrorCheck(err, "Reading AIN14");

CJTempK = CJVolts*(-92.6)+467.6; // Estimate CJ-Temp.
CJTempC = CJTempK - 273.15;

err = LJM_TCVoltsToTemp(6004, TC_Umg_Volt, CJTempK, &TC_Umg_TempK);
ErrorCheck(err, "Calculation TC-Temp.");

err = LJM_TCVoltsToTemp(6004, TC_PCM_Volt, CJTempK, &TC_PCM_TempK);
ErrorCheck(err, "Calculation TC-Temp.");

TC_Umg_TempC = TC_Umg_TempK - 273.15;
TC_PCM_TempC = TC_PCM_TempK - 273.15;

IR_Temp_Right = IR_Volt_Right*100;
IR_Temp_Left = IR_Volt_Left*100;

printf("%d \t CJTemp %.2lf \t Umg_Temp %.2lf \t PCM_Temp %.2lf \t IR_Right %.2lf
\t IR_Left %.2lf \n", i, CJTempC, TC_Umg_TempC, TC_PCM_TempC, IR_Temp_Right,
IR_Temp_Left);
fprintf(out, "%d \t %lf \t %lf \t %lf \t %lf \n", i, TC_Umg_TempC, TC_PCM_TempC,
IR_Temp_Right, IR_Temp_Left);

fflush(out);
MillisecondsSleep(1000);
}

fclose(out);

WaitForUserIfWindows();

return LJME_NOERROR;
}
```

Abbildungsverzeichnis

2.1. Unterschied zwischen sensibler und latenter Wärme	10
2.2. Unstetigkeitsstellen beim Phasenübergang erster Ordnung	12
2.3. Reale Phasenumwandlung	13
2.4. Abkühlkurven mit und ohne Unterkühlung	14
2.5. Variation der freien Energie über den Radius des Keims	14
2.6. Arten der Phasenwechselmaterialien	16
2.7. Prinzipieller Aufbau eines DSC-Messgerätes	18
2.8. DSC Messsignal	19
3.1. Edelstahl-Messbehälter für das Vorexperiment mit aufgeklebtem Temperatursensor	23
3.2. Foto Vorexperiment mit Messbehälter und Thermoelement	23
3.3. Skizze Vorexperiment	24
3.4. DSC-Messung Mannit	27
3.5. Tragegerüst mit Messbehälter und Temperatursensoren im Heißluftofen	28
3.6. Temperaturverlauf, \dot{T}_P und ΔT für Mannit	29
3.7. Schematischer Aufbau des Messgerätes	32
4.1. Thermischer Speicher mit eingebauter Kühlrippe	35
4.2. Lochblech mit 506 Löchern	38
4.3. Abmaße des Fluidisierungskissens	39
4.4. Druckverlustkurven Verdichter, Fluidisierungskissen, ideales Druckabfallgitter . .	40
4.5. Dymola-Simulation: Temperaturverlust der Luft durch Wärmetransport in die Probe	41
4.6. Dymola-Simulation: Wärmestrom \dot{Q} in die Probe hinein	42
4.7. Dymola-Simulation: Wärmeübergangskoeffizient h_{PCM} vom Wärmeübergang in die Probe	43
4.8. Biot-Zahl der Probe bis zum vollständigen Aufschmelzen	44
4.9. Dymola-Simulation: Schmelzdauer der Probe	45
4.10. Dymola-Simulation: Gesamte Wärmemenge Q_{PCM} in die Probe hinein	45
5.1. Gerüstaufbau mit den einzelnen Komponenten	47
5.2. Gerüstaufbau mit Bemaßung	48
5.3. Lufterhitzer Bild und Abmaße [19]	49
5.4. Fluidisierungskissen mit angeschweißtem 50 mm Verbindungsrohr und 50 mm Flansch	50
5.5. Verbiegung des Fluidisierungskissens	51
5.6. Probenraum mit den wichtigsten Komponenten	52
5.7. Gerüstaufbau für die einzelnen Komponenten	53
5.8. Abmaße und seitliche Ansicht des Probenbehälters	54
5.9. Abmaße und seitliche Ansicht der Abdeckung des Probenbehälters	54
5.10. Unterschiedliche Arten von Thermoelementen	56
5.11. Thermospannungen für unterschiedliche Typen von Thermoelementen [31]	57

5.12. Zusammenhang zwischen Steuerspannung, Heizleistung und Luftmenge für den LabJack T7-Pro [17]	61
5.13. Seitliche Darstellung der Messgerätes mit den wichtigsten Einzelbauteilen	63
5.14. Darstellung des Verbindungsstückes zwischen Wellschlauch und Fluidisierungskissen	64
5.15. Darstellung des Probenraums mit den einzelnen Komponenten	65
5.16. Ansicht des Messgerätes von oben	66
5.17. Frontale und seitliche Ansicht des Messgerätes mit Bemaßung in mm.	66
5.18. Fertiger Versuchsaufbau des Messgerätes mit der Beschriftung der wichtigsten Komponenten.	67
6.1. Überblick über die Steckplätze der Thermoelemente	68
6.2. Untersuchung der Infrarot-Sensoren anhand eines leeren Edelstahl-Behälters.	69
6.3. Aufbau zur Untersuchung der Infrarot-Sensoren	70
6.4. Infrarot-Sensor Testmessung mit Kupferplatte ohne Ummantelung	70
6.5. Infrarot-Sensor Testmessung mit Kupferplatte bei vollständiger Ummantelung	71
6.6. Variierung des eingestellten Emissionsgrades der Infrarot-Sensoren	72
6.7. Variierung der Umgebungstemperaturkompensation der Infrarot-Sensoren	73
6.8. Unterschied der eingestellten Temperatur am Lufterhitzer zur gemessenen Temperatur im Probenraum in der Öffnung A	74
6.9. Einfluss der Entfernung der Infrarot-Sensoren von der Probenraumwand	74
6.10. Probenraum mit Cellulose-Vlies	75
6.11. Die Probenraumtemperatur bei Verwendung des Cellulose-Vlieses	76
6.12. Temperaturaufzeichnung der Infrarot-Sensoren (Silikonöl und Cellulose-Vlies)	76
6.13. Induziertes Rauschen des Lufterhitzers durch Berührung der Sensorspitze mit dem Probenbehälter.	77
6.14. Periodisch induziertes Rauschen durch den Lufterhitzer.	78
6.15. Störspannung in der Temperaturaufzeichnung	78
6.16. Erythrit-Messung mit aktiver Kühlung	79
6.17. Aufteilung der Temperatursensoren im Probenraum	80
6.18. Probenraumtemperatur für Erythrit-Messung bei passiver Kühlung	81
6.19. Probenraumtemperatur für Erythrit-Messung bei passiver Kühlung	82
6.20. Vergrößerung der Probenraumtemperatur beim Phasenwechsel flüssig-fest für Erythrit-Messung mit passiver Kühlung aus Abb. 6.19	82
6.21. Erythrit-Messung bei passiver Kühlung	83
6.22. DSC-Messung von Erythrit mit einer Masse von 9,11 g. Eigene Messung vom AIT.	84
6.23. Abdeckung des Probenraumes mit Aluminium-Folie, in die kleine Löcher gemacht wurden.	85
6.24. Probenraumtemperatur der Mannit-Messung mit aktiver Kühlung	86
6.25. Mannit-Messung bei aktiver Kühlung	86
6.26. Probenraumtemperatur der Mannit-Messung bei passiver Kühlung	87
6.27. Mannit-Messung bei passiver Kühlung	87
7.1. Behältergrundriss mit und ohne Aufsatz	93

Tabellenverzeichnis

3.1. Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien von Mannit bezogen auf die jeweilige polymorphe-Phase	25
4.1. Stoffwerte für Luft bei unterschiedlichen Temperaturen aus [35]	36
5.1. Technische Daten für den Luftherhitzer Leister Mistral 6 System, welcher auf Grundlage der Dymola-Berechnung gewählt wurde. [19]	49
5.2. Grenzwertabweichungen für Thermoelemente vom Typ J und Typ K nach DIN IEC 584-2 [8]	58
5.3. Infrarot-Sensor CTH-SF02 [21]	58
5.4. Effektive Auflösung und AIN Abtastdauer für das Spannungsintervall $\pm 0,1$ V des LabJack T7-Pro	60

Literaturverzeichnis

- [1] A. Sharma, V. Tyagi, C. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2009. 318-345.
- [2] Adrian Rauch. Thermochemische Energiespeicherung: Planung und Aufbau eines Schneckenreaktors für Kaltversuche, 2014.
- [3] Antoni Gil, Camila Barreneche, Pere Moreno, Cristian Solé, Inés Fernández, Luisa Cabeza. Thermal behaviour of D-Mannitol when used as PCM: Comparison of results obtained by DSC and in thermal energy storage unit at pilot plant scale. *Applied Energy*, 111:1107–1113, 2013.
- [4] Aran Solé, Laia Miró, Camila Barreneche, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26:425–436, 2013.
- [5] Camila Barreneche, Antoni Gil, Falguni Sheth, Inés Fernández, Luisa Cabeza. Effect of D-Mannitol polymorphism in its thermal energy storage capacity when it is used as PCM. *Solar Energy*, 94:344–351, 2013.
- [6] Catrin Kammer. *Aluminium Taschenbuch - Grundlagen und Werkstoffe*. Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, Düsseldorf, 2002. 16. Auflage.
- [7] DIN Deutsches Institut für Normung. Nichtrostende Stähle - Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle; Deutsche Fassung EN 10088-1:2014. Technical report, 2015. .
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Thermopaare: Grenzwertabweichungen und Thermospannungen*. Deutsche Elektronische Kommission im DIN und VDE (DKE), 1992. DIN IEC 584 - Teil 2.
- [9] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Thermoelemente - Teil 1: Thermospannungen und Grenzwertabweichungen*. Deutsche Elektronische Kommission im DIN und VDE (DKE), 2014. DIN EN 60584-1.
- [10] Dr. Steinmann + Partner GmbH. *Vermiculite - Standardqualitäten: Materialdatenblatt*. hightech ceram, Blankenheim - Deutschland.
- [11] Ekkehard Lohse. *Design of Regularly Structured Composite Latent Heat Storages for Thermal Management Applications*. Verlag Dr. Hut, München, 2013.

- [12] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag, 2003. 2. Auflage.
- [13] Harald Mehling, Luisa Cabeza. *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [14] Heiz Herwig. *Wärmeübertragung A-Z: systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte*. Springer-Verlag, 2000.
- [15] S. Hiebler. *Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs*. PhD thesis, Technische Universität München, 2006.
- [16] Hubert Schiweck, Albert Bär, Roland Vogel, Eugen Schwarz, Markwart Kunz, Cecile Dusautois, Alexandre Clement, Catherine Lefranc, Bernd Lüssem, Matthias Moser, Siegfried Peters. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel Zuckeralkohole*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 6. Auflage.
- [17] LabJack Measurement and Automation. T7 Datasheet - Gebrauchsanweisung. <https://labjack.com/support/app-notes/thermocouples>. Lakewood, USA.
- [18] LabJack Measurement and Automation. Thermocouples (App Note). <https://labjack.com/support/app-notes/thermocouples>. Lakewood, USA.
- [19] Leister Technologies AG. Mistral System 6: Handbuch und Bedienungsanleitung. https://static.leister.com/-/media/downloads/leister%20technologies%20docs/process%20heat/products/hot%20air%20blower/mistral/leister-process-heat_ba_mistral_premium_system_d_gb_i_f_e_p.pdf/. aufgerufen am 26.09.2016.
- [20] L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A.I. Fernández. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:1675–1695, 2011.
- [21] Micro-Epsilon Messtechnik GmbH. *Instruction Manual thermoMETER CT Infrared Sensor*. www.micro-epsilon.com, 2008. Certified acc. to DIN EN ISO 9001: 2008.
- [22] Omega Engineering. Thermoelemente mit schnellem Ansprechverhalten und selbstklebender Rückseite. <http://www.omega.de/pptst/SA1.html#description>. aufgerufen am 18.10.2016.
- [23] Omega Engineering inc. Thermocouple Response Time. <http://www.omega.com/techref/ThermocoupleResponseTime.html>. aufgerufen am 12.09.2016.
- [24] Refat Al-Shannaq, Jamal Kurdi, Shaheen Al-Muhtaseb, Michelle Dickinson, Mohammed Farid. Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules. *Energy Journal*, 87, 2015. 654-662.
- [25] Robert Ebermann, Ibrahim Elmadfa. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie und Ernährung*. Springer-Verlag, 2011. 2. Auflage.

- [26] Spörl oHG, Präzisionsdrahtweberei. Fluidisierung Broschüre: Metallgewebe zum Auflockern und Austragen von Feststoffen. <http://www.spoerl.de/produkte/fluidisierungsgewebe/>. aufgerufen am 26.09.2016.
- [27] Stefan Sarge, Günther Höhne, Wolfgang Hemminger. *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2014.
- [28] Verein Deutscher Ingenieure VDI - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. *VDI Heat Atlas*. Springer-Verlag, Düsseldorf, 2010. Second Edition.
- [29] Watlow: Powered by Possibility. Leitfaden zur Auswahl von Temperaturfühlern. <http://watlow.de/products/guides/sensor/index.cfm>. aufgerufen am 12.09.2016.
- [30] W.F.Hemminger, H.K.Cammenga. *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [31] Wikipedia. Thermocouple voltages, Bilddatei unter der freien GNU-Lizenz. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermocouple_voltages.PNG. aufgerufen am 26.09.2016.
- [32] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag, 2004. 2. Auflage.
- [33] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer-Verlag, 2008. 5. Auflage.
- [34] Wolfgang Püschl. Phasenübergänge in Festkörpern: Phänomenologie und Thermodynamik, Skriptum zur Vorlesung im Wintersemester 2010, Fakultät für Physik, Universität Wien. https://www.univie.ac.at/physikwiki/images/4/48/Skript_Phasen%C3%BCberg%C3%A4ngeWS10.pdf. aufgerufen am 20.09.2016.
- [35] Yunus A. Çengel, Afshin J. Ghajar. *Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2010. 4th Edition.
- [36] Zhang Yinping, Jiang Yi, Jiang Yi. A simple method, the T-History method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, 10:201–205, 1999.