

Besondere Herausforderung bei der thermischen Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien (PCM)

Frank Hemberger

ZAE Bayern, Am Hubland, 97070, Würzburg, hemberger@zae.uni-wuerzburg.de

Motivation

Der Einsatz von Phasenwechselmaterialien ermöglicht die effektive Speicherung von Wärme. Aus praktischen Gründen, d.h. wegen der weitgehenden Volumenstabilität, wird vor allem der Übergang fest/flüssig zur Wärmespeicherung genutzt, auch wenn der Phasenübergang flüssig/gasförmig die höhere Phasenumwandlungsenthalpie enthält. Der Einsatz von PCM's bietet sich zum Beispiel sowohl in Transportboxen für temperaturempfindliche Medizinprodukte, als auch für den Baubereich an. Aber auch technische Anwendungen oberhalb der Raumtemperatur sind möglich, z. B. zur Zwischenspeicherung von Prozesswärme. In der Gebäudetechnik können PCM's in Form von Wandelementen zur Speicherung von Sonnenenergie oder als Schutz vor Übertemperaturen im Sommer dienen (Abb.1). Im Gegensatz zur Speicherung als sensible Wärme, zum Beispiel Speicherung von Wärme in großen Wassertanks, wird bei der Speicherung von latenter Wärme nur ein geringer Temperaturunterschied im Bereich des Schmelzpunktes benötigt. Typischerweise bräuchte man bei Beton einen Temperaturunterschied von 150 K, um die gleiche Wärmemenge zu speichern, die im Phasenübergang eines typischen Salzhydrates enthalten ist. Im Detail wurden bei dieser Arbeit Paraffine und Salzhydrate im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften im Einsatz als PCM untersucht. Im Gebrauchszustand treten diese Materialien allerdings oft im Verbund mit anderen Stoffen auf, die zum Beispiel zur Verkapselung des PCM oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von PCM dienen. Diese Systeme werden dann als PCM-Verbundsysteme bezeichnet.



Abb. 1: Einbau makroverkapselter Salzhydrate in abgehängte Deckenkonstruktion

Untersuchte Stoffgrößen

Für die Auslegung eines Latentwärmespeichers bezüglich gespeicherter Wärmemenge und Zykluszeit werden vor allem Werte für die Schmelzenthalpie und die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich um den Schmelzpunkt benötigt. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im festen und flüssigen Zustand eines PCM's wurde nun die Eignung unterschiedlicher dynamischer und stationärer Messverfahren untersucht. Für die Bestimmung der Schmelzenthalpie wurden Untersuchungen zur geeigneten Wahl der Messparameter durchgeführt.

Wärmeleitfähigkeit

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines reinen PCM's im festen und flüssigen Zustand bietet sich das dynamische Hitzdrahtverfahren an. Von Vorteil sind bei diesem Verfahren die geringe Messzeit und die einfache Präparation der flüssigen Probe. Kritisch sind allerdings die elektrische Leitfähigkeit und die Korrosivität der Salzhydrate. Diese Problematik lässt sich durch geeignete Kapselung des Drahtes und deren Berücksichtigung in der Messauswertung umgehen [1]. Für PCM's im festen Zustand und PCM-Verbundsysteme mit eventuellen inhomogenen Bereichen wird die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit einem stationären Messverfahren durchgeführt. Zum Einsatz kam hier eine Einplatten-Apparatur nach dem Guarded Hot Plate – Prinzip. Zum Vergleich der Ergebnisse die mit den unterschiedlichen Messverfahren gewonnen werden, wurde die Wärmeleitfähigkeit einer PCM-Verbundplatte, die mikroverkapseltes Paraffin enthält, mit beiden Verfahren bestimmt.

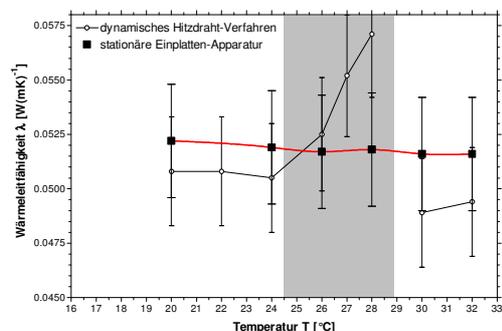


Abb. 2.: Vergleich der Messergebnisse mit einem dynamischen Messverfahren (Hitzdraht) mit den Ergebnissen einer stationären Einplattenapparatur.

In der Auftragung der Messergebnisse (Abb. 2) ist deutlich die Erhöhung der mit der dynamischen Hitzdrahtmethode gemessenen Wärmeleitfähigkeit im Schmelzbereich des Paraffins zu erkennen. Hier beeinflusst das Schmelzen des PCM's den am Hitzdraht ermittelten Temperaturhub, so dass der Wert der Wärmeleitfähigkeit zu hoch bestimmt wird. Auch ist bei diesem Verbundsystem der Phasenübergang des PCM's optisch nicht zu erkennen.

Das stationäre Messverfahren liefert hingegen auch im Schmelzbereich plausible Werte für die effektive Wärmeleitfähigkeit, da sich, abhängig vom Temperaturgradienten, ein Bereich mit flüssigem und ein Bereich mit festen PCM ausbildet. Ein Materialtransport in der Flüssigphase wird in der untersuchten Probe durch die Mikroverkapselung des Paraffins unterbunden. Allerdings erhöht sich hier drastisch der Zeitraum bis zum Erfüllen der Stationaritätsbedingungen, wenn sich die Mitteltemperatur innerhalb des Schmelztemperaturbereiches befindet (Abb. 3).

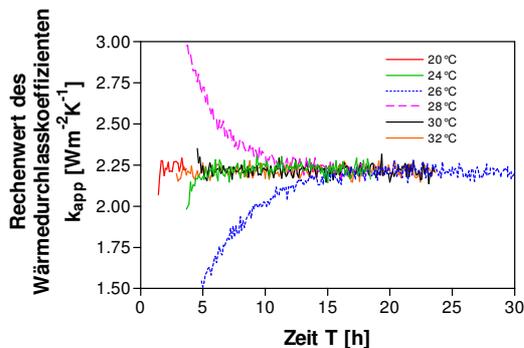


Abb. 3.: Zeitlicher Verlauf des Rechenwertes des Wärmedurchlasskoeffizienten für verschiedene Mitteltemperaturen bei der Messung in der Einplatten-Apparatur. In Abhängigkeit der Mitteltemperatur werden unterschiedliche Zeiten für die Erfüllung von Stationaritätsbedingungen ermittelt.

Schmelzenthalpie

Zur Bestimmung der Schmelzenthalpie wurden Messungen mit einem temperaturmodulierten dynamischen Differenzkalorimeter (MDDK) durchgeführt. Ein prinzipieller Vorteil dieses Verfahrens ist, dass hier mit sehr geringen linearen Heizraten gearbeitet werden kann. Es zeigte sich allerdings, dass zur Bestimmung der Schmelzenthalpie die Amplitude der Temperaturmodulation und die lineare Heizrate sorgfältig gewählt werden müssen, so dass es während der Messung zu keinen Unterkühlungseffekten in der Probe kommt. Auch hat die Probenmasse einen Einfluss auf das Messergebnis. Es wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von Polypropylen von der Kühlrate, der Haltezeit unterhalb der Schmelztemperatur und von der Haltetemperatur durchgeführt.

Beispielhaft ist hier das Messergebnis für die Bestimmung der Schmelzenthalpie eines Polypropylens in Abhängigkeit von der Haltezeit unterhalb des Schmelzpunktes dargestellt. (s. Abb. 4) Die Messungen wurden unter dynamischer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die lineare Aufheiz- und Kühlrate betrug jeweils 0.5 Kmin^{-1} . Die Erstarrungswärme betrug jeweils unabhängig von der Haltezeit 182 Jmin^{-1} . Die Peaktemperatur war ebenfalls unabhängig von der Haltezeit ca. 130 °C beim Aufheizen und ca. 121 °C beim Erstarren. Als Integrationsbereich zur Ermittlung der Schmelzenthalpie

wurde der Temperaturbereich von $100\text{-}133 \text{ °C}$ genutzt. Deutlich sichtbar in der graphischen Auftragung ist die Zunahme der Schmelzenthalpie um 4% in Abhängigkeit von der Haltezeit. Die nicht in der Grafik dargestellte Schmelzenthalpie beim ersten Aufheizen der Probe aus dem Lieferzustand betrug lediglich 181 Jg^{-1} .

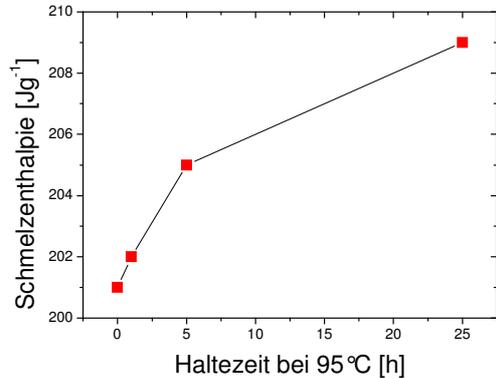


Abb. 4: Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von Polypropylen von der Haltezeit unterhalb des Schmelzpunktes.

Problematisch ist die Bestimmung der Schmelzenthalpie von Salzhydraten oder PCM-Verbundmaterialien mit der MDDK. Hier erweist sich die geringe Probenmasse als Nachteil. Diese führt bei Salzhydraten zu stark ausgeprägten Unterkühlungseffekten. Bei Verbundmaterialien gestaltet es sich schwierig aus dem zu untersuchendem System oder Gemenge eine repräsentative Probe zu entnehmen. Für diese Materialien bietet sich die so genannte T-history Methode an, bei der deutlich größere Probenmengen untersucht werden [2].

Zusammenfassung

Der Einsatz dynamischer Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von PCM's oder PCM-Verbundmaterialien ist auf die Temperaturbereiche außerhalb des Schmelzübergangs begrenzt. D.h. es ist sicherzustellen, dass während der Messung kein Bereich der untersuchten Probe in diesen Temperaturbereich gelangt.

Um die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus der Bestimmung der Schmelzenthalpie von Polymeren sicherzustellen ist es wünschenswert alle relevanten Messparameter, wie Zykluszeit, Haltetemperaturen und Heiz-, bzw. Kühlraten soweit wie möglich von der Realität auf das Experiment zu übertragen.

Literatur

- [1] Ebert H.-P. et al. High Temp.- High Press, 1993 **25** 391-402
- [2] Zhang Yinping et al., A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Meas. Sci. Technol. **10** 1999 201-205