

KfK 4754

Juli 1990

# Permeation von Deuterium und anderen Gasen durch Lithiumorthosilikat ( $Li_4SiO_4$ )-Scheiben

P. Moretto

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Kernfusion

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Projekt Kernfusion

KfK 4754

**Permeation von Deuterium und anderen Gasen  
durch Lithiumorthosilikat ( $Li_4SiO_4$ )-Scheiben**

Pietro Moretto

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität  
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

MORETTO Pietro

### **Permeation von Deuterium und anderen Gasen durch Lithiumorthosilikat ( $Li_4SiO_4$ ) - Scheiben**

Das KfK-Konzept des Feststoffblankets für NET basiert auf der Verwendung von Lithium orthosilikat als Tritium-Brutstoff. Dabei ist es notwendig, das Tritium-Inventar beim stationären Betrieb des Blankets vorausberechnen zu können. Das Inventar wird durch die Transporteigenschaften des Tritium in  $Li_4SiO_4$  bestimmt und diese beruhen auf der Tritium-Diffusion in den  $Li_4SiO_4$ -Körnern und Korngrenzen bzw. auf der Desorption von der Oberfläche der Körner und auf der Tritium-Diffusion in den Poren.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Messungen zur Permeation von Deuterium (als Simulation des Tritium) und von anderen Gasen (Ar, He, Kr und  $N_2$ ) durch  $Li_4SiO_4$ -Scheiben bei Raumtemperatur. Dafür wurden  $Li_4SiO_4$ -Scheiben hergestellt und keramografisch untersucht. Porositätsmessungen wurden durchgeführt. Zwei Meßanlagen wurden entworfen und gebaut. Stationäre und zeitabhängige Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen wurden mit denen der Porositätsmessungen mit Hilfe eines theoretischen Modelles verglichen.

Das wichtigste Resultat ist, daß der Transport in der  $Li_4SiO_4$ -Scheibe ausschließlich über die Diffusion durch Kanäle bestimmt ist, die an den Korngrenzen entstehen. Für Tritium in der Form HT beträgt der Wert des spezifischen Gasstroms etwa  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Da kein Unterschied in der Permeation von Helium und Deuterium entsteht, folgt daraus, daß kein Isotopenaustausch zwischen Deuterium und Wasserstoff des in  $Li_4SiO_4$  gelösten Wassers bei Raumtemperatur stattfindet.

## Abstract

MORETTO Pietro

### **"Permeation of Deuterium and other Gases through lithium orthosilicate ( $Li_4SiO_4$ ) Disks"**

The KfK-Design of a ceramic blanket for NET is based on the use of lithium orthosilicate ( $Li_4SiO_4$ ) as Tritium breeding material. For this purpose one has to calculate in advance the Tritium inventory of this Blanket. The inventory depends on the Tritium transport in the  $Li_4SiO_4$ , i.e. on Tritium diffusion (solid state diffusion in grains and grain boundary diffusion), on desorption and on pores diffusion.

In this work the permeation of Deuterium (simulating Tritium) and other gases (Ar, He, Kr and  $N_2$ ) through  $Li_4SiO_4$  disks was measured at room temperature. For this purpose  $Li_4SiO_4$  disks were produced and ceramografic characterized. Their porosity was examined. Two experimental devices were designed and built. Stationary and time dependent measurements were made. By means of a theoretical model the permeation's results were interpreted in terms of porosity.

The main result shows that the transport of gas through  $Li_4SiO_4$  disks at room temperature is due to diffusion in channels situated at the grains boundaries. For Tritium in the form HT the specific gasflow is  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

No difference between Helium and Deuterium flow was stated. This means that no isotope exchange between Tritium as gas and the adsorbed water on pore walls takes place at room temperature.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Problemstellung</b>	<b>5</b>
2.1 Gasstrom durch eine Kapillare.	5
2.2 Gasstrom durch poröse Körper	8
2.2.1 Zeitabhängige Gasstrommessungen	10
<b>3. Die Herstellung der Probe</b>	<b>13</b>
3.1 $Li_4SiO_4$ -Produktion	13
3.2 $Li_4SiO_4$ -heißgepreßte Scheiben	13
3.3 Die Charakterisierung der Scheiben	16
3.4 Scheiben aus der Schmelzphase	17
<b>4. Die Messung der Dichte und der Porosität</b>	<b>19</b>
4.1 Das Helium-Pyknometer	19
4.2 Das Hg-Porosimeter	20
<b>5. Beschreibung der Permeationsanlage</b>	<b>23</b>
5.1 Die Abdichtung der Scheiben	23
5.1.1 Abdichtungsuntersuchungen	23
5.1.2 Die Verarbeitung der Proben	25
5.2 Die erste Permeationsanlage	26
5.2.1 Das erste Vakuumsystem	26
5.2.2 Das zweite Vakuumsystem	27
5.2.3 Der Probeneinsatz	29
5.3 Die zweite Permeationsanlage	29
<b>6. Die Meßmethode und die Versuchsauswertung</b>	<b>31</b>
6.1 Erste Permeationsanlage	31
6.1.1 Stationäre Messungen	31
6.1.2 Zeitabhängige Messungen	32
6.2 Zweite Permeationsanlage	33
<b>7. Ergebnisse</b>	<b>37</b>
7.1 Stationäre Messungen	37
7.1.1 Die Abschätzung des mittleren Porenradius	41
7.2 Die zeitabhängigen Messungen	44
7.3 Isotopenaustausch-Experimente	46
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>47</b>

Literatur .....	49
Tabellen .....	53
Abbildungen. ....	69
Anhang A. Gasstrom in Kapillaren .....	115
Anhang B. Der Ausdruck der Verzögerungszeit für molekularen Strom .....	117
Anhang C. Die keramografische $Li_4SiO_4$ -Proben-Vorbereitung .....	119

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Schema der Tritiumfreisetzung von Lithiumorthosilikat-Kügelchen . . .	69
Abbildung 2.	Graphische Darstellung des "zylindrische Poren"-Modells . . . . .	70
Abbildung 3.	Graphische Darstellung der Verzögerungszeit $\tau$ . . . . .	71
Abbildung 4.	Graphische Darstellung des dreidimensionalen "zylindrische Poren"- Modells . . . . .	72
Abbildung 5.	Phasendiagramm für $Li_2O - SiO_2$ . . . . .	73
Abbildung 6.	Drucksintereinsatz . . . . .	74
Abbildung 7.	Scheibe mit hohem Wassergehalt . . . . .	75
Abbildung 8.	Scheibe mit hohem Wassergehalt . . . . .	75
Abbildung 9.	Röntgenanalyse einer $Li_4SiO_4$ -Scheibe . . . . .	76
Abbildung 10.	Röntgenanalyse eines $Li_4SiO_4$ -Kügelchens . . . . .	77
Abbildung 11.	$Li_4SiO_4$ -Kügelchen . . . . .	78
Abbildung 12.	$Li_4SiO_4$ -Kügelchen . . . . .	78
Abbildung 13.	$Li_4SiO_4$ -Kügelchen . . . . .	79
Abbildung 14.	Heißgepreßte $Li_4SiO_4$ -Scheibe . . . . .	80
Abbildung 15.	Heißgepreßte $Li_4SiO_4$ -Scheibe . . . . .	80
Abbildung 16.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	81
Abbildung 17.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	81
Abbildung 18.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	82
Abbildung 19.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	82
Abbildung 20.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	83
Abbildung 21.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	83
Abbildung 22.	Heißgepreßte Scheibe . . . . .	84
Abbildung 23.	Ausdehnungskoeffizienten von $Li_4SiO_4$ . . . . .	85
Abbildung 24.	INR-Scheibe aus der Schmelzphase . . . . .	85
Abbildung 25.	Versuchsanlage für INR-Scheibe aus der Schmelzphase . . . . .	86
Abbildung 26.	INR-Scheibe aus der Schmelzphase . . . . .	87
Abbildung 27.	INR-Scheibe aus der Schmelzphase . . . . .	87
Abbildung 28.	Beispiel einer Porositätskurve des Quecksilber-Porosimeters . . . . .	88
Abbildung 29.	Beispiel einer Porositätskurve des Quecksilber-Porosimeters . . . . .	89
Abbildung 30.	Die Epoxidharz-Lithiumorthosilikat-Kontaktzone . . . . .	90
Abbildung 31.	Die Epoxidharz-Lithiumorthosilikat-Kontaktzone . . . . .	90
Abbildung 32.	Einsatz für Abdichtung mit Gold-Draht. . . . .	91
Abbildung 33.	Schema der ersten Permeationsanlage . . . . .	92
Abbildung 34.	Stickstoff-Charakteristik der Ventile 1 und 2 . . . . .	93
Abbildung 35.	Charakteristik von Ventil 3 für verschiedene Gase . . . . .	93
Abbildung 36.	Der Probeneinsatz . . . . .	94
Abbildung 37.	Der Probenbehälter (Abmessungen in . . . . .	95
Abbildung 38.	Schema der zweiten Permeationsanlage . . . . .	96
Abbildung 39.	Probenbehälter der zweiten Anlage . . . . .	97

Abbildung 40. Scheibe 30, Ergebnisse der ersten Meßanlage .....	98
Abbildung 41. Scheibe 10, Ergebnisse der zweiten Meßanlage .....	99
Abbildung 42. Scheibe 20 und 24, Ergebnisse der zweiten Meßanlage .....	100
Abbildung 43. Scheibe 35 (Tests E35(A) und (B)) .....	101
Abbildung 44. Scheibe 35 (Test E35(C)), Ergebnisse der zweiten Meßanlage .....	102
Abbildung 45. Scheibe 24, Stickstoffmessungen mit beiden Meßanlagen .....	103
Abbildung 46. Scheibe 37, Stickstoff-Messungen mit beiden Meßanlagen .....	104
Abbildung 47. Molekularer Permeationskoeffizient $K_0$ für Stickstoff .....	105
Abbildung 48. Homogenitäts-Experimente .....	106
Abbildung 49. Wassergehalt-Experimente .....	107
Abbildung 50. Permeationseigenschaften versus Porositätseigenschaften .....	108
Abbildung 51. Verzögerungszeit-Experimente .....	109
Abbildung 52. Verzögerungszeit-Experimente .....	110
Abbildung 53. Verzögerungszeit-Experimente .....	111
Abbildung 54. Isotopenaustausch-Experiment .....	112
Abbildung 55. Isotopenaustausch-Experiment .....	113
Abbildung 56. Modell der Tritiumfreisetzung von Lithiumorthosilikat-Kügelchen ...	114

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Formfaktoren der Gleichung (2.11) für eine infinit lange Kapillare	53
Tabelle 2.	Helium-Pyknometer-Untersuchungen	54
Tabelle 3.	Quecksilber-Porosimeter-Untersuchungen	55
Tabelle 4.	Porosimeter-Untersuchungen	56
Tabelle 5.	Verteilung der Porenradien	57
Tabelle 6.	Thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle und Viskosität	58
Tabelle 7.	Ergebnisse der ersten Meßanlage	59
Tabelle 8.	Ergebnisse der zweiten Meßanlage	61
Tabelle 9.	Ergebnisse der ersten und zweiten Meßanlage	62
Tabelle 10.	Homogenitäts-Experimente	63
Tabelle 11.	Die Mittelwerte des molekularen Permeationskoeffizienten $K$ und $K_0$	64
Tabelle 12.	Zeitabhängige Messungen für die Scheiben 6,8,9,22,23 und 24	65
Tabelle 13.	Zeitabhängige Messungen für die Scheibe 26	66
Tabelle 14.	Zeitabhängige Messungen für die Scheibe 30	67



## Zeichenerklärung

### Lateinische Buchstaben

$B_0$	viskoser Permeationskoeffizient [ $m^2$ ]
$C$	spezifischer Gasstrom $C = \frac{J L}{\Delta p F}$ [ $m^2/s$ ]
$C_s$	spezifischer Gasstrom durch eine poröse Scheibe $C_s = \frac{J L_s}{\Delta p F_s}$ [ $m^2/s$ ]
$d$	Durchmesser [ $m$ ]
$D_m$	molekularer Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]
$D_v$	viskoser Stromkoeffizient [ $m^2/s Pa$ ]
$F$	Fläche [ $m^2$ ]
$F_p$	Querschnittsfläche einer Pore [ $m^2$ ]
$F_s$	Fläche einer Scheibe [ $m^2$ ]
$I$	Zeit-Integral des Gasstroms [ $m^3 Pa$ ]
$J$	Gasstrom [ $m^3 Pa/s$ ]
$J_{Des}$	Gasstrom, der von der Wanddesorption verursacht wird [ $m^3 Pa/s$ ]
$J_{Leck}$	Gasstrom, der durch die Lecke in den Vakuumraum fließt [ $m^3 Pa/s$ ]
$J^{(0)}$	$J_{Leck} + J_{Des}$ [ $m^3 Pa/s$ ]
$J_{Scheibe}$	Gasstrom, der durch die Scheibe fließt [ $m^3 Pa/s$ ]
$k$	Boltzmannkonstante [ $Joule/^\circ K$ ]
$K$	erster molekularer Permeationskoeffizient $K = \frac{4}{3} K_0 v_{av}$ [ $m^2/s$ ]
$K_0$	zweiter molekularer Permeationskoeffizient [ $m$ ]
$k_m$	molekularer Formfaktor [–]
$k_v$	viskoser Formfaktor [–]
$L$	Länge [ $m$ ]
$L_{ab}$	Abstand zwischen den Kanälen in einem "zylindrische Poren"-Modell [ $m$ ]
$L_p$	Mittelwert der Länge der Poren [ $m$ ]
$L_s$	Dicke einer Scheibe [ $m$ ]
$L_{stat.}$	Mittelwert der Länge der Poren für stationäre Messungen [ $m$ ]
$L_{TL}$	Mittelwert der Länge der Poren für zeitabhängige Messungen [ $m$ ]
$m$	molekulare Masse [ $Kg$ ]
$n$	molekulare Dichte [ $Molekülen/m^3$ ]
$n_K$	Zahl der Kapilläre in einer Scheibe
$p$	Druck [ $Pa$ ]
$p_1$	Gasdruck stromaufwärts der Scheibe [ $Pa$ ]
$p_2$	Gasdruck stromabwärts der Scheibe [ $Pa$ ]
$\bar{p}$	Mittelwert des Gasdrucks [ $Pa$ ]
$\Delta p$	Druckabfall [ $Pa$ ]
$P_{Hg}$	Druck des Quecksilbers im Quecksilber-Pososimeter [ $Pa$ ]
$Q$	Durchlässigkeit eines Ventils [ $m^3 Pa/s$ ]
$q$	Tortuosität [–]
$q_{stat}$	Tortuosität bei stationären Messungen [–]

$q_{TL}$	Tortuosität bei zeitabhängigen Messungen [ – ]
$r$	Radius [ $m$ ] oder [ $\mu m$ ]
$r_h$	hydraulischer Radius [ $\mu m$ ]
$r_{Hg}$	Radius, der vom Quecksilber-Porosimeter gemessen wird [ $\mu m$ ]
$r_p$	Mittelwert des hydraulischen Porenradius in einer Scheibe [ $\mu m$ ]
$t$	Zeit [s]
$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$v_{av}$	arithmetischer Mittelwert der Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle [ $m/s$ ]
$\overline{v^2}$	quadratischer Mittelwert der Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle [ $m^2/s^2$ ]
$x$	Raum-Koordinate [ $m$ ]
$Z_{kn}$	Knudsen-Zahl $Z_{kn} = \frac{d}{\lambda}$ [ – ]

### **Griechische Buchstaben**

$\alpha$	Anteil der Moleküle, die eine "random"-Reflexion an der Wand erfahren [ – ]
$\delta$	Oberflächenfaktor [ – ]
$\varepsilon$	Porosität [ – ]
$\eta$	Viskosität [ $Pa\ s$ ]
$\lambda$	mittlere freie Weglänge [ $m$ ]
$\sigma$	Korrekturfaktor der Tortuosität für zeitabhängige Messungen [ – ]
$\tau$	Verzögerungszeit [s]
$\xi$	molekularer Durchmesser [ $\mu m$ ]

## 1. Einleitung

Die Energieerzeugung eines Fusionsreaktors erfolgt durch die Reaktion



wobei

$D$  = ein Deuteriumion,

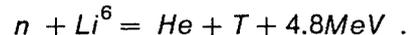
$T$  = ein Tritiumion und

$n$  = ein Neutron

ist. Die so erzeugten Neutronen und ein Teil der Ionen setzen sich auf die erste Wand des Reaktors und ins Blanket ab.

Als Blanket eines Fusionsreaktors versteht man eine Struktur, die sich in direkter Nachbarschaft zum Plasma befindet und deren Aufgaben die Leistungsumwandlung und die Tritium-Erzeugung sind. Zu diesem Zweck kommen Lithium enthaltende Materialien als Brutstoff und Gase oder Flüssigkeiten als Kühlmittel in Betracht.

Die Produktion von Tritium erfolgt durch Neutroneneinfang in Lithium:



Das so produzierte Tritium wird aus dem Blanket extrahiert und steht für eine erneute Fusionsreaktion zur Verfügung.

Ionen, Neutronen und Röntgenstrahlungen aus dem Plasma erzeugen Wärme in den sie umgebenden Strukturen. Diese Wärme muß mit einem Kühlmittel - Helium, Wasser oder flüssigem Lithium - abgeführt werden. In einem zukünftigen kommerziellen Fusionsreaktor soll elektrische Energie aus dieser Wärme gewonnen werden.

Im Feststoff-Blanketkonzept des KfK ist der Brutstoff in Form einer Kugelschüttung aus Lithiumorthosilikat ( $Li_4SiO_4$ ) in Kanistern aus Stahl enthalten. Als Kühlmittel wird Helium verwendet. Die Kanister befinden sich ihrerseits ebenfalls in einem geschlossenen Gehäuse aus Stahl /1/ /2//3/.

Sehr wichtig in einem keramischen Brutstoff ist die Freisetzung des Tritiums. Unter dem Begriff "Freisetzung" versteht man eine Reihe von physikalischen Vorgängen. Im Fall des KfK-Feststoff-Blanketkonzepts kann man sich das Blanket als zweiphasiges System vorstellen: ein Festkörper (die  $Li_4SiO_4$  -Kugel) in Kontakt mit einer Gasphase (Helium). Der Festkörper besteht aus mehreren Körnern und Poren. Die Poren finden sich teilweise innerhalb der Körner und teilweise an den Korngrenzen und können entweder geschlossen oder in Verbindung mit der Gasphase sein. An den Korngrenzen sowie auch auf den Wänden der Poren und auf der Körperoberfläche kann Wasser in mehreren Schichten adsorbiert sein.

Eine schematische Darstellung des Freisetzungsweges eines Tritiumatoms sieht die folgenden Stufen vor (Abbildung 1 auf Seite 69):

1. Ein Tritiumatom wird im Kristallgitter eines  $Li_4SiO_4$ -Korns erzeugt.
2. Es diffundiert zuerst entlang des Konzentrationsgradienten durch das Kristallgitter (**Festkörperdiffusion**).
3. Im Fall einer Wasser enthaltenden Korngrenze kann es vom Wasser in HTO verwandelt werden (**Oxydation**).
4. In dieser Form (HTO) oder, falls im Helium Wasserstoff enthalten ist, als HT, wandert es weiter die Korngrenzen entlang (**Korngrenzendiffusion**) bis zu einer Pore (das Wasserstoff wird ins Spülgas eingeführt, damit die Tritiumfreisetzung beschleunigt wird).
5. An dieser Stelle kann es direkt in die Gasphase der Pore als HTO oder HT freigesetzt werden (**Desorption**) oder die Porenwand entlang weiter diffundieren (**Oberflächendiffusion**), bis es die Körperoberfläche erreicht.

Zu Beginn dieser Arbeit waren schon einige Freisetzungsexperimente durchgeführt worden, die die folgenden zwei Methoden benutzten:

1. out-of-pile-Ausheizung vorher bestrahlter Proben /4/,
2. in-pile-Tests mit kontinuierlicher Messung der Tritiumfreisetzung /5/.

Diese Experimente messen einen globalen Freisetzungseffekt und geben keine unmittelbaren Hinweise über die Beiträge der einzelnen physikalischen Vorgänge. Deshalb ist es sehr schwierig, Interpretationsmodelle herzustellen. Im Hinblick auf diese Schwierigkeit wurde es notwendig erachtet, einfachere inaktive out-of-pile Experimente durchzuführen, die ausführliche Informationen über die Diffusions- und Permeationskonstanten und die Thermodynamik des Wasserstoffes in  $Li_4SiO_4$  sowie über deren Abhängigkeit von der Mikrostruktur des  $Li_4SiO_4$  erbringen sollten.

Diese Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der Messung des Poren-Permeationskoeffizienten in  $Li_4SiO_4$  und ihrer Interpretation in Bezug auf die Mikrostruktur. Diese Aufgabe zerfällt in die folgenden Teile:

- den Entwurf und den Bau einer Permeationsanlage, mit der Raumtemperatur- (Porendiffusion) sowie Hochtemperatur- (Festkörperdiffusion) Permeationsmessungen durchgeführt werden können,
- die Herstellung und die Verarbeitung von  $Li_4SiO_4$ -Scheiben aus verschiedenen  $Li_4SiO_4$ -Ausgangsmaterialien für Permeationsmessungszwecke,

- die chemische, kristallografische und keramografische Charakterisierung der Scheiben,
- die Durchführung von Poren-Permeationsmessungen bei Raumtemperatur. Fünf verschiedene Gase wurden benutzt: Deuterium, Helium, Stickstoff, Argon und Krypton. Das Deuterium wurde als Simulator für Tritium und die anderen Gase für Vergleichszwecke verwendet. Im einzelnen ging es um die folgenden Experimente:
  1. stationäre Messungen,
  2. zeitabhängige Messungen,
  3. Wasser-Gehalt-Experimente, mit denen der Einfluß des Wassers im  $Li_4SiO_4$  auf die Permeationsmessungen untersucht werden sollte, und
  4. Isotopen-Austausch-Experimente, mit denen die Möglichkeit eines Austausches zwischen dem in der Gasphase anwesenden Deuterium und dem auf der  $Li_4SiO_4$ -Oberfläche adsorbierten Wasser untersucht werden sollte.
- Die Durchführung von Porositätsmessungen durch ein He-Pyknometer und ein Quecksilber-Porosimeter und ihre Interpretation im Bezug auf die Permeationsergebnisse.

Im Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit findet sich eine Übersicht der theoretischen Grundlagen des Permeationsprozesses von Gasen in Poren: zuerst wird die exakte Gleichung für eine Kapillare angegeben und danach wird sie auf einen porösen Körper angewandt. Im Kapitel 3 sind die verschiedenen Scheibenherstellungsversuche beschrieben sowie das Standard-Herstellungsverfahren, das sich als das beste ergeben hat. Ebendort sind die Charakterisierungsmethode der Scheiben kurz beschrieben und die Ergebnisse der Charakterisierung angegeben. Im Kapitel 4 sind die Grundlagen des He-Pyknometers und des Hg-Porosimeters erläutert und die Ergebnisse der Messungen mit diesen Instrumenten ausgewertet. Im Kapitel 5 sind zwei verschiedenartige Permeationsanlagen beschrieben: sie arbeiten in zwei verschiedenen Druckbereichen und verwenden verschiedene Meßmethoden. Im gleichen Kapitel wird auch über die Abdichtungsuntersuchungen der Lithiumorthosilikat-Scheiben in den Anlagen berichtet. Das Kapitel 6 enthält die Erläuterung der Datenverarbeitung und im Kapitel 7 werden die Ergebnisse angegeben und diskutiert.



## 2. Problemstellung

Die theoretischen Grundlagen der Permeation durch einen porösen Körper stützen sich auf eine Verallgemeinerung der Theorie des Gasstromes in einer Kapillare. In diesem Kapitel wird zuerst diese Theorie kurz eingeführt, danach ein Modell für den porösen Körper und eine Beziehung für den Gasstrom diskutiert.

### 2.1 Gasstrom durch eine Kapillare.

Man bezeichnet eine Röhre als "Kapillare", wenn ihre Länge  $L$  viel größer als ihr Durchmesser  $d$  ist. Gemäß dem vorliegenden Druckbereich wird der Gasstrom in einer Kapillare von verschiedenen physikalischen Phänomenen bestimmt. Bei hohem Druck kann man die Theorie der Fluidodynamik benutzen (viskoser Bereich) und bei sehr niedrigem Druck muß man die Theorie der verdünnten Gase verwenden (molekularer Bereich). Dies läßt sich mit Hilfe einer "Knudsenzahl"  $Z_{kn}$  kennzeichnen:

$$Z_{kn} \equiv \frac{d}{\lambda}, \quad (2.1)$$

$\lambda$  ist die mittlere Freiweglänge des Gases:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi} \frac{k T}{\xi^2 p}, \quad (2.2)$$

wobei  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $p$  der Druck und  $\xi$  der Moleküldurchmesser ist. Da  $\lambda$  eine Funktion des Druckes  $p$  ist, kann man auch schreiben:

$$Z_{kn} \propto d p. \quad (2.3)$$

A. Roth hat die folgenden Grenzwerte festgelegt [6]:

$$Z_{kn} > 110 \rightarrow \text{viskoser Bereich}$$

$$1 < Z_{kn} < 110 \rightarrow \text{Knudsen- oder Slip-Bereich}$$

$$1 > Z_{kn} \rightarrow \text{molekularer Bereich}$$

In der Literatur kann man eine semiempirische Behandlung finden, die einen mathematischen Ausdruck für den Gasstrom durch eine Kapillare versorgt. Hier wird diese Behandlung kurz wiedergegeben. Ausführlichere Informationen finden sich in [6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/12/.

Im **viskosen Bereich** wird der Strom durch Molekül-Molekül-Wechselwirkung geprägt. In diesem Fall gilt das aus der Navier-Stokes-Gleichung ableitbare Poiseuille'sche Gesetz. Für eine Kanalströmung kann man schreiben:

$$\frac{d}{dy} \left( y \frac{dv}{dy} \right) = \frac{y}{\eta} \frac{dp}{dx} , \quad (2.4)$$

wobei

- v = die Gasgeschwindigkeit,
- $\eta$  = die Viskosität,
- x = die Koordinate in die Stromrichtung,
- y = die Radialkoordinate,

ist. Die Integration der Gleichung (2.4) führt zu dem folgenden Ausdruck für den Molekülstrom:

$$J = \frac{\pi d^2}{4L} D_v (\rho_0^2 - \rho_L^2) = \frac{\pi d^2}{2L} D_v \bar{p} \Delta p , \quad (2.5)$$

wobei der viskose Stromkoeffizient  $D_v$  durch den Ausdruck:

$$D_v = \frac{d^2}{64 \eta} , \quad (2.6)$$

gegeben ist.  $p_0$  und  $p_L$  sind die Werte des Drucks an den Enden der Kapillare,  $\bar{p}$  ist der Mittelwert des Drucks und  $\Delta p = (p_0 - p_L)$  das Druckgefälle.

Im **molekularen Bereich** ist das Gas so verdünnt, daß der Strom nur von den Molekül-Wand-Stößen bestimmt wird. In diesem Fall kann man die Fick'sche Gleichung benutzen:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} . \quad (2.7)$$

Für den molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_m$  gilt der Ausdruck:

$$D_m = \frac{d}{3} v_{av} \frac{2 - \alpha}{\alpha} , \quad (2.8)$$

wobei  $v_{av}$  die mittlere thermische Geschwindigkeit und  $\alpha$  der Anteil der Moleküle ist, die beim Stoß auf die Kapillarwand random reflektiert werden.

Der Strom ist im stationären Fall:

$$J = \frac{\pi d^2}{4L} D_m (p_0 - p_L) . \quad (2.9)$$

Der Strom im Übergangsbereich molekular-viskos wird in der Literatur "**Slip**"-Strom oder auch **Knudsenstrom** genannt. Es gibt nur empirische Versuche, diesen Strom mathematisch zu beschreiben. In einem Übersichtsartikel von Barrer /10/ wird eine Analyse von Weber /11/ wiedergegeben, die zum folgenden Ausdruck für J führt:

$$J = D_m \left\{ \frac{3\pi}{64} \frac{d}{2\lambda} + \frac{\pi}{4} \left[ \frac{(d/\lambda)}{1 + (d/\lambda)} \right] + \frac{1}{1 + (d/\lambda)} \right\} \frac{dp}{dx} \frac{\pi d^2}{4} . \quad (2.10)$$

Wenn  $Z_{kn} = (d/\lambda) \rightarrow 0$  wird, wird der Strom rein molekular, und wenn  $Z_{kn} = (d/\lambda) \rightarrow \infty$  wird, wird der Strom rein viskos. Nach einer Näherungsrechnung (siehe Anhang A) kommt man zu einer vereinfachten Beziehung, die den spezifischen Gasstrom durch eine Kapillare mit beliebigem Querschnitt beschreibt und für jeden Druckbereich gilt:

$$C \equiv \frac{J L}{\Delta p F} = \frac{r_h^2}{\eta k_v} \bar{p} + \frac{4 r_h \delta}{3 k_m} v_{av} , \quad (2.11)$$

wobei

$C$  = der spezifische Gasstrom (normierter Gasstrom),

$F$  = die Fläche des Kapillarequerschnittes,

$$\Delta p = p_0 - p_L,$$

$r_h$  = hydraulischer Radius der Kapillare, der als Verhältnis der Querschnittsfläche der Kapillare und der Umfangslänge definiert ist,

$\bar{p}$  = der Mittelwert des Drucks in der Kapillare,

$k_v, k_m$  = Formfaktoren für viskosen bzw. molekularen Strom,

$$\delta = \frac{2 - \alpha}{\alpha} = \text{der Oberflächenfaktor}$$

ist.

Der spezifische Gasstrom  $C$  ist die charakteristische Größe des Poren-Permeationsverfahrens und wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet; wenn  $L$  in  $[m]$ ,  $F$  in  $[m^2]$ ,  $p$  in  $[Pa]$  und  $J$  in  $[Pa \text{ m}^3/s]$  angegeben werden, dann ist  $C$   $[m^2/s]$ . Die Beziehung (2.11) berücksichtigt die zwei Komponenten des Gasstromes. Der erste Summand der rechten Seite erfaßt den viskosen Anteil, der zweite den molekularen Anteil. Die Werte von  $k_v$  und  $k_m$  sind in Tabelle 1 auf Seite 53 für eine infinit lange Kapillare angegeben. Der Wert von  $\delta$  ist umstritten:  $\alpha$  ist der Anteil der Moleküle, die an der Wand erst adsorbiert und dann "random" wiedergegeben werden;  $(1-\alpha)$  entspricht dagegen einer Spiegelreflexion.  $\alpha$  und  $\delta$  sind nicht nur vom Oberflächenzustand, sondern auch vom Druck abhängig. Roth /6/ hat für  $\alpha$  die Werte 0.76 im molekularen Bereich und 0.85 im viskosen Bereich berechnet. Millikan /13/ hat gezeigt, daß für rauhe Oberflächen  $\alpha$  gleich 1 ist. Dann wird auch der Oberflächenfaktor  $\delta$  gleich 1. Diese Annahme wird oft bei experimentellen Arbeiten gemacht. (s. z.B. /14/ und /15/). Auch in dieser Arbeit wurde  $\delta$  gleich 1 angenommen.

## 2.2 Gasstrom durch poröse Körper

Ein poröser Körper enthält normalerweise eine ungeordnete Verteilung von Poren mit verschiedenen Formen und Abmessungen. Einige Poren sind miteinander in einem ge-

meinsamen Netz verbunden und andere bleiben isoliert. Außerdem können die Poren keine (geschlossene Poren), eine ("Sackgasse"-Poren) oder zwei (durchgehende Poren) Öffnungen an der Oberfläche des Körpers haben.

Bei Permeationsmessungen in porösen Scheiben ergibt sich ein spezifischer Gasstrom, der folgendermaßen definiert wird:

$$C_s = \frac{J L_s}{\Delta p F_s} \quad , \quad (2.12)$$

wobei

$L_s$  = Höhe der Scheibe,

$F_s$  = Fläche der Scheibe ist.

$C_s$  ist eine makroskopische Größe und gibt keine Hinweise über die Beschaffenheit der Poren (Höhe des Anteils, Größe und Form, Grad der Vernetzung und Zustand ihrer Oberfläche). Mit der Hilfe der Theorie des Stroms in Kapillaren kann man aus  $C_s$  zwei Permeationskoeffizienten ausrechnen, die den Zusammenhang zwischen den Gasstromeigenschaften und der Probenbeschaffenheit herstellen.

Dafür braucht man ein vereinfachtes physikalisches Modell des porösen Körpers. Die Anwendung der Kapillarentheorie verlangt, daß alle Poren, die zu dem Gasstrom beitragen, als Kanäle (Kapillaren) mit dem gleichen mittleren hydraulischen Radius  $r_p$  und mit der gleichen mittleren Länge  $L_p$  betrachtet werden. Dieses Modell heißt "zylindrische Poren"-Modell. In Abbildung 2 auf Seite 70 ist eine graphische Darstellung davon gegeben.

Für jeden Kanal gilt dann die Gleichung (2.11). Wenn  $n_K$  solcher Kanäle vorhanden sind, kann man schreiben:

$$J_{Scheibe} = n_K J_{Kanal} \quad (2.13)$$

und die gesamte Porosität des Körpers wird:

$$\varepsilon \equiv \frac{\text{Volumen der Poren}}{\text{Volumen der Scheibe}} = \frac{F_p L_p n_K}{F_s L_s} \quad , \quad (2.14)$$

wobei  $F_p$  die mittlere Querschnittsfläche eines Kanals ist. Wenn der Tortuositätsfaktor eingeführt wird

$$q = \frac{L_p}{L_s} \quad , \quad (2.15)$$

der als Verhältnis der mittleren Länge der Kanäle und der Dicke der Scheibe definiert ist, läßt sich die Porosität so beschreiben:

$$\varepsilon = \frac{F_p n_K}{F_s} q \quad . \quad (2.16)$$

Nach einfachen mathematischen Umwandlungen wird der Ausdruck für den spezifischen Gasstrom durch eine poröse Scheibe ähnlich wie bei Gasströmen durch Kapillare (Gleichung (2.11)) folgendermaßen geschrieben:

$$C_s = \frac{B_0}{\eta} \bar{p} + K \quad (2.17)$$

oder

$$C_s = \frac{B_0}{\eta} \bar{p} + \frac{4}{3} K_0 v_{av} \quad (2.18)$$

wobei  $B_0$  der viskose Permeationskoeffizient und  $K$  und  $K_0$  der erste bzw. der zweite molekulare Permeationskoeffizient sind. Bei reiner Molekularströmung entspricht  $K$  dem spezifischen Gasstrom  $C_s$ .

$C_s$  ist eine lineare Funktion des Mittelwertes des Drucks;  $B_0$  und  $K_0$  lassen sich im  $C_s$ - $\bar{p}$ -Diagramm von der Steigung der Kurve bzw. von der Bedingung  $\bar{p} = 0$  ausrechnen. Mit der Hilfe der Gleichungen (2.11), (2.12), (2.13) und (2.16) werden  $B_0$  und  $K_0$  durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$B_0 = \frac{\varepsilon r_p^2}{k_v q^2} \quad (2.19)$$

und

$$K_0 = \frac{\varepsilon r_p \delta}{k_m q^2} \quad (2.20)$$

Die Berechnung von  $r_p$  erfolgt mit der Formel (2.19) oder (2.20). Aus folgenden Gründen können aber die berechneten Werte nur eine Abschätzung sein. Vor allem ist die Form der Poren nicht bekannt und deshalb kann kein passender Wert den Formenfaktoren  $k_v$  und  $k_m$  zugeschrieben werden. Für  $\delta$  gelten die Bemerkungen des vorherigen Paragraphen 2.1. Außerdem ist auch der Tortuositätsfaktor unbekannt; die in der Literatur gemessenen Werte liegen zwischen 1 und 100. Da dieser Faktor in  $K_0$  und in  $B_0$  als Quadrat eingeht, beeinflußt die Ungenauigkeit von  $q$  den Wert von  $K_0$  und  $B_0$  dementsprechend stark. Damit diese Schwierigkeit überwunden wird, kann das Verhältnis zwischen  $B_0$  und  $K_0$  berechnet werden:

$$\frac{B_0}{K_0} = \frac{r_p k_m}{k_v \delta} \quad (2.21)$$

wobei die Tortuosität nicht erscheint.

Es muß noch erwähnt werden, daß auch eine genaue mathematische Definition von  $r_p$  nicht vorhanden ist: das "zylindrische Poren"-Modell ermöglicht zwar die Berechnung eines durchschnittlichen Wertes des Porenradius, es ist aber unklar, wie der Durchschnitt gebildet wird. Sicher ist es, daß die mit Hilfe der Formel (2.16) berechnete Porosität eine "Projektion" der gesamten Körperporosität in die Stromrichtung darstellt. Die Kanäle, die

senkrecht zu dieser Richtung liegen oder die "Sackgasse"-Poren spielen bei stationären Messungen keine Rolle.

Um genauere Hinweise über den Porenzustand zu gewinnen, muß man deshalb die aus  $B_0$  und  $K_0$  berechneten Werte von  $r_p$  mit den Ergebnissen anderer Methoden vergleichen und diskutieren. In dem nächsten Paragraph wird eine andere "Gasstrom"-Methode beschrieben. Im Kapitel 4 wird über Quecksilber-Porosimeter-Messungen berichtet.

### 2.2.1 Zeitabhängige Gasstrommessungen

Wenn  $\lambda \gg d$ , ist der Gasstrom völlig molekular und unabhängig vom Druck. In diesem Bereich kann man zeitabhängige Experimente im Hinblick auf die Porosität der Scheibe und auf ihre Transporteigenschaften einfach interpretieren /16/. Wie bei stationären Experimenten stützt sich die mathematische Behandlung durch das "zylindrische Poren"-Modell auf den Fall für eine einzige Kapillare. Bei einem solchen Experiment wird der Druck am Eingang der Kapillare plötzlich gesteigert. Nach einer Übergangszeit wird der Strom stromabwärts der Kapillare seinen stationären Wert erreichen. Diese Übergangszeit wird "Time Lag" (Verzögerungszeit) benannt und ihr Ausdruck (Anhang B) ist:

$$\tau = \frac{L^2}{6 D_m} \quad , \quad (2.22)$$

wobei  $D_m$  der in der Beziehung (2.8) definierte molekulare Diffusionskoeffizient ist. Setzt man (2.8) in (2.21), so ergibt sich:

$$\tau = \frac{L^2}{2 d v_{av} \delta} \quad , \quad (2.23)$$

d.h.,  $\tau$  hängt von  $v_{av}$ ,  $\delta$  und den Abmessungen der Kapillare ab. Die Verzögerungszeit läßt sich graphisch vom Integral des Stroms  $J$  ausrechnen (siehe Abbildung 3 auf Seite 71).

Bei einer Kapillare ist der Ausdruck (2.23) exakt. Bei einer porösen Scheibe wird er:

$$\tau = \frac{L_S^2 q_{TL}^2}{4 r_{TL} v_{av} \delta} \quad . \quad (2.24)$$

Hier ist  $r_{TL}$  der Porenradius bei T(ime)L(ag)-Messungen und stellt wieder einen Mittelwert des Radius der Kanäle in der Scheibe dar.  $q_{TL}$  ist der Tortuositätsfaktor bei den Time-Lag-Messungen. Bei Verzögerungszeit-Experimenten, bei denen die Scheibe am Anfang leer ist ( $p=0$ ), muß das Gas alle Kanäle füllen, inklusive der "Sackgasse"-Poren und der Poren, die senkrecht zur Stromrichtung liegen, bevor es auf die andere Seite der Scheibe kommt. Die Moleküle müssen dann einen durchschnittlich längeren Weg als den Weg im stationären Fall durchlaufen, in dem diese Poren keine Rolle mehr spielen. Dies spiegelt sich im Wert des Tortuositätsfaktors.

Wenn die Porenverteilung und der Porenzustand in der Scheibe homogen und isotrop sind, kann eine dreidimensionale Version des "zylindrische Poren"-Modells angenommen werden. Mit einem solchen Modell wird die Porosität als dreidimensionales Netz von Kanälen mit gleichem Abstand  $L_{ab}$  in allen Richtungen und dem gleichen hydraulischen Radius betrachtet. Eine grafische Darstellung davon findet sich in Abbildung 4 auf Seite 72. Es kann ein Grundelement des Netzes definiert werden (in Abbildung 4 schraffiert). Zu einer Länge  $L_{ab}$  des in die Stromhaupttrichtung liegenden Kanals gehören vier senkrechte Kanäle, beide mit Länge  $(1/2)L_{ab}$ . Bevor das Gas zu einem anderen Element in der Stromrichtung kommt, muß es die vier senkrecht zueinander liegenden Kanalelemente füllen. Man kann dann dieses dreidimensionale Element mit einem dreifach langen ( $L_{ab} + 4 \times (1/2)L_{ab}$ ) eindimensionalen Element, das in der Stromrichtung liegt, approximieren. Auf einem makroskopischen Niveau wird dann geschrieben:

$$L_{TL} = 3 L_{stat} \quad , \quad (2.25)$$

wobei  $L_{TL}$  und  $L_{stat}$  die durchschnittliche Länge der Kanäle bei Time-Lag- bzw. bei stationären Messungen sind, und

$$q_{TL}^2 = 9 q_{stat}^2 \quad . \quad (2.26)$$

Das vorgeschlagene Modell überschätzt die Werte der Länge der Kanäle in Stromrichtung, weil es ein gemischtes Parallel- und Seriensystem (das dreidimensionale Kanalnetz) mit einem Seriensystem approximiert. Einer zu großen Länge der Kanäle entspricht ein zu großer Kanalradius (Gleichung (2.24)). Wenn das dreidimensionale Modell angenommen wird (Formel (2.25) und (2.26)), ist zu erwarten, daß die aus zeitabhängigen Messungen berechneten Porenradien größer als die aus stationären Messungen werden.



### 3. Die Herstellung der Probe

#### 3.1 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Produktion

Die chemische Formel des Lithiumorthosilikates ist  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ). Ein Phasendiagramm findet man in Abbildung 5 auf Seite 73 /17/. Das Lithiumorthosilikat weist keinen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich auf. Bei  $1256^\circ\text{C}$  zerfällt es in  $\text{Li}_2\text{O}$  und eine  $\text{SiO}_2$ -reichere Schmelze. Das Material unterliegt einer reversiblen Phasenumwandlung bei  $665^\circ\text{C}$ , die durch eine leichte Verzerrung des Kristallgitters ohne merklichen Volumensprung gekennzeichnet ist /18/.

Das Lithiumorthosilikat ist hygroskopisch. Die Anlagerung von Wasser erfolgt in mehreren molekularen Schichten, wobei die Anlagerung der ersten Schicht unter Bildung von OH-Gruppen als Chemisorption und der weiteren  $\text{H}_2\text{O}$ -Schichten als Physisorption bezeichnet werden /19/. Eine Behandlung bei  $900^\circ\text{C}$ , die eine der Masse und dem Flächeninhalt des  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Pulvers entsprechende Zeit dauert, kann dieses Wasser entfernen. Sofort danach muß eine trockene Lagerung folgen, weil die Luftfeuchtigkeit der Atmosphäre wieder eine Wasseradsorption verursacht /20/.

Der in dieser Arbeit benutzte Rohstoff besteht aus Lithiumorthosilikat-Pulver, das von der Firma Schott-Glaswerke (Mainz) hergestellt wird. Durch Versprühen des geschmolzenen Pulvers werden bei derselben Firma Kügelchen hergestellt. Deren Durchmesser liegt um  $500\ \mu\text{m}$ . Die Lithiumorthosilikat-Kügelchen sind der Brutstoff im KfK-Konzept eines Feststoff-Blankets /21/ /22/ und sind auch das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Lithiumorthosilikat-Scheiben.

Die mikrostrukturellen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Kügelchen werden später, zusammen mit denen der Scheibe, gezeigt.

#### 3.2 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -heißgepreßte Scheiben

Die in dieser Arbeit untersuchten Scheiben werden durch eine Drucksinterpresse hergestellt. Das Verfahrensprinzip läßt sich so beschreiben: eine Pulver- bzw. Kugelschüttung wird bei hoher Temperatur von zwei Kolben in einer Matrix zusammengepreßt. Die Sinterung wird damit von einem äußeren Druck unterstützt, der die Dichte erhöht.

Die Kolben und die Matrix sind aus Graphit. Dies ist ein Verfahren, das schon standardmäßig in der Pulvertechnologie benutzt wird, damit man in dem fertigen Produkt fast die theoretische Dichte des Materials erreicht.

Die Drucksinteranlage besteht prinzipiell aus einem Hoch-Frequenz(HF)-Generator mit Induktionsspulen als Heizquelle, einer Zweisäulenpresse mit Steuereinheit und einem Drucksintereinsatz.

Zwei solche Anlagen werden für die Lithiumorthosilikat-Scheiben verwendet, die im INR zur Verfügung stehen. Die zwei Anlagen sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Größe. Die erste wurde für die ersten Untersuchungen zur Sinterung verwendet. Die zweite gehört der Firma HiTec (Karlsruhe): mit ihr wurden die optimierten Scheiben hergestellt. Der Drucksintereinsatz (Firma HiTec) ist für die beide Anlagen derselbe (Abbildung 6 auf Seite 74). In beiden Fällen kann man entweder unter Schutzgas oder im Vakuum sintern.

In einer ersten Phase wurden Preßtests durchgeführt, um den Einfluß der Temperatur, der Preßzeit und des Drucks auf die Scheiben zu untersuchen.

Diese Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit der Firma HiTec in Karlsruhe durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen:

- Das Wasser in Lithiumorthosilikat ist schädlich. Es führt nicht nur bei hohen Temperaturen zu Poren und Blasen, sondern dadurch wird auch das Sintern verhindert. Die Scheiben werden deshalb spröde und von niedriger Dichte. Das wird besonders auffällig, wenn die Scheiben thermisch nachbehandelt werden. In Abbildung 7 auf Seite 75 sieht man eine bei 900°C für einige Stunden behandelte Scheibe. Das auf der Oberfläche der Körner adsorbierte Wasser ist in große Blasen gewandert, die eine Schwellung verursachen. Innerhalb der Scheibe sind die Körner nicht richtig gesintert (Abbildung 8 auf Seite 75). Deshalb ist es sehr wichtig, daß das Ausgangsmaterial für die Scheibenproduktion kurz vor dem Drucksinterverfahren thermisch behandelt wird. Wenn Kügelchen als Ausgangsmaterial verwendet werden, sind 3 Stunden bei 900°C ausreichend, um das Wasser zu entfernen.
- Das Verhalten von verschiedenen Schüttungsarten wurde betrachtet. Scheiben aus drei Ausgangsmaterialien wurden gepreßt, und zwar
  1. aus  $Li_4SiO_4$ -Kügelchen (Durchmesserbereich: 100-500  $\mu\text{m}$ ),
  2. aus  $Li_4SiO_4$ -Pulver aus gemahlene Kügelchen (Partikelgröße: 4-20  $\mu\text{m}$ ),
  3. aus einer Mischung von Pulver und Kügelchen.

Die Scheiben der ersten Gruppe erwiesen sich als die besten. Die der anderen zwei Gruppen zeigen allgemein mehrere mikrostrukturelle Defekte (Brüche am Rand, Inhomogenität der Dichte), die durch Sinterschwierigkeiten entstehen. Das kommt daher, daß das Pulver, auch bei einer thermischen Behandlung, viel mehr Wasser als die Kügelchen bei gleichem Volumen enthält. Dieses auf der Oberfläche adsor-

bierte Wasser kann nicht nur einigen Schüttungseigenschaften wie dem Gleiten und der Verdichtung schaden, sondern auch das Sintern verhindern.

- Die Temperatur ist der wichtigste Parameter beim Sintern; prinzipiell muß man bei der höchsten möglichen Temperatur arbeiten, um den Sinterprozeß zu fördern. Allerdings tritt bei 1170°C eine Reaktion zwischen dem Lithiumorthosilikat und dem Kohlenstoff der Matrix und dem Kolben auf, die zu einer dünnen Schicht von weißem Material führt. Dieses Material wirkt als Kleber zwischen der  $Li_4SiO_4$ - und der Kolbenoberfläche, sodaß Risse und Brüche in der Scheibe entstehen. Die Menge solchen Materiales ist zu gering, um mit der Röntgenanlage untersucht zu werden, aber man vermutet, es handelt sich um  $Li_2CO_3$ .
- Der Druck soll um  $7 \times 10^7$  Pa liegen, Druckunterschiede in diesem Bereich haben keinen wesentlichen Effekt. Ein Vergleich zwischen einigen mit  $7 \times 10^7$  bzw.  $8 \times 10^7$  Pa gepreßten Scheiben hat keinen Unterschied in der Dichte und in der Mikrostruktur erwiesen.
- Das Sintern der Scheibe ist innerhalb einer Minute beendet. Wegen möglicher zeitabhängiger Druckschwankungen und Temperatur-Inhomogenitäten (z.B. wegen einer senkrechten oder waagerechten Asymmetrie der HF-Induktionspulen) empfiehlt es sich aber, mehrere Minuten bei der höchsten Temperatur zu bleiben. Dadurch entsteht zwar die Gefahr eines Kornwachstums, der Effekt ist aber klein: Experimente haben gezeigt, daß man 12 Std. bei 1100°C braucht, um eine spürbare Dimensionsänderung der Körner zu entdecken.
- Einige Scheiben zeigen auf der Oberfläche Mikrorisse, die auf eine mechanische Wechselwirkung zwischen Kolben und Lithiumorthosilikat während der Abkühlung zurückzuführen sind. (Der thermische Ausdehnungskoeffizient von  $Li_4SiO_4$  ist viel größer als der von Graphit). Diese Risse können mehrere Millimeter tief in die Scheibe hineingehen und in den schlimmsten Fällen gehen sie durch die ganze Scheibe durch. Mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°C/min kann der Anteil der Scheiben ohne Risse, in Vergleich z.B. mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 50°C/min, angehoben werden. Aber auch mit noch langsamerer Abkühlung bleibt das Risiko der Risse. Scheinbar wirken hier andere, nicht kontrollierbare Faktoren wie z.B. die Weise, in der der Druck weggenommen wird oder mögliche kleine räumliche Temperaturabweichungen oder auch geometrische Asymmetrie in den Kolben mit. Deshalb muß man für jede Produktionskampagne von Scheiben mit einem Ausfall von 30%-40% rechnen.

Aus diesen Gegebenheiten läßt sich auf das beste Erzeugungsverfahren schließen:

- **Ausgangsmaterial: Schott-Kügelchen (Fraktion 100-500  $\mu\text{m}$ )**
- **Thermische Behandlung zur Wasserentfernung: 900°C für 3 Std.**
- **Heißpreß-Verfahren (Firma Hitec)**
  - Temperatur: 1160°C für mehrere Minuten (<5min)**
  - Druck:  $7 \times 10^7$  Pa.**
  - Druckzeit:  $\approx 5$  min**
  - Abkühlungsgeschwindigkeit: 10°C/min**
- **Produkt: Scheibe mit  $2.0 \times 10^{-2}$  m Durchmesser und  $1.0 \times 10^{-2}$  m Höhe**

### 3.3 Die Charakterisierung der Scheiben

Nach der Herstellung werden die Scheiben untersucht, um Hinweise auf ihre Mikrostruktur zu gewinnen.

Bei einer **Röntgenanalyse** (Röntgendiffraktometer Firma Rich. Seifert & Co., ISODEBYE-FLEX 2002) der Scheiben sowie der Kügelchen werden nur Orthosilikatpeaks festgestellt (Abbildung 9 auf Seite 76 und Abbildung 10 auf Seite 77). Phasen, die mit einem atomaren Anteil kleiner als 2% vorhanden sind, werden jedoch vom Diffraktometer nicht erfaßt.

**Die mikroskopischen Beobachtungen** erfolgen mit den folgenden Geräten:

Stereomikroskop (Photomakroskop, Firma Wild) Vergrößerung: von x5 bis x60,  
Lichtkontrast-Mikroskop (ARISTOMET, Firma Wild Leitz) Vergrößerung: von x5 bis x1000,  
Rasterelektronenmikroskop (REM) (AMR 2000, Firma Leitz) Vergrößerung: von x10 bis x10000.

Die keramographische Vorbereitung der Lithiumorthosilikat-Proben ist ausführlich im Anhang C beschrieben.

In Abbildung 11 auf Seite 78 findet sich eine REM-Aufnahme einiger zur Herstellung der Scheiben verwendeten Kügelchen. **Die Korngröße** liegt im Bereich 40-70  $\mu\text{m}$  sowohl in den Kügelchen als auch in den Scheiben (Abbildung 12 auf Seite 78 bis Abbildung 16 auf Seite 81). **Die Korngrenzen** scheinen ziemlich breit und mit einigen Haftungsdefekten, deren charakteristische Größe sich zwischen 0.01 und 0.1  $\mu\text{m}$  abschätzen läßt (von Ab-

bildung 17 auf Seite 81 bis Abbildung 20 auf Seite 83). Rundliche, isolierte,  $1 \mu\text{m}$  breite **Poren** sind an den Korngrenzen sowohl der Scheiben als auch der Kügelchen sichtbar. In einigen Kügelchen sind auch innerhalb der Körner kleinere Poren vorhanden. Der Anteil dieser Poren ist in den Scheiben viel geringer.

Das Lithiumorthosilikat bricht mit Spröd- und Korngrenzenbruch (Abbildung 21 auf Seite 83 und Abbildung 22 auf Seite 84).

### 3.4 Scheiben aus der Schmelzphase

Damit Permeationsmessungen mit  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Scheiben aus verschiedenen Herstellungsverfahren möglich waren, wurde versucht, Scheiben aus der Schmelzphase herzustellen. Dadurch sollte die theoretische Dichte erreicht werden.

Der Versuch, der im INR durchgeführt worden ist, hatte zwei Ziele:

- eine  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Scheibe mit der theoretischen Dichte zu erhalten,
- eine vakuumdichte Verbindung zwischen der Scheibe und dem Stahlbehälter herzustellen.

Für den Probenbehälter wird der Edelstahl DIN 1.4541 benutzt, weil sein Ausdehnungskoeffizient dem von Lithiumorthosilikat ähnelt (Abbildung 23 auf Seite 85). Als Ausgangsmaterial wurden zuerst Kugelschüttungen benutzt. Es wurde aber festgestellt, daß das in den Kugelschüttungen enthaltene Gas eine Porenentwicklung in der Mikrostruktur verursachen kann. In Abbildung 24 auf Seite 85 sieht man die Ergebnisse mit einem Kugelschüttungstest. Sehr große Poren ( $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) sind erkennbar. Deshalb wurden danach heißgepreßte Scheiben als Ausgangsmaterial verwendet. Damit wurde auch die Wärmeleitfähigkeit des Ausgangsmaterials verbessert.

Die Versuchsanlage ist in Abbildung 25 auf Seite 86 gezeigt. Das ganze System kann bis zu 1 Pa abgepumpt werden und bleibt während der Experimente unter Schutzgas, bei einem Druck von ca.  $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ . Zwei Thermoelemente, auf der Seite bzw. auf dem Boden des Probebehälters angelötet, sorgen für die Temperaturkontrolle und den Temperaturausgleich.

Wegen der möglichen Verdampfung von Li wurde kein Experiment in Vakuum durchgeführt. Aus dem gleichen Grund bleiben die Proben nur einige Sekunden bei  $1300^\circ\text{C}$ . Die Temperatur-Zeit-Kurve wurde während der Abkühlung beliebig variiert und ihr Einfluß auf die Mikrostruktur untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß mit der Anwendung von heißgepreßten Scheiben als Ausgangsmaterial die Porenentwicklung völlig vermieden werden kann. Zwei andere Probleme treten leider auf.

1. Während der ersten Phase der Abkühlung sind die Wände des Probenbehälters kühler als die Mitte der Schmelze. Wegen dieser Temperaturverteilung bildet sich ein Oberflächenspannungsgradient, der die Flüssigkeit während der Erstarrung nach außen zieht. Daraus ergibt sich eine Erhebung des Randes und ein Senken der Mitte der Scheibe (Die gesamte Mikrostruktur der Probe ist in Abbildung 26 auf Seite 87 schematisch dargestellt).
2. Die Scheiben zeigen auf der Seite und auf dem Boden (d.h. auf der Oberfläche in Kontakt mit den Wänden des Behälters) eine feine und glasartige Kristallisierung. Auf der Oberfläche in Kontakt mit dem Schutzgas zeigen sie dagegen große dendritische Körner, die bis zu 500  $\mu\text{m}$  breit und sehr schlecht aneinander gesintert sind (Abbildung 27 auf Seite 87). Das kommt daher, daß diese Zone der Scheibe als letzte, mit kleinen Temperaturraumgradienten und mit einer kleinen Temperaturänderung erstarrt. Diese Erstarrungsparameter sind leider in dieser Zone kaum zu beeinflussen, weil sie viel mehr von der  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Wärmeleitfähigkeit als von äußeren Faktoren bestimmt werden.

In diesen Experimenten wurde außerdem keine Lithiumorthosilikat-Metall-Verbindung gebildet. Der kleine Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten vom Stahl und vom  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  bei hoher Temperatur ( $T \geq 1000^\circ\text{C}$ ) bewirkt, daß die  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Proben sich bei Raumtemperatur vollständig von dem Stahl-Behälter lösen lassen.

In einigen um  $1450^\circ\text{C}$  durchgeführten Experimenten hat sich zwar eine sehr feste Verbindung gebildet, aber es waren Risse im Lithiumorthosilikat vorhanden, auch hier wegen des Unterschiedes in den Ausdehnungskoeffizienten.

Die Kristallisierungsinhomogenität und die Zerbrechlichkeit machen diese Scheiben für die Permeationsmessungen ungeeignet. Für die Permeationsuntersuchung bleiben deshalb die heißgepreßten Scheiben übrig.

## 4. Die Messung der Dichte und der Porosität

Sehr wichtig für die Deutung der Permeationsergebnisse ist eine ausführliche Kenntnis der Porenstruktur, d.h.

- der gesamten Porosität,
- der Verteilung zwischen geschlossenen und offenen Poren,
- der Geometrie der Poren.

In dieser Arbeit wurden dafür ein Helium-Pyknometer und ein Quecksilber-Porosimeter benutzt. Die Beschreibung der beiden Geräte und die Ergebnisse der Messungen werden in den nächsten Paragraphen durchgeführt. Die Messungen wurden im IMF-III des KfK (Herr Elbel und Herr Ritzhaupt) und im TU (Europäisches Institut für Transurane, Herr Sari) durchgeführt.

### 4.1 Das Helium-Pyknometer

Das Helium-Pyknometer ist ein Gerät zur Bestimmung von Volumina fester Materialien, das nach dem Archimed-Prinzip arbeitet. Das Heliumgas wird als Meßmittel benutzt, weil es sich ideal verhält, weil es chemisch passiv ist und weil es in bis zu ca.  $2 \times 10^{-10}$  m (2 Å) große Spalten und Poren eindringt. Dank dieser Eigenschaften des Heliums ist man sicher, daß während der Messung die ganze offene Porosität eines Körpers vom Helium gefüllt wird. Das Helium-Pyknometer ist deshalb geeignet, die geschlossene Porosität des Körpers zu messen. Das in dieser Arbeit benutzte Gerät ist ein Multipyknometer der Firma Quantakrome.

Da Lithiumorthosilikat hygroskopisch ist, sind die Porenwände mit Wasser bedeckt, und dies kann die Porenabmessung beeinflussen. Besonders kann man erwarten, daß der Anteil der geschlossenen Poren umso größer ist, je mehr Wasser die Scheiben enthalten. Deshalb wurden Helium-Pyknometer-Messungen der  $Li_4SiO_4$ -Scheiben vor und nach einer thermischen Behandlung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 auf Seite 54 zusammengefaßt.

Die direkt nach dem Heißpreßverfahren durchgeführten Messungen zeigen eine geschlossene Porosität von 0% bis 3%. Die Ergebnisse beweisen, daß eine Behandlung bei 950°C ausreicht, um die geschlossene Porosität wieder zu öffnen. Die gesamte vorhandene Porosität ist offen. Der Fehler des Helium-Pyknometers liegt um  $2 \times 10^{-5}$  Kg/m<sup>3</sup>, das heißt, 0.8% Ungenauigkeit für  $Li_4SiO_4$ -Messungen.

## 4.2 Das Hg-Porosimeter

Ein Quecksilber-Porosimeter besteht prinzipiell aus einem Probenbehälter und einem Autoklav für die Erzeugung hoher Drücke. Vor der Messung wird die Probe in den Probenbehälter gestellt, der danach mit Quecksilber gefüllt wird. Bei atmosphärischem Druck arbeitet das Quecksilber-Porosimeter wie ein Pyknometer nach dem Archimed-Prinzip. Da das Hg auch in die größten Poren wegen seiner hohen Oberflächenspannung nicht eindringen kann, werden in diesem Fall die echte Dichte der Probe (d.h. die Dichte des Festkörpers mit offenen und geschlossenen Poren) und deshalb auch die gesamte Porosität der Probe gemessen. Wenn der Druck im Probenbehälter gesteigert wird, kann das Hg in die Poren der Probe eindringen. Von der Menge des eingedrungenen Quecksilbers läßt sich die offene Porosität der Probe ausrechnen.

Außerdem steht der Druck, der notwendig ist, um eine bestimmte Menge von Hg in die Poren zu drängen, in Zusammenhang mit der Geometrie (d.h. die Form und der Radius) dieser Poren. Wenn ein "zylindrische Poren"-Modell (siehe Paragraph 2.2) angenommen wird, dann wird die Beziehung zwischen dem Druck und dem Porenradius besonders einfach und läßt sich durch den folgenden Ausdruck beschreiben:

$$r_{Hg} = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{P_{Hg}} \quad , \quad (4.1)$$

wobei

$r_{Hg}$  = der Porenradius,

$\gamma$  = die Oberflächenspannung,

$\theta$  = der Kontaktwinkel zwischen Hg und  $Li_4SiO_4$ ,

$P_{Hg}$  = der Druck im Quecksilber

ist. Mit der Messung des Drucks  $P_{Hg}$  und der Hilfe des Ausdrucks (4.1) läßt sich eine kumulative Kurve der offenen Porosität in Funktion des Porenradius aufbauen, aus der die Verteilung der Porenradien und deren relative Porosität sich ergeben.

Die  $Li_4SiO_4$ -Scheiben wurden mit zwei Quecksilber-Porosimetern (IMF-III und TU) untersucht. Mit beiden Geräten (Firma Carlo Erba) kann man bis zu einem Druck von  $4 \times 10^8$  Pa arbeiten. Bei solchem Druck kann das Quecksilber in Poren mit einem Radius um ca.  $5 \times 10^{-3} \mu m$  eindringen. Poren mit kleineren Radien werden vom Quecksilber-Porosimeter als geschlossene betrachtet.

Die Ergebnisse des Quecksilber-Porosimeters für die fünf Proben des vorherigen Paragraphen sind in Tabelle 3 auf Seite 55 zusammengefaßt. In der zweiten Zeile der Tabelle sind die thermischen Behandlungen der Scheiben angegeben.

Die in der dritten Zeile angegebene Dichte ist die echte Dichte der Proben, gemessen nach dem Archimed-Prinzip. Die gesamte Porosität der vierten Zeile ergibt sich aus der

Differenz von theoretischer Dichte des  $Li_4SiO_4$  ( $2.39 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ ) und echter Dichte. Die Werte dieser gesamten Porosität liegen zwischen 2.9% und 4.2%. Diese Abweichung der Meßdaten ist typisch für solche Messungen mit dem Quecksilber-Porosimeter. Es hat sich kein Trend der Porosität mit der thermischen Behandlung erwiesen.

Die offene Porosität der fünften Zeile wurde aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Porosität berechnet. Die Meßdaten liegen zwischen 0.9% und 3.3%. Auch für die offene Porosität ist der Einfluß der thermischen Behandlung nicht klar.

Die geschlossene Porosität der sechsten Zeile ergibt sich aus der Differenz von gesamter und offener Porosität. Dies ist nur teilweise eine "echte" geschlossene Porosität, weil das Quecksilber-Porosimeter auch die Poren, wo das Hg nicht eindringen kann, als "geschlossen" sieht. Aus dem Vergleich mit der echten geschlossenen Porosität, die durch das Helium-Pyknometer gemessen wird (siebte Zeile), kann der Anteil von Poren kleiner als  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Im Fall der Scheibe Nr. 1 aber (Scheibe ohne thermische Behandlung) beträgt die geschlossene Porosität 0.9% nach dem Porosimeter und 2.9% nach dem Pyknometer. Dieser Widerspruch kann daher kommen, daß für die Messungen mit dem Helium-Pyknometer und dem Quecksilber-Porosimeter verschiedene Bruchstücke der einzelnen Scheiben untersucht wurden und daß Unterschiede zwischen den Bruchstücken vorhanden sein können. Auch die Abweichungen der Meßdaten zwischen den verschiedenen Scheiben kommen daher, daß sich die Scheiben statistisch voneinander unterscheiden. Außerdem sind die Werte der Porosität an der Grenze der Meßgenauigkeit der beiden Geräte.

Um die Homogenität innerhalb einer Scheibe zu untersuchen, wurde eine Scheibe in einen oberen, mittleren und unteren Teil geschnitten (entsprechend der Position während des Heißpreßverfahrens). Der obere und mittlere Teil wurden getrennt durch das Porosimeter untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 auf Seite 56 angegeben. In der zweiten Spalte finden sich die Ergebnisse für die gesamte Scheibe, in der dritten und vierten die für den oberen bzw. den mittleren Teil. Für jede Zone der Scheibe wurden die Untersuchungen zwei mal mit verschiedenen Bruchstücken durchgeführt, um einen Eindruck der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu haben. Innerhalb der Meßgenauigkeit hat sich kein Unterschied zwischen den Zonen der Scheibe ergeben. Die Werte der gesamten Porosität liegen zwischen 0.0 und 2.9% und sind etwas kleiner als die der Tabelle 3 auf Seite 55. Dasselbe gilt für die offene Porosität, die zwischen 1.0% und 1.5% beträgt.

Zwei Beispiele von Quecksilber-Porosimeter-Kurven sind in Abbildung 28 auf Seite 88 und Abbildung 29 auf Seite 89 gezeigt. Auf der x-Achse finden sich der Porenradius und auf der y-Achse die kumulativen Werte der offenen Porosität. In den Diagrammen ist auch die Verteilung der Poren mit dem Radius angegeben. Es wurden insgesamt elf verschiedene Scheiben in dieser Weise untersucht. Diese Kurven deuten auf zwei Gruppen von Poren hin. In Tabelle 5 auf Seite 57 sind der Mittelwert des Porenradius und die relative Porosität der beiden Gruppen gegeben. Die Tests mit Kennzeichen A (Scheiben von 1A bis 6A) wurden nur bis zu einem Druck von  $2 \times 10^8 \text{ Pa}$  durchgeführt. Die Tests mit Kennzeichen B (Scheiben von 7B bis 11B) erreichten  $4 \times 10^8 \text{ Pa}$ . Das Quecksilber konnte damit

in kleinere Poren eindringen. Dies spiegelt sich in die Charakteristik der kleineren Poren; bei den Tests B ergaben sich ein kleinerer Mittelwert des Porenradius und eine höhere Porosität als bei den Tests A. Wie auch die Tabelle 3 auf Seite 55 hindeutet, kann es sein, daß noch kleinere Poren vorhanden sind.

Die Ergebnisse der Tests lassen sich so zusammenfassen (nur die Tests von 7B bis 11B werden, was die Porositätswerte anbelangt, berücksichtigt):

1. Die erste Gruppe hat einen Mittelwert des Porenradius zwischen  $2 \times 10^{-1}$  und  $4 \times 10^{-1} \mu\text{m}$  und eine Porosität zwischen 0.9% und 1.8%.
2. Die zweite Gruppe hat einen Mittelwert des Porenradius zwischen  $6 \times 10^{-3}$  und  $3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  und eine Porosität zwischen 0.8% und 1.7%.

Die Ausbreitung der Verteilungskurve ist für die zweite Gruppe groß, während der Mittelwert des Radius für die erste Kurve viel deutlicher ist. Vom Vergleich zwischen den "Einladung"-Kurven, wobei das Quecksilber in die Poren eindringt, und den "Entladung"-Kurven, wobei das Hg aus den Poren herausfließt, ergibt sich eine geringe Hysteresis. Daraus folgt, daß die Poren der  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Scheiben im wesentlichen linear, ohne Verengungen und Verbreiterungen sind.

Zum Schluß lassen sich die Ergebnisse dieses Kapitels folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Scheiben enthalten eine gesamte Porosität zwischen 1% und 3%.
- Diese Porosität ist fast ganz offen.
- Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die Scheiben homogen.
- Der Anteil der Porosität von größeren Poren (Radius ca.  $3 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ ) und kleineren Poren (Radius zwischen  $6 \times 10^{-3}$  und  $3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ) ist nahezu gleich.

## 5. Beschreibung der Permeationsanlage

Zum Zweck der Permeationsuntersuchungen an  $Li_4SiO_4$  wurden zwei Anlagen entworfen und gebaut. In beiden wird der Gasstrom, der durch eine Scheibe des untersuchten Materiales fließt, gemessen.

Die erste Anlage ist geeignet, Poren-Permeationsmessungen im reinen molekularen Strombereich wie auch Festkörperdiffusionsmessungen durchzuführen. Die zweite arbeitet in einem höheren Druckbereich, um den viskosen Teil der Druck-Strom-Kurve zu erreichen. Während des Entwurfs der Anlage ist die Abdichtung der Scheiben ein Kernproblem gewesen. In diesem Kapitel wird zuerst über die Vorbereitung der Proben und das Abdichtungsverfahren berichtet, danach werden die zwei Anlagen beschrieben.

### 5.1 Die Abdichtung der Scheiben

Die Abdichtung der Scheiben ist ein Kernproblem der Permeationsanlage und seine Lösung erfordert besondere Aufmerksamkeit und Beachtung. Falls die Abdichtung ein zu großes Leck hat, kann ein "By-pass" entstehen, das die Permeationsmessungen stört oder ganz verfälscht. Alle Vakuumverbindungen des ersten und des zweiten Vakuumsraums haben Leckrate kleiner oder gleich  $10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup>/s. Dieser Wert stellt auch für die Abdichtung der Scheiben eine obere Grenze dar.

Im Fall der  $Li_4SiO_4$ -Scheiben kann man nicht die üblichen Verbindungselemente der Vakuumtechnik (z.B. Kupfer- oder Gold-Ringe) verwenden, weil diese Dichtungsmethoden einen großen Druck zwischen den Oberflächen brauchen, den die  $Li_4SiO_4$ -Scheiben nicht aushalten.

Zuerst wurden Tests durchgeführt, die Hinweise über die Tragfähigkeit und Abdichtung von verschiedenen  $Li_4SiO_4$ -Stahl-Kombinationen geben sollten. Danach wurde ein Standard-System für die Verarbeitung der Probe entworfen.

#### 5.1.1 Abdichtungsuntersuchungen

Die folgenden Keramik-Stahl-Dichtungsarten wurden untersucht:

1. Zement-Kleber,
2. organischer Kleber,
3. mechanische Dichtung mit Au-Ringen,
4. Silberlötung,

5. mechanische Dichtung mit Silikon-Ring.

DIN 1.4541-Stahl wurde gewählt, weil sein thermischer Ausdehnungskoeffizient ähnlich dem des Lithiumorthosilikats ist (Abbildung 23 auf Seite 85).

1. Der Zement-Kleber ist ein keramischer Kleber auf der Basis neutraler Kieselsäure (Autostic, Firma Carlton Brown & Partners). Er wird anwendungsfertig geliefert. Er trocknet am besten bei 80°C. Dieser Kleber ist für metallische sowie für keramische Verbindungen empfohlen. Dennoch zeigen die Tests, daß die  $Li_4SiO_4$ -DIN 1.4541-Verbindung besonders schlecht auf der  $Li_4SiO_4$ -Kleber-Kontaktfläche haftet. Außerdem enthält der Kleber Poren, die eine hohe Durchlässigkeit verursachen.
2. Der organische Kleber ist ein Epoxidharz (DURALCO 700, Firma Cotronic). Es ist ein Zweikomponentensystem aus Harz und Härter in Verhältnis 100/18. Es erreicht die optimale Haftung nach 2 Stunden bei 100°C und 4 Stunden bei 150°C. Dieses Harz zeigt gute Tragfähigkeit, es ist einfach aufzusetzen und auch nach der Trocknung enthält es keine Poren. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die besonders gute Haftungseigenschaft zwischen dem  $Li_4SiO_4$  und dem Epoxidharz von einer dünnen Reaktionschicht herrührt. Dafür scheint der Härter verantwortlich zu sein. Ein zu hoher Gehalt dieser Komponente im Kleber führt zu einer zu starken und tiefen  $Li_4SiO_4$ -Harz-Reaktion, die strukturelle und chemische Veränderungen im  $Li_4SiO_4$  verursacht (Abbildung 30 auf Seite 90). Ein Härtergehalt kleiner als 18% ist empfehlenswert. Der Kleber muß in sehr dünnen Schichten aufgesetzt werden. Eine zu große Masse kann während der Trocknung Risse in den Scheiben erzeugen (Abbildung 31 auf Seite 90). Thermische Behandlungen der mit Epoxidharz geklebten Proben sind auf 300°C begrenzt und schon bei dieser Temperatur kann die Abdichtung in einigen Fällen beschädigt werden. Trotz dieser Schwierigkeiten ist das Epoxidharz das beste Material für die  $Li_4SiO_4$ -Abdichtung und wurde in dieser Arbeit bei der Verarbeitung der Proben benutzt.
3. Gold zeigt eine sehr niedrige Gaspermeation und ist chemisch sehr stabil. Daher eignet sich dieses Material als Dichtung für Permeationsmessungen bei hoher Temperatur. Unter Verwendung der Heißpresse wurden Golddrähte zwischen Stahl und  $Li_4SiO_4$ -Scheiben gepreßt. Tests mit verschiedenen Einsätzen wurden durchgeführt. Das optimale System ist in Abbildung 32 auf Seite 91 gezeigt. Es besteht aus einem DIN 1.4541-Rohr mit einer Stufe auf der inneren Wand. Auf diese Stufe werden ein Goldring und eine Scheibe gelegt. Auf die obere Seite der Scheibe werden noch ein oder mehrere Goldringe und ein Stahlröhrchen gelegt. Die Goldringe werden aus einem Draht von 1mm-Durchmesser, der beim Gold-Schmelzpunkt gelötet wird, hergestellt. Das ganze System wird bei 900° - 1000°C erhitzt. Mit einem Grafit-Stempel wird ein leichter Druck ( $5 - 10 \times 10^5$  Pa) auf das Röhrchen gebracht, sodaß das gesamte System gegen die Stufe gepreßt wird. Bei dieser Temperatur ist das Gold plastisch und fließt in den Spalt zwischen der Scheibe und dem Rohr sowie zwischen dem Stahl-Rohr und dem inneren Röhrchen, sodaß die Scheibe abgedich-

tet wird. Leider erreicht man sehr selten eine perfekte Abdichtung. Wegen kleiner, nicht kontrollierbarer Asymmetrien des Systems (Zentrierung der HF-Spulen, Zentrierung der einzelnen Komponenten, Parallelität der Oberflächen) kann der Druck auf einige Stellen viel höher sein als im Durchschnitt. Dadurch entstehen Risse in den Scheiben. Außerdem sind die Werte der Ausdehnungskoeffizienten für Lithiumorthosilikat und Gold sehr verschieden. Das kann bei Raumtemperatur eine Spaltung zwischen ihren Oberflächen verursachen. Wegen der großen Ausfallquote kann diese Abdichtungsart nicht benutzt werden.

4. Silber hat die gleichen Eigenschaften wie Gold bis auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Er ist dem des Lithiumorthosilikats nahezu gleich und das macht Silber für Lötungsabdichtung geeignet. Drei verschiedene Tests wurden in einem Vakuumofen durchgeführt. Im ersten wurde ein Silberdraht zwischen Lithiumorthosilikat und Stahl gepreßt. Da aber das Silber das Lithiumorthosilikat nicht benetzt, wurde in den anderen zwei Tests mit einer Gold- bzw. Titanium-Schicht zwischen  $Li_4SiO_4$  und Ag experimentiert. In keinem Fall kam eine Haftung zustande.
5. Mit einer sorgfältigen Verarbeitung der Scheibenoberflächen wird die gewünschte Abdichtung auch durch Silikon-Ringe erreicht, die mit mechanischem Druck auf die  $Li_4SiO_4$ -Oberfläche gepreßt werden. Da diese Ringe nicht über  $100^\circ\text{C}$  geheizt werden dürfen, ist diese Lösung nur für Raumtemperaturmessungen geeignet. Die Verarbeitung sieht das Polieren der Oberfläche mit sehr feinen SiC-Schleifpapieren vor. Die letzte Stufe der Glättung wird mit einem Tuch durchgeführt.

### 5.1.2 Die Verarbeitung der Proben

Anhand der Ergebnisse der Abdichtungstests werden die Proben in dieser Arbeit folgendermaßen verarbeitet:

1. Die heißgepreßten Scheiben ( $1 \times 10^{-2}$  m hoch,  $2 \times 10^{-2}$  m Durchmesser) werden durch eine Diamantdrahtsäge in der gewünschten Dicke abgesägt.
2. Die geschnittenen Scheiben werden mit SiC-Schleifpapier geschliffen.
3. Beide Seiten der Scheiben werden mit dem Epoxidharz an einen DIN 1.4541-Ring ( $2 \times 10^{-2}$  m Durchmesser,  $2 \times 10^{-2}$  m Höhe) geklebt. Gleichzeitig wird auch die zylindrische Oberfläche der Scheiben mit Epoxidharz bedeckt.
4. Die Proben werden in den Probebehälter eingebettet und mit zwei Silikon-Dichtungen (Firma Viton, 15.4 mm x 2.3 mm) abgedichtet.

Eine alternative Verarbeitung sieht den Verzicht auf den dritten Punkt vor. Dafür muß man die Oberfläche behandeln, wie es im fünften Punkt des letzten Paragraphen beschrieben

ist. Permeationsmessungen wurden mit beiden Verarbeitungsmethoden durchgeführt und haben zu den gleichen Ergebnissen geführt.

## 5.2 Die erste Permeationsanlage

Da die Größenordnung des Wertes des Permeationskoeffizienten nicht vorhersehbar war, mußte man eine sehr vielseitige Meßanlage entwerfen. Grundsätzliche Anforderungen sind:

- ein Totaldruckbereich stromaufwärts der Scheibe von  $10^{-3}$  bis  $10^5$  Pa,
- ein Meßsystem geeignet für Gasströme von  $10^{-11}$  bis  $10^{-3}$  Pa m<sup>3</sup>/s,
- hohe Dichtigkeit des Gesamtsystems.

Während des Entwurfs der Anlage war das Problem der Abdichtung der  $Li_4SiO_4$ -Scheibe noch nicht gelöst. Deshalb mußte auch das Kernstück der Apparatur, der Probenbehälter, so vielseitig entworfen werden, daß er mit Epoxidharz, mit Golddichtungen oder mit Silikon-Ringen abgedichtete Proben aufnehmen konnte.

Die Apparatur ist wie folgt in drei Einheiten gegliedert:

**Das erste Vakuumsystem** muß das Gas einlassen und den Druck stromaufwärts der Membrane halten und messen.

**Das zweite Vakuumsystem** liegt stromabwärts der Membrane. Dort wird der Druck des permeierenden Gases und damit der Gasstrom gemessen.

**Der Probeneinsatz** liegt zwischen den Vakuumräumen und muß die Scheibe abdichten.

**Das dritte Vakuumsystem** liegt um den Probeneinsatz und muß mögliche By-Passe verhindern.

Die Struktur der Anlage ist schematisch in Abbildung 33 auf Seite 92 dargestellt. Es folgt die detaillierte Beschreibung der Vakuumsysteme.

### 5.2.1 Das erste Vakuumsystem

Es besteht aus einem Vakuumraum, der von einer Turbomolekularpumpe (Balzers TPH 040) und einer Drehschieberpumpe als Vorvakuumpumpe (Leybold-Heraeus TRIVAC D 16B) evakuiert wird. Alle Verbindungselemente der einzelnen Teile bestehen aus Kleinflanschen mit Silikon- oder Aluminiumdichtungen. Der kleinste erreichbare Druck ist um  $10^{-4}$  Pa. Die gemessene gesamte Durchlässigkeit beträgt etwa  $10^{-9}$  Pa m<sup>3</sup>/s.

Wegen des breiten Druckmeßbereiches werden vier verschiedene Druckmeßgeräte verwendet, die in dem Schema von Abbildung 33 mit dem Kennzeichen D1, D2, D3 und D4 gezeigt sind.

1. Balzers-IKR 010, ein Gasionsmanometer mit kalter Katode. Meßbereich:  $10^{-4}$  – 1 Pa.
2. Balzers-TPR 010, ein Wärmeleitmanometer (Pirani). Meßbereich:  $10^{-1}$  –  $5 \times 10^3$  Pa.
3. Balzers-APR 010, ein piezoresistiver Meßfühler. Meßbereich: 100 –  $1.2 \times 10^5$  Pa.
4. Leybold-Haereus, ein piezoresistiver Meßfühler mit Meßbereich  $10^4$  –  $2 \times 10^5$  Pa.

Die ersten drei Meßgeräte haben einen analogen Ausgang zwischen 0.0 und 10.0 Volt. Die Spannung-Druck-Kurve wurde von der Herstellerfirma geliefert. Das Pirani-Meßrohr ist von der Gasart abhängig und braucht eine Kurve für jedes benutzte Gas. Da die Kurve für Deuterium nicht geliefert wurde, wurde das Pirani mit der Hilfe des piezoresistiven Meßfühlers geeicht. Der Kaltkathoden-Meßkopf wurde nicht geeicht, weil er nur für die Kontrolle des Enddrucks benutzt wurde.

Zwei alternative Regelventile sind für den Gaseinlaß vorhanden. Das erste ist ein magnetisches Regelventil (Firma Balzers, RME 010), das von einem Regelgerät (RVG 040) gesteuert ist. Damit verfügt man über eine Konstanzhaltung eines vorbestimmten Druckes; diese Methode ist geeignet für stationäre Messungen. Da aber die Öffnung des Ventils auch mehrere Sekunden dauern kann, ist das Regelventil für die zeitabhängigen Experimente ungeeignet. Außerdem hat der Druckbereich des Ventils in diesem Vakuumsystem eine obere Grenze von nur 5000 Pa. Deshalb wird auch ein handbetätigtes Regelventil benutzt, das über eine Gasdurchlässigkeit bis zu  $10 \text{ Pa m}^3/\text{s}$  verfügt und das eine sehr kleine Zeitkonstante (0.1-0.4 s) zeigt.

## 5.2.2 Das zweite Vakuumsystem

Das zweite Vakuumsystem liegt stromabwärts der Probe. Es besteht aus der Vakuumkammer (Meßraum), die von einer Turbomolekularpumpe (Balzers TPH 330) und einer Drehschieberpumpe als Vorvakuumpumpe (Balzers DUO 016 B) evakuiert wird, aus einem Totaldruckmeßgerät und aus einem Massenspektrometer für Partieldruckmessungen. Alle Verbindungselemente bestehen aus Cornflat-Flanschen mit Kupfer-Dichtung. Der kleinste erreichbare Druck liegt um  $10^{-7}$  Pa. Die gesamte Durchlässigkeit liegt unter  $10^{-11} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ . Das gesamte System ist bis  $150^\circ\text{C}$  erhitzbar.

**Das Spektrometersystem** (Firma Balzers) besteht aus einem Quadrupolspektrometer-analysator (QMA 140), einem Steuergerät (QMG 311) und einem Elektrometerverstärker (QME 311). Das Spektrometer wurde durch die folgenden Testlecks geeicht:

1. Leybold-Haereus Testleck 4 für Helium, Durchlässigkeit =  $4.7610^{-5} \pm 10\% \text{ Pa m}^3/\text{s}$ ,
2. Leybold-Haereus Testleck 5 für Helium, Durchlässigkeit =  $4.7010^{-7} \pm 10\% \text{ Pa m}^3/\text{s}$ ,
3. K.Schaefer OM-7 für Deuterium, Durchlässigkeit =  $6.2410^{-8} \pm 10\% \text{ Pa m}^3/\text{s}$ ,
4. K.Schaefer OM-8 für Deuterium, Durchlässigkeit =  $3.8410^{-9} \pm 10\% \text{ Pa m}^3/\text{s}$ ,
5. K.Schaefer OM-8 für Stickstoff, Durchlässigkeit =  $1.1410^{-9} \pm 10\% \text{ Pa m}^3/\text{s}$ .

Alle Testlecks arbeiten nach dem Kapillar-Prinzip und alle zeigen eine gesamte Meßgenauigkeit um 10%. Die ersten zwei haben keine Füllung und können auch mit Hilfe von Korrektur-Faktoren für andere Gase verwendet werden. Die Abweichungen sind aber in diesem Fall viel größer. Deshalb wurden quantitative Messungen mit dem Spektrometer nur für Helium, Deuterium und Stickstoff durchgeführt.

Das **Totaldruckmeßgerät** funktioniert nach dem Kaltkathode-Prinzip (Balzers IKR020) und ist gasartabhängig. Das Gerät wird von dem Hersteller für Stickstoff und Luft geeicht und Korrektur-Kurven für die anderen Gase wurden geliefert.

Die **Turbomolekularpumpe** wurde gewählt, weil ihr Saugvermögen über einen breiten Druckbereich ( $10^{-8}$  bis  $10^{-1}$  Pa) unabhängig vom Druck ist. Dieses Saugvermögen ist aber gasartabhängig. Außerdem ist sein vom Hersteller angegebener Wert nach Standard-Normen gemessen und kann nicht stimmen, wenn andere Anordnungen verwendet werden. Deshalb ist eine direkte Messung dieses Werts notwendig. Da das Produkt von Saugvermögen und Druck die Hauptmeßgröße bei den Permeationsmessungen (d.h. der Gasstrom, siehe Paragraph 6.1.1) ist, wurde eine Eichung des gesamten Systems folgendermaßen durchgeführt. Zunächst wurden zwei Regelventile geeicht; für jeden Öffnungsgrad des Ventils wurde die Steigung des Drucks in einem zuvor evakuierten Volumen  $V$  gemessen. Dadurch läßt sich die Durchlässigkeit  $Q$  der Öffnung nach der Formel:

$$Q = \frac{\Delta p}{\Delta t} V \quad (5.1)$$

ausrechnen, wobei  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  die Drucksteigung pro Zeiteinheit ist. In Abbildung 34 auf Seite 93 findet man die Charakteristik der ersten zwei verwendeten Ventile und in Abbildung 35 auf Seite 93 die Charakteristik des dritten Ventils für verschiedene Gase. Nach dem Anschluß des Ventils an den zweiten Vakuumraum läßt sich die Kurve

$$S(p_2) p_2 = Q \quad (5.2)$$

erstellen, wobei  $p_2$  der Druck stromabwärts des Ventils ist. Der Ausdruck (5.2) wird später bei der Auswertung der Meßergebnisse benutzt (Gleichung (6.1)).

### 5.2.3 Der Probeneinsatz

Der Probeneinsatz ist in Abbildung 36 auf Seite 94 gezeigt. Seine Elemente werden folgendermaßen kurz beschrieben, wie in der Abbildung bezeichnet.

1. Der Probenbehälter ist in Abbildung 37 auf Seite 95 gezeigt. Die Abdichtung der Probe erfolgt durch das Einsetzen eines mechanischen Drucks über Silikon-Dichtungen. Der Druck wird im oberen Teil des Probeneinsatzes hergestellt.
2. Ein Vakuumraum liegt um den Probenbehälter. Damit sollen Umgebungseffekte auf die Permeation vermieden werden. Diese Effekte können entstehen, weil ein Anteil der Porosität eine Öffnung auch auf der zylindrischen Seite der Scheibe hat und Luft durch diese Porosität direkt in den Meßraum fließen kann, sodaß eine Verfälschung der Messungen verursacht wird. Dieser dritte Vakuumraum wird von einer Drehschieberpumpe bis  $10^{-1}$  Pa evakuiert. Die Flansche können entweder mit Silikon- oder mit Kupfer-Dichtungen abgedichtet werden.

### 5.3 Die zweite Permeationsanlage

Die zweite Permeationsanlage kann größere Gasströme messen und man kann damit den viskosen Teil der Permeation untersuchen. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 38 auf Seite 96 gezeigt. Die Anlage besteht aus zwei kleinen Vorvakuumräumen (ca.  $2 \times 10^{-5} m^3$ ) und aus einem Probenbehälter, der zwischen den Räumen eingesetzt wird. Das System wird von einer Turbomolekularpumpe (Balzers TPH 040) und einer Drehschiebervakuumpumpe (Leybold Haereus, Trivac 16B) evakuiert. Der kleinste erreichbare Druck liegt um  $10^{-3}$  Pa. Alle Vakuumverbindungen sind Kleinflansche mit Silikon- oder Indium-Dichtungen.

Beide Vakuumräume sind mit zwei Totaldruckmeßgeräten ausgestattet und können durch Ventile von der Pumpe getrennt werden. Ein Vakuumraum wird als **Gaseinlaßsystem** (als IVr. in der Abbildung 38 gezeigt) durch ein handbetätigtes Regelventil verwendet. Seine Druckmeßgeräte sind:

Balzers-TPR 010, ein Wärmeleitmanometer. Meßbereich:  $10^{-1}$  – 5000 Pa.

Leybold-Haereus, ein piezoresistiver Meßfühler. Meßbereich:  $10^4$  –  $2 \times 10^5$  Pa.

Zu dem anderen Vakuumraum, als **Meßraum** benutzt wird (in Abbildung 38 auf Seite 96 als IIv. gezeigt), gehören zwei Meßgeräte:

Balzers-TPR 010, ein Wärmeleitmanometer. Meßbereich:  $10^{-1}$  – 5000 Pa.

Balzers-APR 010, ein piezoresistiver Meßfühler. Meßbereich: 100 –  $1.2 \times 10^5$  Pa.

Zwischen diese zwei Vakuumräume wird der **Probenbehälter** gelegt. Er besteht aus zwei Flanschen, zwischen denen die Proben mit zwei Silikonringen abgedichtet werden. Der Abdichtungsdruck wird von acht Schrauben mechanisch erzeugt (Abbildung 39 auf Seite 97).

## 6. Die Meßmethode und die Versuchsauswertung

### 6.1 Erste Permeationsanlage

In der ersten Permeationsanlage bleibt der Meßraum auch während der Messungen in Verbindung mit der Pumpe.

#### 6.1.1 Stationäre Messungen

Die Messungen erfolgen bei konstantem Druck sowohl stromaufwärts als auch stromabwärts der Scheibe. Vor jeder Messung wird der Druck in dem ersten Vakuumsystem stufenweise gesteigert. Nachdem der Gasstrom stromabwärts der Scheibe seinen stationären Wert erreicht hat, werden die Werte des Totaldruckgerätes ( $p_2$ ) und des elektrischen Stroms im Quadrupol (A) abgelesen. Die Berechnung des spezifischen Permeationstroms (C) erfolgt durch die Formel:

$$C_S = \frac{(p_2 - p_2^{(0)}) S L_S}{F_S (p_1 - p_2)} \quad (6.1)$$

für Totaldruckmessungen, und

$$C_S = \frac{(J - J^{(0)}) L_S}{F_S (p_1 - p_2)} \quad (6.2)$$

für Spektrometermessungen, wobei

$p_1$  = Druck im ersten Vakuumraum,

$p_2$  = Druck im Meßraum (er ist abhängig von  $p_1$ ),

$p_2^{(0)}$  = Druck im Meßraum, der von der Wanddesorption und den Lecks verursacht wird (er ist der Wert von  $p_2$ , bevor der Druck im ersten Vakuumraum steigt),

S = Saugvermögen der Pumpe,

J = Gasstrom im Spektrometer (abhängig von  $p_1$ ),

$J^{(0)} = J_{Des} + J_{Leck}$  = Gasstrom im Spektrometer, der von den Lecks im Vakuumraum und von der Wanddesorption verursacht wird (er ist der Wert von J, bevor der Druck im ersten Vakuumraum steigt),

$L_S$  = Höhe der Scheibe,

$F_S$  = Fläche der Scheibe

ist.

### 6.1.2 Zeitabhängige Messungen

Während **der zeitabhängigen Messungen** werden die aktuellen Werte des analogen Ausgangs des Druckmeßgerätes stromaufwärts sowie des Druckmeßgerätes und des Spektrometers stromabwärts der Scheibe durch die Analog-Digital-Schnittstelle vom Rechner gelesen und gespeichert. Die Verzögerungszeit (Time Lag) läßt sich mit der grafischen Methode der Abbildung 3 auf Seite 71 durch die Funktion

$$I = \int_0^t \frac{p_2(t) - p_2^{(0)}}{p_2(\infty) - p_2^{(0)}} dt \quad (6.3)$$

ausrechnen.  $p_2(t)$  ist der aktuelle Wert des Drucks im Meßraum und  $p_2(\infty)$  sein stationärer Wert. Eine ähnliche Funktion gilt für das Spektrometersignal A:

$$I = \int_0^t \frac{J(t) - J^{(0)}}{J(\infty) - J^{(0)}} dt. \quad (6.4)$$

Aus dem Wert der Verzögerungszeit läßt sich dann der Porenradius der untersuchten Scheibe mit der Hilfe des Ausdrucks (2.24) berechnen. Dieser Ausdruck gilt nur, wenn der Druck stromaufwärts der Scheibe sich stufenweise ändert, d.h. wenn die Druckänderungen im ersten Vakuumsystem unendlich schnell sind (siehe Anhang B). Die Steigung des Drucks  $p_1$  hat aber doch eine eigene Zeitkonstante, die ungleich Null ist. Daraus folgt, daß die experimentelle Verzögerungszeit  $\tau_{exp}$ , die von der Gleichung (6.3) oder (6.4) berechnet wird, größer als die "echte" Verzögerungszeit  $\tau_{echt}$  ist, die nur von der Länge und Diffusionskonstante  $D_m$  der Scheibe bestimmt wird.

Um die  $\tau_{echt}$  zu berechnen, wurde ein Programm entwickelt, das die Lösung der Diffusionsgleichung (Gleichung (2.7)) für eine Scheibe (eindimensionaler Fall) mit zeitabhängigen Randbedingungen berechnet. Die Eingabewerte des Programmes sind die Höhe  $L_s$  der Scheibe, die Diffusionskonstante  $D_m$  und die Drücke  $p_1(t)$  und  $p_2(t)$ . Da der Druck in den Scheiben in den benutzten Permeationsanlagen vom Druck stromabwärts der Scheiben  $p_2$  nicht beeinflußt wird (immer gilt  $p_1 \gg p_2$ ), kann man immer  $p_2 = 0$  setzen. Das Programm ist ein Finite-Element-Programm, das eine explizite Integrationsmethode benutzt. Ausgabewerte sind der Druck in der Scheibe als Funktion des Raums und der Zeit  $p(x, t)$ , der Gasstrom  $J_{Scheibe}$  stromabwärts der Scheibe, sein Integral I und die Verzögerungszeit  $\tau$ .

Im Fall von zeitunabhängigen Randbedingungen ( $p_1(t) = \text{Konstant}$ ) können die Ergebnisse des Programmes direkt mit den analytischen Ergebnissen (siehe Anhang B, Gleichung (B.4) und (B.5)) verglichen werden. Dadurch wird das Programm getestet: die Unterschiede in den Werten der Verzögerungszeit sind kleiner als 1%.

Die Werte der "echten" Verzögerungszeit  $\tau_{echt}$  werden dann für jeden zeitabhängigen Test folgendermaßen ausgerechnet:

- Die experimentellen Daten eines zeitabhängigen Tests sind die Kurven  $p_1(t)$  und  $p_2(t)$ .
- Von der experimentellen Kurve  $p_2(t)$  und  $J(t)$  werden das Integral (6.3) oder (6.4) und durch grafische Auswertung die experimentelle Verzögerungszeit  $\tau_{exp}$  berechnet.
- Mit der experimentellen Kurve  $p_1(t)$  und der Höhe der Scheibe  $L_S$  als Eingabewerte und einem iterativ anzupassenden Wert für den Diffusionskoeffizienten kann das Finite-Element-Programm eine Verzögerungszeit  $\tau_{rec}$  rechnen.
- Das Programm ändert mit einem Iterationsverfahren den Wert des Diffusionskoeffizienten, bis die berechnete Verzögerungszeit gleich der experimentellen Verzögerungszeit ( $\tau_{exp} = \tau_{rec}$ ) wird.
- Wenn diese Bedingung stimmt, ist  $D_m$  der Diffusionskoeffizient einer Scheibe, die unter den Testbedingungen ( $p_1(t)$ ) die Verzögerungszeit  $\tau_{exp}$  hat. Die "echte" oder ideale Verzögerungszeit  $\tau_{echt}$  wird dann mit der Formel (2.22)

$$\tau_{echt} = \frac{L_S^2}{6 D_m} \quad (6.5)$$

berechnet.

## 6.2 Zweite Permeationsanlage

In der zweiten Permeationsanlage wird der Meßraum vor dem Beginn der Messung von der Pumpe getrennt. Dann wird das Gas bis zu dem gewünschten Wert des Drucks in den ersten Vakuumraum eingelassen. Für den Druck im Meßraum gilt dann die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dp_2}{dt} V_2 = J = J_{Scheibe} + J_{Leck} + J_{Des} \quad (6.6)$$

wobei

$p_2$  = Druck im Meßraum,

$t$  = Zeit,

$V_2$  = Volumen des Meßraums,

$J$  = der gesamte Gasstrom im Meßraum

ist. Der Gasstrom  $J$  ist die Summe von drei verschiedenen Gasströmen:

$J_{Scheibe}$  ist der Strom, der vom ersten Vakuumraum (Gaseinlaßsystem) durch die Scheibe in den Meßraum fließt.

$J_{Leck}$  ist der Strom, der durch die Leckage des Meßraums fließt.

$J_{Des}$  ist der Strom, der von der Desorption der Meßraumwände verursacht wird.

$J_{Leck}$  und  $J_{Des}$  werden vor jedem Test mit einer Messung ohne Gaseinlaß gemessen: während stromaufwärts der Scheibe ständig evakuiert wird ( $J_{Scheibe} = 0$ ), trennt man den Meßraum von der Pumpe. Die differentielle Gleichung für den Druck wird dann:

$$\frac{dp_2}{dt} V_2 = J_{Leck} + J_{Des} \quad (6.7)$$

Da die Mechanismen, die  $J_{Leck}$  und  $J_{Des}$  verursachen, im Druckmeßbereich vom Druck unabhängig sind, läßt sich die Gleichung einfach integrieren. Die Berechnung erfolgt durch die Formel:

$$J_{Leck} + J_{Des} = \frac{\Delta p}{\Delta t} V_2 \quad (6.8)$$

Sind einmal die zwei Glieder  $J_{Leck}$  und  $J_{Des}$  bekannt, dann werden die Messungen durchgeführt.

Nach einer Übergangszeit wird das System stationär, d.h.:

$$J_{Scheibe} = \text{Konstant} \quad (6.9)$$

und

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (6.10)$$

Die experimentelle Kurve  $p_2(t)$  wird eine Gerade und von ihrer Steigung läßt sich der Wert von  $J_{Scheibe}$  folgendermaßen ausrechnen:

$$J_{Scheibe} = \frac{p_2(t_2) - p_2(t_1)}{t_2 - t_1} V_2 - J_{Leck} - J_{Des} = \text{Konstant}, \quad (6.11)$$

wobei  $t_1$  und  $t_2$  zwei Zeitpunkte innerhalb des beobachteten Zeitbereiches sind. Die Berechnung des spezifischen Permeationsstroms  $C$  erfolgt dann mit der Formel:

$$C_s = \frac{J_{Scheibe} L}{(\bar{p}_1 - \bar{p}_2) F_s} \quad (6.12)$$

wobei

$$\bar{p}_1 = \frac{p_1(t_2) + p_1(t_1)}{2}$$

und

$$\bar{p}_2 = \frac{p_2(t_2) + p_2(t_1)}{2}$$

die zeitlichen Mittelwerte von  $p_1$  bzw. von  $p_2$  für die Dauer der Messung sind.

Auch mit dieser Anlage ist es möglich, Verzögerungszeitberechnungen durchzuführen. Die mathematische Behandlung im Kapitel 2 und in Anhang B erwies, daß die Verzögerungszeit (Time Lag) für einen reinen molekularen Strom grafisch von der Kurve

$$I = \int_0^t J dt$$

ermittelt werden kann. In dem vorliegenden Fall gilt der Ausdruck:

$$I = \int_0^t J_{Scheibe} dt = p_2(t)V - J_{Leck} - J_{Des} \quad (6.13)$$

In den meisten Fällen kann man das Glied

$$\frac{(J_{Leck} + J_{Des})}{V}$$

vernachlässigen, sodaß sich die Verzögerungszeit  $\tau_{exp}$  direkt aus der Meßkurve  $p_2(t)$  berechnen läßt. Da aber die Permeationsmessungen mit der zweiten Anlage in einem Druckbereich durchgeführt werden, wo der Beitrag vom viskosen Permeationsstrom nicht vernachlässigt werden darf, stimmt die mathematische Behandlung nicht mehr. Die Ergebnisse der Berechnung haben deshalb nur eine qualitative Bedeutung und werden nicht in dieser Arbeit angegeben.



## 7. Ergebnisse

### 7.1 Stationäre Messungen

Es wurden Scheiben mit Durchmessern zwischen  $1.4 \times 10^{-3}$  und 0.01 m untersucht. Für jede Scheibe wurden die experimentellen Werte des spezifischen Gasstroms mit Hilfe der Gleichung (2.12) interpretiert und die Werte von  $B_0$  und  $K_0$  berechnet. In Tabelle 6 auf Seite 58 sind die Werte der physikalischen Konstanten, die in der Berechnung von  $B_0$  und  $K_0$  benutzt werden, für jedes Gas angegeben.

Bei den **Messungen der ersten Permeationsanlage** hat sich kein Wert von  $B_0$  ergeben, weil die Steigung der Kurve (2.17) in einem Diagramm  $C_S$  in Funktion von  $\bar{p}$  in allen Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit gleich null ist. Das heißt, daß in dem Meßbereich der ersten Anlage der Gasstrom durch die  $Li_4SiO_4$ -Scheiben ausschließlich molekular ist. Der Wert von  $K_0$  kann dann direkt von der vereinfachten Formel (s. Gleichung (2.18)):

$$K_0 = \frac{3}{4} \frac{C_S}{v_{av}} \quad (7.1)$$

ausgerechnet werden. In Abbildung 40 auf Seite 98 finden sich z.B. die Meßergebnisse der Scheibe Nr. 30. Auf der x-Achse ist der Mittelwert des Drucks in der Scheibe  $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2} \simeq \frac{p_2}{2}$  und auf der y-Achse die Werte von  $K_0$ . Die Gerade stellt den Mittelwert von  $K_0$  dar. Der mittlere quadratische Fehler ist auch angegeben. Die Mittelwerte des molekularen Permeationskoeffizienten sind für jede Scheibe und je Scheibe für jedes verwendete Gas in Tabelle 7 auf Seite 59 zusammengefaßt: in der ersten Spalte findet sich das Kennzeichen des Testes (die Buchstabe T und die Nummer der Scheibe) und in der zweiten die Höhe der getesteten Scheibe; danach folgen die Werte des molekularen Permeationskoeffizienten  $K_0$  in  $[m]$  für jedes verwendete Gas. Einige Scheiben wurden vor und nach einer thermischen Behandlung untersucht (siehe unten). In diesem Fall sind die vor und nach der Behandlung durchgeführten Tests mit einem (k) für "kalt" bzw. mit einem (w) für "warm" unterschieden. Einige Tests wurden mit der gleichen Scheibe, aber mit verschiedenen Höhen durchgeführt. Sie werden mit den Buchstaben A, B, C und D zwischen Klammern unterschieden (siehe unten). Die Abweichung der Daten liegt im Fall des Stickstoffs zwischen 1.0 und 15% des Wertes von  $\bar{K}_0$ . Bei den anderen Gasen kann die Abweichung in einigen Fällen bis zu 20% steigen. Das kommt daher, daß das Druckmeßgerät am besten für Messungen mit Stickstoff und Luft geeignet ist. Die Korrekturfaktoren, die die Berechnung des spezifischen Gasstromes C bei anderen Gasen ermöglichen (siehe Kap.5), führen zu größeren Fehlern. Die gleichen Abweichungen werden auch gefunden, wenn die Werte von  $K_0$  bei den verschiedenen Gasen verglichen werden. Auch das beruht auf den Korrekturfaktoren.

Insgesamt läßt sich sagen, daß innerhalb des Meßfehlers die mit verschiedenen Gasen gemessenen Werte des molekularen Permeationskoeffizienten der einzelnen Scheiben gut übereinstimmen.

Mit der Ausnahme der Tests T8 und T50, die später diskutiert werden, liegen alle Werte von  $K_0$  in einer Größenordnung zwischen ca.  $8 \times 10^{-11}$  und  $7 \times 10^{-10}$  m. Diese Streuung der Daten kann nicht nur mit den Meßfehlern erklärt werden. Eine Diskussion darüber wird später zusammen mit den Daten der zweiten Anlage durchgeführt.

Die Ergebnisse der **Messungen mit der zweiten Permeationsanlage** sind von Abbildung 41 auf Seite 99 bis zu Abbildung 44 auf Seite 102 zu finden, wo die berechneten Werte des spezifischen Gasstroms  $C_s$  (Gleichung (6.12)) als Funktion des Mittelwerts des Drucks in der Scheibe angegeben sind. In den Abbildungen sind auch die Interpolationskurven (Gleichung (2.17))

$$C_s = \frac{B_0}{\eta} \bar{p} + K \quad (7.2)$$

gezeigt und die Werte der Parameter der linearen Interpolation  $\frac{B_0}{\eta}$  und  $K$  angegeben. Die Werte von  $B_0$  und  $K_0$  sind in der Tabelle 8 auf Seite 61 zusammengefaßt. In der ersten Spalte findet sich das Kennzeichen des Tests (die Buchstabe E und die Nummer der Scheibe). Danach folgen die Höhe der Scheibe und das verwendete Gas. In der vierten und fünften Spalte finden sich die Werte von  $B_0$  und  $K_0$ . Die anderen Spalten werden im Paragraph 7.1.1 erklärt. Mit Ausnahme von Test E20 liegen die Werte des molekularen Permeationskoeffizienten zwischen ca.  $1 \times 10^{-10}$  und  $4 \times 10^{-10}$  m und bestätigen die Ergebnisse der ersten Anlage. Die Werte des viskosen Permeationskoeffizienten liegen zwischen  $4 \times 10^{-18}$  und  $4 \times 10^{-17} m^2$ . Die Interpolation zeigt durchschnittliche Fehler kleiner als 1%. Trotzdem sind größere (leider nicht abschätzbare) Fehler in der Berechnung von  $B_0$  zu erwarten. Dies kommt daher, daß die Steigung ( $B_0/\eta$ ) der experimentellen Kurve von  $C_s$  im untersuchten Druckbereich sehr klein ist. Außerdem ist in diesem Druckbereich die viskose Komponente des Stroms noch nicht völlig entwickelt. Dies sieht man sehr gut bei den Scheiben 24 und 35, die mit beiden Meßanlagen untersucht worden sind. In Abbildung 45 auf Seite 103 sind die Ergebnisse von E24 und T24 in einem logarithmischen Diagramm gezeigt. Im Diagramm sind die nur mit den Daten von E24 berechnete Interpolationskurve und die mit den Daten von E24 und T24 berechnete Interpolationskurve verglichen. In Abbildung 46 auf Seite 104 sind in der gleichen Weise die Ergebnisse von E35(C) und T35(C) gezeigt. Die logarithmischen Diagramme zeigen, daß die Meßdaten der zweiten Meßanlage am Anfang der "viskosen Steigung" (d.h. im "Slip"-Bereich) liegen. In diesem Bereich ist die Gleichung (2.17) eine zu starke Vereinfachung und ebendort sind die größten Fehler zu erwarten. In Tabelle 9 auf Seite 62 sind die Ergebnisse der Interpolation als TE24 und TE35(c) angegeben. Der Vergleich der Ergebnisse von E24 und TE24 zeigt befriedigende Übereinstimmung, aber im Fall von E35(C) und TE35(C) kommt man zu einer Abweichung von ca. 40% für  $K_0$  und von 50% für  $B_0$ .

Alle Werte von  $K_0$  aus der ersten und zweiten Anlage sind für Stickstoff auch in Abbildung 47 auf Seite 105 als Funktion der Höhe der Scheiben zusammengefaßt. Die Werte von  $K_0$  streuen über mehr als eine Größenordnung. Für diese Abweichung der Daten gibt es mehrere mögliche Gründe:

- die Abweichungen in der Dichte und in der Porosität der heißgepreßten Scheiben, die die Messungen mit dem Hg-Porosimeter gezeigt haben und deren Ursachen auf die Abweichungen in der Dichte der  $Li_4SiO_4$ -Kügelchen und in den Werten der Parameter des Heißpreßverfahrens zurückzuführen sind;
- die unterschiedliche Wassermenge, die die Scheiben nach der Lagerart und den Behandlungen enthalten können, und allgemeiner das Vorhandensein von Flüssigkeiten, die die Poren teilweise schließen können;
- die Inhomogenität der Dichte, die von der raumabhängigen Verteilung des Drucks innerhalb der Scheibe während des Heißpreßverfahrens verursacht wird;
- die Entstehung von Mikrorissen, die die Permeation direkt beeinflussen können.

Damit die Streuung der Daten besser verstanden werden kann, wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt:

1. Homogenitäts-Experimente,
2. Wassergehalt-Experimente.

Bei den **Homogenitätsexperimenten** ist die Abhängigkeit der Permeationskoeffizienten einer Scheibe von ihrer Dicke untersucht worden. Es kann nämlich passieren, daß innerhalb einer heißgepreßten Scheibe die Dichte nicht homogen ist. Je größer das Verhältnis von Höhe und Durchmesser ist, desto größer ist die Inhomogenität. Dies kommt daher, daß während des Heißpreßverfahrens der mechanische Druck ein Maximum auf der Kontaktfläche zwischen den Kolben und der Scheibe und ein Minimum auf der inneren Wand der Matrix hat. Da die Dichte und die Porosität der Scheiben in Zusammenhang mit dem Herstellungsdruck stehen, könnte es sein, daß die Scheiben geringere Porosität in der Nähe der flachen Seiten als in der Mitte zeigen. Deshalb wurde der folgende Test durchgeführt: zuerst wurde die Permeation einer dicken Scheibe (ca. 0.01 m) gemessen, danach wurde die Scheibe auf beiden Seiten geschliffen und wieder die Messung durchgeführt. Dies wurde mehrere Male wiederholt und mit drei verschiedenen Scheiben, wie in der Tabelle 10 auf Seite 63 gezeigt wird. Die Ergebnisse sind zusammen mit den anderen in Tabelle 7 auf Seite 59 und Tabelle 8 auf Seite 61 angegeben und in Abbildung 48 auf Seite 106 hervorgehoben. Die Daten, die zu einer einzigen, mehrere Mal geschliffenen Scheibe gehören, sind mit einer Linie verbunden.

Es gibt zwar eine Abweichung des Werts von  $K_0$  als Funktion von der Höhe der Scheibe, es kann aber kein Trend entdeckt werden. Zwei Kurven zeigen einen niedrigen Wert von  $K_0$  bei größeren Höhen, aber bei der dritten Kurve ist es genau umgekehrt. Diese Ergebnisse bestätigen die Hg-Porosimeter-Messungen, die keinen bemerkenswerten Porositätsunterschied zwischen dem oberen, mittleren und unteren Teil einer Scheibe ergeben haben.

Mit den **Wassergehalt-Experimenten** wurde der Einfluß des Wassergehalts auf die Permeationseigenschaften der Scheibe untersucht. Wie schon im Kapitel 3 erwähnt, ist das Lithiumorthosilikat hygroskopisch. Die Schichten des auf der Porenwand adsorbierten Wassers können entweder die kleinsten Poren schließen oder die Querschnittsfläche aller Poren verkleinern. Beide Effekte führen zu einer Reduzierung des Gasstroms durch die Scheiben. Deshalb wurden einige Scheiben vor und nach einer thermischen Behandlung untersucht, die die Entfernung des Wassers bewirken sollte. In der Tabelle 7 sind die Permeationstests vor bzw. nach der thermischen Behandlung mit dem Buchstaben k bzw. w bezeichnet.

1. Die Scheiben 8 und 50 waren mit Petroleum leicht imprägniert. Bei der thermischen Behandlung blieb die Scheibe 8 etwa 3 Stunden bei 300°C unter Schutzgas, die Scheibe 50 wurde dagegen bis 900°C erhitzt. Diese Scheiben zeigen einen sehr großen Sprung der Werte von  $K_0$  vor und nach der Behandlung. Die Gewichtsänderung beträgt ca. 1%. Es ist aber unmöglich, von diesem gesamten Gewichtsverlust den Wasseranteil und den Petroleumanteil auszurechnen. Damit wurde einfach demonstriert, daß die Anwesenheit von Flüssigkeit in den Poren die Werte des molekularen Permeationskoeffizienten um mehr als eine Größenordnung verkleinern kann.
2. Die Scheiben 22 und 23 blieben 3 Stunden bei 300°C unter Schutzgas. Diese Scheiben wurden direkt nach dem Heißpreßverfahren mit Epoxid-Harz und Stahl-Ringen verarbeitet; deshalb durfte die Temperatur nicht höher als 300°C sein (siehe Paragraph 5.1.1). Bei 300°C aber findet sich der erste "Release-Peak" von Wasser in Lithiumorthosilikat und eine Behandlung bei dieser Temperatur ist zum Zweck der Wassergehalt-Experimente schon sinnvoll /24/. In beiden Fällen haben die Proben (eine Scheibe mit Epoxidharz und je zwei Stahlringen) einen Gewichtsverlust von einigen Hundertstel-Gramm gezeigt. Wenn der ganze Gewichtsverlust der Lithiumorthosilikat-Scheibe zugeschrieben wird, ergibt das eine Wasserabnahme von ca. 0.5% des Gewichtes. Da aber das Wasser auf den Harz- und Stahl-Oberflächen zu dem Gewichtsverlust beiträgt, ist der berechnete Wert nur eine Abschätzung. Für alle Testpaare liegen die Unterschiede im Wert des molekularen Permeationskoeffizienten innerhalb des Meßfehlers. Für einige Gase ist  $K_0$  nach der Behandlung sogar kleiner als vorher.
3. Die Scheibe 24 blieb zunächst 3 Tage an der Luft. So sollte die Scheibe Wasser aufnehmen, sodaß die Unterschiede zwischen der Permeationsuntersuchung vor und nach der thermischen Behandlung größer würden. Die Gewichtszunahme während des Aufenthalts an der Luft betrug aber nur ca. 0.15%. Die Scheibe wurde einmal untersucht, dann wie die Scheiben 22 und 23 behandelt und noch einmal untersucht. Ein Gewichtsverlust in Höhe der Gewichtszunahme wurde nach der thermischen Behandlung gemessen. Wiederum ist die Zunahme des Werts von  $K_0$  sehr gering.

Die Ergebnisse der Wassergehalt-Experimente für Stickstoff sind in Abbildung 49 auf Seite 107 gezeigt. Vor dem Hintergrund der gesamten Ergebnisse sind die Daten der Wassergehalt-Experimente mit einem größeren Symbol gezeigt und jedes Testpaar mit einer Linie verbunden.

Zwei Gründe können diesen kaum spürbaren Einfluß von Wasser auf die Permeationseigenschaften des Lithiumorthosilikat erklären.

- Eine thermische Behandlung bei 300°C ist nicht genug, um das Wasser aus den Poren herauszuziehen.
- Die Scheiben, die direkt nach dem Heißpreßverfahren untersucht werden, enthalten einen sehr geringen Wassergehalt.

Eine Behandlung bei höherer Temperatur kann aber eine kaum abschätzbare Entstehung von Mikrorissen verursachen, und ein langer Aufenthalt der Scheibe an der Luft kann zu einer starken Reaktion zwischen Wasser und  $Li_4SiO_4$ -Körnern führen.

Aus den diskutierten Ergebnissen der Homogenitäts- und Wassergehalt- Experimente läßt sich der Schluß ziehen, daß die großen Abweichungen der Permeationskoeffizienten als statistische Abweichungen zu betrachten sind, die wegen des Startmaterials und des Herstellungsverfahrens für die keramischen Materialien allgemein und besonders für Lithiumorthosilikat typisch sind.

Die Mittelwerte des molekularen Permeationskoeffizienten sind in Tabelle 11 auf Seite 64 für jedes Gas zusammengefaßt. Mit der Ausnahme der Tests T8 und T50 wurden alle Tests für die Rechnung der Mittelwerte verwendet.

### 7.1.1 Die Abschätzung des mittleren Porenradius

Der molekulare Permeationskoeffizient  $K_0$  ist eine Funktion der Porositätseigenschaften:

$$K_0 = f(\varepsilon r_p) \quad , \quad (7.3)$$

wobei  $\varepsilon$  die gesamte Porosität und  $r_p$  der Mittelwert des hydraulischen Porenradius ist. Gilt das "zylindrische Poren"-Modell, dann ist die Funktion  $f(\varepsilon r_p)$  eine Gerade mit Steigung  $\frac{\delta}{k_m q^2}$  (vgl. Gl. 2.20). Man kann versuchen, die Permeationseigenschaften als Funktion der Ergebnisse des Quecksilber-Porosimeters auszudeuten:

$$K_0 = f(\varepsilon_{Hg} r_{Hg}) \quad , \quad (7.4)$$

wobei  $\varepsilon_{Hg}$  die gesamte Porosität der Scheibe und  $r_{Hg}$  der Mittelwert des Porenradius sind, die von dem Quecksilber-Porosimeter gemessen wurden. Elbel /23/ hat die Ergebnisse der Untersuchungen an Lithiumorthosilikat- und  $Li_2SiO_3$ -Proben in einem Diagramm zusammengefaßt. Auf der x-Achse sind die Porositätseigenschaften (das Produkt  $\varepsilon_{Hg} \times r_{Hg}$ ) und auf der y-Achse die Permeationseigenschaften als  $K_0$  in [cm] angegeben. Die von

Elbel untersuchten Proben wurden mit einem Heißpreßverfahren hergestellt und hatten eine Porosität zwischen 10% und 30% und einen molekularen Permeationskoeffizienten zwischen  $1 \times 10^{-7}$  und  $1 \times 10^{-9}$  m. Das Diagramm ist in Abbildung 50 auf Seite 108 gezeigt. Die Daten lassen sich gut mit der gezeigten Geraden vergleichen.

Die Porosität der in dieser Arbeit untersuchten  $Li_4SiO_4$ -Scheiben ist kleiner als die Porosität der Proben von Elbel. Die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit in Bezug auf die Gerade von Abbildung 50 erfolgt nur, wenn die Parameter  $k_m$ ,  $\delta$  und  $q$  unabhängig von der Porosität angenommen werden können.

Die Porosimeter-Messungen des Kapitels 4 zeigen, daß zwei Gruppen von Poren vorhanden sind:

eine erste Gruppe mit einem Mittelwert des Radius um  $0.3 \mu\text{m}$  und einer gesamten Porosität zwischen 0.9 und 1.8%,

eine zweite Gruppe mit einem Mittelwert des Radius zwischen  $0.006$  und  $0.030 \mu\text{m}$  und einer gesamten Porosität zwischen 0.8% und 1.7%.

Der Beitrag der einzelnen Gruppen zu der Permeation ist nicht bekannt. Man kann zwei extreme Annahmen machen, d.h., daß nur die Poren der ersten Gruppe (Annahme A) oder der zweiten (Annahme B) für die gesamte Permeation verantwortlich sind. Die zwei Ergebnisse sind im Diagramm der Abbildung 50 gezeigt. Im ersten Fall (Annahme A) liegen die Ergebnisse abseits der Geraden, während die Annahme B eine gute Übereinstimmung gibt. Das Resultat stützt die Annahme, daß die kleineren Poren (zweite Gruppe) mehr als die größeren die Porositätseigenschaften bestimmen.

Aus den Messungen der zweiten Meßanlage, wobei beide Permeationskoeffizienten meßbar sind, ergibt sich eine andere Abschätzung des Porenradius. Aus dem Verhältnis des viskosen und des molekularen Permeationskoeffizienten läßt sich der Porenradius direkt berechnen, ohne daß der Wert der Tortuosität bekannt sein muß:

$$\frac{B_0}{K_0} = r_P \frac{k_m}{k_v \delta} \quad (7.5)$$

Da die Formen der Poren nicht bekannt sind, kann willkürlich für das Verhältnis  $k_v/k_m$  der Wert 2 angenommen werden, der zylindrischen Poren entspricht. Für  $\delta$  wird hier der Wert 1 angenommen. Die Gleichung (7.6) wird dann:

$$r_P = 2 \frac{B_0}{K_0} \quad (7.6)$$

Die mit der Gleichung (7.5) berechneten Werte von  $r_P$  sind in der fünften Spalte der Tabelle 8 auf Seite 61 angegeben. Die Werte liegen zwischen  $0.03$  und  $0.36 \mu\text{m}$  mit einem Mittelwert von  $0.15 \mu\text{m}$ . Werden aber die Mittelwerte von  $B_0$  und  $K_0$  für alle Messungen und alle Gase mit der Gleichung (7.5) benutzt ( $B_0 = 1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  und  $K_0 = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), bekommt  $r_P$  den Wert von  $0.09 \mu\text{m}$ . Der Radius  $r_P$  ist ein hydraulischer Radius, sodaß der echte Mittelwert des Porenradius  $2 \times r_P = 0.19 \mu\text{m}$  wird. Dieser Wert des Porenradius liegt

sehr nahe an dem Mittelwert des Porenradius, der bei den Messungen des Quecksilber-Porosimeters ermittelt wurden:  $\overline{r_{Hg}} = 0.16 \mu\text{m}$ . Diese Berechnungsart deutet darauf hin, daß auch die größeren Poren an der Permeation teilhaben. Allerdings ist die Berechnung nicht nur durch die Fehler, die von den Annahmen für  $k_v$ ,  $k_m$  und  $\delta$  verursacht werden, sondern auch von denen von  $B_0$  belastet.

Noch eine Abschätzung des Porenradius kann direkt von den Werten von  $K_0$  durchgeführt werden. Dafür braucht man aber die Tortuosität. In der letzten Spalte der Tabelle 8 auf Seite 61 sind die Werte der Tortuosität für jeden Test angezeigt, die mit der folgenden Formel berechnet wurden (s. Gleichung (2.20)):

$$q = \sqrt{\frac{r_p \varepsilon \delta}{K_0 k_m}}, \quad (7.7)$$

wobei für  $r_p$  der entsprechende Wert der vierten Spalte, für  $\delta$  und für  $k_m$  der Wert 1 (entsprechend dem zylindrischen Modell) und für die Porosität der Wert 2% angenommen wurde. Der Mittelwert der Tortuosität ist 2.8. Dieser Wert ist vernünftig. Für Kugelschüttungen wird normalerweise der Wert von  $\sqrt{2}$  benutzt, aber für gesinterte oder heißgepreßte Körper besonders im Fall von kleinen Werten der Porosität sind Werte größer als 2 zu erwarten. Vom Ausdruck des molekularen Permeationskoeffizienten kann man dann einen Wert für den Porenradius folgendermaßen ausrechnen:

$$r_p = \frac{K_0 q^2 k_m}{\varepsilon \delta}. \quad (7.8)$$

Mit den Annahmen

$K_0 = 3.49 \times 10^{-10} \text{ m}$  (es ist der Mittelwert des molekularen Permeationskoeffizienten von Tabelle 11 auf Seite 64),

$\varepsilon = 0.02$ ,

$q = 2.8$ ,

$k_m = 1$  und

$\delta = 1$

wird ein Wert von  $0.14 \mu\text{m}$  (echter Porenradius  $0.28 \mu\text{m}$ ) berechnet. Es ist aber genug, den Wert 2.0 für  $q$  anzunehmen, damit der Porenradius den viel kleineren Wert von  $0.07 \mu\text{m}$  (echter Porenradius  $0.14 \mu\text{m}$ ) bekommt. Wegen der großen Ungenauigkeit für die Tortuosität können diese Werte nur als Bestätigung der Ergebnisse der Messungen des Quecksilber-Porosimeters interpretiert werden.

**Aus den mikroskopischen Beobachtungen und aus den Ergebnissen der Porosimeter-Untersuchung und der Permeationsmessungen kann die  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Porosität mit dem folgenden Modellen ausgedeutet werden:**

**Alle Poren finden sich an den Korngrenzen.**

**Den Korngrenzen entlang folgen kleinere und größere Poren aufeinander.**

Beide Gruppen von Poren tragen zur Gaspermeation bei.

## 7.2 Die zeitabhängigen Messungen

Die Ergebnisse der zeitabhängigen Permeationsmessungen sind für die Scheiben T6, T8, T9, T22, T23 und T24 in der Tabelle 12 auf Seite 65 zusammengefaßt. In der ersten Spalte findet sich das Kennzeichen des Tests, in der zweiten das verwendete Gas (es wurde immer Stickstoff verwendet) und in der dritten die Dicke der Scheibe. Für jede Scheibe wurden mehrere zeitabhängige Versuche durchgeführt, wobei der Druck  $p_1$  stromaufwärts der Scheibe verschiedene Werte hatte. Für jeden einzelnen Versuch wurde der Wert von  $\tau_{exp}$  ausgerechnet, vom Wert von  $\tau_{exp}$  wurde die Verzögerungszeit des ersten Vakuumraums abgezogen, wie in Paragraph 6.1.2 beschrieben, und  $\tau_{echt}$  berechnet. In der vierten Spalte der Tabelle 12 sind die Mittelwerte des  $\tau_{echt}$  für jede Scheibe angegeben. In der fünften Spalte finden sich die Werte des Porenradius  $r_{TL}(1)$ , die vom Ausdruck (2.24)

$$r_{TL} = \frac{L_S^2 q_{TL}^2}{4 \tau_{echt} v_{av} \delta}, \quad (7.9)$$

mit den Annahmen

$$\begin{aligned} \delta &= 1 \\ q_{TL} &= 3 \times q_{stat} \\ q_{stat} &= 2.8 \end{aligned}$$

berechnet wurden. Die Annahme für  $q_{TL}$  entspricht dem dreidimensionalen "zylindrische Poren"-Modell (Gleichung (2.25)). Die Werte von  $r_{TL}$  liegen zwischen ca. 0.04 und 0.7  $\mu\text{m}$ . In der sechsten Spalte finden sich die Werte von  $r_{TL}(2)$ , die vom Ausdruck (7.9) mit der Annahme  $q_{TL} = q_{stat}$  berechnet wurden, die dem eindimensionalen "zylindrische Poren"-Modell entspricht. Die Werte von  $r_{TL}(2)$  sind 9 mal kleiner als die von  $r_{TL}(1)$  und liegen zwischen 0.004 und 0.07  $\mu\text{m}$ . In der siebten Spalte sind die Werte der Porenradien  $r_{stat}$  angegeben, die mit dem Ausdruck (7.8) berechnet wurden. Da  $r_p$  ein hydraulischer Radius ist, muß der Ausdruck mit 2 multipliziert werden, damit ein Vergleich mit dem echten Porenradius  $r_{TL}$  ermöglicht wird:

$$r_{stat} = 2 \times \frac{K_0 q_{stat}^2 k_m}{\varepsilon \delta} \quad (7.10)$$

wobei

$$\begin{aligned} \delta &= 1, \\ k_m &= 1, \\ q_{stat} &= 2.8, \\ \varepsilon &= 2\%, \end{aligned}$$

ist. Die Werte von  $r_{stat}$  liegen zwischen 0.01 und 0.27  $\mu\text{m}$ . Gegenüber  $r_{stat}$  ergibt die Rechnung von  $r_{TL}(1)$  für fast alle Scheiben einen höheren Wert des Porenradius, die von  $r_{TL}(2)$  einen kleineren Wert. Daraus folgt, daß das dreidimensionale "zylindrische Poren"-Modell die Werte der Porenlänge  $L_{stat}$ . (Gleichung (2.25)) und des Porenradius  $r_{TL}$  überschätzt, während das eindimensionale Modell diese Werte unterschätzt. Eine Erklärung dafür ist im Paragraph 2.2.1 angegeben. Dies gilt auch für die Verzögerungszeitmessungen mit der Scheibe 26, die in der Tabelle 13 auf Seite 66 angegeben sind. Außerdem zeigen die Werte von  $r_{TL}$  eine große Abhängigkeit von der Dicke der Scheibe, die die stationären Messungen nicht erwiesen haben. In Abbildung 51 auf Seite 109 ist diese Abhängigkeit grafisch dargestellt. Die Werte von  $r_{TL}$  und  $r_{stat}$  sind als Funktion von der Dicke der Scheibe gezeigt. Dieselbe Anomalie zeigen auch die Ergebnisse für die Scheibe 30, die in der Tabelle 14 auf Seite 67 und in der Abbildung 52 auf Seite 110 zusammengefaßt sind. Bei dieser Scheibe wurden zeitabhängige Messungen mit verschiedenen Gasen durchgeführt. In der fünften Spalte der Tabelle ist das Verhältnis zwischen  $\tau_{echt}$  von anderen Gasen und  $\tau_{echt}$  des Stickstoffs angegeben. Wenn die Theorie stimmt, dann ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\frac{\tau(\text{Gas})}{\tau(N_2)} = \frac{v_{av}(N_2)}{v_{av}(\text{gas})} = \sqrt{\frac{m(\text{Gas})}{m(N_2)}} \quad , \quad (7.11)$$

wobei  $m$  das molekulare Gewicht ist. Der theoretische Wert dieses Verhältnisses ist in der dritten Spalte der Tabelle 6 auf Seite 58 angegeben. Mit der Ausnahme der kleinsten Höhe (Test T30(D)) stimmen die experimentellen Werte des Verhältnisses (7.11) sehr gut mit den theoretischen überein. Dies ist eine wichtige Bestätigung des in der vorliegenden Arbeit ausgewählten Interpretationsmodelles. Beim Test T30(D) ist diese Übereinstimmung nicht mehr vorhanden. Besonders für Helium und Deuterium ist die Abweichung groß; statt des theoretischen Werts von 0.38 werden Werte von 0.59 für Helium bzw. 1.00 für Deuterium ausgerechnet. Es gibt keine eindeutige Erklärung dafür. Wahrscheinlich kann das experimentelle System eine Verzögerungszeit um oder kleiner als 1 Sekunde nicht mehr genau genug messen. Dies würde auch die vorher erwähnte Anomalie erklären. Den dünnsten Scheiben werden zu große Verzögerungszeiten zugeschrieben und dies spiegelt sich in den Werten des Porenradius.

In Abbildung 53 auf Seite 111 sind die Werte von  $r_{TL}(1)$ ,  $r_{TL}(2)$  und  $r_{stat}$  für alle Scheiben angegeben (mit der Ausnahme der Scheibe 8, die mit Petroleum imprägniert war). Im Diagramm sind auch die Streuzonen der drei Arten von Messungen eingezeichnet. Die Werte von  $r_{TL}(1)$  zeigen eine Überschätzung und die von  $r_{TL}(2)$  eine Unterschätzung der Porenradien im Vergleich mit den Werten aus den stationären Messungen. Die Ungenauigkeit des dreidimensionalen und des eindimensionalen 'zylindrische Poren'-Modells für Verzögerungszeit-Messungen (s. Paragraph (2.2.1)) ist die Erklärung dafür. Aus dem Verhältnis von  $r_{TL}$  und  $r_{stat}$  läßt sich der richtige Korrekturfaktor  $\sigma$  für zeitabhängige Messungen:

$$\frac{r_{stat}}{r_{TL}(1)} = \frac{q_{stat}^2}{q_{TL}^2} = \frac{\sigma^2}{9} \quad , \quad (7.12)$$

wobei  $q_{TL} = \sigma q_{stat}$  oder  $L_{TL} = \sigma L_{stat}$  ist. Werden die Mittelwerte von  $r_{TL}(1)$  und  $r_{stat}$  in den Ausdruck eingeführt, dann bekommt  $\sigma$  den Wert 2.6 statt 3, wie das dreidimensionale "zylindrische Poren"-Modell vorsieht.

### 7.3 Isotopenaustausch-Experimente

Im Rahmen der Tritiumfreisetzungsmodellierung wäre es sehr wichtig zu wissen, ob und in welcher Weise ein Isotopenaustausch zwischen dem in der Gasphase enthaltenen Wasserstoff und dem Tritium, das als HTO auf der  $Li_4SiO_4$ -Porenoberfläche absorbiert ist, stattfindet.

Mit Hilfe des Massenspektrometers der in dieser Arbeit benutzten ersten Permeationsanlage ist es möglich, diesen Isotopenaustausch zu untersuchen. Die Blanketbedingungen wurden mit Deuterium in der Gasphase und Wasser auf der  $Li_4SiO_4$ -Porenoberfläche simuliert. Es wurden die folgenden qualitativen zeitabhängigen Experimente durchgeführt:

1. Mit einer Scheibe, die noch nicht in Kontakt mit Deuterium gekommen war, wurde ein zeitabhängiger Test mit Deuterium durchgeführt. Damit ergab sich die Kurve  $J(t)$ , die in diesem Fall  $J_{D_2}^{\beta_2}$  benannt wurde.
2. Die Scheibe blieb danach lange Zeit (Stunden) unter Deuteriumstrom, sodaß sie von diesem Gas gesättigt wurde.
3. Danach wurden die Vakuumräume und die Scheibe evakuiert und der zeitabhängige Test mit Deuterium wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorher wiederholt. Diesmal ergab sich die Kurve  $J_{D_2}^{\beta_2}$ .
4. Nach einer zweiten Evakuierung wurde der Test mit Helium noch einmal wiederholt (Kurve  $J_{He}$ ).

Diese Reihenfolge wurde bei Raumtemperatur für viele Scheiben durchgeführt. Hätte ein Isotopenaustausch bei dem ersten Test stattgefunden, dann wäre der Deuteriumstrom  $J_{D_2}^{\beta_2}$  im Vergleich mit der Kurve  $J_{D_2}^{\beta_2}$  (schon gesättigte Scheibe) oder  $J_{He}$  (Edelgas) "gebremst" oder verzögert worden. Die möglichen theoretischen Unterschiede zwischen der Kurve  $J_{D_2}^{\beta_2}$  und den anderen sind in Abbildung 54 auf Seite 112 qualitativ gezeigt.

Innerhalb der Meßgenauigkeit wurde in keinem Fall ein Unterschied zwischen den Kurven gemessen. Ein Beispiel eines Isotopenaustausch-Experimentes findet sich in Abbildung 55 auf Seite 113.

## 8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit läßt sich unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen:

- Für Permeationsmessungen mußten  $Li_4SiO_4$ -Scheiben hergestellt werden. Zunächst wurde das Heißpreßverfahren untersucht und optimiert. Es wurden Scheiben mit einem Durchmesser von  $2.0 \times 10^{-2}$  m und einer Dicke von  $1.0 \times 10^{-2}$  m hergestellt. Die Scheiben wurden mit einer Drahtsäge zerlegt, sodaß Scheiben mit einer Dicke zwischen  $1.4 \times 10^{-3}$  und  $1.0 \times 10^{-2}$  m für Permeationsmessungen zur Verfügung standen. Es wurde auch versucht, Scheiben aus der Schmelzphase herzustellen. Dieses alternative Herstellungsverfahren scheiterte wegen einer zu großen Inhomogenität und Zerbrechlichkeit der Scheiben.
- Die Mikrostruktur der für das keramische Blanket des KfK vorgesehenen  $Li_4SiO_4$ -Schott- Kugeln und die Mikrostruktur der untersuchten  $Li_4SiO_4$ -Scheiben sind sehr ähnlich. Optische Beobachtungen erweisen in beiden Fällen Körner mit Durchmessern zwischen ca. 40 und 70  $\mu\text{m}$ . Die Korngrenzen scheinen ziemlich breit und mit einigen Haftungsdefekten, deren charakteristische Größe zwischen 0.01 und 0.1  $\mu\text{m}$  liegt.
- Porositätsmessungen mit einem Helium-Pyknometer und einem Quecksilber-Porosimeter zeigten, daß sowohl in den Kugeln als auch in den Scheiben eine Porosität von 1% bis 3% vorhanden ist. Diese Porosität ist fast ganz geöffnet. In fast gleichem Maße ist diese Porosität zwischen größeren Poren (Radius ca. 0.3  $\mu\text{m}$ ) und kleineren Poren (Radius zwischen  $6 \times 10^{-3}$  und  $3 \times 10^{-2}$   $\mu\text{m}$ ) verteilt. Die Poren sind als Spalte zwischen den Körnern zu betrachten.
- Zwei Permeationsanlagen wurden entworfen und gebaut. Damit wurden Porenpermeationsmessungen im molekularen und im viskosen Strömungsbereich mit fünf verschiedenen Gasen durchgeführt. Die verwendeten Gase sind Argon, Deuterium, Helium, Krypton und Stickstoff. Die Werte der Permeationskoeffizienten ( $K_0$ ) für die fünf Gase stimmen gut überein. Aus den Messungen ergeben sich die zwei Mittelwerte:

$$K_0 = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m} ,$$

$$B_0 = 1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 .$$

- Aus dem Vergleich zwischen Permeationseigenschaften und Porositätseigenschaften der  $Li_4SiO_4$ -Scheiben hat sich ergeben, daß die beiden Gruppen von Poren zur Gaspermeation beitragen.

Im Rahmen der Modellierung der Tritiumfreisetzung ist die vorliegende Arbeit zu den folgenden Schlüssen gekommen:

1. Im molekularen Strombereich entspricht der spezifische Gasstrom dem ersten molekularen Permeationskoeffizienten (K). Sein Wert für Deuterium in Lithiumorthosilikat beträgt etwa  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  bei Raumtemperatur. Für Tritium in der Form von HT beträgt dann der spezifische Gasstrom  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Er ist also viel größer als die Intragranulardiffusion von Tritium im Lithiumorthosilikat /25/ und der Zeitverzögerungseffekt der Oberflächendesorption an der Kornoberfläche /4/. Sein Beitrag zum Tritiuminventar ist deshalb gegenüber den Beiträgen der zwei anderen Effekte zu vernachlässigen.
2. Statt als Verteilung von runden und isolierten Poren ist die Porosität des Lithiumorthosilikats vielmehr als Vernetzung von fein verteilten Kanälen entlang der Korngrenzen zu betrachten.  
Unter diesen Umständen ändert sich teilweise die Modellierung der Tritiumfreisetzung. Statt einer Reihenfolge von einzelnen physikalischen Prozessen finden gleichzeitig an der Korngrenzen drei konkurrierende Prozesse statt (Abbildung 56 auf Seite 114):
  - die Porendiffusion (nach der Desorption),
  - die Korngrenzendiffusion und
  - die Oberflächendiffusion.
3. Innerhalb der Meßgenauigkeit der zeitabhängigen Experimente war kein Isotopenaustausch zwischen Deuterium und dem im Lithiumorthosilikat absorbierten Wasser bei Raumtemperatur festzustellen.

## Literatur

- /1/ M.Dalle Donne, S.Dorner, S.Taczanowski:  
"Conceptual Design of Two Helium Cooled Fusion Blankets (Ceramic and Liquid Breeder) for INTOR"  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 3584, EUR 7987e (1983).
- /2/ M.Dalle Donne, U.Fischer, M.Küchle:  
"A Helium-Cooled, Poloidal Blanket with Ceramic Breeder and Beryllium Multiplier for the Next European Torus"  
Nuclear Technology vol.71, (1985), S.15-28.
- /3/ M.Dalle Donne, U.Fischer, M.Küchle, G.Schumacher, G.Sordon, E.Bojarsky, P.Norajitra, H.Reiser, H.D.Baschek, E.Bogusch:  
"Pebble Bed Canister: the Karlsruhe Ceramic Breeder Blanket Design for NET"  
Fusion Technology, Vol.14 (Nov.1988), S.1357.
- /4/ W.Breitung, H.Elbel, Lebkücher, G.Schumacher und H. Werle:  
"Out-of-pile Tritium Extraction from Lithium Silicate"  
J. of Nuclear Materials, Vol.155-157 (1988), S. 507-512.
- /5/ H.Werle,W.Breitung, M.Briec, R.G.Clemmer,  
H.Elbel,H.E. Häfner, M. Masson, G. Schumacher, H. Wedemeyer:  
"The LISA-2 Experiment: in-situ Tritium Release from Lithium Orthosilicate ( $Li_4SiO_4$ )"  
J. of Nuclear Materials, Vol.155-157 (1988), S. 538-543.
- /6/ A.Roth:  
Vakuum Technology  
North Holland Publishing Company 1982.
- /7/ P.C.Carman:  
"Flow of gases through Porous Media"  
Butterworths Scientific Publication (1956).
- /8/ A.E.Scheidegger:  
"The Physics of Flow through Porous Media"  
University of Toronto Press (1960).

- /9/ R.M.Barrer:  
"Diffusion in and through Solids"  
Cambridge, University Press (1951).
- /10/ R.M.Barrer:  
"Diffusion in Porous Media"  
Applied Materials Research Vol. 2(3) (July 1963), S. 129-143.
- /11/ S.Weber:  
"Über den Zusammenhang zwischen der laminaren Strömung der reinen Gase durch Rohre und dem Selbstdiffusionskoeffizienten"  
Dan. Mat. Fys. Medd. 28, No.2 (1954)
- /12/ S.T.Scott, W.R.Owens:  
"A survey of Flow at low Pressures"  
Vakuum, 25(4) (1975), S. 151-156
- /13/ R.Millikan:  
"Coefficients of slip in gases and the law of reflection of molecules from the surfaces of solids and liquids"  
Phys. Rev. 21 (1923), s.217
- /14/ J.M.Hutcheon, B.Longstaff, R.K.Warner:  
"The Flow of Gases through a Fine-Pore Graphite"  
Proceedings of the Conference on industrial carbon and graphite, London, 24-26.9.1957, S. 259-271
- /15/ R.M.Barrer, E.Strachan:  
"Sorption and surface diffusion in microporous carbon cylinders"  
Proc. roy. soc. A231 (1955) S. 52-74
- /16/ R.M.Barrer:  
"A new Approach to Gas Flow in Capillary systems"  
J. phys. Chem. 57 (1953), S. 35-41
- /17/ A.Skokan, H.Wedemeyer, D.Vollath, E.Günther  
"Thermal Properties and Application of Potential Silicate Breeder Materials"  
14th. Symposium on Fusion Technology, Avignon, 8-12 Sept. 1986. S.1255.
- /18/ A.Skokan  
Unveröffentlicher Bericht des KfK
- /19/ U.Hain  
Unveröffentlicher Bericht des KfK

- /20/ G.Schumacher  
Persönliche Mitteilung
- /21/ G. Schumacher, M.Dalle Donne, S.Dorner:  
"Properties of Lithium Orthosilicate Spheres"  
J. of Nuclear Materials 155-157 (1988) 451-454
- /22/ M.Dalle Donne, E.Gunther, G.Schumacher, G.Sordon D.Vollath, H.Wedemeyer,  
H.Werle:  
"R. and D. Work for the Lithium Orthosilicate Pebbles for the  
Karlsruhe Ceramic Breeder Blanket"  
4th. International Conference on Fusion Reactor Materials,  
Kyoto, Dec. 4-8, 1989
- /23/ H.Elbel  
"Open Pore Structure Analysis of Lithium Bearing Ceramics"  
3rd. International Conference on Fusion Reactor Materials,  
Karlsruhe, Okt. 4-8, 1987  
J. of Nuclear Materials 155-157 (1988), S. 480-484
- /24/ W.Breitung und M.Dalle Donne  
persönliche Mitteilung
- /25/ D.Brüning, D.Guggi, H.R.Ihle and A.Neubert  
"Diffusion of Tritium in, and Thermochemistry of,  
Lithiumorthosilicate'  
13th. Symposium on Fusion Technology, Varese, Sept.24-28, 1984



## Tabellen

Form des Kapillarequerschnitts	$k_v$	$k_m$
Kreis	2.00	1.00
Quadrat	1.78	0.90
Rechteck: Breite = 2xHöhe	1.94	0.87
Rechteck: Breite = 5xHöhe	2.38	0.78
Rechteck: Breite = 10xHöhe	2.65	0.68
Infinite Spaltung	3.22	(0)

Tabelle 1. Formfaktoren der Gleichung (2.11) für eine infinit lange Kapillare: /10/

Scheibenummer	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5
He-Pyknometer-Dichte vor der Behandlung (Kg/m <sup>3</sup> ) (%DT)	2.32 10 <sup>-3</sup>	2.35 10 <sup>-3</sup>	2.30 10 <sup>-3</sup>	2.38 10 <sup>-3</sup>	2.34 10 <sup>-3</sup>
	97%	98%	96%	100%	98%
Thermische Behandlung	keine	950°C für 6 Std. im Va- kuum	1000°C für 6 Std. im Va- kuum	1050°C für 6 Std. im Va- kuum	1000°C für 6 Std. im Va- kuum
He-Pyknometer-Dichte nach der Behandlung (Kg/m <sup>3</sup> ) (%DT)	2.32 10 <sup>-3</sup>	2.40 10 <sup>-3</sup>	2.40 10 <sup>-3</sup>	2.40 10 <sup>-3</sup>	2.40 10 <sup>-3</sup>
	97%	100%	100%	100%	100%

**Tabelle 2. Helium-Pyknometer-Untersuchungen:** Fünf Scheiben wurden vor und nach einer thermischen Behandlung untersucht. Die Behandlung ist für jede Scheibe in der dritten Zeile angegeben. % DT bedeutet Prozent der theoretischen Dichte (2.39 10<sup>-3</sup> Kg/m<sup>3</sup>)

Scheibenummer	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5
Thermische Behandlung	keine	950°C für 6 Std. im Va- kuum	1000°C für 6 Std. im Va- kuum	1050°C für 6 Std. im Va- kuum	1000°C für 6 Std. im Va- kuum
Hg-Porosimeter-Dichte (Kg/m <sup>3</sup> ) (%DT)	2.32 10 <sup>-3</sup> 97.1%	2.29 10 <sup>-3</sup> 95.8%	2.30 10 <sup>-3</sup> 96.2%	2.33 10 <sup>-3</sup> 97.5%	2.29 10 <sup>-3</sup> 95.8%
Gesamte Porosität (%) (Hg-Porosimeter)	2.9%	4.2%	3.8%	2.5%	4.2%
Offene Porosität (%) (Hg-Porosimeter)	2.5%	3.2%	1.3%	0.9%	3.3%
Geschlossene Porosität (%) (Hg-Porosimeter)	0.4%	1.0%	2.5%	1.6%	0.9%
Geschlossene Porosität (%) (He-Pyknometer)	2.9%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

**Tabelle 3. Quecksilber-Porosimeter-Untersuchungen:** Scheiben mit unterschiedlichen thermischen Behandlungen wurden untersucht und verglichen (H. Eibel, IMF-III). Die in der dritten Zeile angegebene Dichte ist die echte Dichte der Probe, gemessen nach dem Archimed-Prinzip. Die gesamte Porosität der vierten Zeile ergibt sich aus der Differenz von theoretischer Dichte des  $Li_4SiO_4$  ( $2.39 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ ) und echter Dichte. Die offene Porosität der fünften Zeile wurde aus der Kurve Druck-Porosität des Quecksilber-Porosimeter berechnet und die geschlossene Porosität der sechsten Zeile ergibt sich aus der Differenz von gesamter und offener Porosität. In der siebten Zeile findet sich die geschlossene Porosität, die aus den He-Pyknometermessungen sich ergeben hat.

Scheibenzone	Ganze		Oben		Mitte	
Testnummer	1	2	1	2	1	2
<b>Hg-Poros.-Dichte</b> (Kg/m <sup>3</sup> ) (%DT)	2.33 10 <sup>-3</sup> 97.5%	2.36 10 <sup>-3</sup> 98.7%	2.43 10 <sup>-3</sup> 100%	2.34 10 <sup>-3</sup> 97.9%	2.33 10 <sup>-3</sup> 97.5%	2.32 10 <sup>-3</sup> 97.1%
<b>Gesamte Porosität</b> (%) (Hg-Porosimeter)	2.5%	1.3%	0.0%	2.1%	2.5%	2.9%
<b>Offene Porosität</b> (%) (Hg-Porosimeter)	1.2%	1.5%	1.1%	1.0%	1.3%	1.1%

**Tabelle 4. Porosimeter-Untersuchungen:** die Ergebnisse der Untersuchung über die Scheibenhomogenität sind hier gezeigt (Sari, EG-Transuraneinstitut).

		Erste Gruppe von Poren		Zweite Gruppe von Poren	
Scheiben- kennzeichen	Gesamte Porosität	$\varepsilon$	$r_{Hg}$ [ $\mu m$ ]	$\varepsilon$	$r_{Hg}$ [ $\mu m$ ]
1A	1.4%	1.2%	0.3	0.2%	$3 \cdot 10^{-2}$
2A	1.2%	0.9%	0.3	0.3%	$3 \cdot 10^{-2}$
3A	1.1%	0.8%	0.2	0.3%	$3 \cdot 10^{-2}$
4A	1.0%	0.9%	0.2	0.1%	$3 \cdot 10^{-2}$
5A	1.1%	0.6%	0.2	0.5%	$3 \cdot 10^{-2}$
6A	1.3%	1.1%	0.2	0.2%	$2 \cdot 10^{-2}$
7B	1.8%	1.0%	0.2	0.8%	$1 \cdot 10^{-2}$
8B	2.9%	1.2%	0.3	1.7%	$6 \cdot 10^{-3}$
9B	2.9%	1.8%	0.2	1.1%	$1 \cdot 10^{-2}$
10B	2.5%	1.5%	0.4	1.0%	$8 \cdot 10^{-3}$
11B	2.1%	0.9%	0.3	1.2%	$1 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 5. Verteilung der Porenradien:** in den  $Li_4SiO_4$ -Scheiben sind zwei Gruppen von Poren vorhanden. Für jede untersuchte Scheibe (erste Spalte) sind in der Tabelle die relative Porosität und der Mittelwert des Radius der beiden Gruppen angegeben.

GASART	$v_{av}$ [m/s]	$\rho$	$\eta$ [Pa s]
Ar	$3.94 \cdot 10^2$	1.20	$2.22 \cdot 10^{-5}$
$D_2$	$1.25 \cdot 10^3$	0.38	$1.23 \cdot 10^{-5}$
He	$1.25 \cdot 10^3$	0.38	$1.94 \cdot 10^{-5}$
Kr	$2.72 \cdot 10^2$	1.73	$2.46 \cdot 10^{-5}$
$N_2$	$4.71 \cdot 10^2$	1.00	$1.70 \cdot 10^{-5}$

**Tabelle 6. Thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle und Viskosität der in dieser Arbeit benutzten Gase:**

- $v_{av}$  ist die mittlere thermische Geschwindigkeit. Ihr Ausdruck ist:

$$v_{av} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

wobei T die absolute Temperatur, k die Boltzmannkonstante und m die molekulare Masse des Gases ist. Die angegebenen Werte sind für  $T=293^\circ\text{K}$  gerechnet.

- $\rho$  ist das Verhältnis der Geschwindigkeit des angegebenen Gases und der Stickstoff-Geschwindigkeit:

$$\rho = \frac{v_{av}(N_2)}{v_{av}(\text{Gas})} = \sqrt{\frac{m(\text{Gas})}{m(N_2)}}$$

Es wird in der Diskussion über die zeitabhängigen Messungen benutzt.

- Die angegebenen Werte der Viskosität sind bei Raumtemperatur berechnet.

TEST		Molekularer Permeationskoeffizient $K_0$ in [m] für die Gase:				
Kenn.	$L_s$ [m]	Ar	$D_2$	He	Kr	$N_2$
T6	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5.49 \cdot 10^{-10}$	-	-	-	$5.80 \cdot 10^{-10}$
T8(k)	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-11}$	$2.40 \cdot 10^{-11}$	$2.36 \cdot 10^{-11}$	$2.43 \cdot 10^{-11}$	$2.71 \cdot 10^{-11}$
T8(w)	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$5.35 \cdot 10^{-10}$				$5.36 \cdot 10^{-10}$
T9	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.12 \cdot 10^{-10}$	$2.69 \cdot 10^{-10}$	$2.52 \cdot 10^{-10}$	$3.17 \cdot 10^{-10}$	$3.26 \cdot 10^{-10}$
T22(k)	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$4.64 \cdot 10^{-10}$	$3.97 \cdot 10^{-10}$	$4.12 \cdot 10^{-10}$	$5.19 \cdot 10^{-10}$	$5.89 \cdot 10^{-10}$
T22(w)	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$6.91 \cdot 10^{-10}$	$5.76 \cdot 10^{-10}$	$5.46 \cdot 10^{-10}$	$6.06 \cdot 10^{-10}$	$6.76 \cdot 10^{-10}$
T23(k)	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$8.27 \cdot 10^{-11}$	$7.59 \cdot 10^{-11}$	$9.53 \cdot 10^{-11}$	$1.04 \cdot 10^{-10}$	$8.90 \cdot 10^{-11}$
T23(w)	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$	$8.49 \cdot 10^{-11}$	$7.99 \cdot 10^{-11}$	$9.42 \cdot 10^{-11}$	$9.13 \cdot 10^{-11}$
T24(c)	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{-10}$	$3.48 \cdot 10^{-10}$	$3.44 \cdot 10^{-10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$	$3.80 \cdot 10^{-10}$
T24(w)	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.74 \cdot 10^{-10}$	$3.73 \cdot 10^{-10}$	$3.58 \cdot 10^{-10}$	$4.11 \cdot 10^{-10}$	$4.47 \cdot 10^{-10}$

**Tabelle 7 : Blatt 1 von 2**

T26(A)	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$6.64 \cdot 10^{-10}$	$5.34 \cdot 10^{-10}$	$5.49 \cdot 10^{-10}$	$5.87 \cdot 10^{-10}$	$6.55 \cdot 10^{-10}$
T26(B)	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$5.44 \cdot 10^{-10}$	$5.16 \cdot 10^{-10}$	$5.43 \cdot 10^{-10}$	$4.56 \cdot 10^{-10}$	$5.97 \cdot 10^{-10}$
T26(C)	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$4.12 \cdot 10^{-10}$	$3.82 \cdot 10^{-10}$	$3.89 \cdot 10^{-10}$	$4.11 \cdot 10^{-10}$	$4.22 \cdot 10^{-10}$
T26(D)	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$4.79 \cdot 10^{-10}$	$3.99 \cdot 10^{-10}$	$4.01 \cdot 10^{-10}$	$4.39 \cdot 10^{-10}$	$5.24 \cdot 10^{-10}$
T30(A)	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$8.48 \cdot 10^{-11}$	$6.95 \cdot 10^{-11}$	$6.84 \cdot 10^{-11}$	$7.82 \cdot 10^{-11}$	$8.53 \cdot 10^{-11}$
T30(B)	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-10}$	$1.91 \cdot 10^{-10}$	$2.01 \cdot 10^{-10}$	$1.96 \cdot 10^{-10}$	$2.01 \cdot 10^{-10}$
T30(C)	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$2.55 \cdot 10^{-10}$	$2.12 \cdot 10^{-10}$	$2.15 \cdot 10^{-10}$	$2.56 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$
T30(D)	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.19 \cdot 10^{-10}$	$1.70 \cdot 10^{-10}$	$1.71 \cdot 10^{-10}$	$1.87 \cdot 10^{-10}$	$1.80 \cdot 10^{-10}$
T35(C)	$3.6 \cdot 10^{-3}$	-	$1.47 \cdot 10^{-10}$	-	-	$1.49 \cdot 10^{-10}$
T50(k)	$1.4 \cdot 10^{-3}$	-	$3.75 \cdot 10^{-11}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	-	$2.69 \cdot 10^{-11}$
T50(w)	$1.4 \cdot 10^{-3}$	-	$5.99 \cdot 10^{-10}$	-	-	$7.85 \cdot 10^{-10}$
<b>Tabelle 7 : Blatt 2 von 2</b>						

**Tabelle 7. Ergebnisse der ersten Meßanlage:** Von links nach rechts sind das Testkennzeichen, die Höhe der Scheibe und der molekulare Permeationskoeffizient für jedes benutzte Gas angegeben.

TEST	$L_s$ [m]	GAS	$B_0$ [m <sup>2</sup> ]	$K_0$ [m]	$\frac{2 B_0}{K_0} = r$ [μm]	q
E10	4.5 10 <sup>-3</sup>	D <sub>2</sub>	3.76 10 <sup>-17</sup>	1.98 10 <sup>-10</sup>	0.36	5.7
E10	4.5 10 <sup>-3</sup>	He	1.57 10 <sup>-17</sup>	2.43 10 <sup>-10</sup>	0.13	3.3
E10	4.5 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	1.82 10 <sup>-17</sup>	2.58 10 <sup>-10</sup>	0.14	2.1
E20	2.1 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	4.51 10 <sup>-18</sup>	4.19 10 <sup>-11</sup>	0.22	1.0
E24	6.0 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	3.28 10 <sup>-17</sup>	3.87 10 <sup>-10</sup>	0.17	3.0
E35(A)	9.5 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	4.52 10 <sup>-18</sup>	1.22 10 <sup>-10</sup>	0.07	3.5
E35(B)	7.1 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	1.34 10 <sup>-17</sup>	1.82 10 <sup>-10</sup>	0.15	2.8
E35(C)	3.6 10 <sup>-3</sup>	Ar	8.81 10 <sup>-18</sup>	2.46 10 <sup>-10</sup>	0.07	2.4
E35(C)	3.6 10 <sup>-3</sup>	D <sub>2</sub>	1.70 10 <sup>-17</sup>	2.19 10 <sup>-10</sup>	0.16	3.8
E35(C)	3.6 10 <sup>-3</sup>	He	2.00 10 <sup>-17</sup>	2.54 10 <sup>-10</sup>	0.16	3.5
E35(C)	3.6 10 <sup>-3</sup>	Kr	4.13 10 <sup>-18</sup>	2.78 10 <sup>-10</sup>	0.03	1.4
E35(C)	3.6 10 <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub>	9.91 10 <sup>-18</sup>	2.48 10 <sup>-10</sup>	0.08	2.6

Tabelle 8. Ergebnisse der zweiten Meßanlage: Von links nach rechts sind

das Testkennzeichen,  
 die Höhe der Scheibe,  
 das verwendete Gas,  
 der viskose Permeationskoeffizient,  
 der molekulare Permeationskoeffizient,  
 der mit der Gleichung (7.5) berechnete Porenradius,  
 der mit der Gleichung (7.7) berechnete Wert des Tortuositätsfaktors

angegeben.

TEST	$L_s$ [m]	GAS	$B_0$ [m <sup>2</sup> ]	$K_0$ [m]
E24	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$N_2$	$3.28 \cdot 10^{-17}$	$3.87 \cdot 10^{-10}$
TE24	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$N_2$	$3.50 \cdot 10^{-17}$	$3.74 \cdot 10^{-10}$
E35(C)	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$N_2$	$9.91 \cdot 10^{-18}$	$2.48 \cdot 10^{-10}$
TE35(C)	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$N_2$	$1.52 \cdot 10^{-17}$	$1.43 \cdot 10^{-10}$

**Tabelle 9. Ergebnisse der ersten und zweiten Meßanlage:** Von links nach rechts sind

das Testkennzeichen,  
die Höhe der Scheibe,  
das verwendete Gas,  
der viskose Permeationskoeffizient,  
der molekulare Permeationskoeffizient

angegeben. Die Werte der Permeationskoeffizienten sind im Fall von E24 und E35(C) nur von den Daten der zweiten Anlage, im Fall von TE24 und TE35(C) von allen Daten ausgerechnet.

	TEST und Höhe [m]			
Scheibe	(A)	(B)	(C)	(D)
26	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$
30	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
35	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	-

**Tabelle 10. Homogenitäts-Experimente:** die Tabelle gibt für jede der drei Scheiben die untersuchten Höhen.

Gas	K [ $m^2/s$ ]	$K_0$ [m]
Argon	$1.97 \cdot 10^{-7}$	$3.74 \cdot 10^{-10}$
Deuterium	$5.27 \cdot 10^{-7}$	$3.16 \cdot 10^{-10}$
Helium	$5.13 \cdot 10^{-7}$	$3.08 \cdot 10^{-10}$
Krypton	$1.28 \cdot 10^{-7}$	$3.54 \cdot 10^{-10}$
Stickstoff	$2.46 \cdot 10^{-7}$	$3.91 \cdot 10^{-10}$
Alle Gase	-	$3.49 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 11. Die Mittelwerte des molekularen Permeationskoeffizienten K und  $K_0$ : Für K gilt der Ausdruck:

$$K = \frac{4}{3} K_0 v_{av}$$

TEST	GAS	$L_S$ [m]	$\tau_{echt}$ [s]	$r_{TL(1)}$ [ $\mu m$ ]	$r_{TL(2)}$ [ $\mu m$ ]	$r_{Stat.}$ [ $\mu m$ ]
T6	$N_2$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	5.9	0.13	0.014	0.48
T8(k)	$N_2$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	8.0	0.04	$4 \cdot 10^{-3}$	0.02
T9	$N_2$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.3	0.41	0.05	0.26
T22(k)	$N_2$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	2.3	0.22	0.025	0.48
T22(w)	$N_2$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	2.0	0.26	0.029	0.54
T23(k)	$N_2$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.2	0.08	$8 \cdot 10^{-3}$	0.06
T23(w)	$N_2$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.3	0.07	$8 \cdot 10^{-3}$	0.08
T24(k)	$N_2$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.9	0.67	0.080	0.28
T24(w)	$N_2$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	2.1	0.64	0.07	0.34

**Tabelle 12. Zeitabhängige Messungen für die Scheiben 6,8,9,22,23 und 24:** Die angegebenen Daten sind der Mittelwert von mehreren Experimenten je Scheibe. Für die Scheiben 22, 23 und 24 wurden zwei Experimente durchgeführt, eins vor (k) und eins nach (w) einer thermischen Behandlung. Die Porenradien  $r_{TL}$  (fünfte und sechste Spalte) wurden mit der Gleichung (7.9) berechnet.

- Für  $r_{TL(1)}$  wurde  $q_{TL} = 3 \times q_{stat}$  angenommen (dreidimensionales "zylindrische Poren"-Modell).
- Für  $r_{TL(2)}$  wurde  $q_{TL} = q_{stat}$  angenommen (eindimensionales "zylindrische Poren"-Modell).

Die Porenradien  $r_{stat}$  wurden mit der Gleichung (7.8) und mit der Annahme  $q_{stat} = 2.8$  berechnet.

TEST	GAS	$L_s$ [m]	$\tau_{echt}$ [s]	$r_{TL}(1)$ [ $\mu m$ ]	$r_{TL}(2)$ [ $\mu m$ ]	$r_{Stat.}$ [ $\mu m$ ]
T26(A)	$N_2$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	2.5	1.5	0.16	0.52
T26(B)	$N_2$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	2.3	0.79	0.09	0.48
T26(C)	$N_2$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	2.3	0.30	0.03	0.34
T26(D)	$N_2$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2.1	0.09	0.010	0.44

**Tabelle 13. Zeitabhängige Messungen für die Scheibe 26:** Die Tests (A), (B), (C) und (D) entsprechen den Messungen mit vier verschiedenen Höhen dieser Scheibe, die in der dritten Spalte angegeben sind. Die angegebenen Daten sind der Mittelwert von mehreren Experimenten je Höhe der Scheibe.  
 $r_{TL}(1)$ ,  $r_{TL}(2)$  und  $r_{stat}$  wurden wie in der Tabelle 12 berechnet.

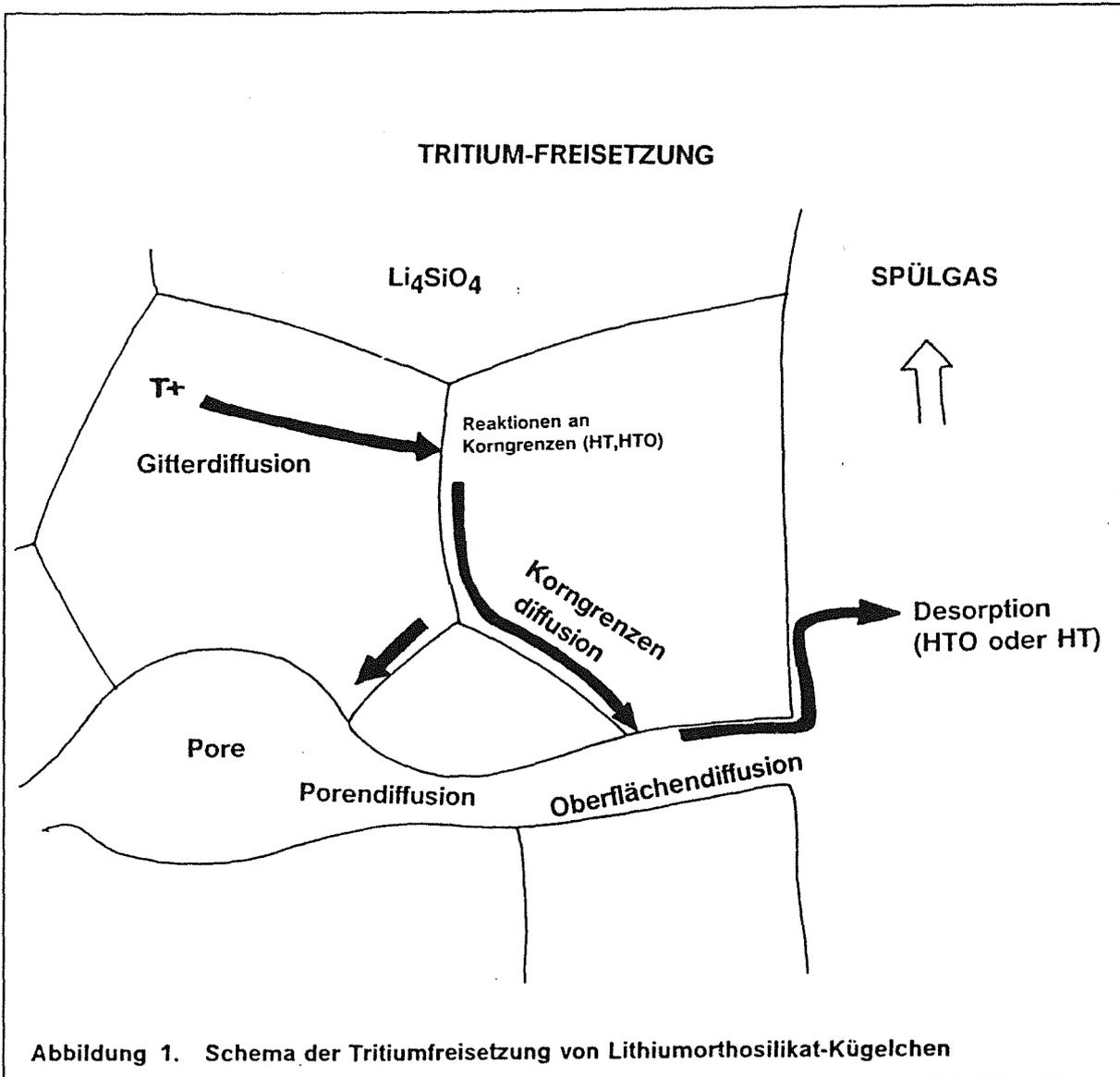
TEST	GAS	$L_s$ [m]	$\tau_{echt}$ [s]	$\frac{\tau_{echt}(\text{Gas})}{\tau_{echt}(\text{N}_2)}$	$r_{TL}(1)$ [ $\mu\text{m}$ ]	$r_{TL}(2)$ [ $\mu\text{m}$ ]	$r_{Stat.}$ [ $\mu\text{m}$ ]
T30(A)	Ar	$9.6 \cdot 10^{-3}$	7.4	1.28	0.53	0.06	0.06
T30(A)	$D_2$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	2.6	0.43	0.53	0.06	0.06
T30(A)	Kr	$9.6 \cdot 10^{-3}$	10.4	1.79	0.57	0.06	0.06
T30(A)	$N_2$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	5.8	1.0	0.57	0.06	0.06
T30(B)	Ar	$6.4 \cdot 10^{-3}$	3.3	1.1	0.57	0.06	0.16
T30(B)	Kr	$6.4 \cdot 10^{-3}$	4.9	1.6	0.57	0.06	0.16
T30(B)	$N_2$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	3.0	1.0	0.53	0.06	0.16
T30(C)	$N_2$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	2.2	1.0	0.27	0.03	0.20
T30(D)	Ar	$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.2	1.3	0.04	$4 \cdot 10^{-3}$	0.18
T30(D)	$D_2$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.7	1.00	0.04	$4 \cdot 10^{-3}$	0.14
T30(D)	He	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.0	0.59	0.06	$7 \cdot 10^{-3}$	0.14
T30(D)	Kr	$2.0 \cdot 10^{-3}$	3.5	2.1	0.05	$6 \cdot 10^{-3}$	0.14
T30(D)	$N_2$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.7	1.0	0.09	0.010	0.14

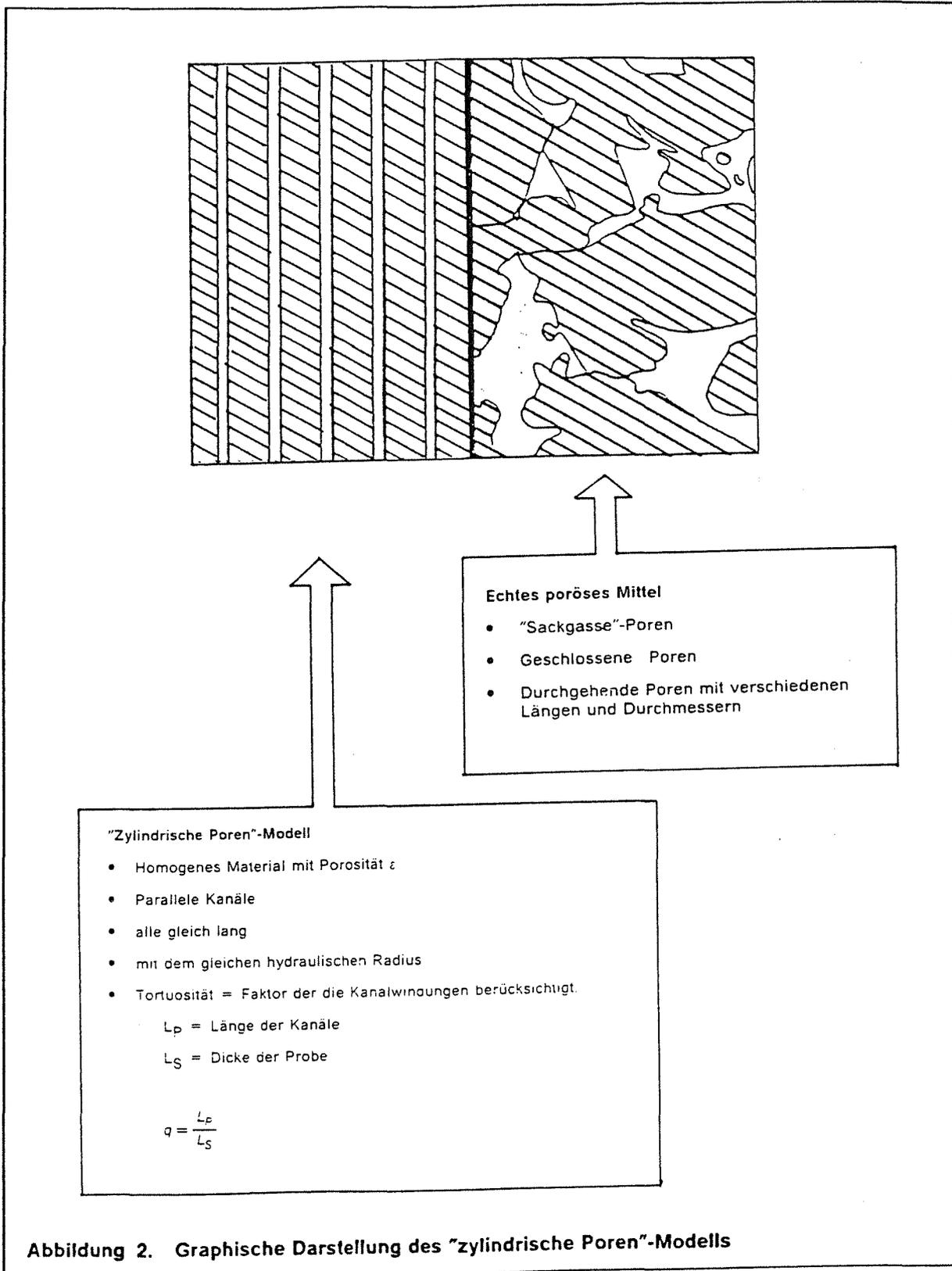
**Tabelle 14. Zeitabhängige Messungen für die Scheibe 30:** Die Tests (A), (B), (C) und (D) entsprechen den Messungen mit vier verschiedenen Höhen dieser Scheibe, die in der dritten Spalte angegeben sind. Die angegebenen Daten sind der Mittelwert von mehreren Experimenten je Höhe der Scheibe.

$r_{TL}(1)$ ,  $r_{TL}(2)$  und  $r_{stat}$  wurden wie in der Tabelle 12 berechnet.



Abbildungen.





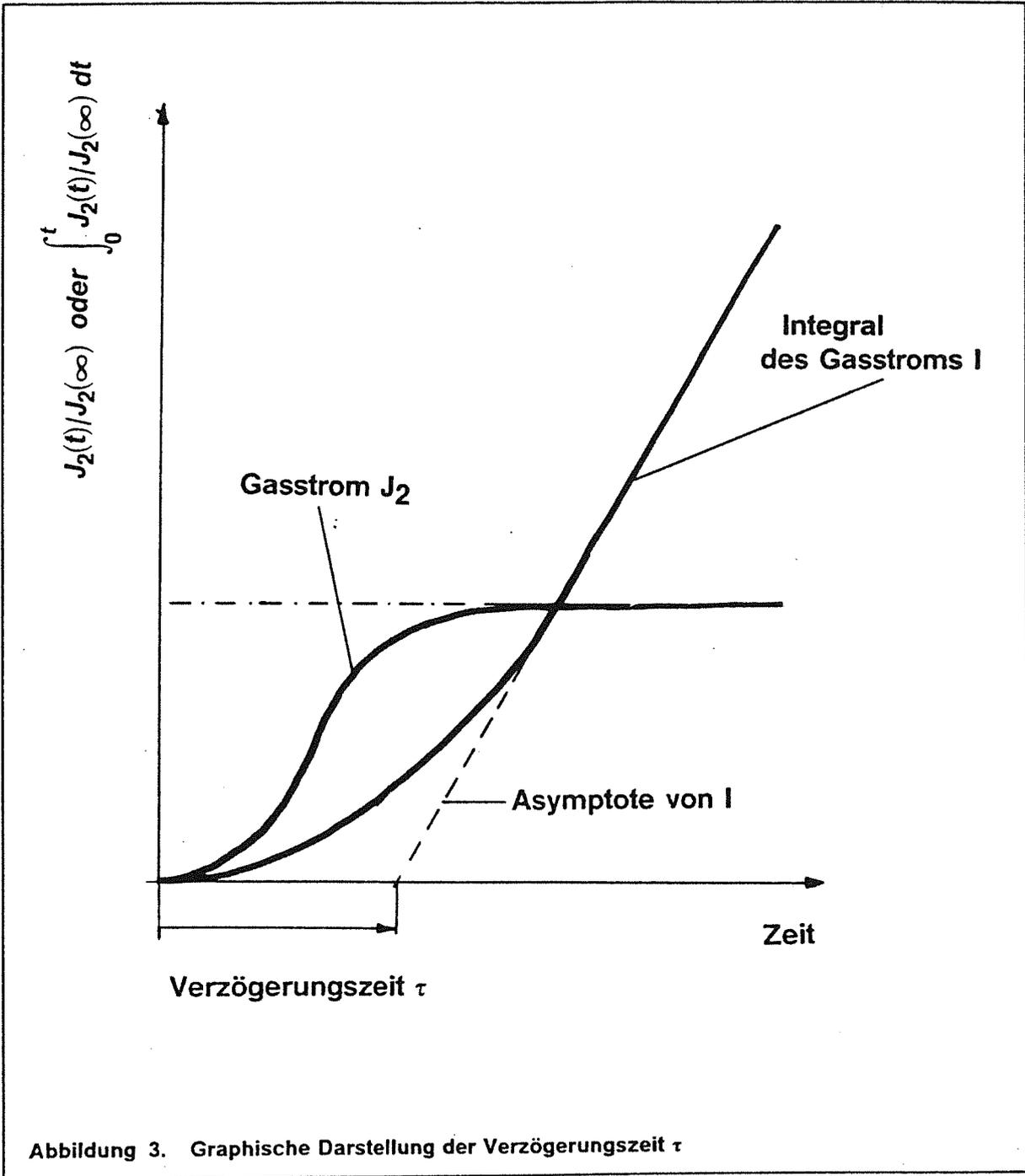


Abbildung 3. Graphische Darstellung der Verzögerungszeit  $\tau$

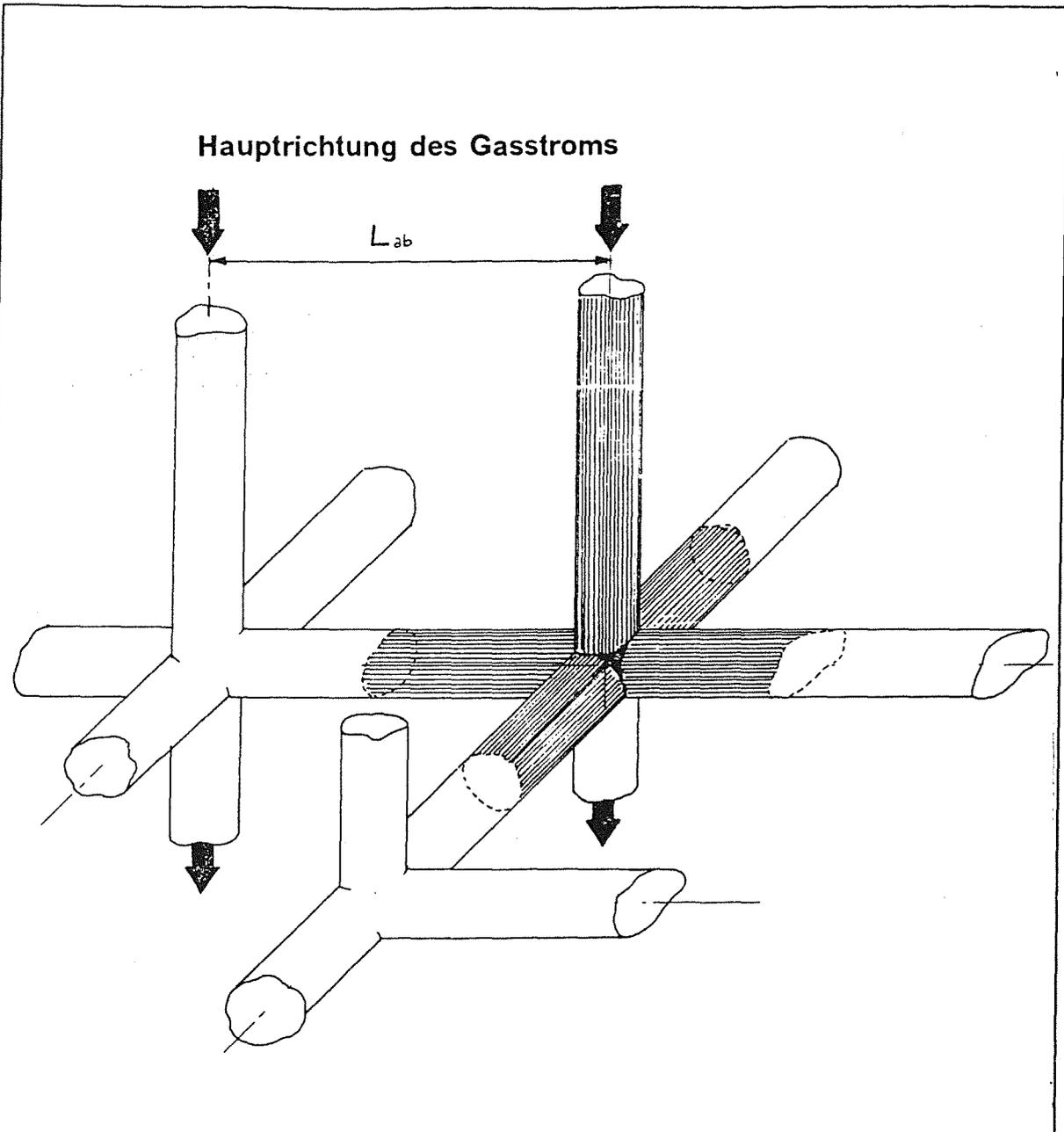


Abbildung 4. Graphische Darstellung des dreidimensionalen "zylindrische Poren"-Modells: Die Porosität wird als dreidimensionales Netz von Kanälen mit dem gleichen Abstand  $L_{ab}$  und mit dem gleichen hydraulischen Radius vorgestellt. Das Grundelement des Netzes ist schraffiert.

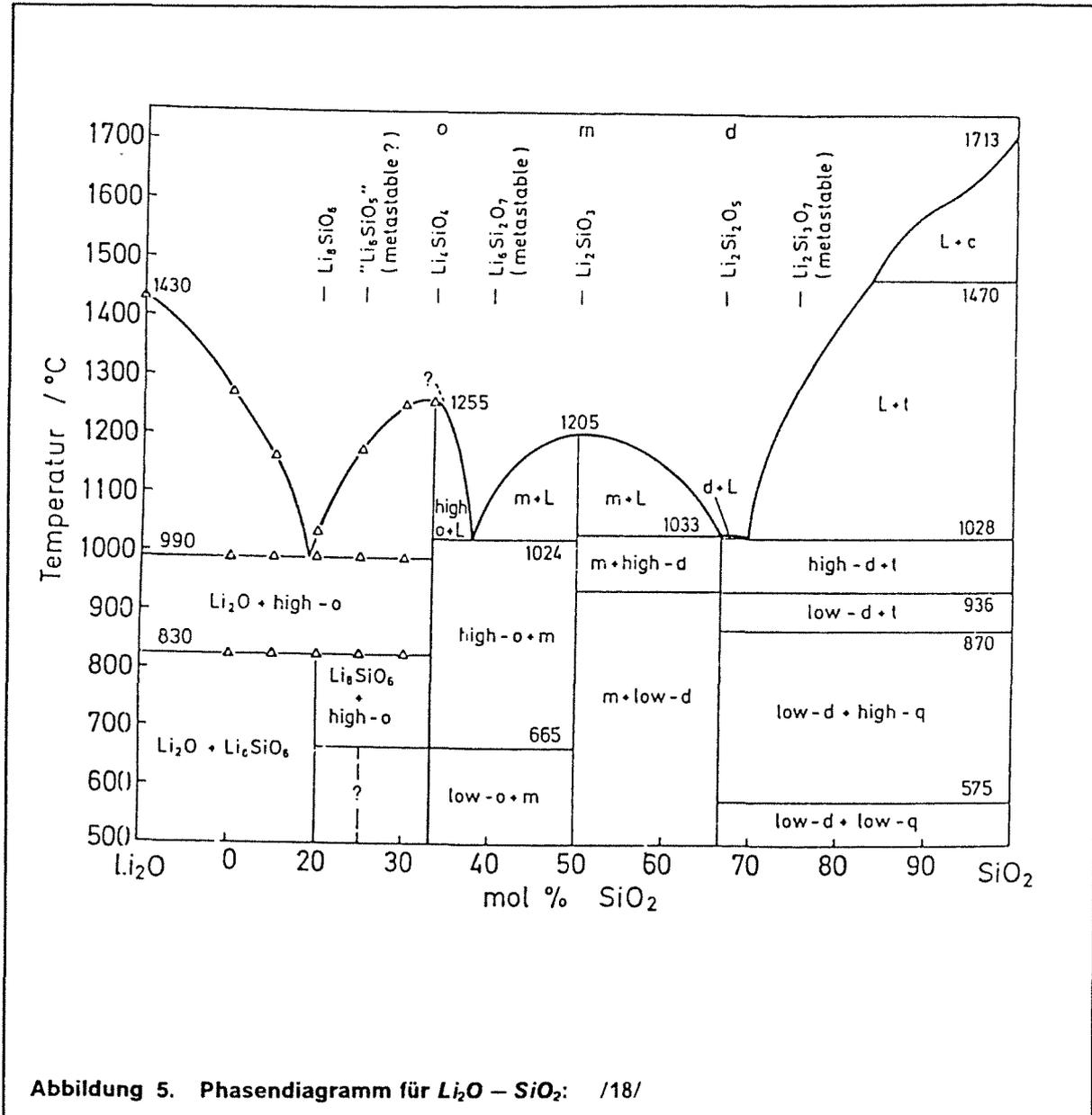


Abbildung 5. Phasendiagramm für  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ : /18/

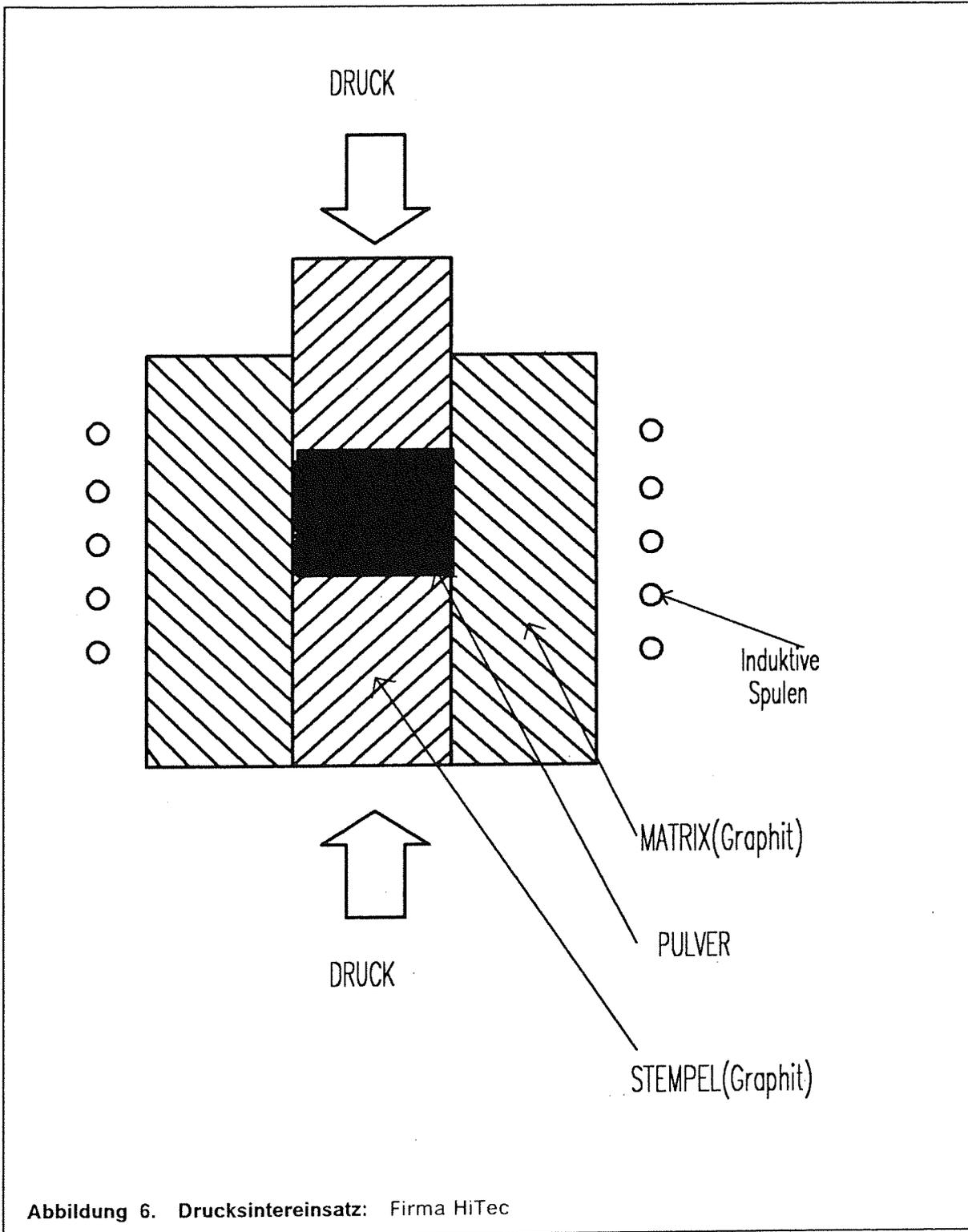
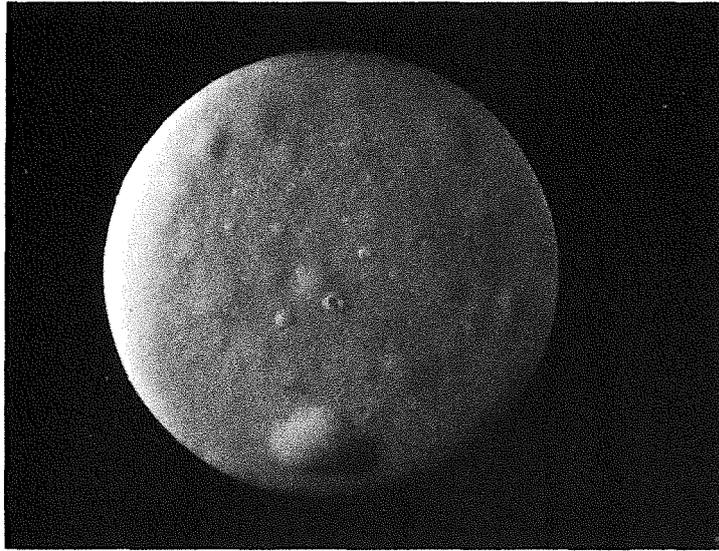
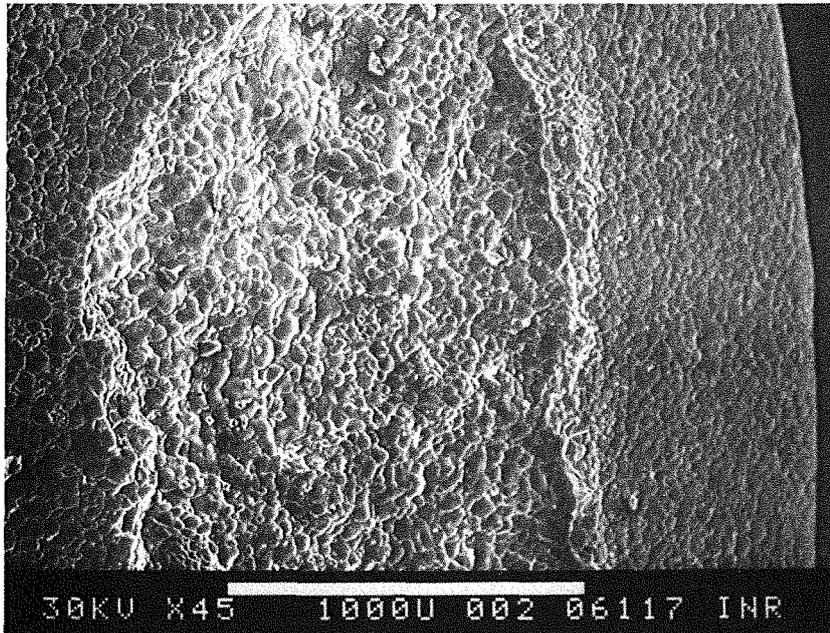


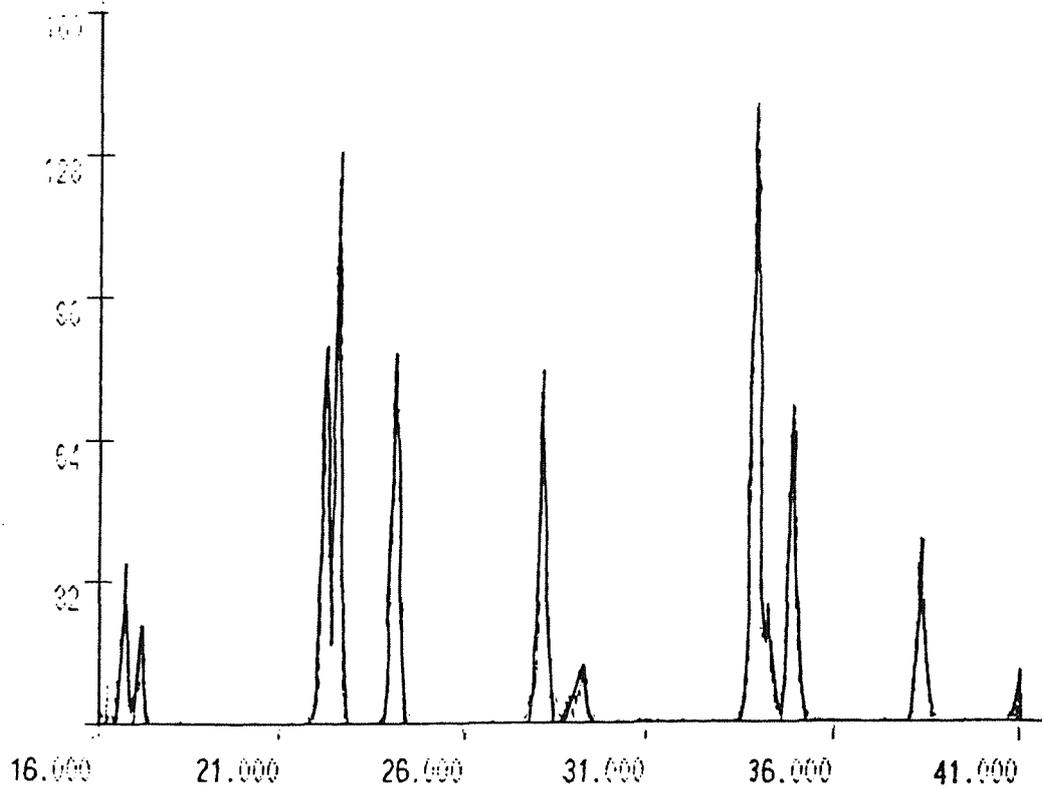
Abbildung 6. Drucksintereinsatz: Firma HiTec



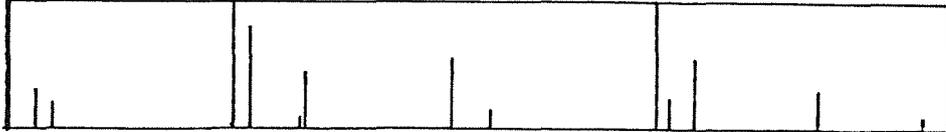
**Abbildung 7. Scheibe mit hohem Wassergehalt:** Keine thermische Vorbehandlung zur Wasserentfernung vor dem Heißpreßverfahren wurde durchgeführt. Die so hergestellte Scheibe blieb danach 3 Std. bei 900°C. Dies führt zu Blasenentstehung innerhalb und auf der Oberfläche der Scheibe (Stereomikroskop-Aufnahme x3).



**Abbildung 8. Scheibe mit hohem Wassergehalt:** REM-Aufnahme einer Gasblase. Die Körner zeigen ein mangelhaftes Sintern (x45, der Strich entspricht 1000  $\mu\text{m}$ ).



Li4SiO4



Li2SiO3

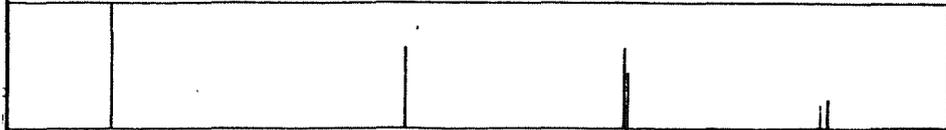


Abbildung 9. Röntgenanalyse einer  $Li_4SiO_4$ -Scheibe: auf der x-Achse findet sich der Winkel  $\theta$  und auf der y-Achse die Intensität der Peaks. Für Vergleichszwecke sind im unteren Teil der Abbildung die Peaklinien des reinen  $Li_4SiO_4$  und  $Li_2SiO_3$  angegeben.

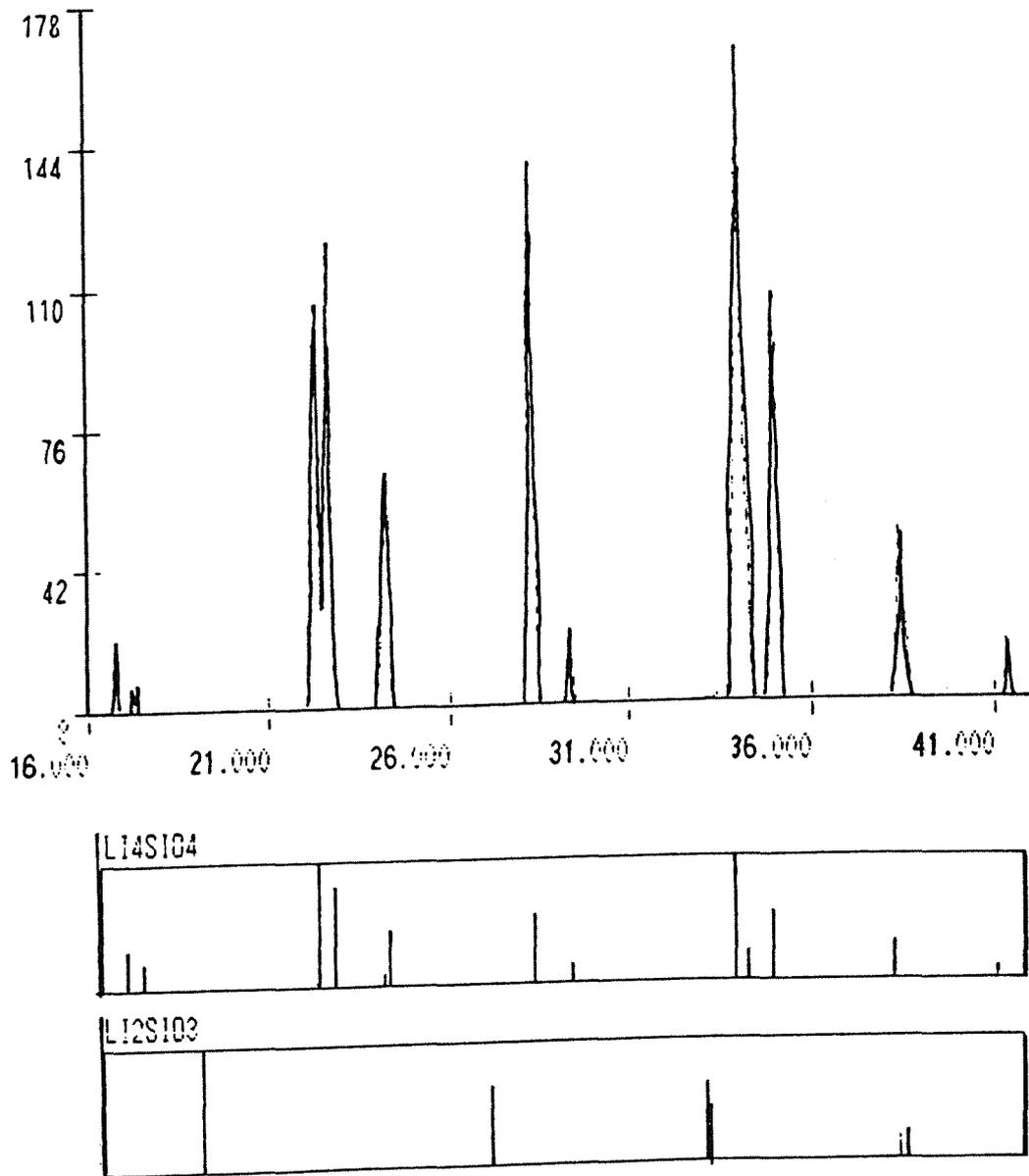


Abbildung 10. Röntgenanalyse eines  $Li_4SiO_4$ -Kügelchens: auf der x-Achse findet sich der Winkel  $\theta$  und auf der y-Achse die Intensität der Peaks. Für Vergleichszwecke sind im unteren Teil der Abbildung die Peaklinien des reinen  $Li_4SiO_4$  und  $Li_2SiO_3$  angegeben.

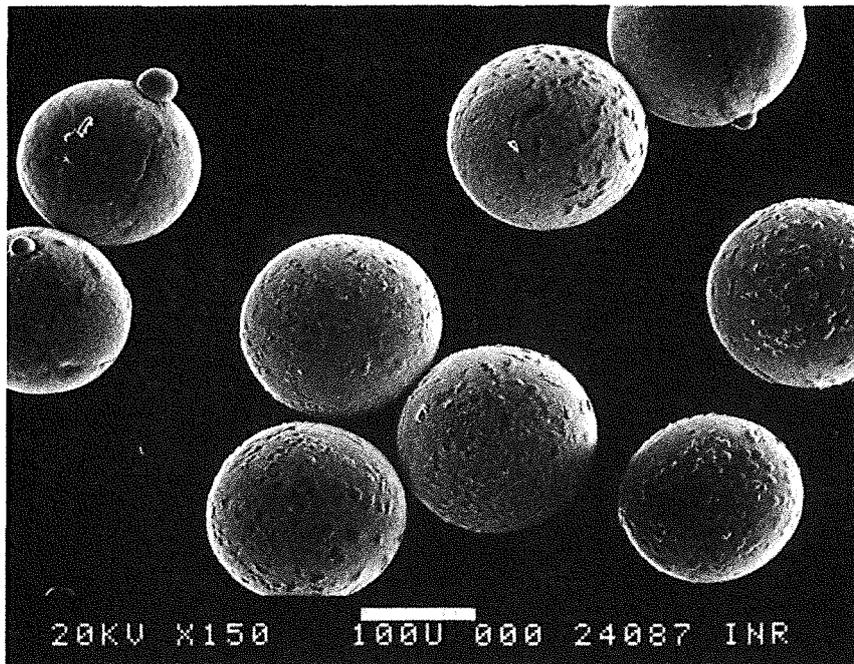


Abbildung 11.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Kügelchen: REM-Aufnahme (x150, der Strich entspricht 100  $\mu\text{m}$ ).

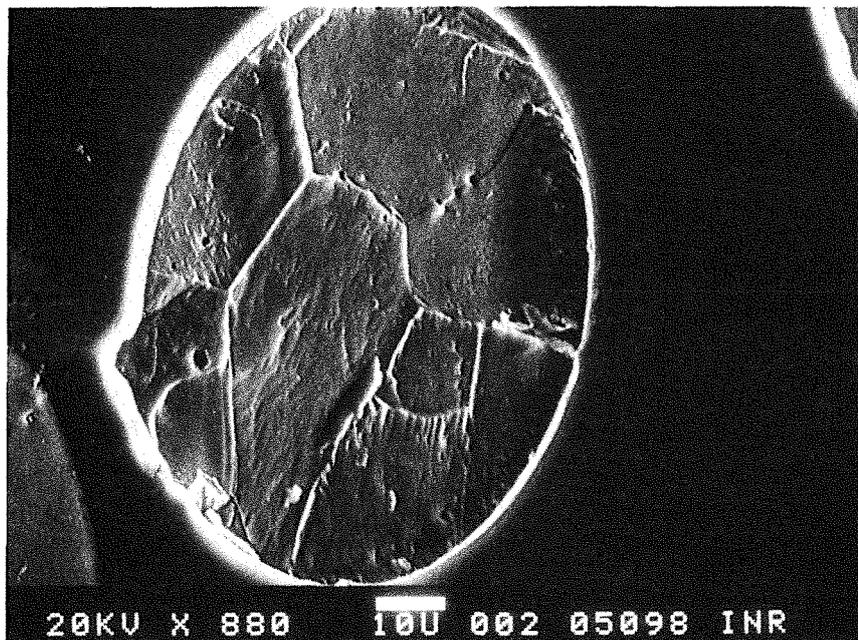
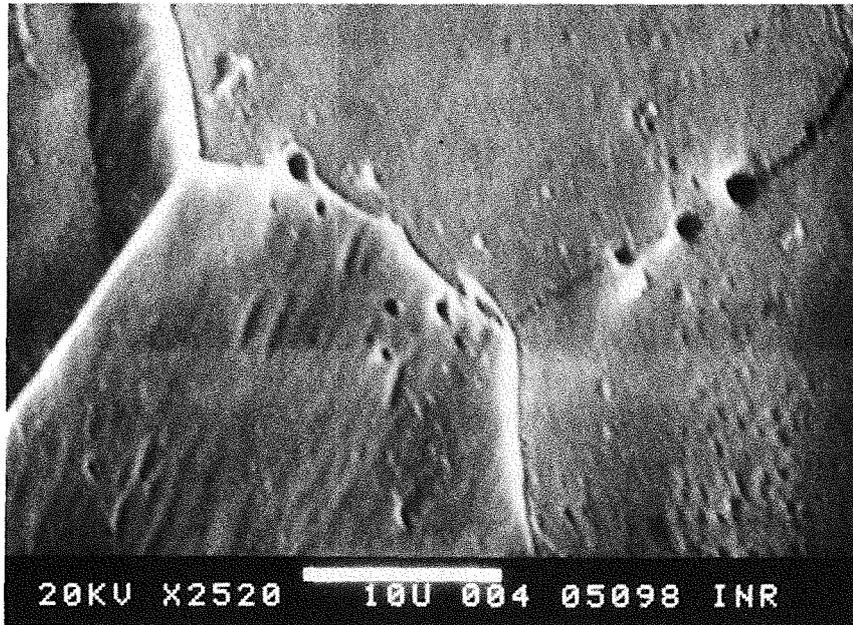
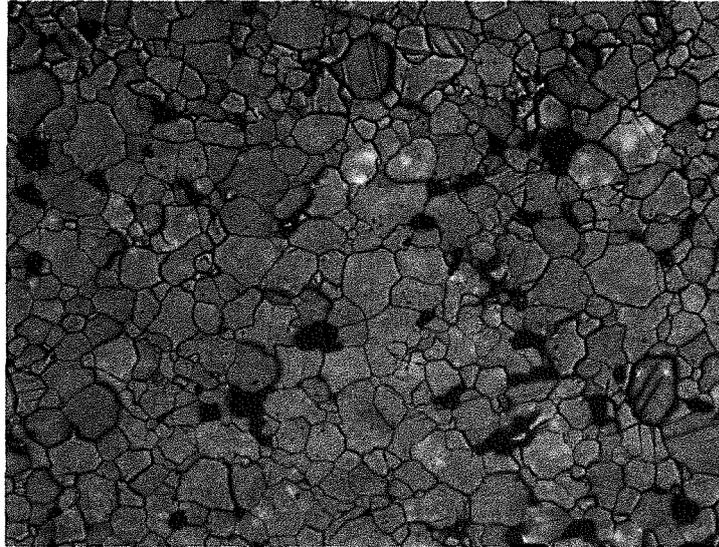


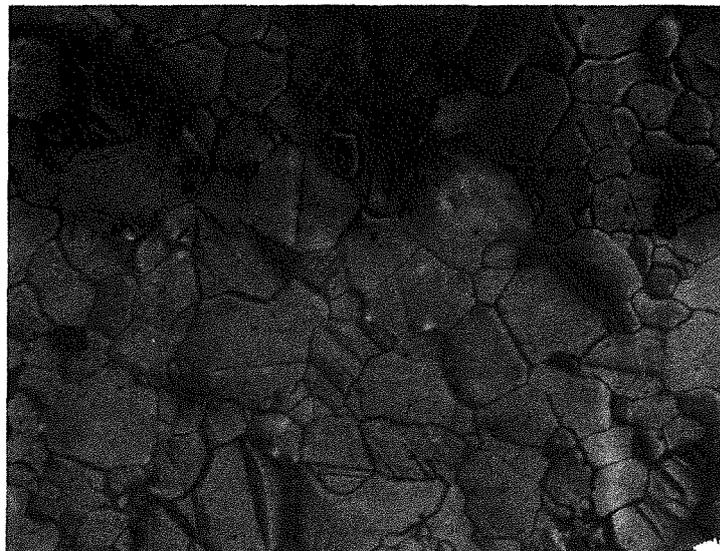
Abbildung 12.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Kügelchen: REM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x880, Strich = 10  $\mu\text{m}$ ).



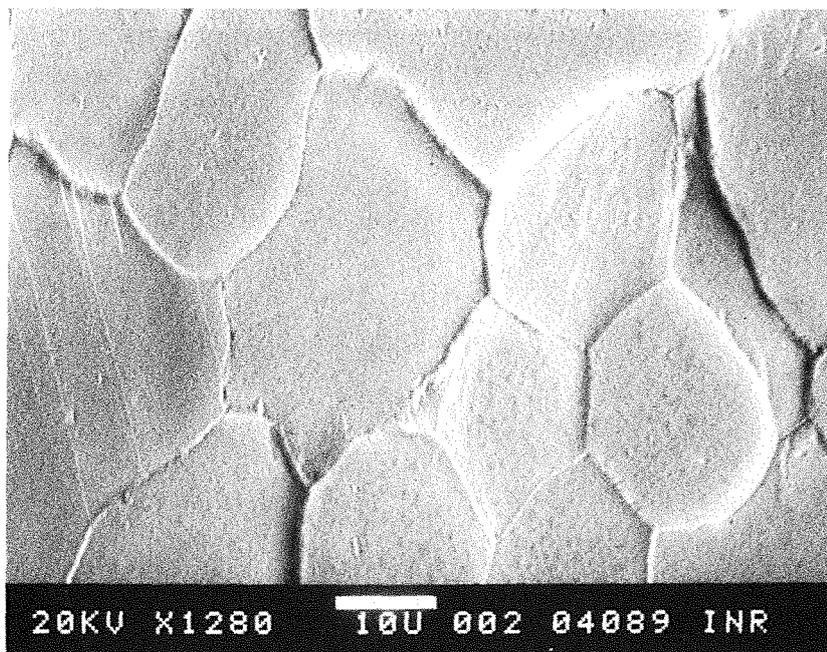
**Abbildung 13.**  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Kügelchen: REM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x2520, Strich = 10  $\mu\text{m}$ ).



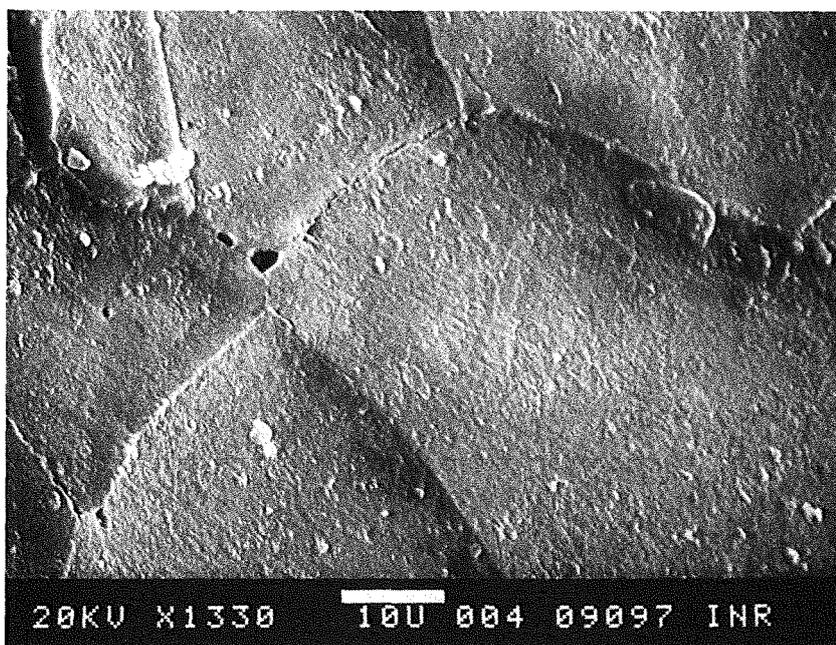
**Abbildung 14.** Heißgepreßte  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Scheibe: Lichtkontrastmikroskop-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x100).



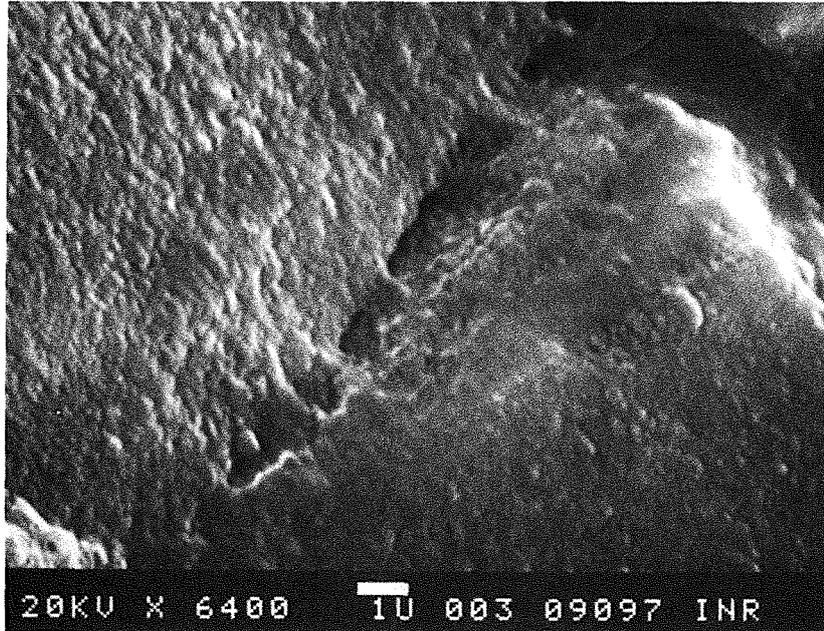
**Abbildung 15.** Heißgepreßte  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Scheibe: Lichtkontrastmikroskop-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x200).



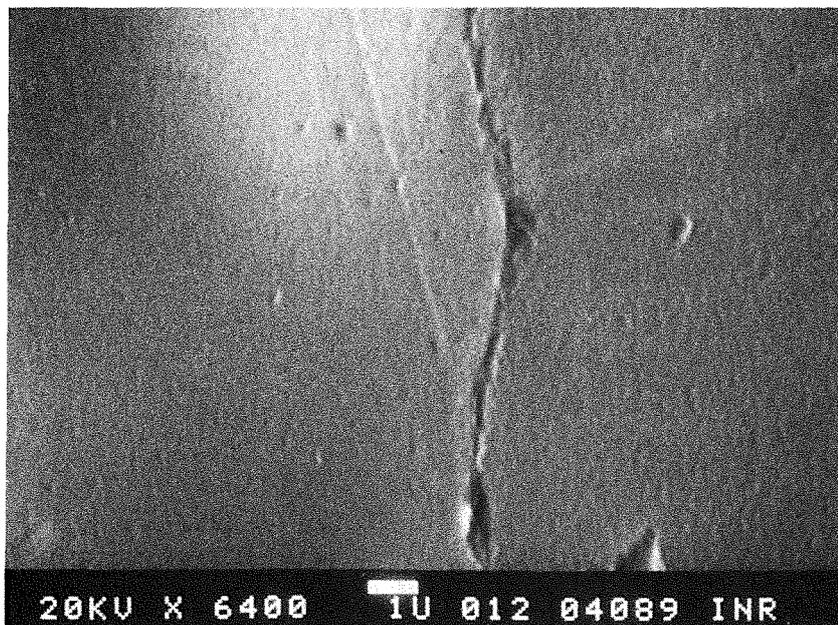
**Abbildung 16. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x1280, Strich = 10  $\mu\text{m}$ ).



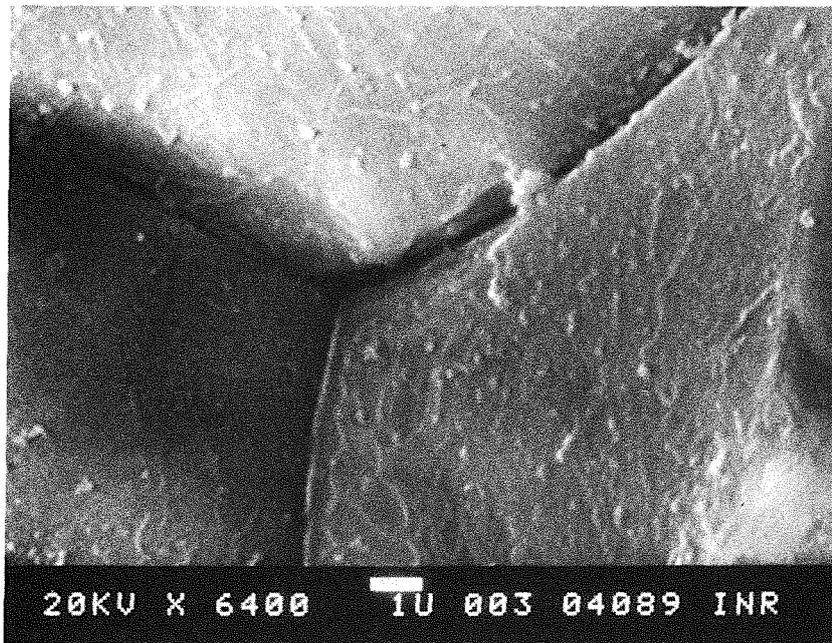
**Abbildung 17. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnittes (x1330, Strich = 10  $\mu\text{m}$ ), wo Defekte an den Korngrenzen (Spalte und rundliche Poren) sichtbar sind.



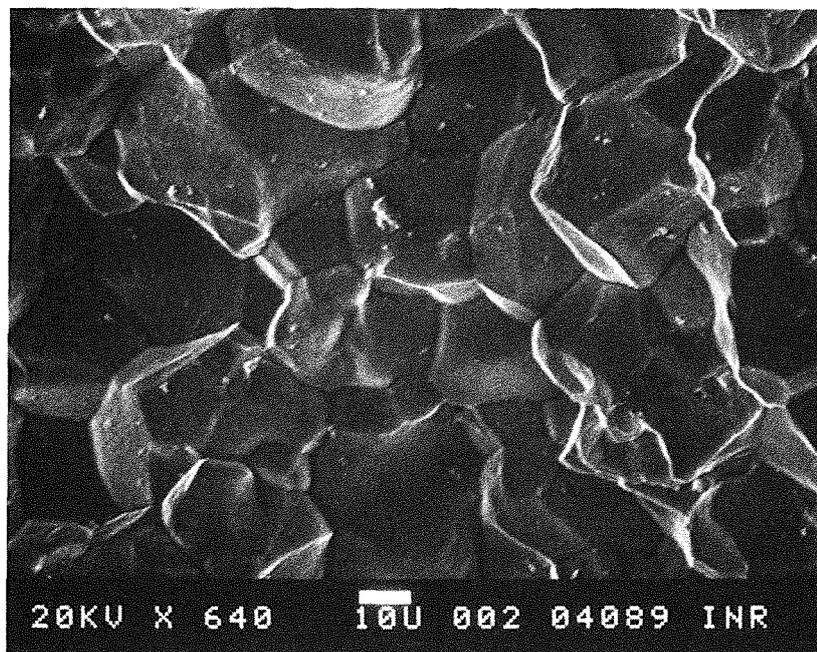
**Abbildung 18. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme einer nur teilweise gesinterten Korngrenze (x6400, Strich = 1  $\mu$ m).



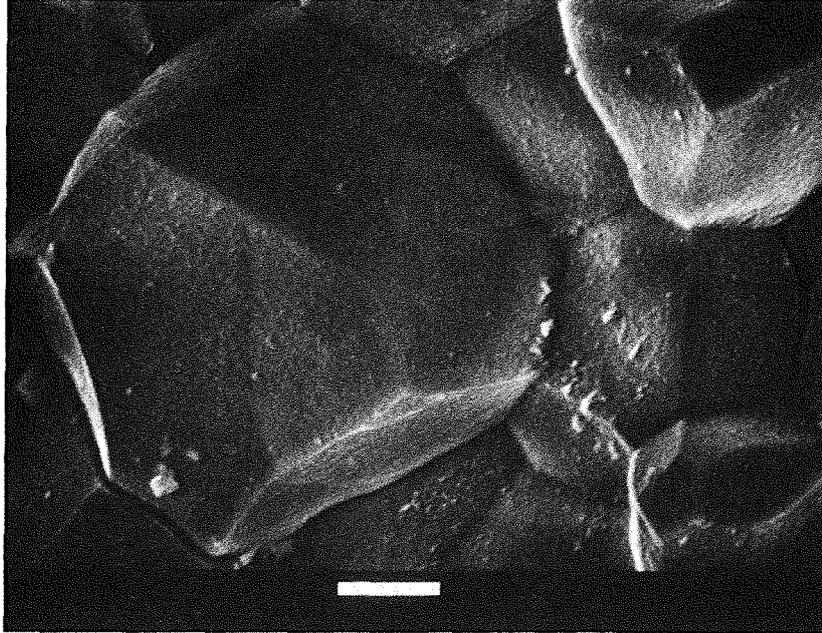
**Abbildung 19. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme einer Korngrenze (x6400, Strich = 1  $\mu$ m).



**Abbildung 20. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme einer Korngrenze mit Spalt (x6400, Strich = 1 µm).



**Abbildung 21. Heißgepreßte Scheibe:** REM-Aufnahme der Bruchoberfläche (x640, Strich = 10 µm).



**Abbildung 22. Heißgepresste Scheibe:** REM-Aufnahme der Bruchoberfläche (x1300, Strich = 10  $\mu\text{m}$ ). Unten links ist ein Korngrenzenbruch deutlich zu sehen.

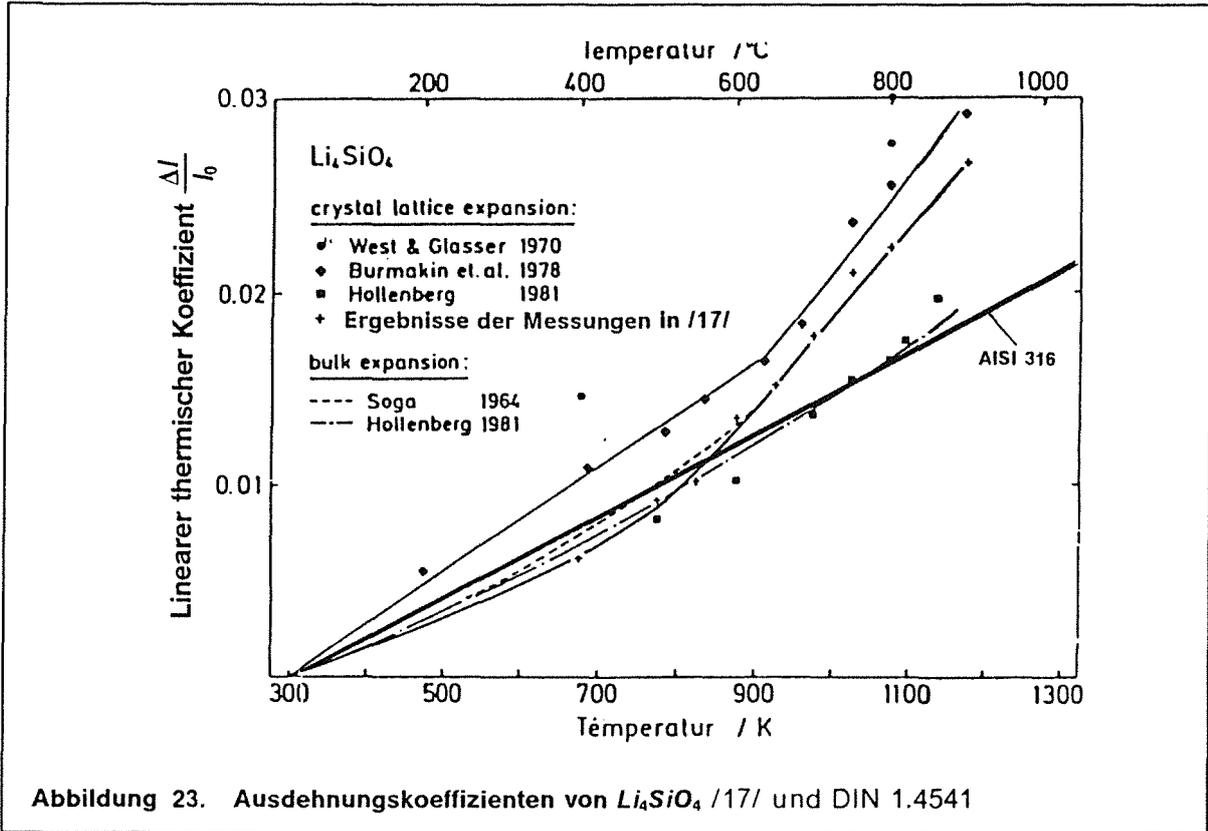


Abbildung 23. Ausdehnungskoeffizienten von  $Li_4SiO_4$  /17/ und DIN 1.4541

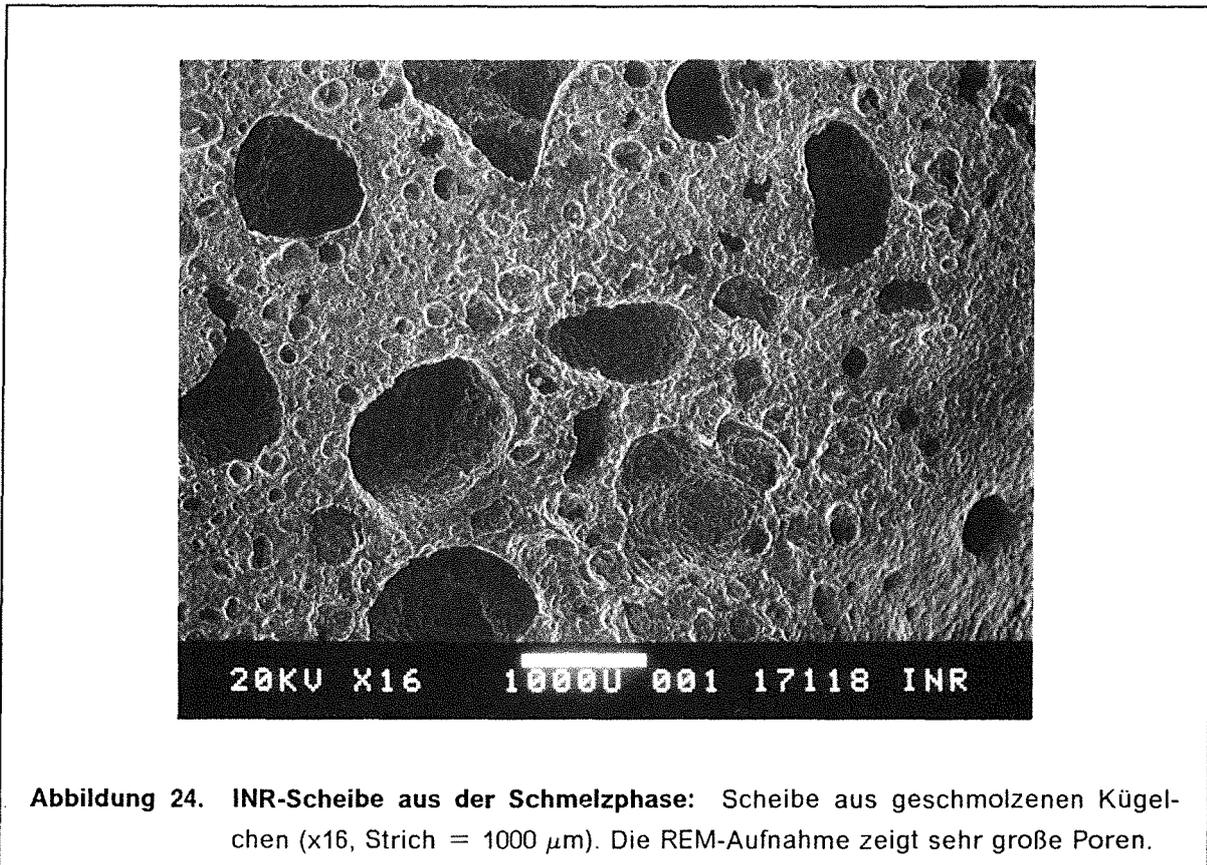
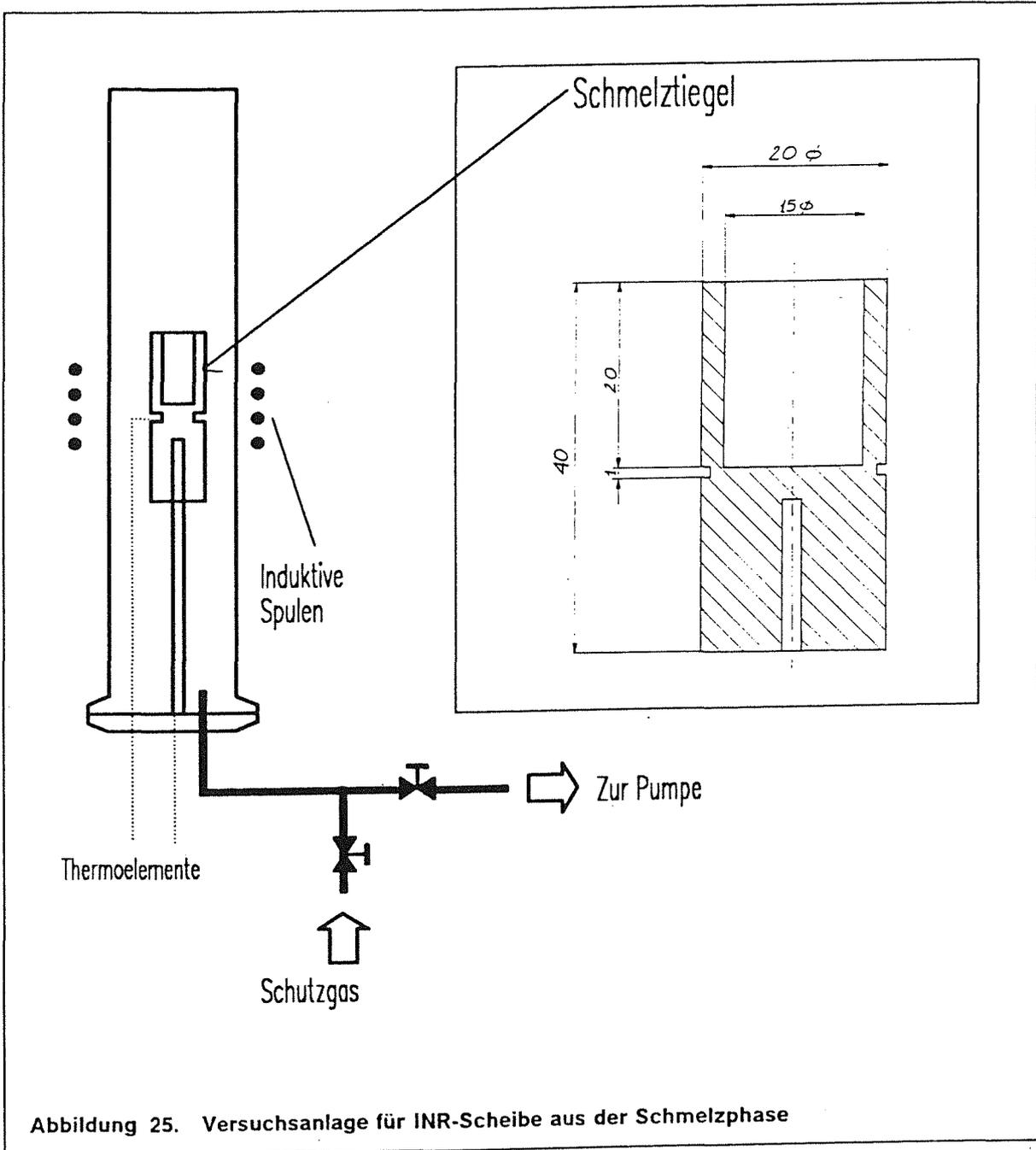
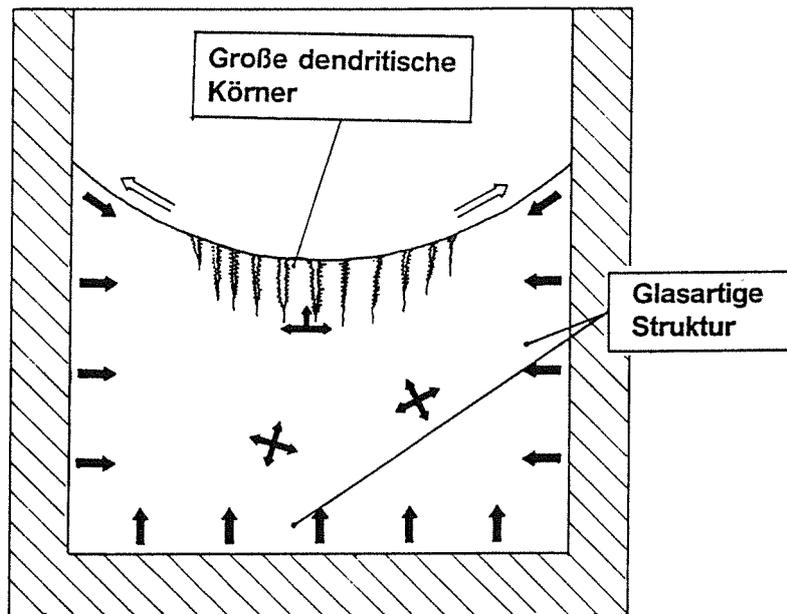
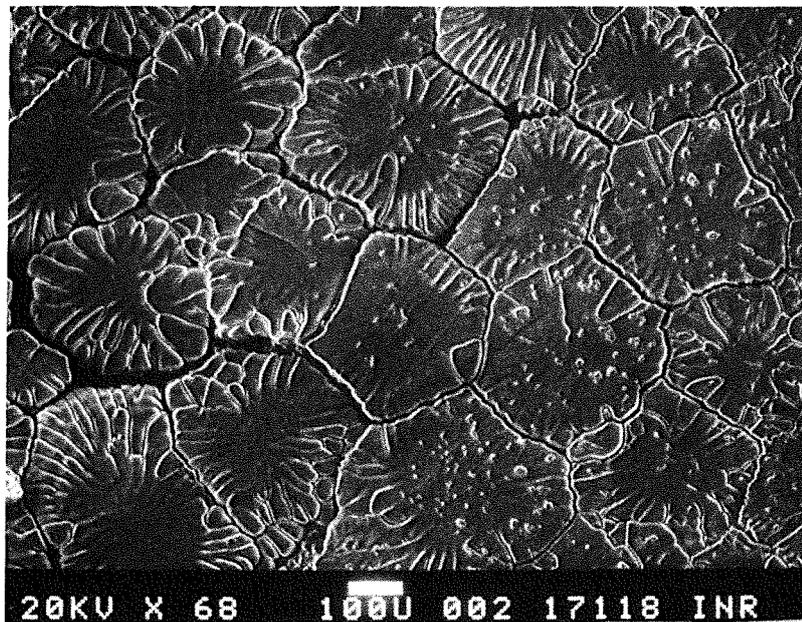


Abbildung 24. INR-Scheibe aus der Schmelzphase: Scheibe aus geschmolzenen Kügelchen (x16, Strich = 1000  $\mu$ m). Die REM-Aufnahme zeigt sehr große Poren.





**Abbildung 26. INR-Scheibe aus der Schmelzphase:** Typische Mikrostruktur der Scheibe: die schwarzen Pfeile zeigen die Richtung des Kornwachstums während der Erstarrung und die weißen die Richtung des Oberflächenspannungsgradienten.



**Abbildung 27. INR-Scheibe aus der Schmelzphase:** Körner auf der Oberfläche der Scheibenmitte (x68, Strich = 100  $\mu\text{m}$ ).

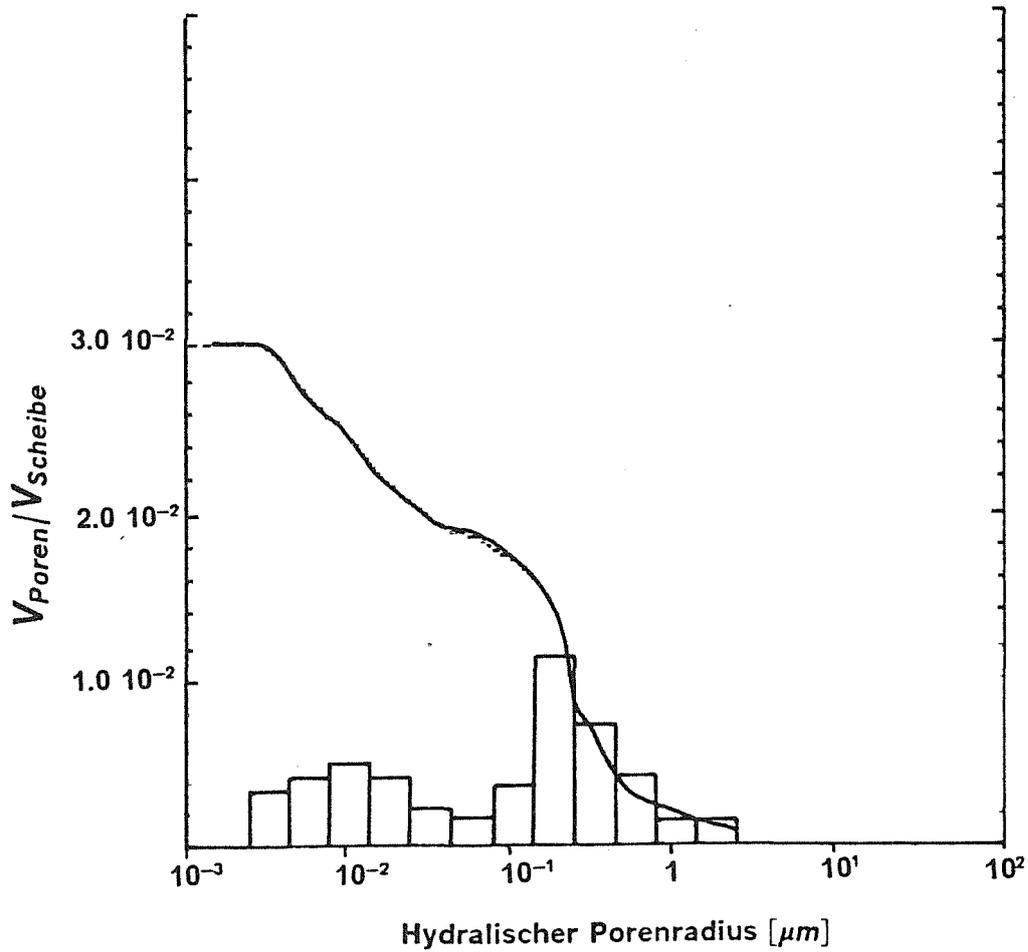
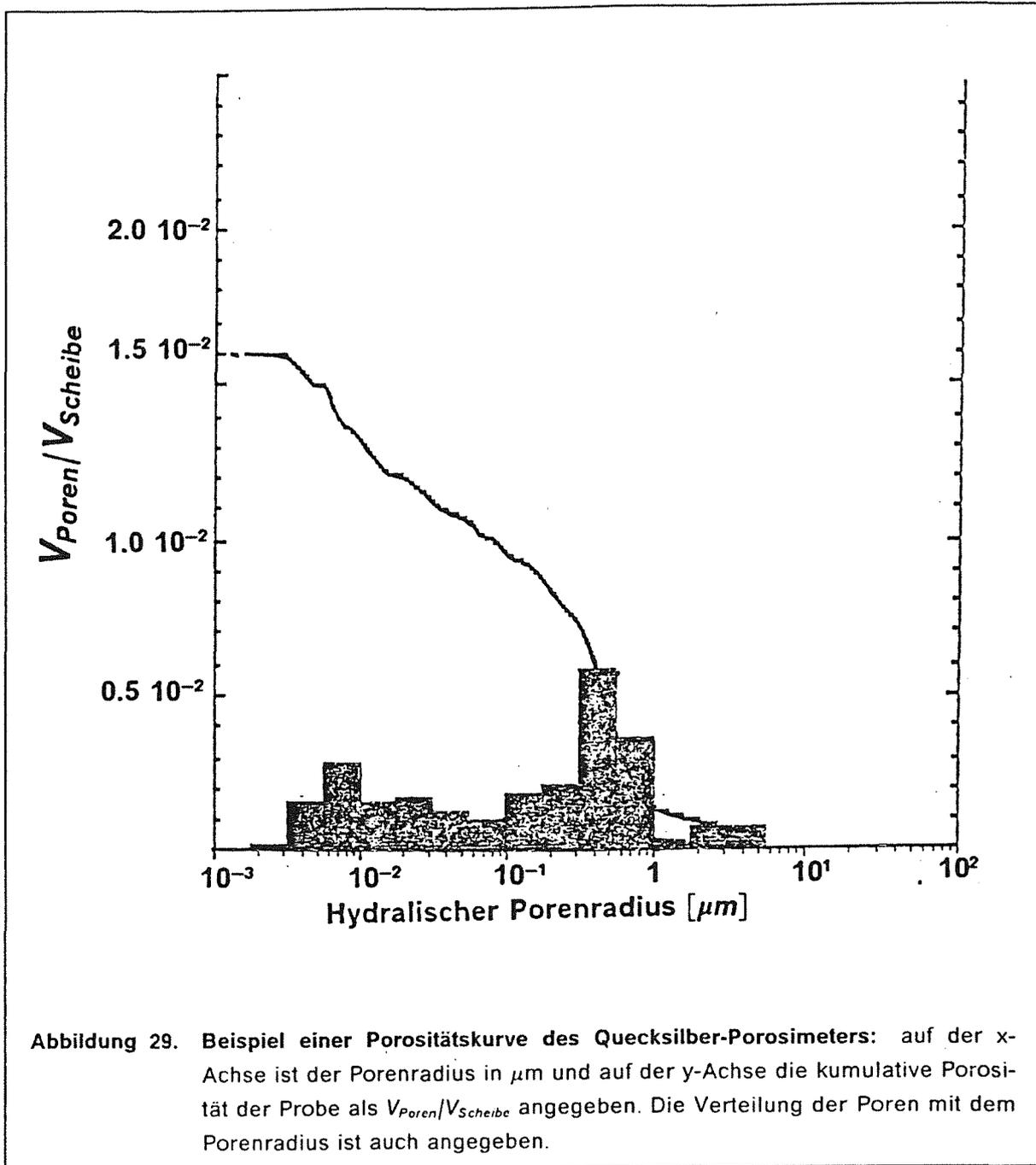
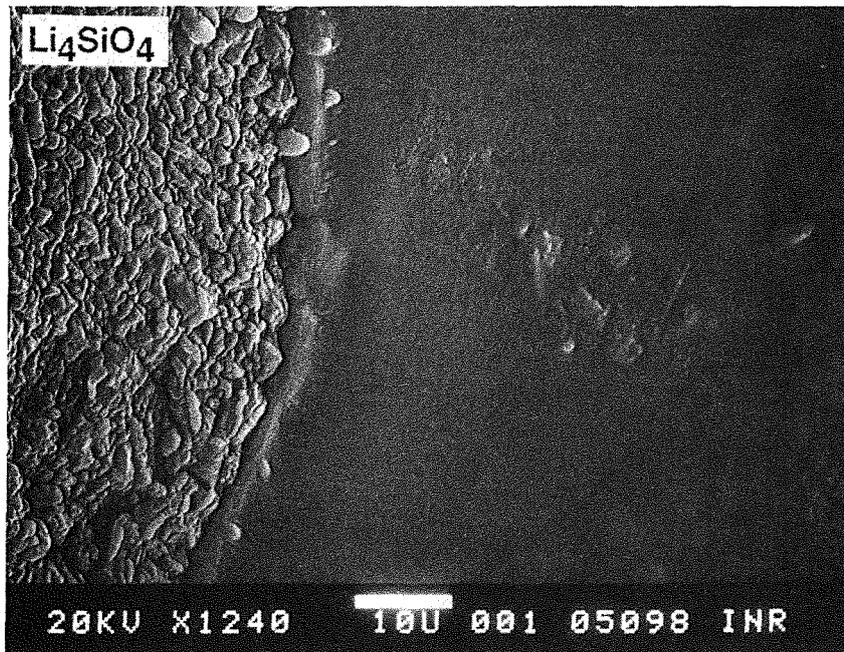
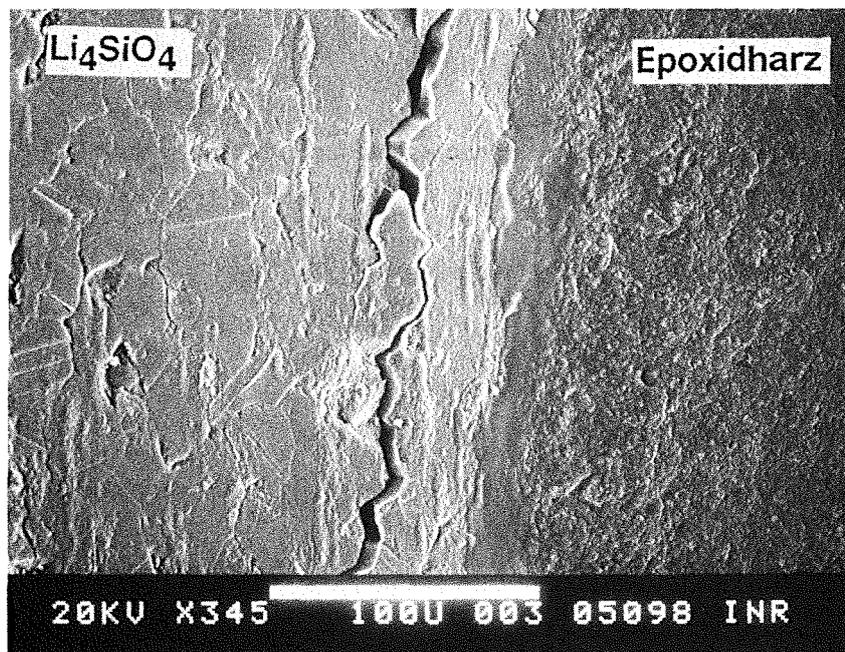


Abbildung 28. Beispiel einer Porositätskurve des Quecksilber-Porosimeters: auf der x-Achse ist der Porenradius in  $\mu\text{m}$  und auf der y-Achse die kumulative Porosität der Probe als  $V_{\text{Poren}}/V_{\text{Scheibe}}$  angegeben. Die Verteilung der Poren mit dem Porenradius ist auch angegeben.





**Abbildung 30.** Die Epoxidharz-Lithiumorthosilikat-Kontaktzone: REM-Aufnahme der Kontaktzone in einem Fall, wo der Härter mehr als 18% des Gewichts beträgt. Die Reaktionsschicht ist ziemlich breit und die mikrostrukturelle Veränderung auffällig (x1240, Strich = 10 µm).



**Abbildung 31.** Die Epoxidharz-Lithiumorthosilikat-Kontaktzone: Eine zu große Harzmasse verursacht während der Trocknung Risse im Lithiumorthosilikat (REM-Aufnahme x345, Strich = 100 µm).

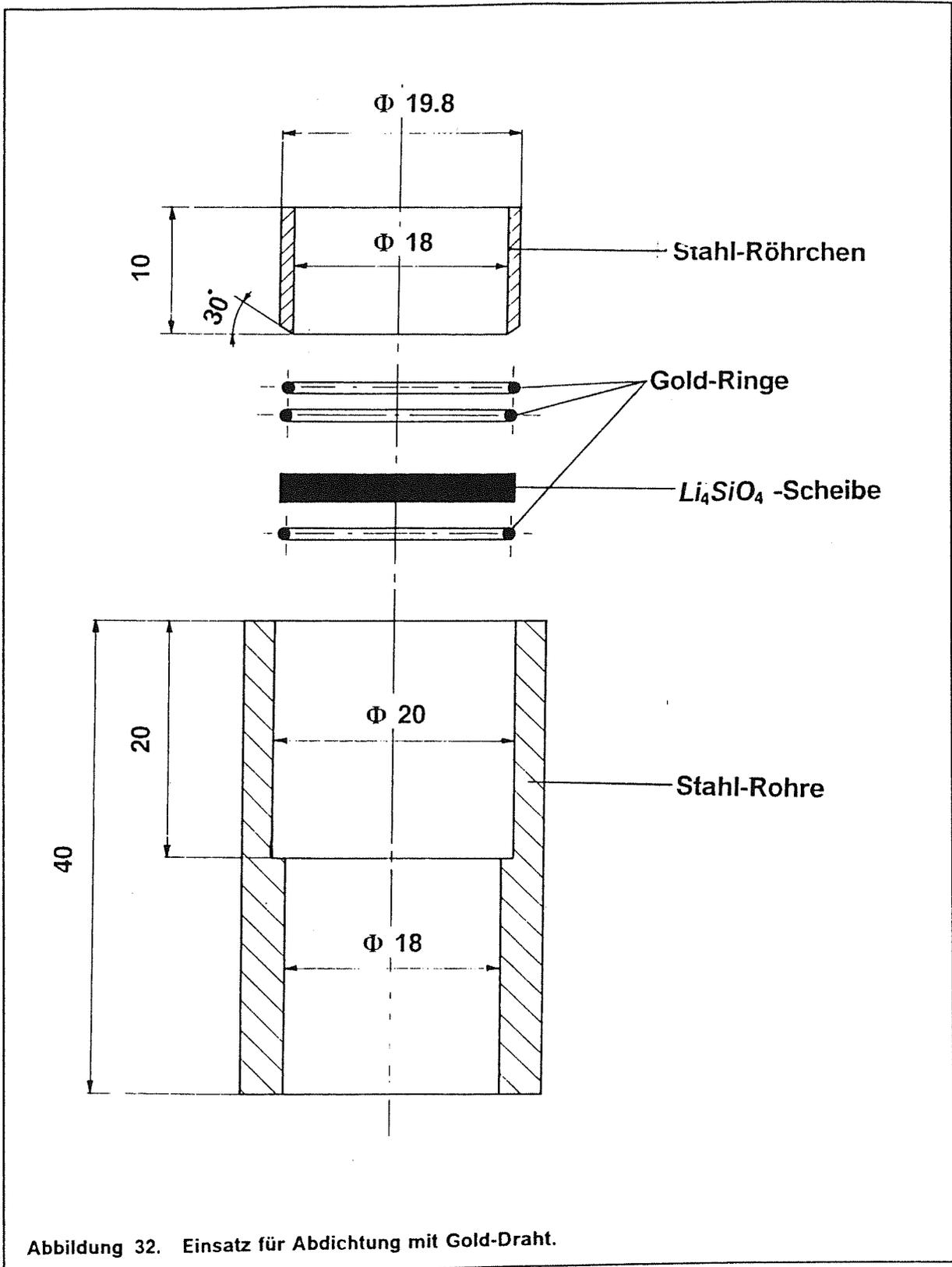


Abbildung 32. Einsatz für Abdichtung mit Gold-Draht.

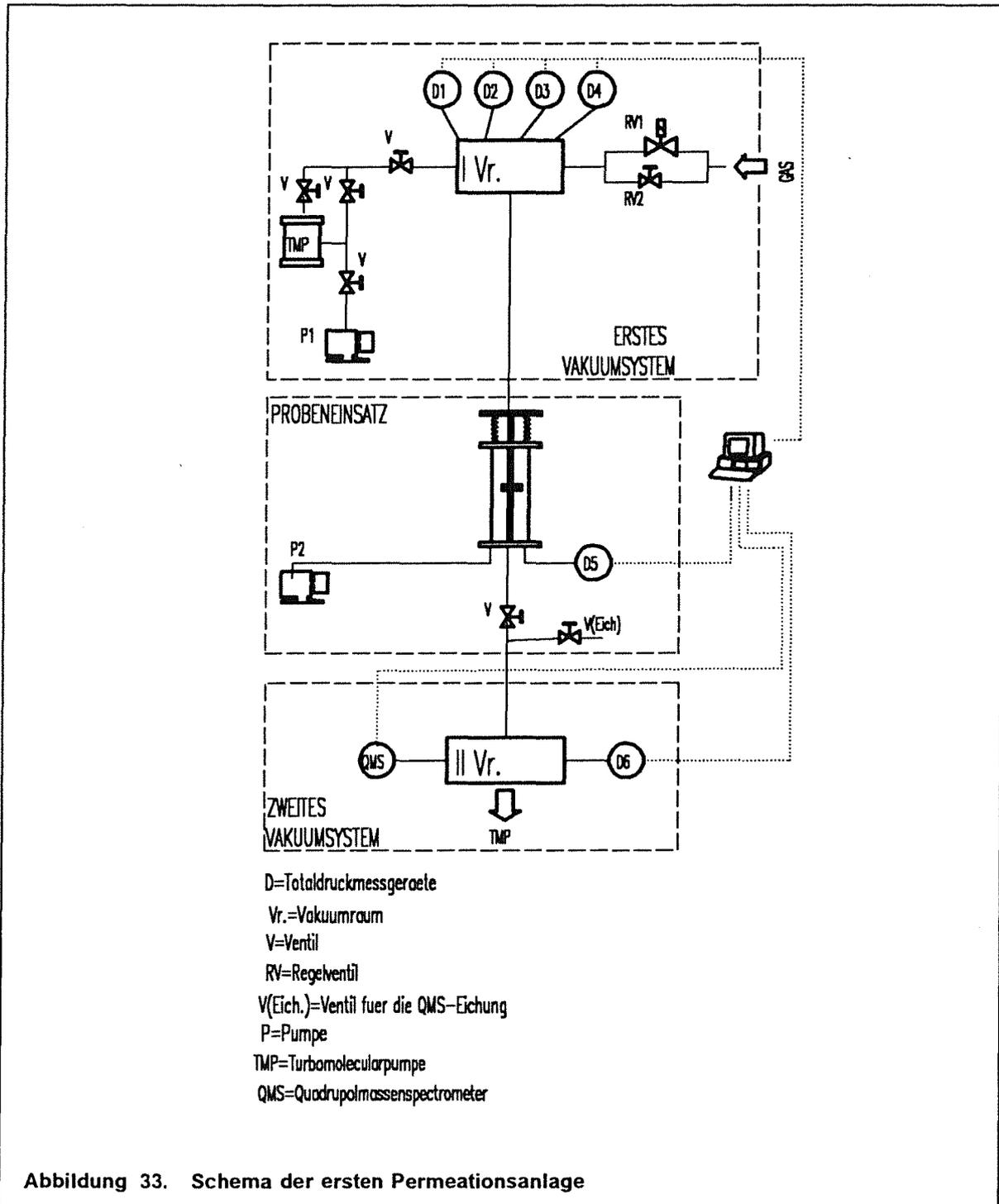
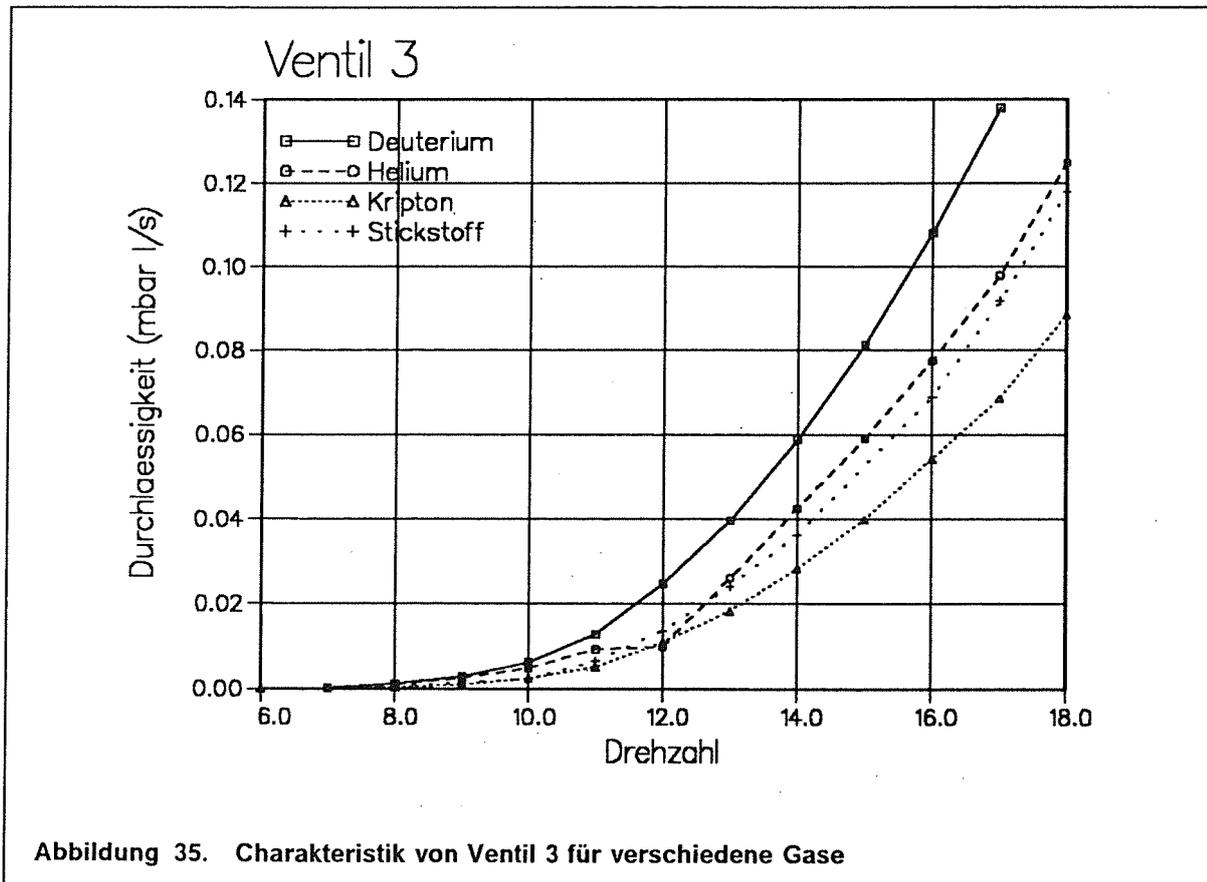
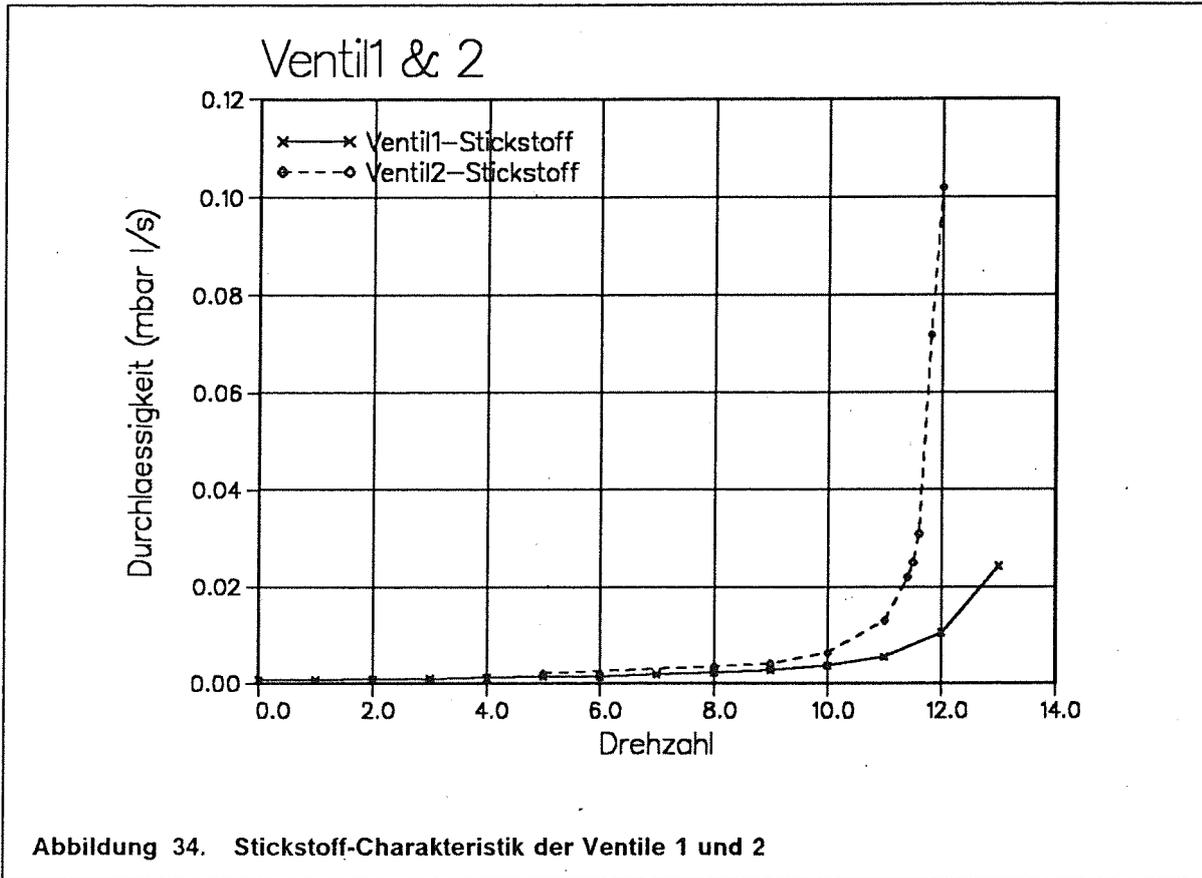
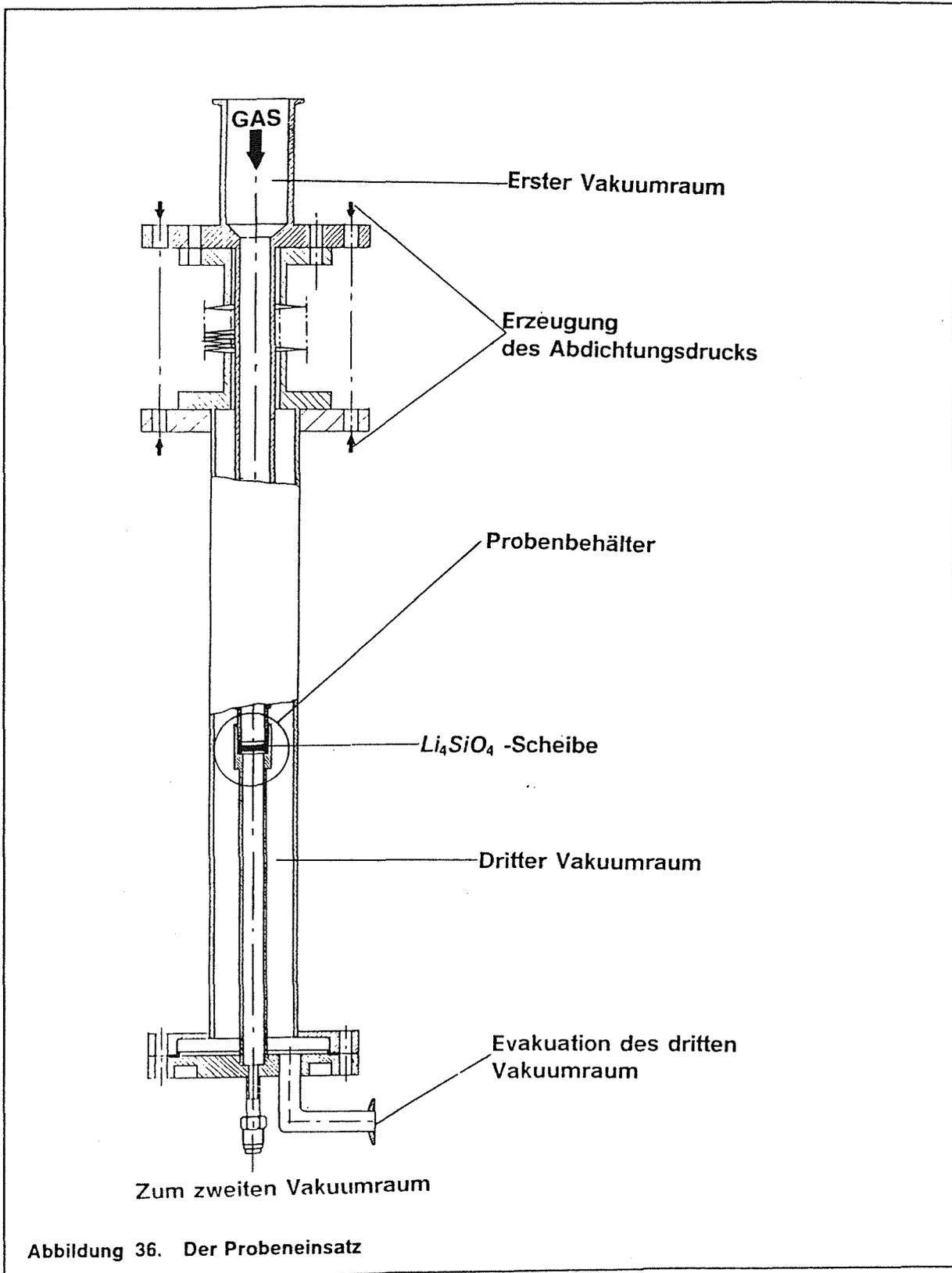
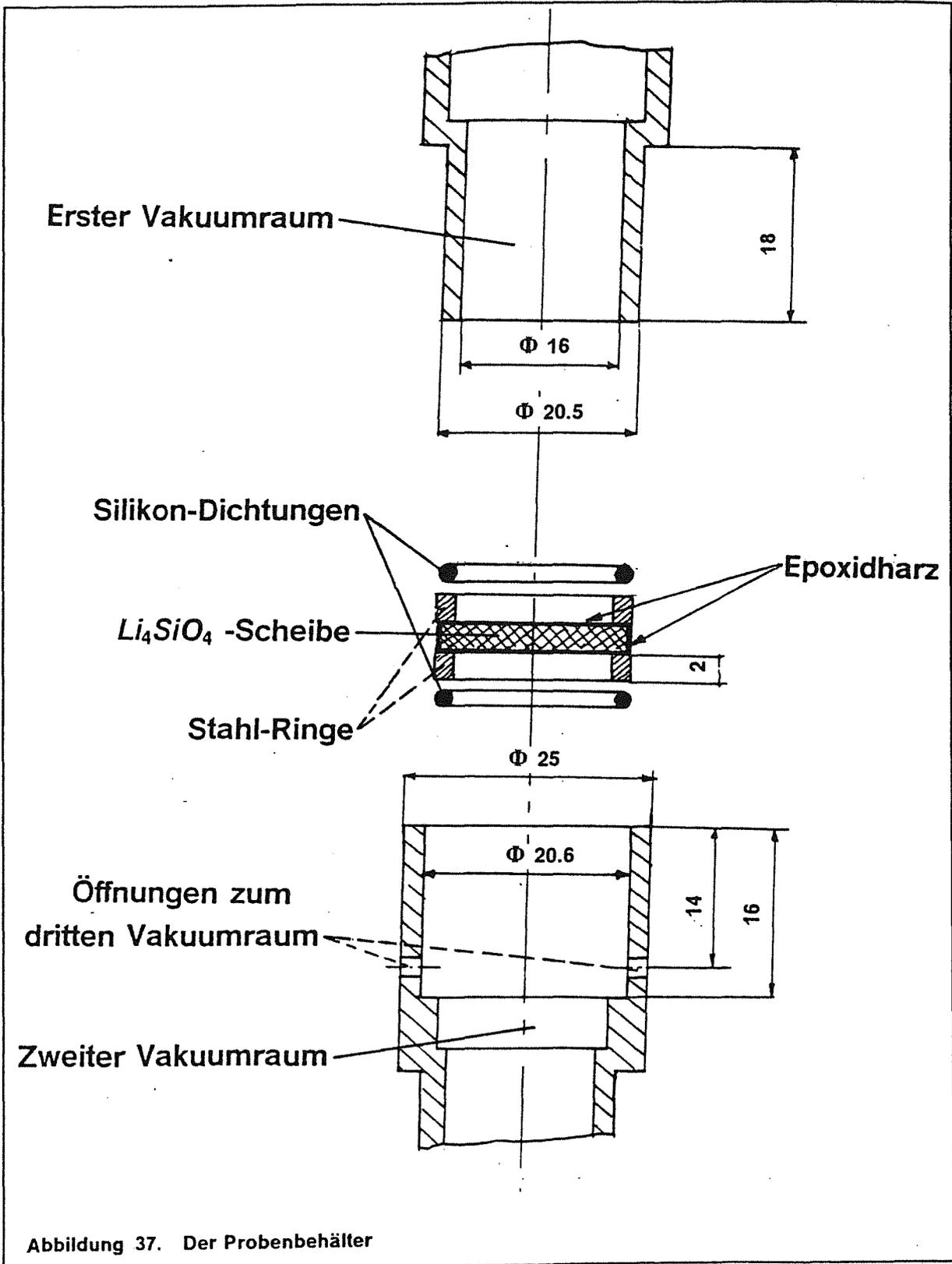
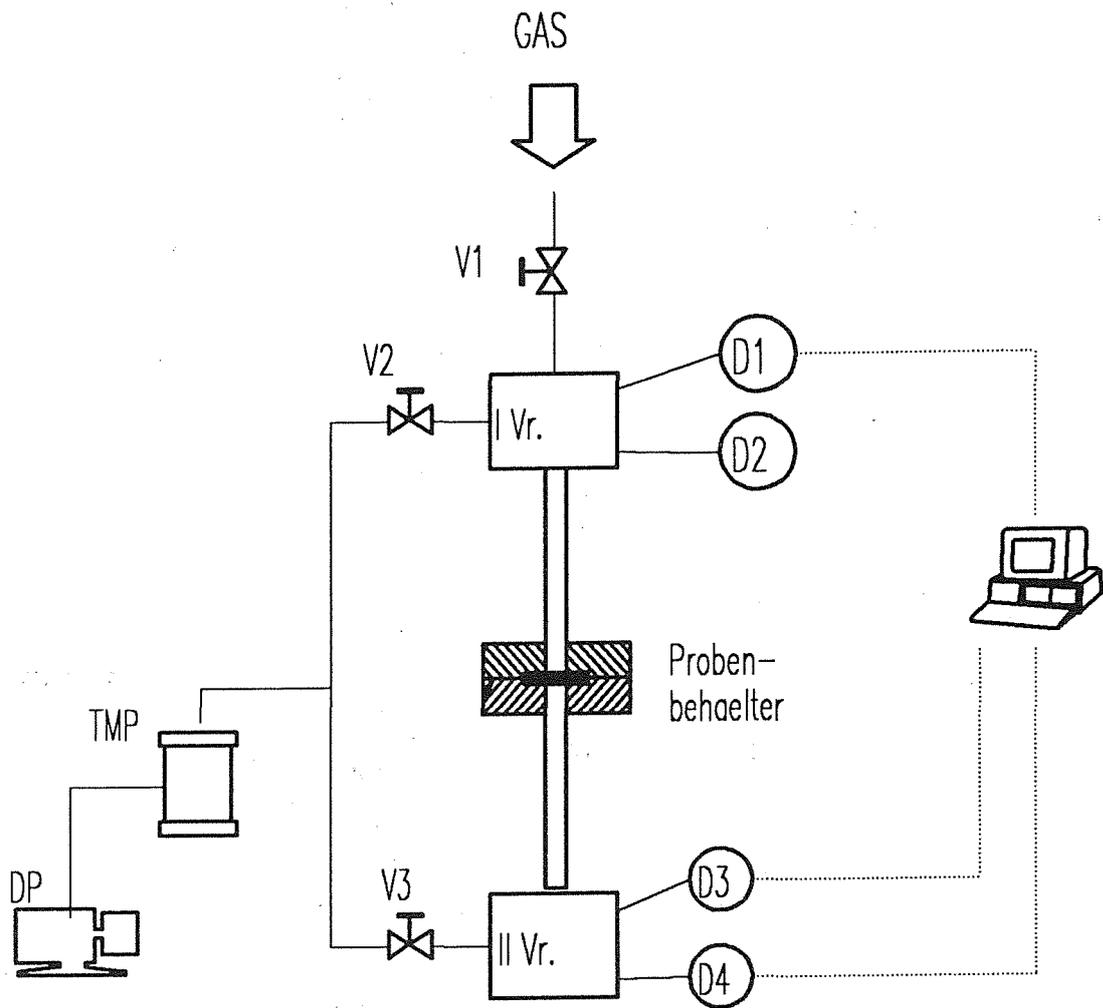


Abbildung 33. Schema der ersten Permeationsanlage









D = Druckmessgeraete

V = Ventil

Vr. = Vakuumraum

TMP= Turbomolekularpumpe

DP = Drehschieberpumpe

Abbildung 38. Schema der zweiten Permeationsanlage

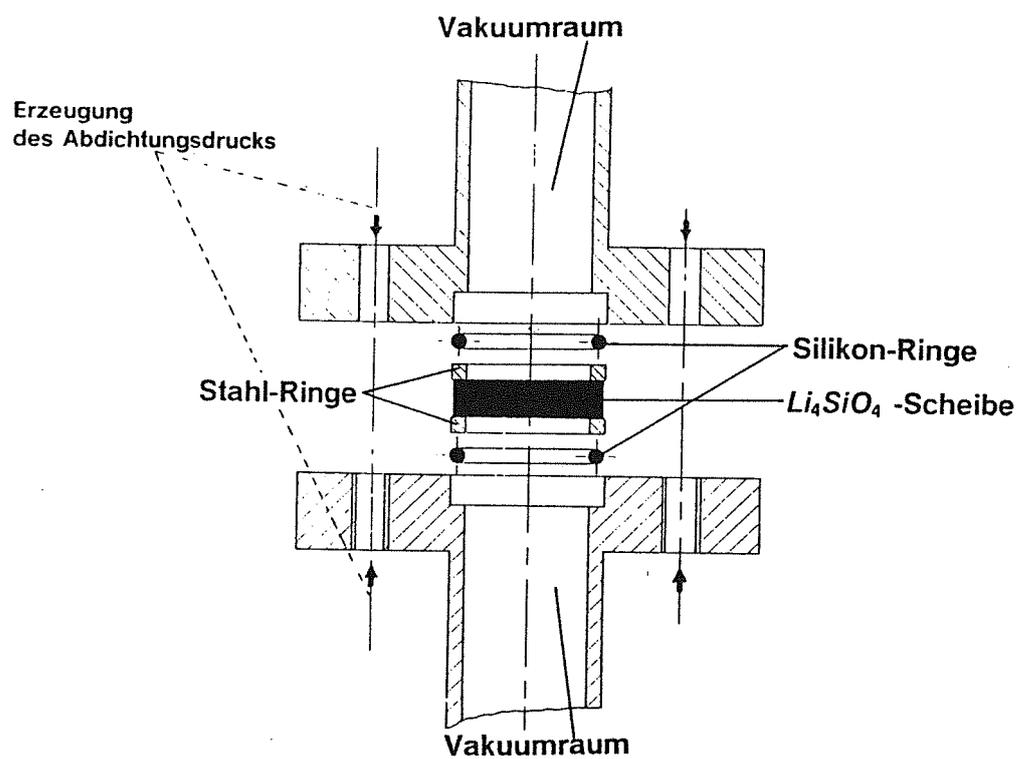
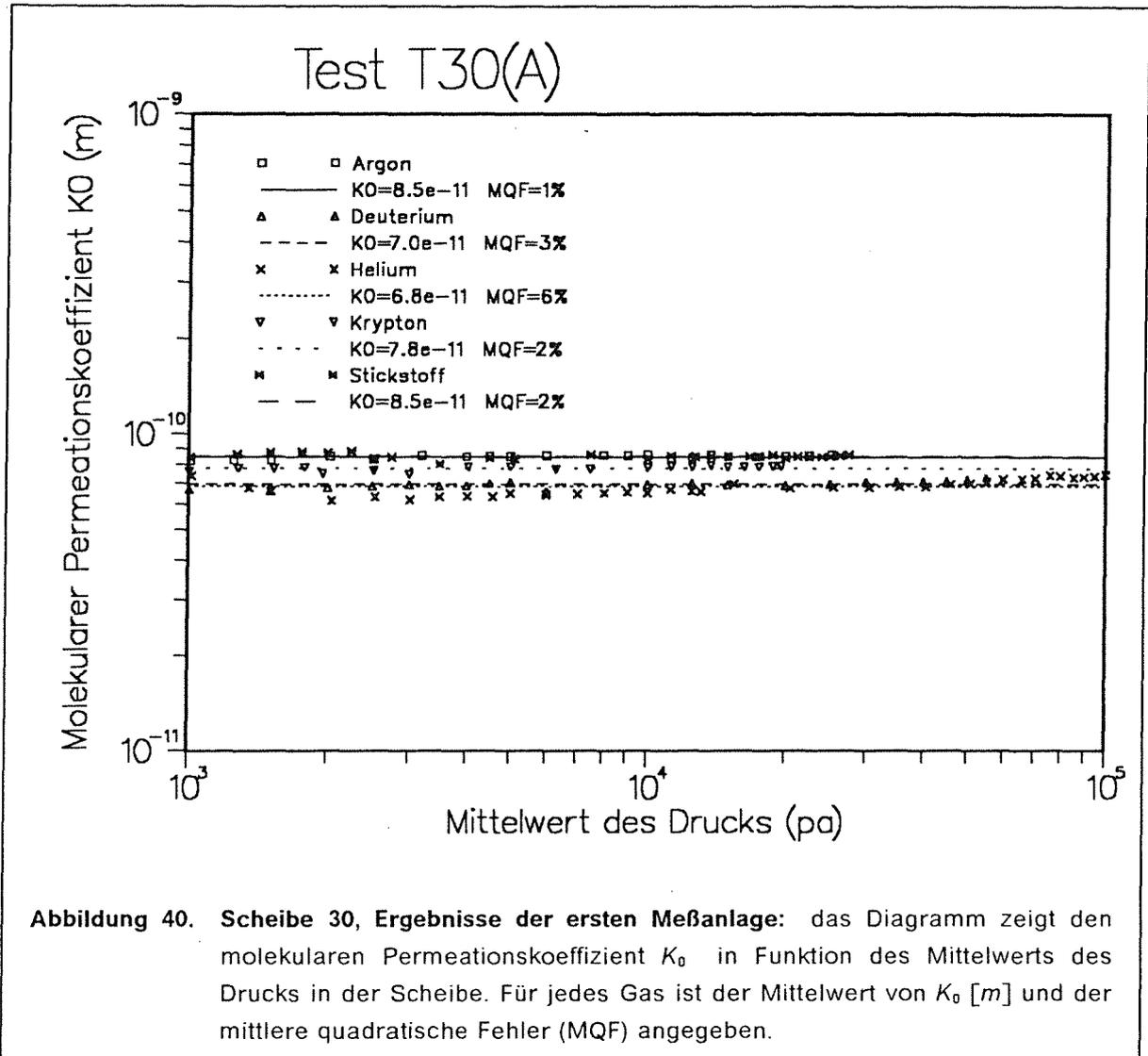
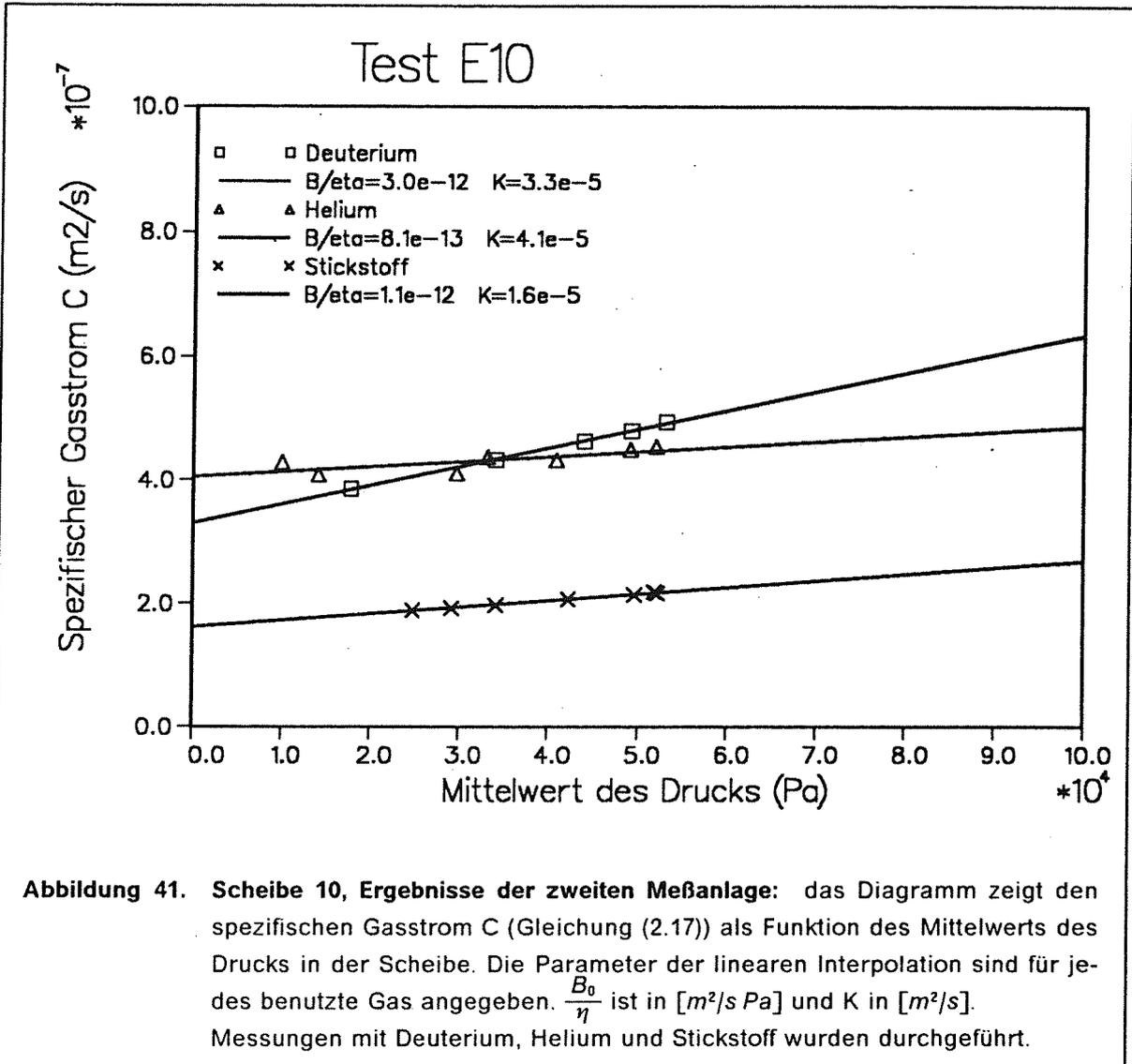
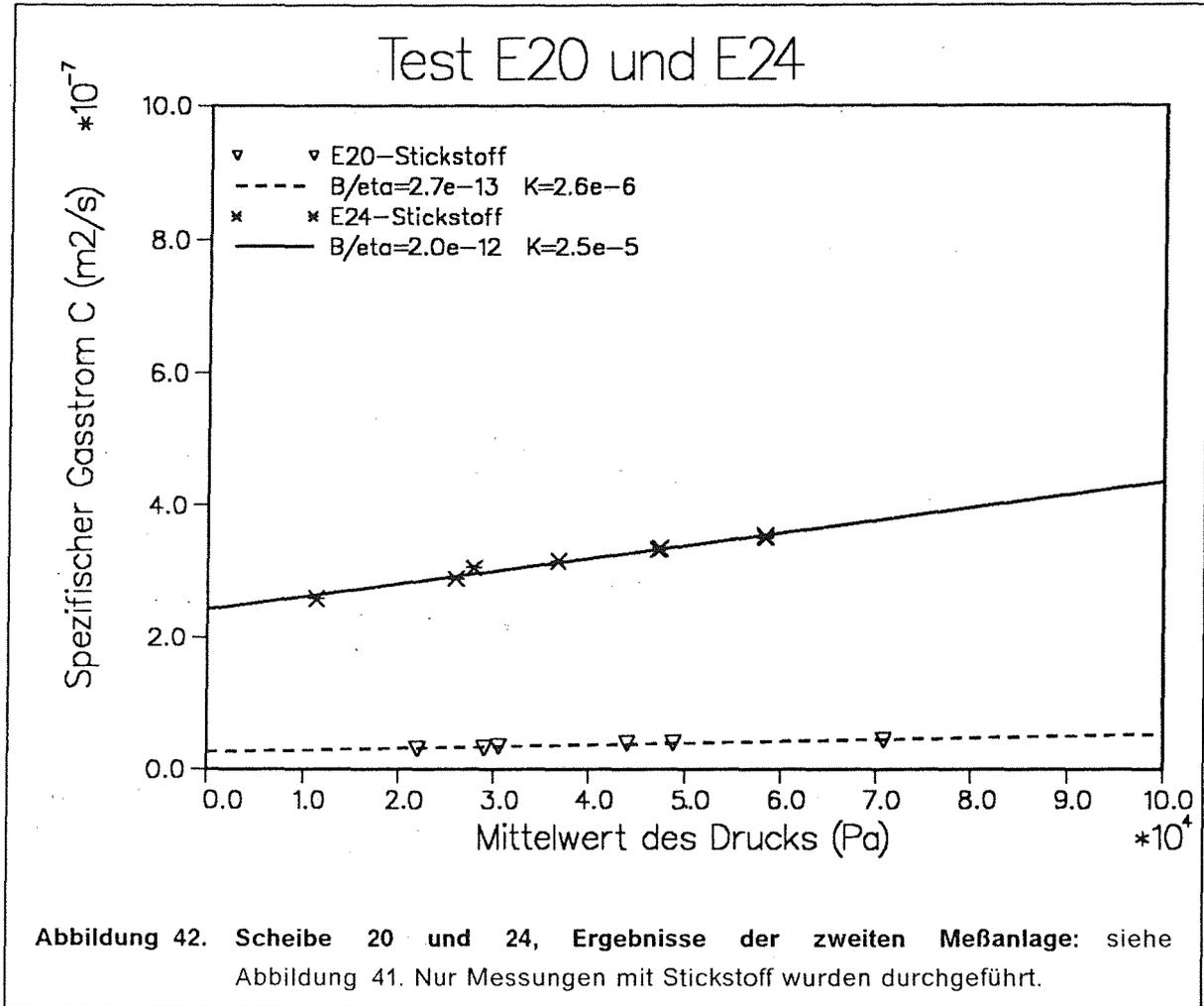


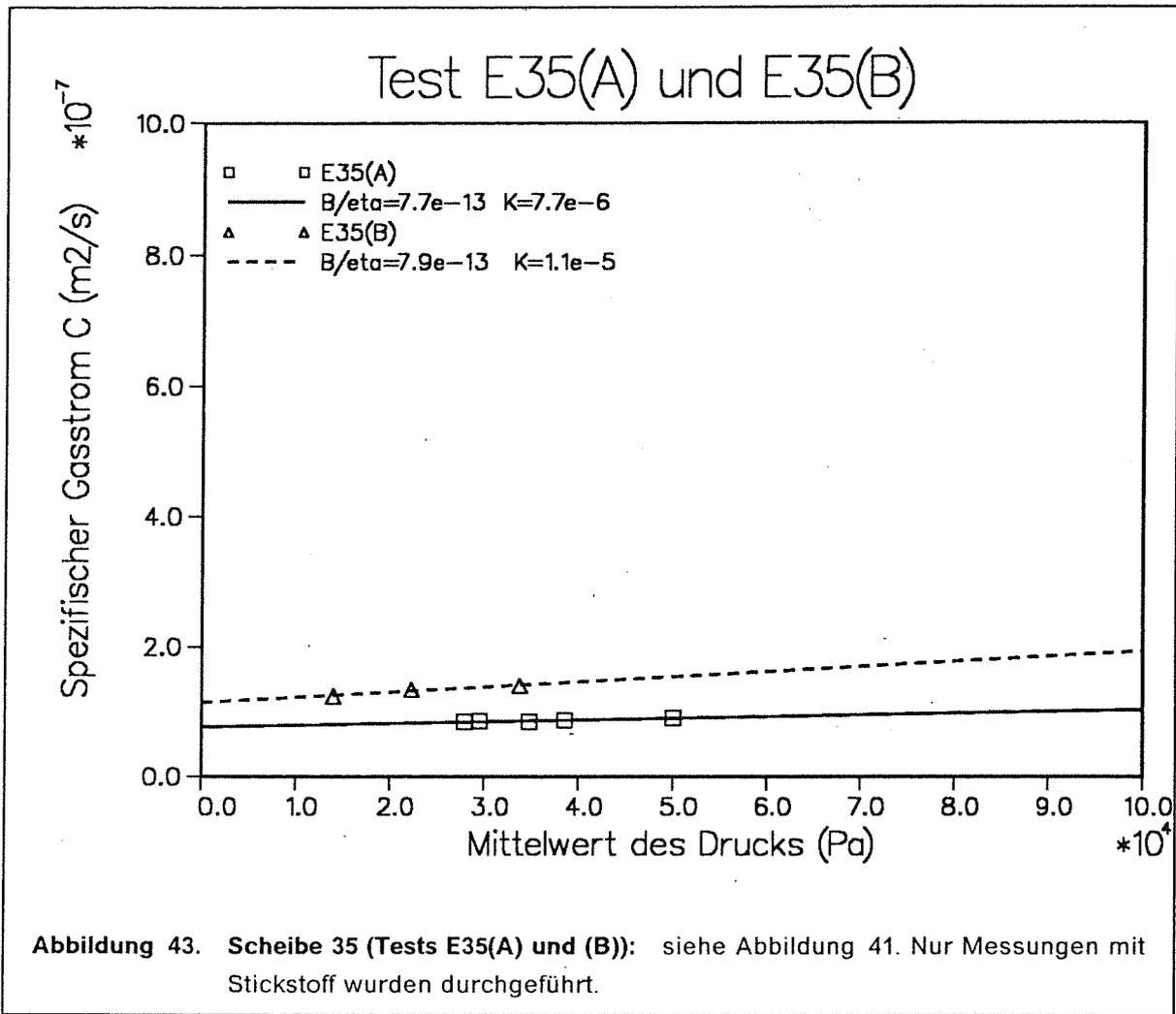
Abbildung 39. Probenbehälter der zweiten Anlage

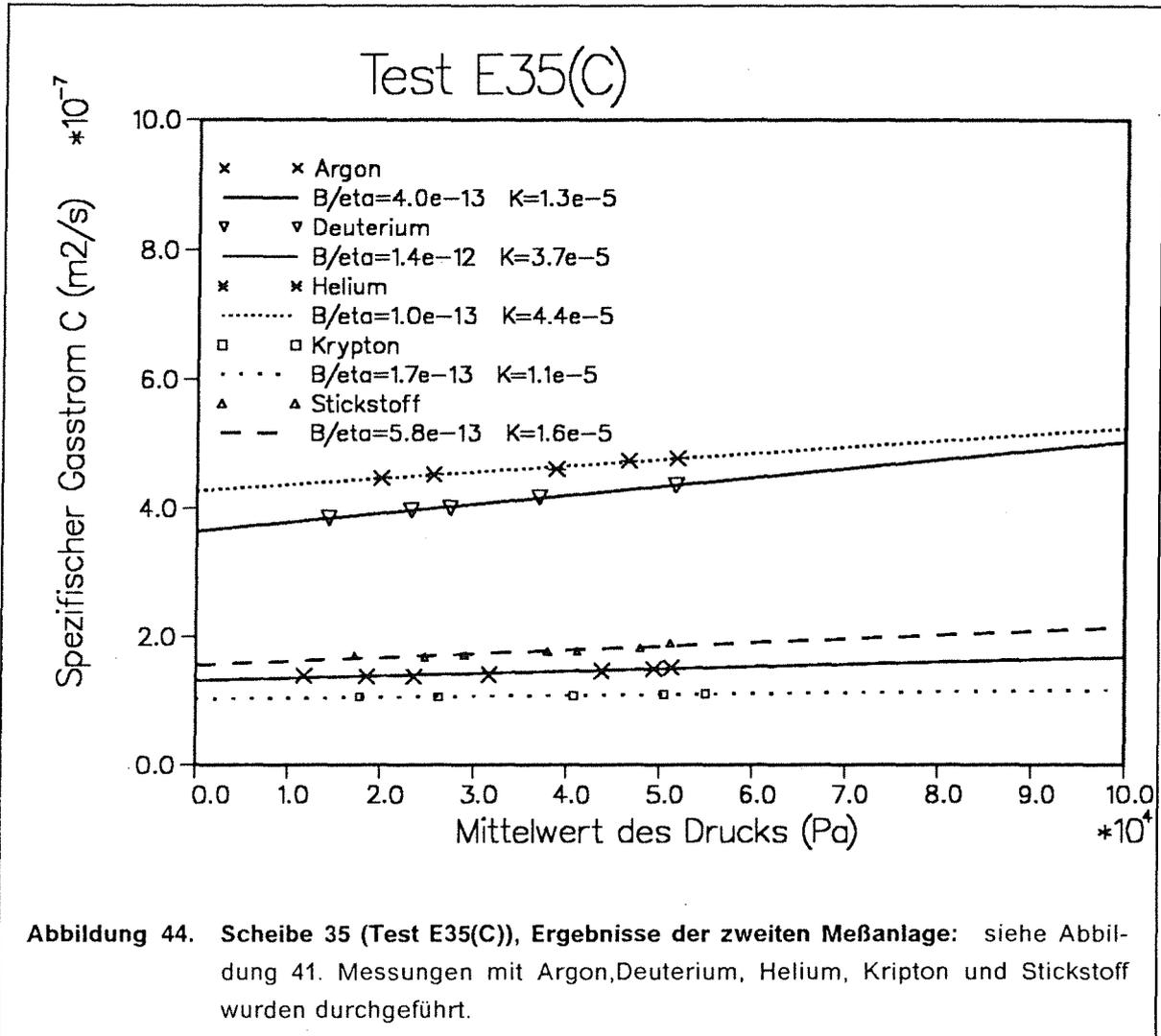


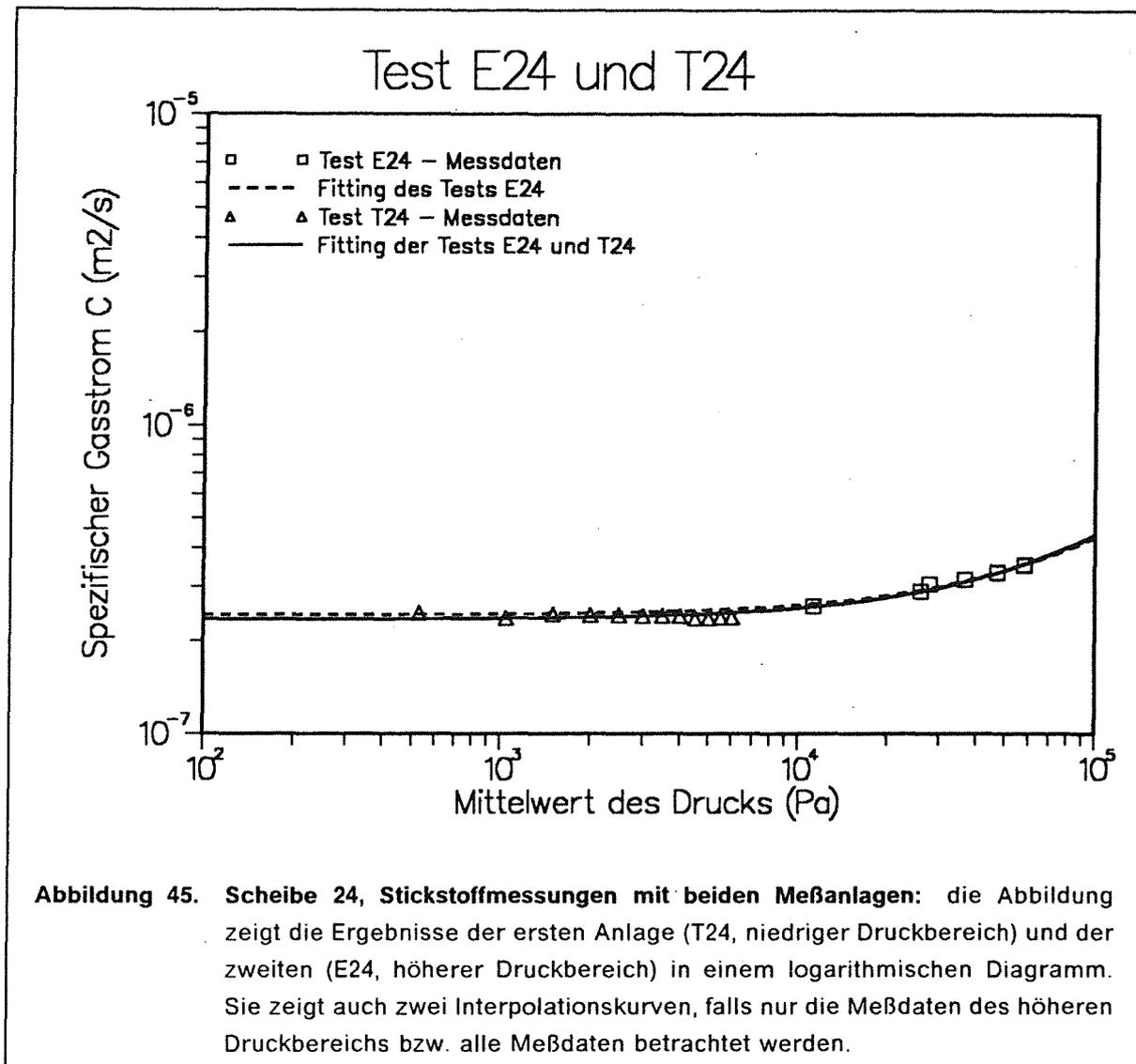
**Abbildung 40. Scheibe 30, Ergebnisse der ersten Meßanlage:** das Diagramm zeigt den molekularen Permeationskoeffizient  $K_0$  in Funktion des Mittelwerts des Drucks in der Scheibe. Für jedes Gas ist der Mittelwert von  $K_0$  [m] und der mittlere quadratische Fehler (MQF) angegeben.

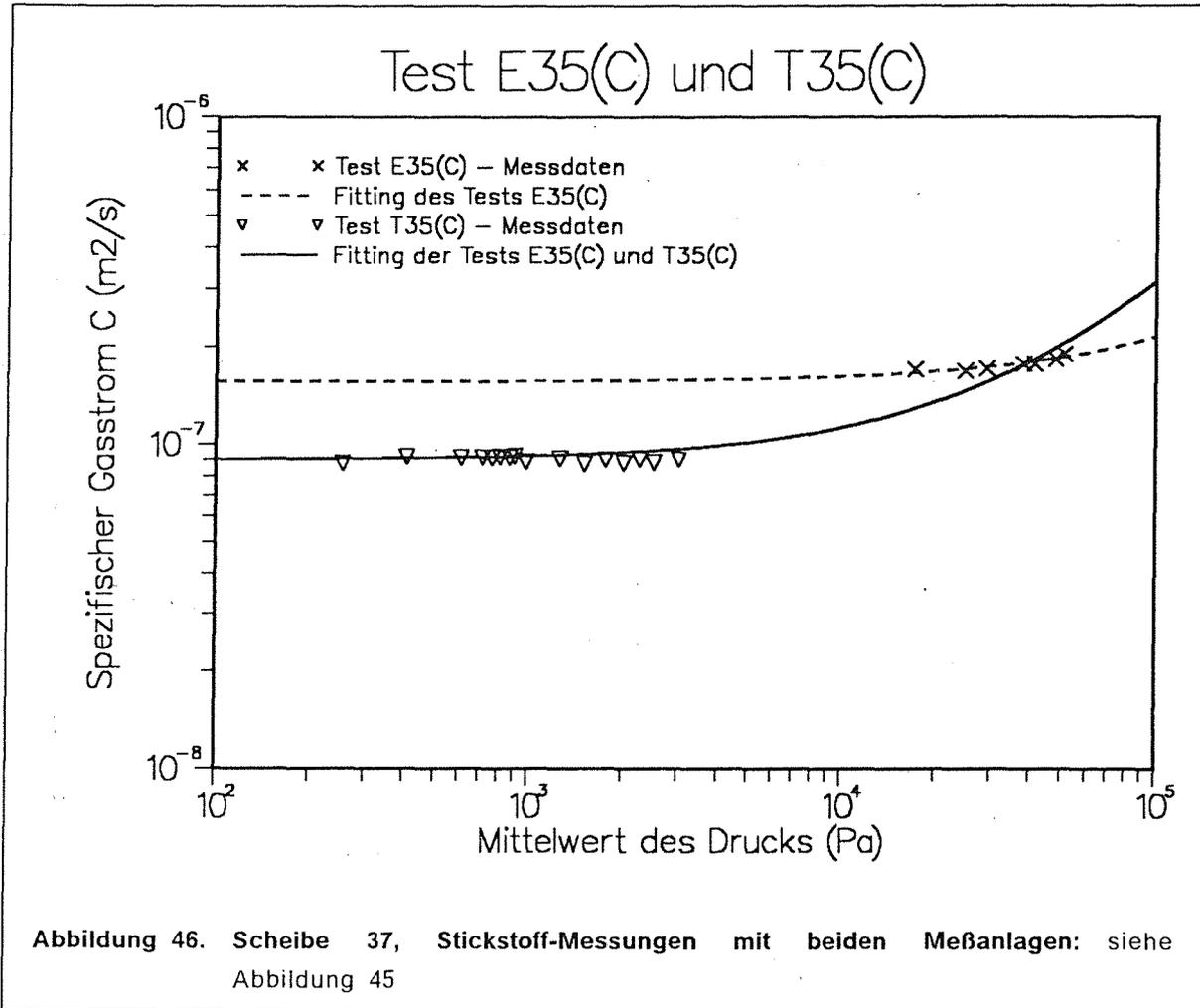


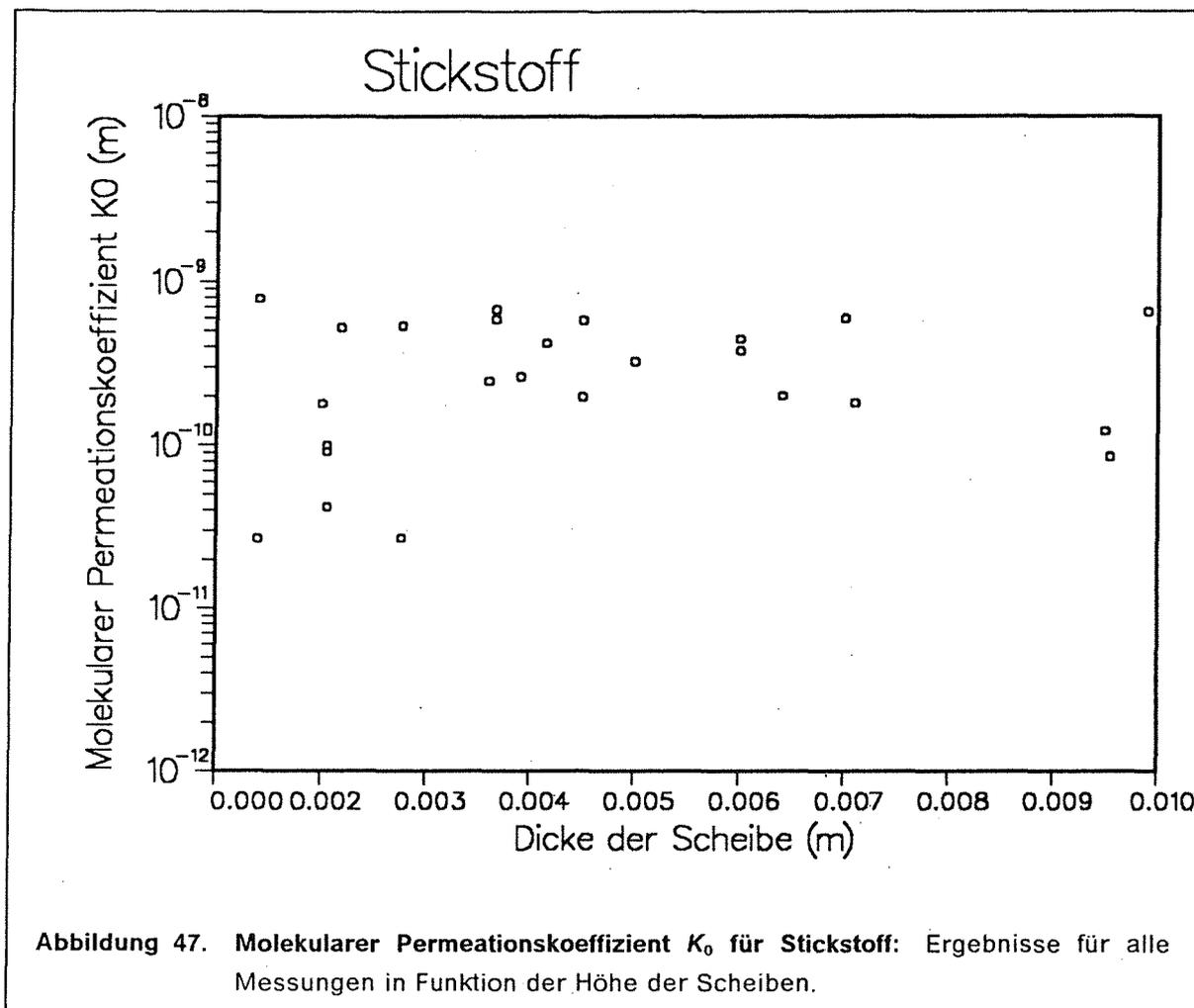


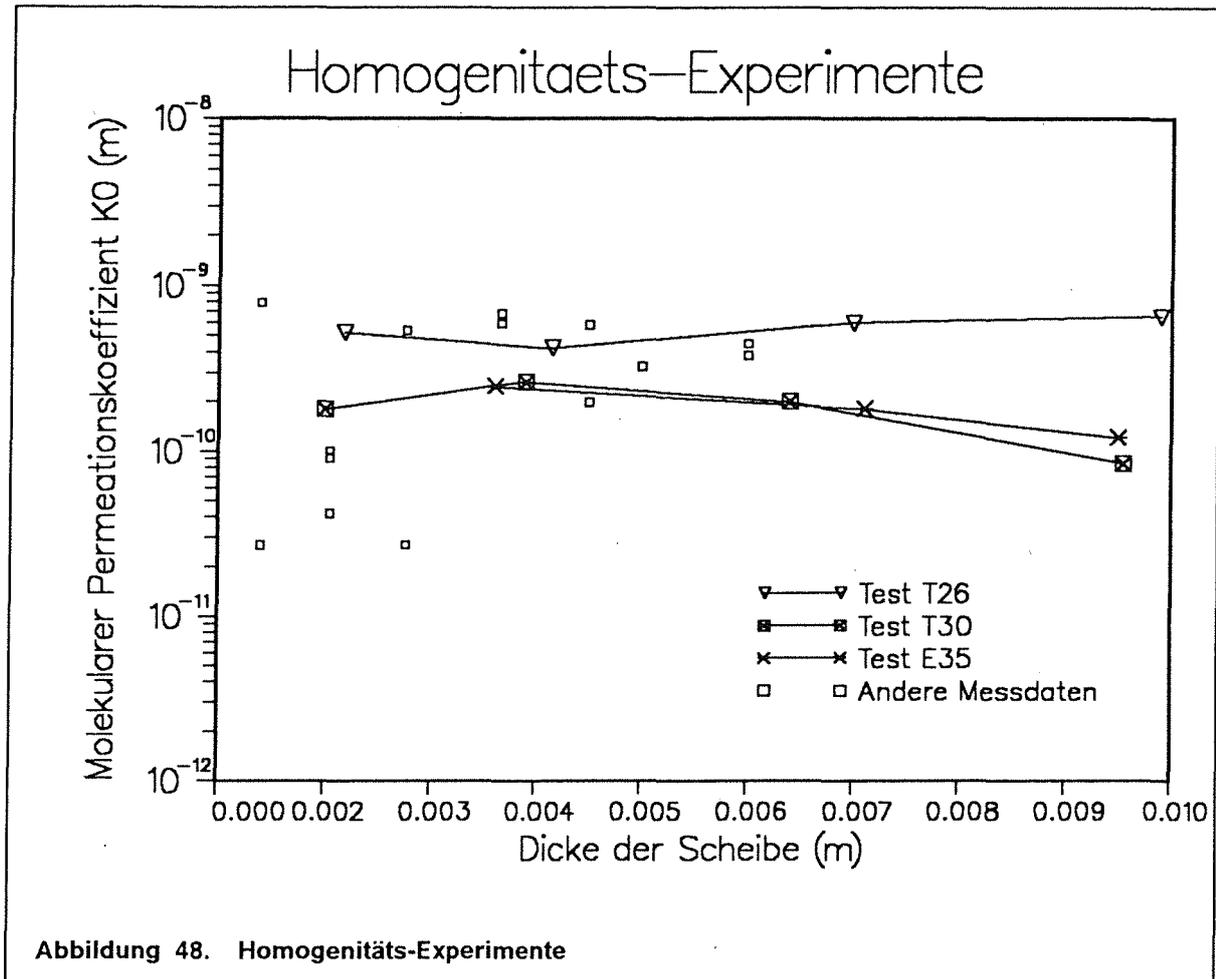


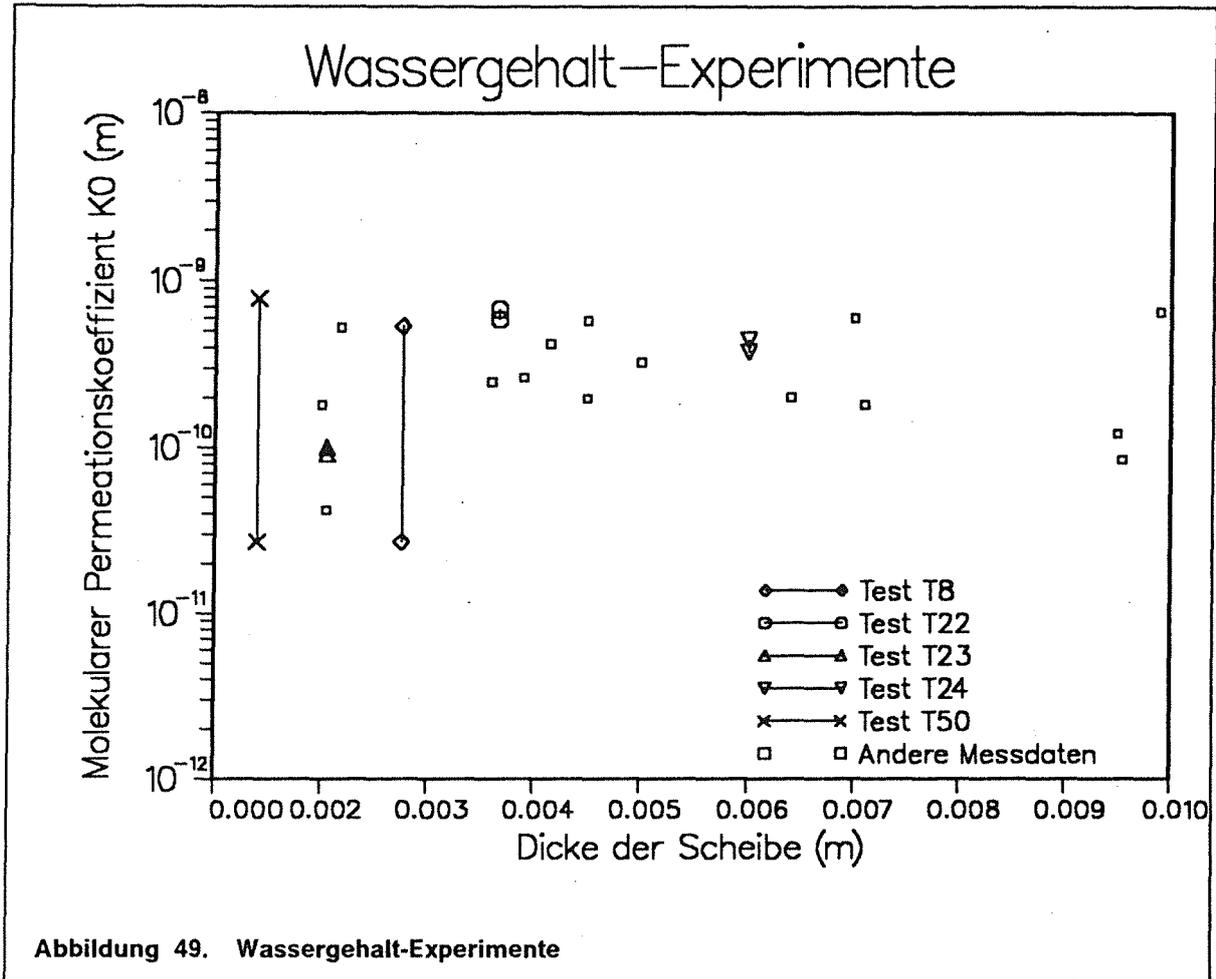


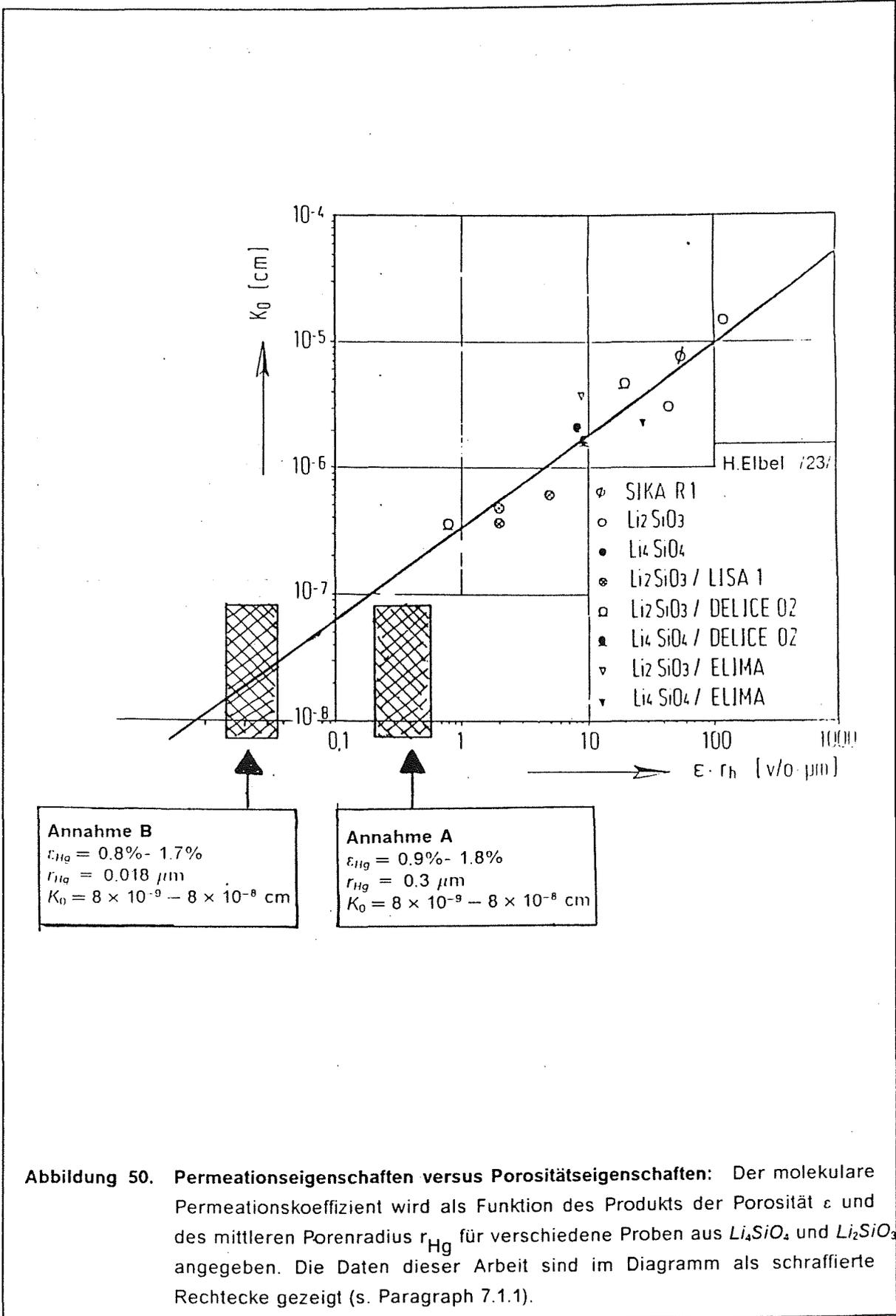




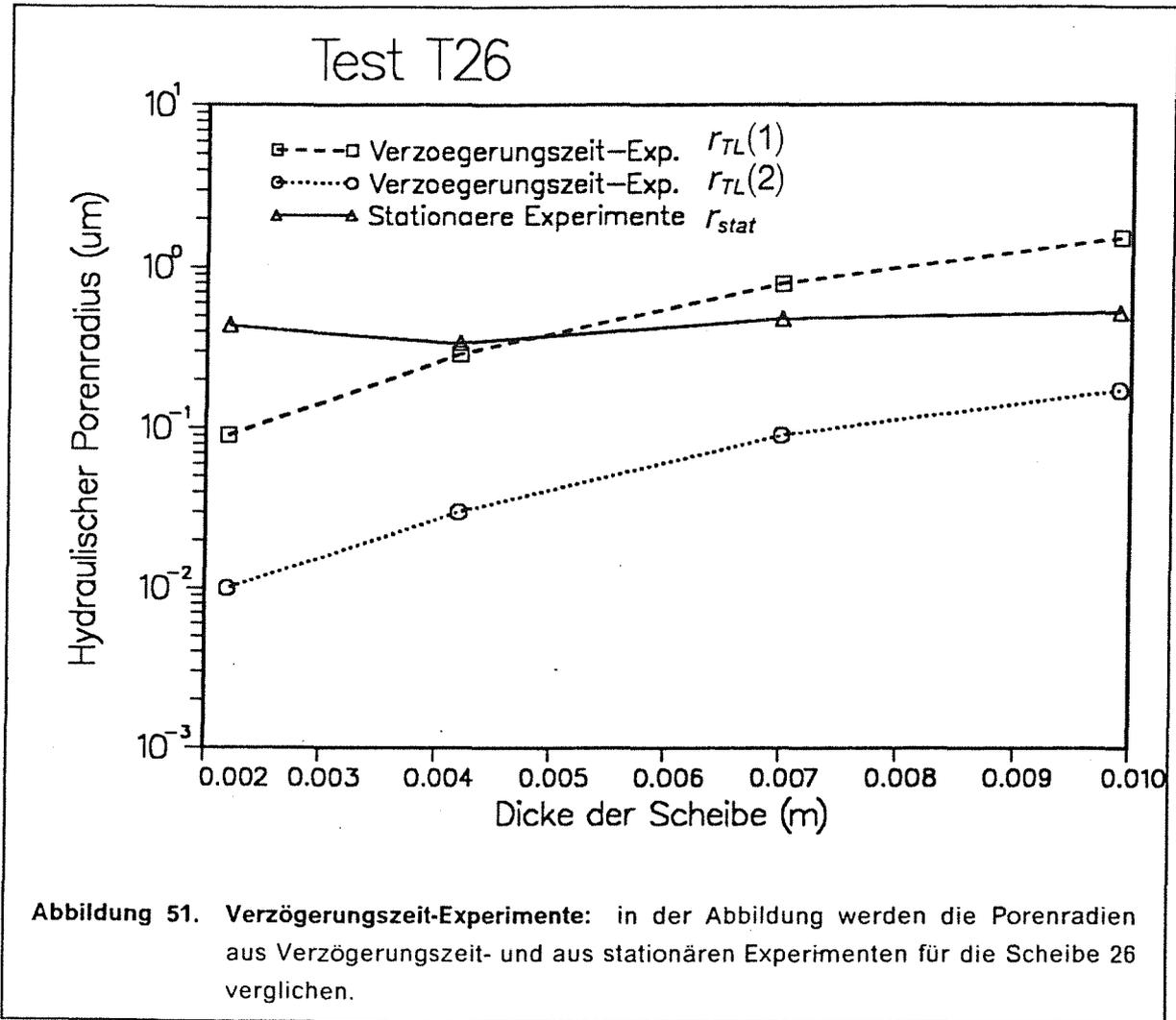


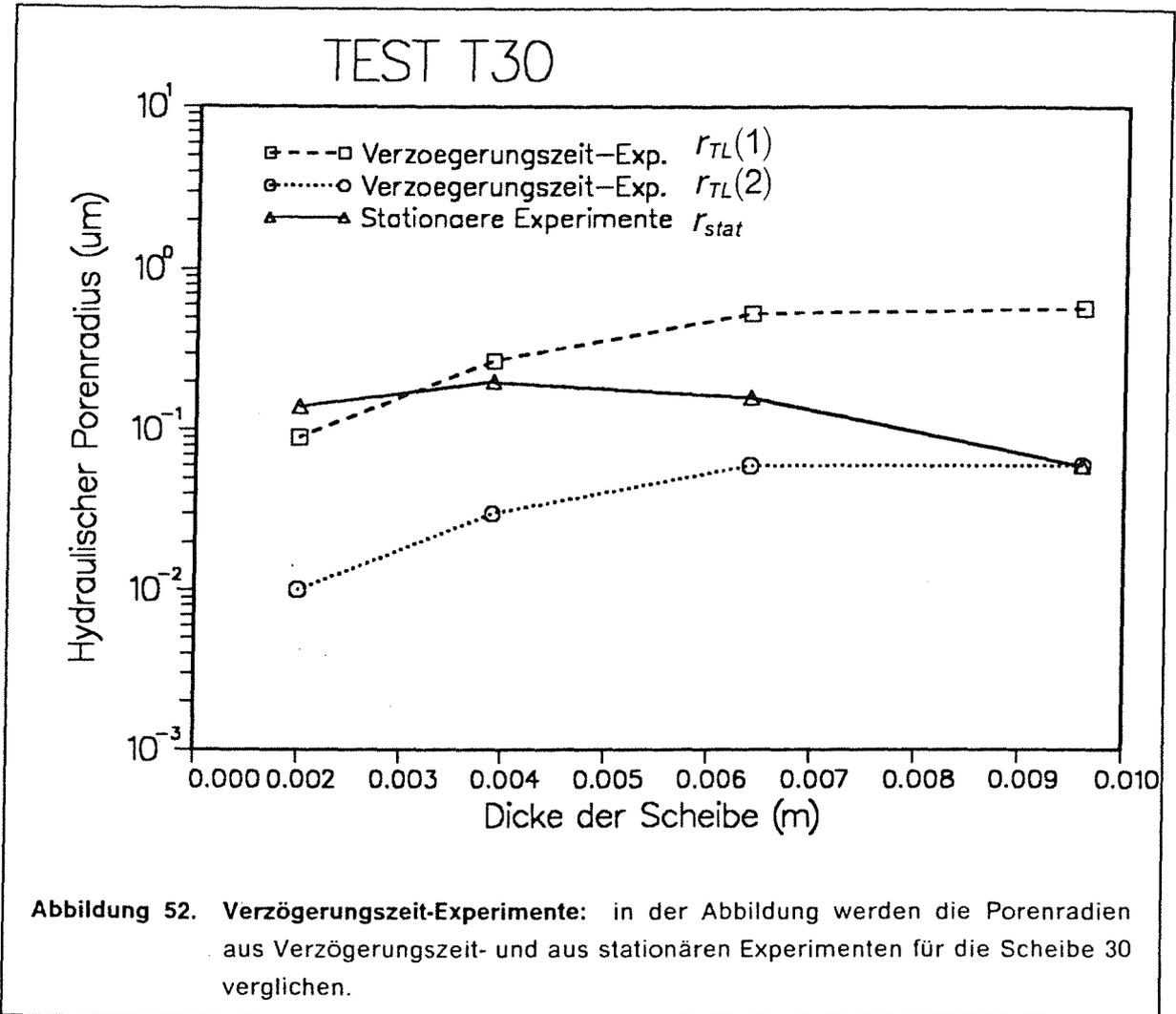






**Abbildung 50. Permeationseigenschaften versus Porositätseigenschaften:** Der molekulare Permeationskoeffizient wird als Funktion des Produkts der Porosität  $\epsilon$  und des mittleren Porenradius  $r_{Hg}$  für verschiedene Proben aus  $Li_4SiO_4$  und  $Li_2SiO_3$  angegeben. Die Daten dieser Arbeit sind im Diagramm als schraffierte Rechtecke gezeigt (s. Paragraph 7.1.1).





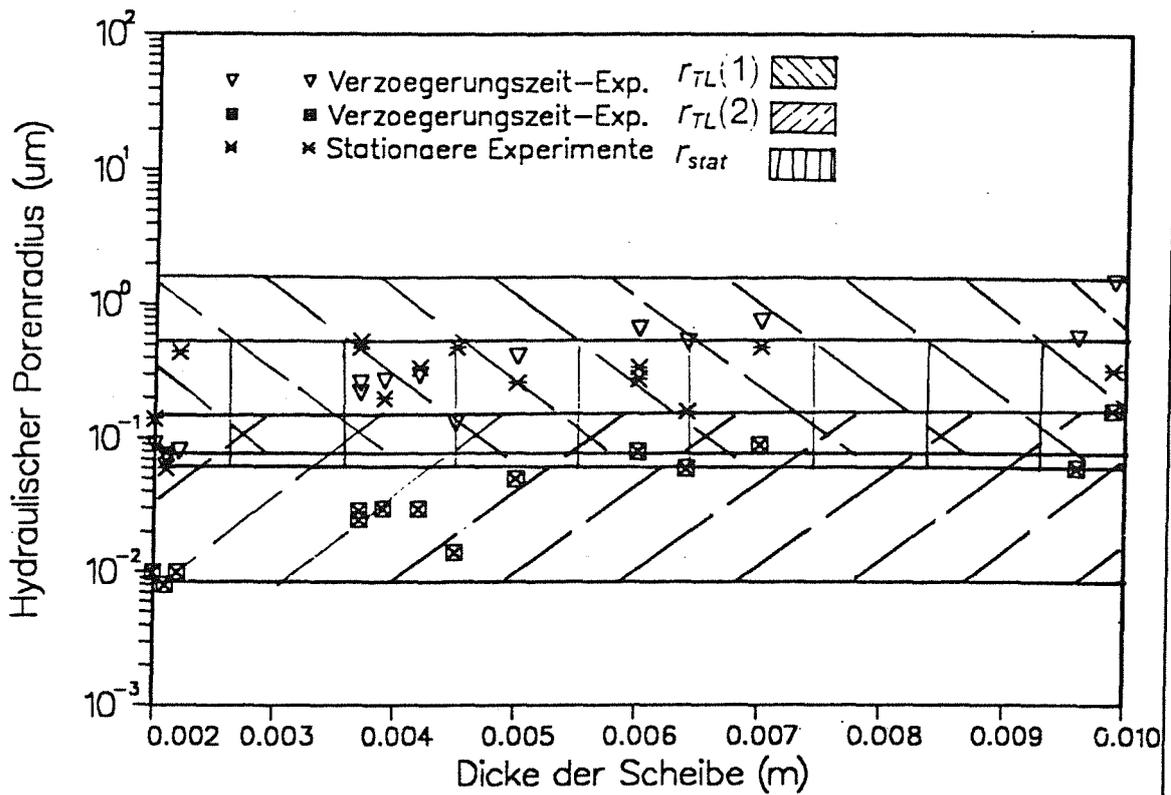


Abbildung 53. Verzögerungszeit-Experimente: in der Abbildung werden die Porenradien aus allen Verzögerungszeit-Experimenten mit den entsprechenden stationären Werten verglichen.

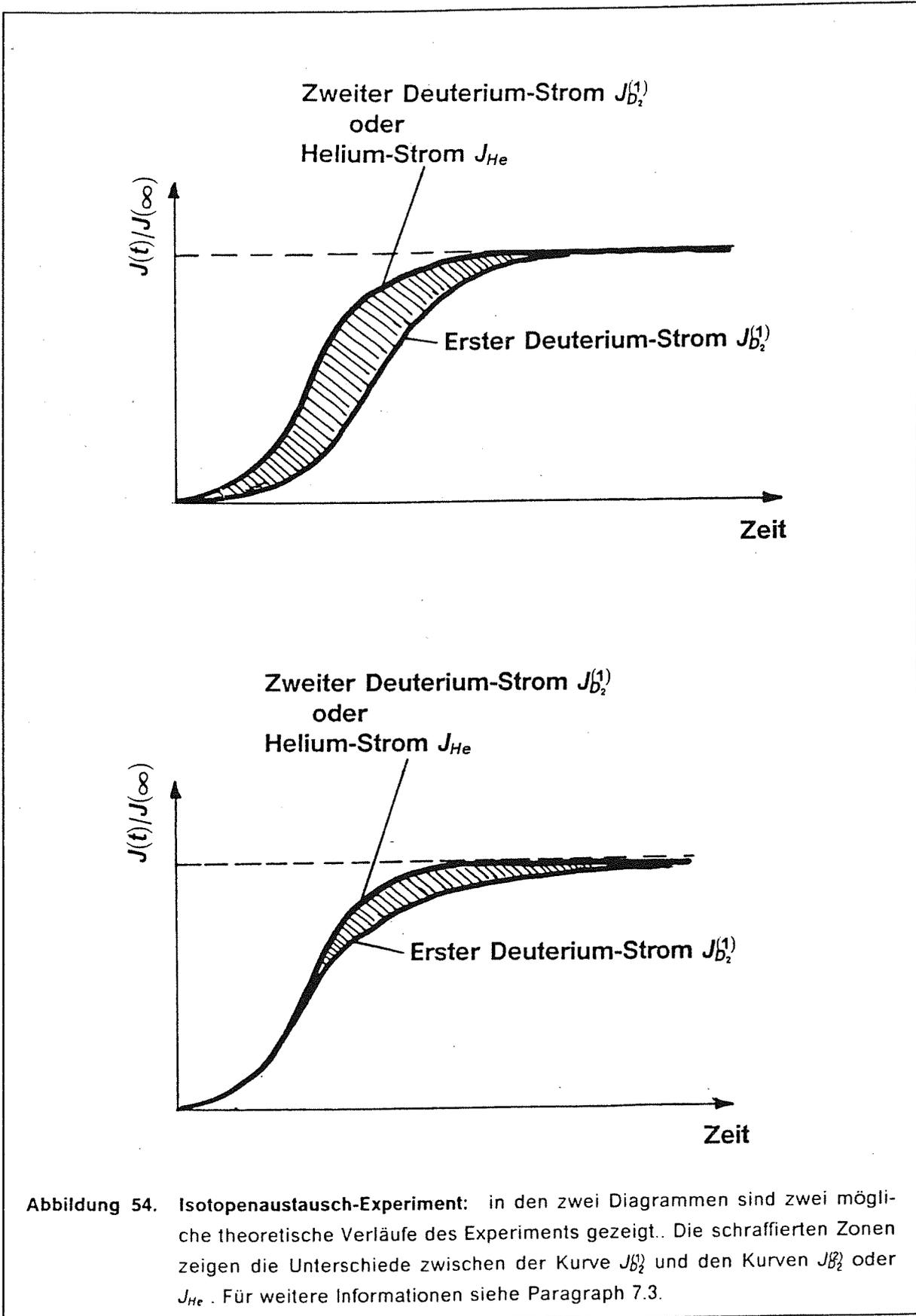
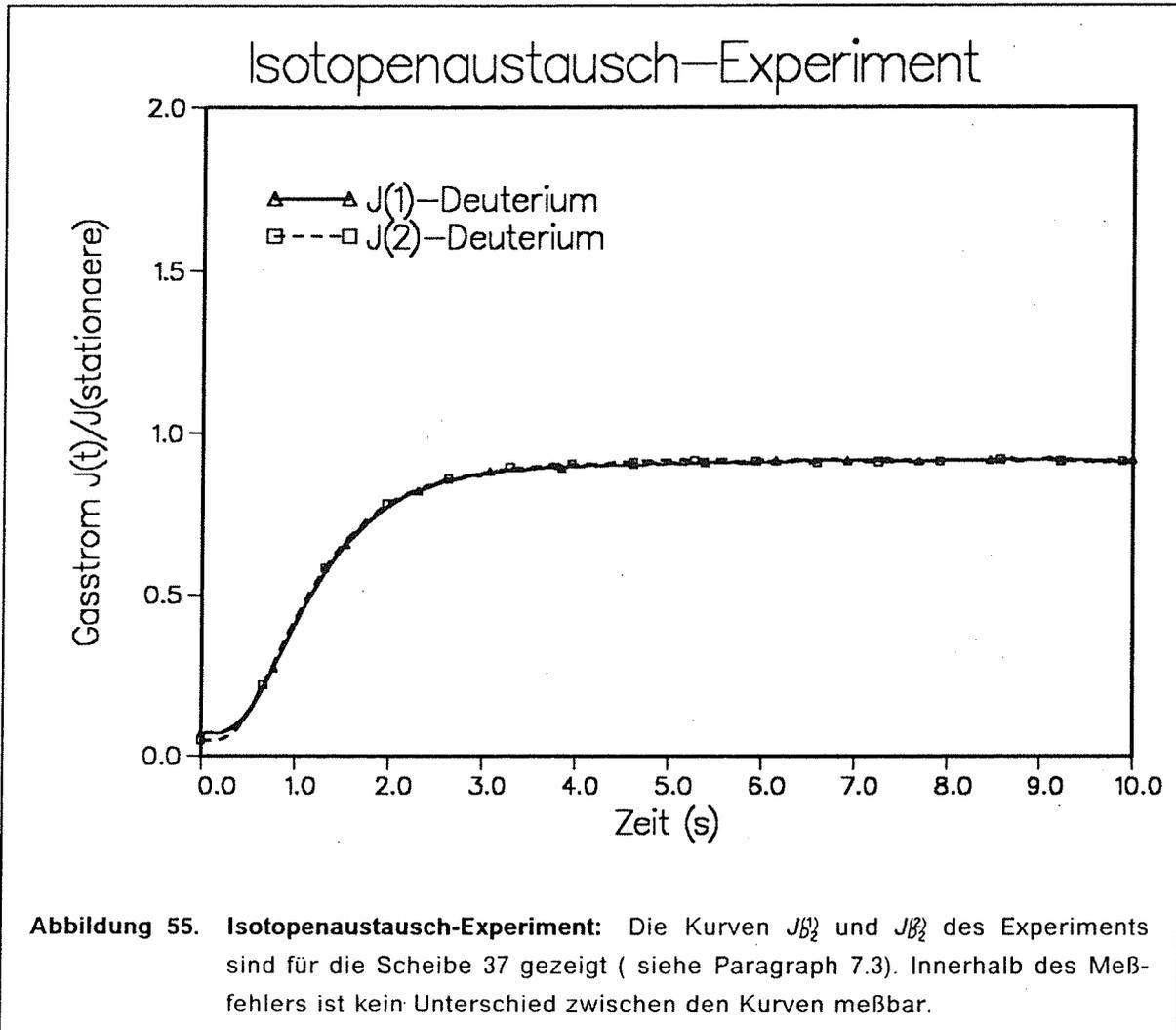
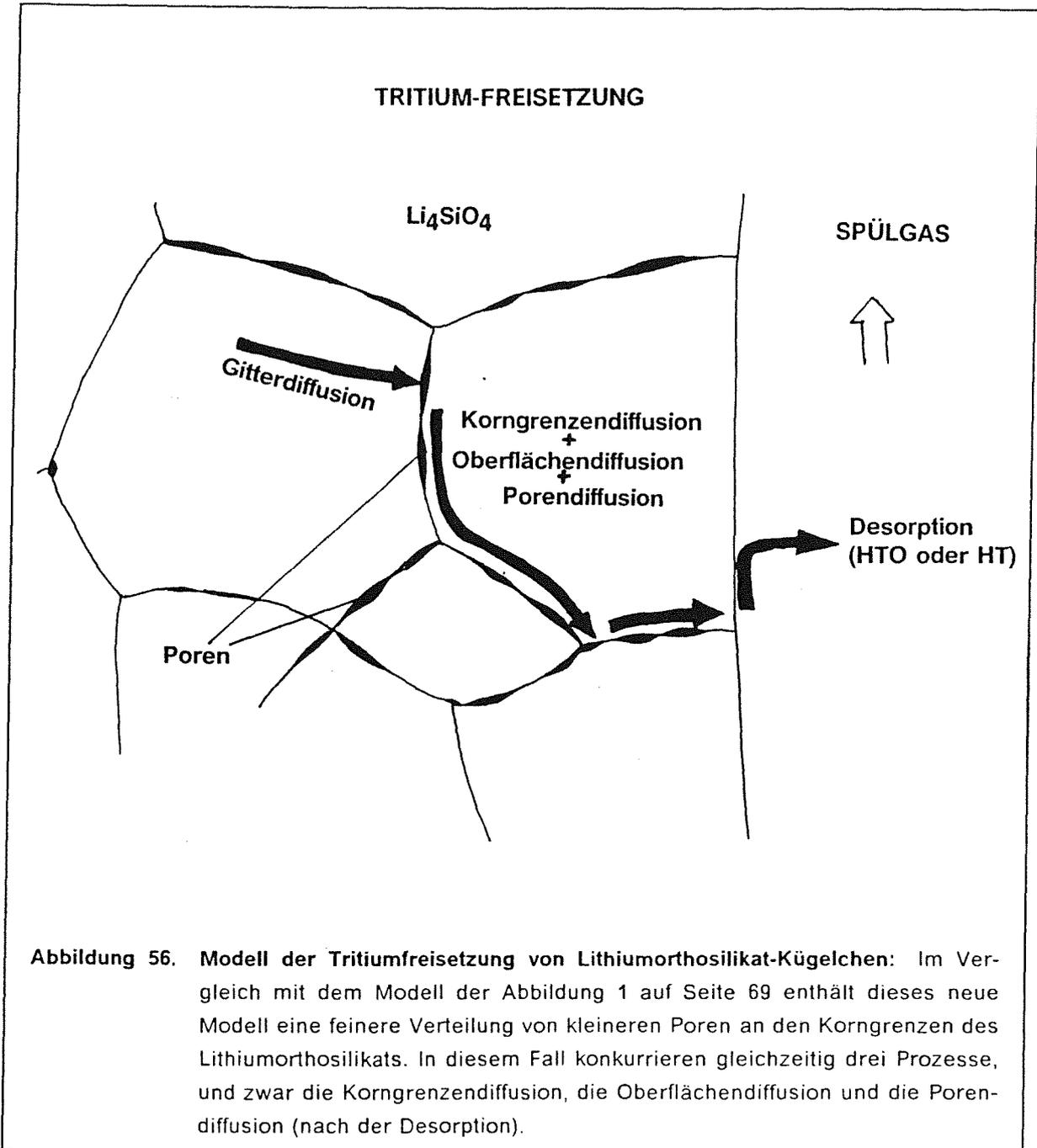


Abbildung 54. Isotopenaustausch-Experiment: in den zwei Diagrammen sind zwei mögliche theoretische Verläufe des Experiments gezeigt. Die schraffierten Zonen zeigen die Unterschiede zwischen der Kurve  $J_{D_2}^{(1)}$  und den Kurven  $J_{D_2}^{(2)}$  oder  $J_{He}$ . Für weitere Informationen siehe Paragraph 7.3.





## Anhang A. Gasstrom in Kapillaren

Die Gleichung (2.10) für den Gasstrom in einer Kapillare, die hier wiedergegeben wird, gilt in allen drei Strombereichen (viskosem, "Slip" und molekularem Bereich).

$$J = D_m \left[ \frac{3\pi}{64} \frac{d}{2\lambda} + \frac{1 + (\pi/4)(d/\lambda)}{1 + (d/\lambda)} \right] \frac{dp}{dx} \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{A.1})$$

Weber /8/ substituiert die Ableitung  $\frac{dp}{dx}$  mit dem Verhältnis  $\frac{\Delta p}{L}$ . Wenn der spezifische Gasstrom

$$C = \frac{J L}{\Delta p F} \quad (\text{A.2})$$

eingeführt wird, kann die Gleichung (A.1) so geschrieben werden:

$$C = D_m \left[ \frac{3\pi}{64} \frac{d}{2\lambda} + \frac{1 + (\pi/4)(d/\lambda)}{1 + (d/\lambda)} \right] \quad (\text{A.3})$$

Die freie Weglänge kann als Funktion des Drucks und der Viskosität geschrieben werden:

$$\lambda \simeq \frac{2\eta}{n m v_{av}} \quad (\text{A.4})$$

wobei  $n$  die Gasmoleküldichte,  $m$  die molekulare Masse,  $\eta$  die Viskosität und  $v_{av}$  der arithmetische Mittelwert der Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung ist:

$$v_{av} = \sqrt{\frac{82 k T}{\pi m}} \quad (\text{A.5})$$

Für den Druck gilt die Beziehung:

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (\text{A.6})$$

wobei  $\overline{v^2} = \frac{3 k T}{m}$  der quadratische Mittelwert der Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung ist. Für die freie Weglänge kann man dann schreiben:

$$\lambda = \frac{\pi}{4} \frac{\eta v_{av}}{\bar{p}} \quad (\text{A.7})$$

wobei  $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$  der Mittelwert des Drucks in der Kapillare ist. Wenn der Ausdruck (A.7) in der Gleichung (A.3) benutzt wird, kann der spezifische Gasstrom explizit als Funktion des Mittelwerts des Drucks beschrieben werden.

$$C = \frac{d^2}{32\eta} \bar{p} + D_m \frac{1 + \frac{d}{2 v_{av} \eta} \bar{p}}{1 + \frac{2}{\pi} \frac{d}{v_{av} \eta} \bar{p}} \quad (\text{A.8})$$

Da der Bruch im zweiten Summand fast den Wert 1 hat, wird er normalerweise vernachlässigt:

$$\frac{1 + \frac{d}{2 v_{av} \eta} \bar{p}}{1 + \frac{2}{\pi} \frac{d}{v_{av} \eta} \bar{p}} \simeq 1 \quad (\text{A.9})$$

Die Gleichung (A.8) wird dann:

$$C = \frac{d^2}{32 \eta} \bar{p} + D_m \quad (\text{A.10})$$

Wenn jetzt der hydraulische Radius  $r_h = \frac{d}{4}$  in die Gleichung (A.10) und in den Ausdruck für  $D_m$  (Gleichung (2.8)) eingeführt werden, ergibt sich die Gleichung (A.11):

$$C = \frac{r_h^2}{2 \eta} \bar{p} + \frac{4}{3} r_h \delta v_{av} \quad (\text{A.11})$$

Im Fall eines nicht-kreisförmigen Porenquerschnittes werden die Formfaktoren  $k_v$  und  $k_m$  eingeführt:

$$C = \frac{r_h^2}{\eta k_v} \bar{p} + \frac{4}{3} \frac{r_h \delta}{k_m} v_{av} \quad (\text{A.12})$$

## Anhang B. Der Ausdruck der Verzögerungszeit für molekularen Strom

Im reinen molekularen Gasstrom gilt die Diffusionsgleichung (2.7), die hier wiedergegeben wird:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \quad (B.1)$$

Das physische System ist eine Kapillare mit der Länge  $L$  und  $D_m$  ist sein molekularer Diffusionskoeffizient. Die Raumkoordinate  $x$  hat die Werte Null bzw.  $L$  am Eingang und am Ende der Kapillare. Der Druck  $p$  ist eine Funktion der Zeit  $t$  und der Koordinate  $x$ . Bei einem "Verzögerungszeit"-Experiment wird der Druck am Eingang der leeren Kapillare plötzlich gesteigert. Der Druck am Ende muß immer sehr klein gehalten werden. Die Rand- und Zeitbedingungen der Diffusionsgleichung werden dann:

$$p = p_0 \quad \text{für } x = 0 \text{ und für alle Zeit } t,$$

$$p = 0 \quad \text{für } t = 0 \text{ und für } 0 < x < L,$$

$$p = 0 \quad \text{für } x = L \text{ und für alle Zeit } t.$$

Die Lösung der Gleichung ist in diesem Fall:

$$p = p_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right) - \frac{2p_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp - \frac{D n \pi^2 t}{L^2} \right). \quad (B.2)$$

Nach dem Fick'schen Gesetz ist der Strom  $J$  der Anteil von Gasmolekülen, die in der Einheit der Zeit und der Fläche einen bestimmten Querschnitt der Kapillare durchqueren:

$$J = - D_m \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (B.3)$$

Sein Zeitintegral

$$I = - \int_0^t D_m \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x=L} dt. \quad (B.4)$$

$$I = \frac{D_m p_0}{L} \left[ t - \frac{L^2}{6 D_m} + \frac{2 L^2}{\pi^2 D_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \exp - \frac{D_m n^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right]$$

stellt den Anteil von Gasmolekülen dar, die von der Zeit Null bis zur Zeit  $t$  die Einheitsfläche am Ende der Kapillare durchquert haben.

Für  $t \rightarrow \infty$  erreicht  $I$  eine Asymptote:

$$I = \frac{D_m p_0}{L} \left[ t - \frac{L^2}{6 D_m} \right] \quad (B.5)$$

Die Verzögerungszeit  $\tau$  ist als Schnittpunkt der Asymptote und der  $t$ -Achse definiert:

$$\tau = \frac{L^2}{6 D_m} \quad (B.6)$$

Die Verzögerungszeit ist grafisch in Abbildung 3 auf Seite 71 dargestellt.

## Anhang C. Die keramografische $Li_4SiO_4$ -Proben-Vorbereitung

Die keramografische Vorbereitung der Proben besteht aus:

1. Schleifen mit SiC-Schleifpapier,
2. Polieren mit rotem Tuch und Diamantpaste für 60 sek. (das verursacht schon ein leichtes Ätzen),
3. Ätzen mit einem Tuch mit Methanol für 10 sek.

Der geringe Wassergehalt von Methanol reicht aus, um die Korngrenzen zu ätzen. Sofort danach muß man die Proben in Ethanol eintauchen, um die Reaktion  $H_2O-Li_4SiO_4$  auszuhalten. Da die Feuchtigkeit der Luft an der Reaktion teilnehmen kann, müssen die Proben auch sofort beobachtet werden. Dieses Standardverfahren wurde ständig im INR angewandt, damit der Vergleich zwischen Proben aus verschiedenen Tests bzw. Startmaterialien ermöglicht wird. Um kleinere Details der Körner zu entdecken, kann man die angegebenen Zeiten verlängern.