

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5879

**Gaspermeation von Faserverbunden
mit Polymermatrices***

Jens Humpenöder

Institut für Materialforschung

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Abstrakt

Der Einsatz von Wasserstoff und Methan als alternative Kraftstoffe ist in stetem Fortschritt. Die Entwicklung von Lager- und Transportbehältern für diese Gase (als Flüssigkeit) ist hierfür ein wichtiger Aspekt. Faserverbundmaterialien mit ihrer hohen gewichtsbezogenen Festigkeit oder Steifigkeit sind hierfür besonders interessante Werkstoffe. Als nachteilig für diesen Zweck kann sich aber die Gaspermeabilität der Faserverbunde erweisen. Besonders bei thermischen oder mechanischen Beanspruchungen muß sie mit berücksichtigt werden.

Für den Bau von speziellen Heliumkryostaten, wie z. B. SQUID-Detektoren und gepulste Supraleitungsmagnete, sind die nichtmagnetischen und elektrisch isolierenden Eigenschaften der meisten Faserverbunde unbedingt erforderlich. Aber auch hier darf die Heliumpermeation nur sehr geringe Werte annehmen.

In dieser Arbeit wird die Permeation von Helium, Wasserstoff und Methan untersucht. Es wird dabei auf die spezielle Vorgehensweise der Permeationsmessungen durch reine Polymere, PUR-Schaumstoffe und glasfaser- bzw. kohlenstoffaserverstärkten Epoxidharzen eingegangen. Weiter wird der Einfluß verschiedener metallischer und nichtmetallischer Beschichtungen auf das Permeationsverhalten der Faserverbundmaterialien untersucht. Besonderer Augenmerk wird dabei auf das Verhalten von mechanischer und thermischer Zyklisierung auf die Permeationsrate gelegt.

Gas Permeation of Fibre Reinforced Plastics

Propulsion with hydrogen or methane is under development. Storage- and transportation of these fuels is part of these activities. Lightweight vessels of fibre composites are promising candidates. Their disadvantage might be the gas permeation, especially when exposed to mechanical and thermal cycling.

For several applications of superconducting magnets (pulsed magnets; SQUID-detectors) non-metallic and non-magnetic cryostats are required. Fibreglass composites are promising candidate materials, but again a sufficient low helium gas permeation is required.

The permeation of helium-, hydrogen- and methane gas has been investigated. The principal arrangement for measuring gas permeation through polymers, fibreglass and -carbon reinforced epoxy resins will be described. The behaviour of coating materials or organic and metallic liners are further topics of these measurements. Special emphasis has been put on the influence of thermal and mechanical cycling on the permeation rate.

Inhaltsübersicht

1	Einleitung	1
1.1	Bisheriger Erkenntnisstand	2
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2	Definition der Gaspermeationszahl	5
3	Meßverfahren	7
3.1	Permeationsvorgang	8
3.2	Diffusionsverhalten von Polymeren	10
3.3	Temperaturabhängigkeit	11
3.4	Zeitabhängigkeit	12
3.5	Inhomogene Materialien	16
4	Meßapparatur und Versuchsaufbau	20
4.1	Messungen mit dem Heliumlecksuchgerät	20
4.1.1	Heliumlecksucher	20
4.1.2	Abdichtung der Materialproben	21
4.1.3	Geräteanordnung	23
4.2	Messungen mit dem Massenspektrometer	25
4.2.1	Massenspektrometer	25
4.2.2	Berechnung der Partialdrücke	31
4.2.3	Meßapparatur	33
4.2.4	Hochvakuum-Pumpstand	35
4.2.6	Geräteanordnung	35
5	Untersuchte Materialien	38
5.1	Beschreibung von Faserverbund-Kunststoffen	38
5.1.1	Verstärkungsmaterialien	38
5.1.2	Polymermatrix	39
5.2	Getestete Faserverbundproben	41
5.3	Unverstärkte Kunststoffe und PUR-Schäume	44
5.4	Probenbehandlung	44
5.4.1	Thermische Zyklisierung	44
5.4.2	Mechanische Zyklisierung	45
5.4	Qualitätsprüfung	45

6	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	47
6.1	Raumtemperaturmessungen	47
	6.1.1 Messungen mit kompakten Materialien	48
	6.1.2 Messungen mit PUR-Schäumen	52
6.2	Messungen mit Lecksucher bei tieferen Temperaturen	53
6.3	Messungen mit dem Massenspektrometer	57
6.4	Gaspermeation	64
	6.4.1 Gaspermeation von GFEP und CFEP	64
	6.4.2 Gaspermeation von Thermoplasten	73
	6.4.3 Gaspermeation von kurzfaserverstärktem Polyamid	76
6.5	Diffusion und Löslichkeit	77
7	Zusammenfassung	81
8	Ausblick	83
9	Literaturverzeichnis	84
10	Anhang	88

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip einer Permeationszelle zur Messung der Gasdurchlässigkeit	5
3.1	Diffusion durch eine polymere Membran im stationärem Zustand	8
3.2	Zeitlicher Verlauf der Leckrate, theoretisch exakt berechnet und als Näherung	13
3.3	Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Leckrate für homogene und inhomogene Materialien	14
3.4	Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit des Druckes p_0 bei der Druckanstiegsmethode	16
3.5	Modell von Takayanaki	17
3.6	Schematische Abhängigkeit der Permeabilität vom Faservolumengehalt	19
4.1	Prinzip der Analysezelle eines Heliumlecksuchgerätes	21
4.2	Probenabdichtung mit Indiumdraht und Vitonringen	22
4.3	Versuchsaufbau zur Permeationsmessung mit dem Heliumlecksuchgerät	23
4.4	Schematische Geräteanordnung zur Permeationsmessung bei Raumtemperatur mit dem Heliumlecksuchgerät	24
4.5	Aufbau eines Quadrupol-Analysators	27
4.6	Prinzip des Quadrupol-Massenfilters: Felderzeugende Potentiale	27
4.7	Stabilität des Quadrupol-Massenspektrometers	28
4.8	Prinzip eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers	30
4.9	Schematischer Aufbau des Verdampferkryostaten mit Anschlüssen für die Permeationsmessungen	33
4.10	Geschlossene Permeationszelle mit Gyrolokverschraubung zur Gaszuleitung	34
4.11	Schematische Geräteanordnung zur Messung der Gaspermeation mit einem Massenspektrometer in einem Temperaturbereich von 3,5 bis 325 Kelvin	36
4.12	Versuchsaufbau zur Permeationsmessung mit dem Massenspektrometer	37
5.1	Struktur der Glasfaser; Graphitlagen in der Kohlenstofffaser	39
5.2	Strukturformel von Epoxidharz (mit einem Diamin als Härter)	40
5.3	Fasergewebe mit Köperbindung und Atlasbindung	41
6.1	Bestimmung von Q_0 aus der Heliumanlaufkurve für Polyamid bei Raumtemperatur	50
6.2	Gemessene Heliumanlaufkurve für CFEP bei Raumtemperatur	51
6.3	Analysesite der Einspannvorrichtung des Verdampferkryostaten	53
6.4	Heliumpermeabilität von GFEP (67 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklisierung; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät	55

6.5	Heliumpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät	55
6.6	Restgaszusammensetzung vor dem Ausheizen bei einem Totaldruck von etwa 10^{-6} mbar	58
6.7	Restgaszusammensetzung nach dem Ausheizen bei einem Totaldruck von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar	58
6.8	Anlaufvorgang der Heliumleckrate mit der Zeit t einer unbehandelten GFEP-Probe	60
6.9	Heliumpermeationsmessung mit unterschiedlichen Massenspektrometern	61
6.10	Helium- und Wasserstoffpermeabilität von GFEP (56 % Faservolumengehalt)	65
6.11	Helium- und Wasserstoffpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt)	65
6.12	Heliumpermeabilität von GFEP mit unterschiedlichem Faservolumengehalt und reinem Epoxidharz	66
6.13	Heliumpermeabilität von GFEP in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt	67
6.14	Heliumpermeabilität von GFEP (56 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung	68
6.15	Heliumpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung	68
6.16	Wasserstoffpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung	69
6.17	Heliumpermeabilität von GFEP (56 % Faservolumengehalt) vor und nach mechanischer Zyklierung bei Raumtemperatur bzw. 77 K	70
6.18	Heliumpermeabilität einer CFEP-Probe mit bzw. ohne einer 10 - 12 μm dicken Oberflächenbeschichtung aus Titanitrit	71
6.19	Helium- bzw. Wasserstoffpermeabilität von PVC, PC, HDPE und PA	74
6.20	Helium-, Wasserstoff- und Methanpermeabilität von PVC	75
6.21	Heliumpermeabilität von kurzfaserverstärktem Polyamid vor und nach thermischer Zyklierung	76
6.22	Diffusion von Helium, Wasserstoff und Methan durch HDPE	78
6.23	Diffusion von Helium und Wasserstoff durch PVC	78
6.24	Löslichkeit von Helium und Wasserstoff durch HDPE und PVC	79

Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich der Vor- und Nachteile von Faraday-Auffänger und Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV)	31
4.2	Relative Ionisierungswahrscheinlichkeiten (bezogen auf Stickstoff, ca. 100 eV Elektronenenergie)	32
4.3	Relative Ionenströme von Bruchstückionen (bei 90 eV Ionisierungsenergie)	32
5.1	Werkstoffkennwerte der verwendeten Glasfasern und PAN-Kohlenstofffasern bei Raumtemperatur	39
5.2	Herstellungsdaten der GFEP- und CFEP-Plattenhalbzeuge	42
5.3	Beschichtungen der Faserverbundproben	43
6.1	Heliumpermeation P unbeschichteter GFEP- und CFEP-Proben vor und nach thermischer Zyklisierung bei Raumtemperatur	48
6.2	Heliumpermeation P einer GFEP- und CFEP-Probe mit bzw. ohne Kaptonfolie bei Raumtemperatur	49
6.3	Heliumpermeation P von GFEP mit verschiedenen Beschichtungen bei Raumtemperatur	49
6.4	Sättigungswert der Heliumleckrate Q_0 , Heliumpermeation P und Diffusionskoeffizient D von Polyamid bei Raumtemperatur	50
6.5	Heliumpermeabilität P der PUR-Schäume bei Raumtemperatur, und bezogen auf ihre Dicke in "kompakter" Form P_K	52
6.6	Heliumpermeation P von GFEP- und CFEP vor und nach 20 thermischen Zyklen; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät	56
6.7	Permeation P und Aktivierungsenergie E_p von unterschiedlich vorbehandeltem GFEP bzw. CFEP und reinem Epoxidharz für Helium und Wasserstoff	72
6.8	Permeation P und Ermüdungsverhalten von GFEP und CFEP mit mittig eingebetteter Metallfolie	72
6.9	Helium-, Wasserstoff bzw. Methanpermeation P und Materialdichte von PVC, PC, HDPE und PA	75
6.10	Heliumpermeation P von kurzfaserverstärktem Polyamid vor und nach 10 thermischen Zyklen	77
6.11	Diffusion D und Löslichkeit S für Helium, Wasserstoff und Methan	79
6.12	Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und Permeation E_p	80

Liste der verwendeten Symbole

A	Fläche	m^2
a	Betriebsparameter eines Massenspektrometers	
c	Gaskonzentration	mbar
c_0	Gaskonzentration auf der Analyseseite	mbar
c_1	Gaskonzentration auf der Druckseite	mbar
D	Diffusionskoeffizient	m^2 / s
d	Dicke	m
E	Elastizitätsmodul	Pa
E_D	Aktivierungsenergie bzw. Barriere der Diffusion	J / mol
E_P	Aktivierungsenergie bzw. Gesamtbarriere der Permeation	J / mol
E_S	Aktivierungsenergie bzw. Barriere der Löslichkeit	J / mol
e	Ladungszahl	
f	Faservolumenanteil	%
i^+	Ionenstrom	A
i^-	ionisierende Elektronenstrom	A
j	Teilchenstrom	$m^{-2} s^{-1}$
l	mittlere Weglänge der Elektronen im Ionisierungsraum	cm
M	Membran	
m	Massenzahl	amu
P	Permeabilität bzw. Permeationszahl	m^2 / s
P_K	Permeation von PUR-Schäumen bezogen auf die Dichte in "kompakter" Form	m^2 / s
P_M	Permeation der Matrix	m^2 / s
P_F	Permeation der Faser	m^2 / s
p	Gasdruck	mbar
p_0	Gasdruck auf der Analyseseite	mbar
p_1	Gasdruck auf der Druckseite	mbar
Δp	Druckdifferenz	mbar
Q	Leckgasstrom	mbar l / s
Q_0	Sättigungswert des Leckgasstroms	mbar l / s
q	Betriebsparameter eines Massenspektrometers	
r_0	Moleküldurchmesser	m
	Scheitelabstand	m
S	Löslichkeit	
s	differentielle Ionisierung	$cm^{-1} mbar^{-1}$
	Geradensteigung	
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Gleichspannung	V

V	Volumen	m^3
	Amplitude einer Wechselspannung	V
V_0	Volumen der Analyseseite	m^3
V_1	Volumen der Druckseite	m^3
τ	Zeitkonstante	s
ω	Kreisfrequenz	Hz

Koordinaten

x,y,z kartesische Koordinaten

Konstanten

k	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$
R	allgemeine Gaskonstante	$8,31 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)}$

1 Einleitung

Bei der Entwicklung und dem Bau von Lager- und Transportbehältern für kryogene Flüssigkeiten spielt der Einsatz von Faserverbundkunststoffen eine immer wichtigere Rolle. Die Verdrängung von konventionellen metallischen Werkstoffen in diesem Bereich durch Faserverbunde ist besonders auf deren hohe Steifigkeit oder Festigkeit pro Gewicht zurückzuführen. Diese hohen gewichtsbezogenen spezifischen Eigenschaften /1/ sind der Hauptvorteil beim Einsatz in der modernen Luft- und Raumfahrttechnik /2/. Die enormen Gewichtseinsparungen und die daraus resultierende Verringerung des Kraftstoffverbrauchs sind auch der Grund für die Automobilindustrie Kraftstoffbehälter aus diesen nichtmetallischen Werkstoffen zu konzipieren (eine Reduzierung des Fahrzeuggewichtes um 100 kg bringt je 100 km etwa eine Kraftstoffersparnis von 0,4 bis 0,7 l) /3/. Dies trifft besonders im Hinblick auf die zukunftssträchtige und ökologische Antriebstechnologie mit Wasserstoff oder Flüssigerdgas zu, bei denen große hochisolierte Tankvolumina notwendig sind /4;5/.

Bei Kryostaten und Dewargefäßen, wie sie zum Beispiel in der Tieftemperaturphysik benötigt werden, ist besonders die geringe Wärmeleitfähigkeit der Faserverbunde der entscheidende Vorteil gegenüber metallischen Werkstoffen. So liegt beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit eines handelsüblichen Stahles bei Raumtemperatur um einen Faktor 10 höher als die eines vergleichbaren glasfaserverstärkten Kunststoffes /6/. Durch einen Einsatz von Faserverbundkunststoffen bei Kryostaten kann somit eine Reduzierung von teurem Tieft Kühlmitteln erreicht werden. Die nichtmagnetischen und elektrisch isolierenden Eigenschaften der meisten Faserverbunde sind für den Bau von speziellen Heliumkryostaten, wie z.B. SQUID-Detektoren und gepulste Supraleitungsmagnete, unbedingt erforderlich /7/.

Diesen Vorteilen der faserverstärkten Kunststoffe im Bereich der Luft- und Raumfahrttechnik, der Automobilindustrie, der Tieftemperaturtechnik, im chemischen Apparatebau oder der Kerntechnik /1/, stehen aber auch einige Nachteile im Vergleich zu metallischen Werkstoffen gegenüber. Ein großes Handicap liegt in der Gasdurchlässigkeit von Faserverbundkunststoffen und damit den Permeationswerten die im allgemeinen viel höher sind als bei den Metallen oder Glas. So können bei Faserverbunden unter Umständen sogar Leckgasströme auftreten, die das Erreichen einer Vakuumisolation unmöglich machen. Auch bei der Lagerung von toxischen, aggressiven oder radioaktiven Gasen bzw. Flüssigkeiten ist deshalb eine genaue Kenntnis der Permeationswerte, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen, unbedingt notwendig /8/. Zumeist sind aber diese Daten über das Permeationsverhalten von faserverstärkten Kunststoffen nur wenig vorhanden. Dies gilt besonders für tiefere Temperaturen, die für verflüssigte Gase von Interesse sind. Ebenso wenig gibt es in der Literatur ausreichende Permeationsdaten über thermisch bzw. mechanisch beanspruchten Verbundwerkstoffen und eventuellen Änderungen gegenüber unbehandeltem Material. Probleme können auch durch Ausgasungen an der Oberfläche von verstärkten und unverstärkten Kunststoffen entstehen, die über lange Zeiträume andauern können und wiederum zu einer

Verschlechterung eines Isoliervakuum oder einer Verfälschung von Meßergebnissen führen. Beschichtungs- oder Versiegelungstechniken mit metallischen und nichtmetallischen Materialien, zur Reduzierung der Permeation, sind wenig systematisch untersucht. Sie stellen einen wichtigen Teil dieser Arbeit dar.

1.1 Bisheriger Erkenntnisstand

Die meisten vergleichenden Permeationsmessungen von faserverstärkten Kunststoffen wurden an glasfaserverstärkten Laminaten mit Matrices aus unterschiedlichen Epoxidharzen oder ungesättigten Polyesterharzen vorgenommen /1;6;7;9;10;11;12/.

Die Untersuchungen fanden meistens in einem Temperaturbereich zwischen etwa 150 bis 380 K statt. Als Versuchsgas wurde dabei hauptsächlich Helium und in einer Arbeit /9/ auch Wasserstoff und Luft verwendet. Zum Nachweis der Gaspermeation wurden zumeist handelsübliche Helium-Lecksuchgeräte verwendet. Dabei wurde eine Temperaturabhängigkeit der Permeation nach der Arrhenius-Beziehung festgestellt. Damit ist es möglich die Gesamtbarriere bzw. Aktivierungsenergie für den Permeationsvorgang zu ermitteln. Durch Extrapolation von Meßwerten ergibt sich damit, daß bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb 100 Kelvin die Permeation für Materialien ohne Fehlstellen vernachlässigbar klein sein sollte.

Eventuelle Permeationsvorgänge bei kryogenen Temperaturen sind nach Nishijima /7;10/ und Evans /9/ auf Risse im Faser-Matrix-Verbund zurückzuführen. Diese entstehen auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix, und können bei höheren Temperaturen wieder verschwinden. Untersuchungen ergaben, daß das Auftreten von solchen Rissen im Faserverbund bei tiefen Temperaturen sehr stark von den Verarbeitungsverfahren abhängig ist. Weiter konnte eine Abnahme der Gaspermeabilität mit steigendem Glasfaservolumenanteil nachgewiesen werden /1;7;9/.

Nishijima /7;10/ und Evans /9/ führten weitere Permeationsmessungen bei thermisch zyklerten Faserverbunden durch. Die Materialproben wurden dazu mehrmalig in flüssigem Stickstoff bei 77 Kelvin abgeschreckt und wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Für die meisten Verbundproben ergab sich dabei keine signifikante Veränderung der Permeationswerte.

Bis jetzt werden nur wenige Lösungsvorschläge zu einer Verringerung der Gasdurchlässigkeit von glasfaserverstärkten Laminaten in der Literatur angeboten. Schmidt /11/ geht in seiner Arbeit davon aus, daß Kunststoffolien grundsätzlich zum Abdichten von glasfaserverstärkten Verbundmaterialien ungeeignet sind. Dies bezieht er aus der allgemein höheren Heliumpermeabilität von unverstärkten Kunststoffen gegenüber Faserverbunden. Eine Verbesserung der Sperreigenschaften, und somit eine Herabsetzung der Gasdurchlässigkeit, sei nur durch Metallfolien oder -schichten zu erreichen. Bittner /12/ schlägt als Gas- bzw. Dampfsperre das Aufbringen einer dünnen Aluminiumfolie auf die Verbundoberfläche vor. Diese reduzierte

bei seinen Messungen an glasfaserverstärkten UP-Harz den Permeationskoeffizienten um etwa den Faktor 50. Die Haftungseigenschaften, besonders unter thermischer bzw. mechanischer Beanspruchung, zwischen der Aluminiumschicht und dem Faserverbundmaterial wurden dabei aber nicht untersucht; sie sind jedoch von entscheidender Bedeutung.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nichtmetallische Werkstoffe zu untersuchen und gegebenenfalls zu verbessern, die zum Bau von hochisolierten Drucktanks, zur Lagerung und zum Transport von tiefkalten Gasen, geeignet sind. Die Anforderungen an solche Werkstoffe sind dabei eine hohe Ermüdungsfestigkeit gegenüber thermischer und mechanischer Beanspruchung, eine hohe gewichtsbezogenen Innendruckfestigkeit und eine sehr geringe Gaspermeation. Zum Erreichen dieser Zielsetzung sollten während der Arbeit folgende Schritte durchgeführt werden:

- Orientierungsmessungen der Heliumpermeabilität von Glas- und Kohlenstofffaserverbunden mit Epoxidharzmatrix bei Raumtemperatur mit konventionellen Heliumlecksuchgeräten. Untersuchung des Verlaufes der Leckgasströme als Funktion der Zeit bis zum Erreichen konstanter Sättigungswerte.
- Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Bestimmung der Gaspermeation von Faserverbunden mit unterschiedlichen Gasen in einem Temperaturbereich zwischen etwa 4 Kelvin und Raumtemperatur mit einem Massenspektrometer.
- Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gaspermeation von Helium und Wasserstoff bei faserverstärkten Kunststoffen, und damit Berechnung der Aktivierungsenergien (Barrieren) für die Permeationsvorgänge.
- Bestimmung des Einflusses von materialspezifischen Eigenschaften, wie zum Beispiel dem Faservolumengehalt des Laminates auf die Permeabilität von Verbundwerkstoffen.
- Vergleich der Permeation an unbelasteten und thermisch oder mechanisch vorbelasteten Faserverbunden, zur Untersuchung des möglichen Auftretens von Mikrorissen.
- Beschichtung von Faserverbundproben mit metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen unterschiedlicher Schichtdicke und Überprüfung der Permeationseigenschaften. Untersuchung der Hafteigenschaften zwischen der Verbundoberfläche und diesen Beschichtungsmaterialien auch unter thermischer und mechanischer Belastung.

- Vergleichende Permeationsmessungen mit Helium, Wasserstoff und Methan an unverstärkten Polymeren zur Ermittlung des Einflusses der Kristallinität, Packungsdichte und der Größe und Polarität der permeierenden Gasmoleküle.
- Separate Bestimmung des Diffusions- und Löslichkeitsverhalten, das die Permeabilität bestimmt, an einigen Polymeren und Gasen.
- Untersuchung des Permeationsverhaltens von Polymerschäumen, die als Isoliermaterialien von Kryostaten verwendet werden können.

2 Definition der Gaspermeationszahl

Man betrachtet zunächst eine sogenannte Permeationszelle, wie sie in Abbildung 2.1 gezeigt wird. Es handelt sich dabei um eine Kammer, die durch eine feste Trennwand (Membran M) der Dicke d und der Oberfläche A in zwei Räume mit den Volumina V_0 und V_1 unterteilt wird. Durch die unterschiedlichen Gasdrücke p_0 und p_1 strömt ein Leckgastrom Q durch die Trennwand in Richtung der Seite mit dem niedrigerem Druck.

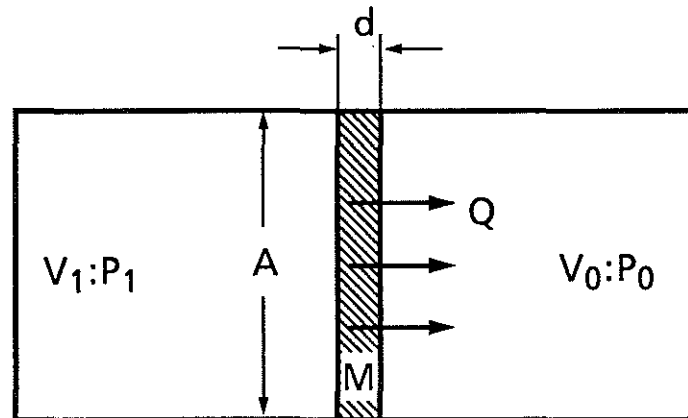


Abb. 2.1: Prinzip einer Permeationszelle zur Messung der Gasdurchlässigkeit

Bei homogenen Materialien hängt dieser Leckstrom Q im allgemeinen nur von der Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_0$ ab und ist indirekt proportional zur Dicke der Trennwand /11/:

$$Q = P(T) \Delta p \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Der temperaturabhängige Parameter in Gleichung (2.1) ist dabei die sogenannte Permeabilität bzw. Permeationszahl P .

Die Vorgänge der Permeation können mit relativ einfachen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden, wenn man folgende vereinfachende Annahmen vornimmt /12/:

- Die Moleküle des permeierenden Gases verhalten sich inert gegenüber dem Probenmaterial und zeigen keine chemischen Reaktionen mit diesem.
- Das Probenmaterial ist isotrop und enthält keine Kapillaren oder Risse.

Der Vorgang der Permeation läßt sich dann in drei einzelne Teilschritte unterteilen /13/:

- 1) Gas löst sich in der Oberflächenschicht der Probe auf der Seite mit der höheren Gaskonzentration
- 2) Diffusion der Gasmoleküle im nicht-dissoziierten Zustand im Festkörper in Richtung der abnehmenden Gaskonzentration.
- 3) Gas verdampft wieder an der anderen Oberflächenseite der Probe.

Die Schritte 1 und 3 verlaufen bei kompakten Materialien sehr schnell gegenüber Schritt 2, woraus man folgern kann, daß die Gasdiffusion der zeitbestimmende Vorgang der Permeation ist.

Bei schaumartigen Isolierstoffen (z.B. Polyurethan-Schaum) treten wesentlich größere Oberflächen (innere Oberflächen) auf, die die Dominanz der 3 Teilprozesse und deren Zeitablauf verändern können.

3 Meßverfahren

Messungen zur Bestimmung der Gaspermeation werden im allgemeinen mit einer abgeschlossenen Permeationszelle, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt wurde, vorgenommen. Um die Permeabilität experimentell bestimmen zu können gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Meßmethoden.

➤ Druckanstiegsmethode

Bei diesem Verfahren wird die eine Seite der Permeationszelle mit dem zu untersuchendem Gas bzw. Gasgemisch beaufschlagt (Druckseite), und die andere Seite (Analyseseite) am Meßbeginn einmal evakuiert und der Druckanstieg bis zur Sättigung (stationäre Permeation) gemessen. Der aus der Permeation resultierende Druckanstieg in der Analyseseite wird dann mit Hilfe einer Druckmeßröhre als Funktion der Zeit gemessen, bis der stationäre Zustand erreicht ist. Der Gasdruck auf der Analyseseite bleibt aber immernoch so klein, daß der rückwärtige Permeationsstrom vernachlässigt werden kann. Die diffundierende Gasmenge ist auch so gering, daß sich der Druck auf der mit Gas beaufschlagten Proben­seite weiterhin praktisch nicht ändert, und als konstanter Wert betrachtet werden kann. Dabei erhält man für den Druckanstieg einen zeitlichen Anlaufvorgang, der dem instationären Zustand der Wärmeleitung sehr ähnlich ist /1/.

➤ Leckratenmethode

Auch bei der Leckratenmethode benutzt man wieder die gleiche Permeationszelle wie bei der Druckanstiegsmethode. Zuerst werden beide Seiten der Meßzelle evakuiert. Zu dem Zeitpunkt $t = 0$ wird dann, in vernachlässigbar kurzer Zeit, das Testgas mit dem Druck p_1 in das Volumen V_1 der Permeationszelle aufgebracht. Ab diesem Zeitpunkt beginnt die eigentliche Messung. Dazu wird die Analyseseite weiterhin ständig abgepumpt. Durch den Druckunterschied zwischen den beiden Seiten der Meßzelle kommt es auch hier zu einem Gasstrom durch das Probenmaterial. Diese zeitabhängige abgepumpte Gasmenge, die sogenannte Leckrate Q wird solange gemessen, bis der stationäre Zustand mit einem konstanten Sättigungswert der Leckgasmenge Q_0 erreicht ist. Die Bestimmung der Leckrate kann mit Hilfe eines Lecksuchgerätes oder eines Massenspektrometers erfolgen. Mit dem Massenspektrometer kann im Gegensatz zum Lecksuchgerät gleichzeitig eine breite Spanne von Gasen bzw. Gasgemischen mit unterschiedlichen Massen untersucht werden.

Bei beiden Methoden ist es also möglich die Gaspermeation im stationären Zustand aus den Sättigungswerten zu bestimmen. Bei der Leckratenmethode kann man aber auch noch die Permeation von kompakten, homogenen Materialien relativ einfach aus den zeitabhängigen Werten des instationären Zustands durch eine Extrapolation erhalten. Man muß also nicht unbedingt den stationären Zustand abwarten. Bei der Druckanstiegsmethode ist diese

Extrapolation der Permeation durch die Meßwerte im instationärem Zustand nicht so leicht mathematisch durchführbar. Bei der Leckratenmethode kann man durch die Zeitabhängigkeit des Leckgasstroms auch separat die Diffusion D bestimmen.

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ausschließlich die Leckratenmethode angewandt.

3.1 Permeationsvorgang

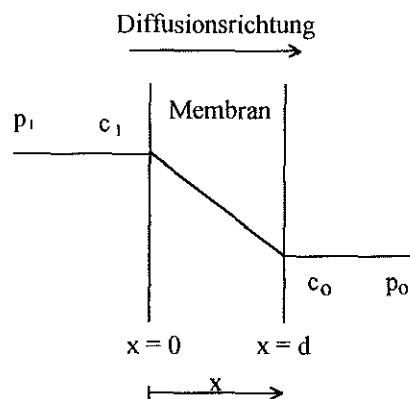


Abb. 3.1: Diffusion durch eine polymere Membran im stationärem Zustand

Der Grund für die Permeation ist der Unterschied der Gaskonzentration c zwischen den beiden Seiten einer Membran. Beim stationären Zustand, wie er in Abbildung 3.1 dargestellt ist, herrscht ein konstanter Konzentrationsgradient innerhalb des Probenmaterials. Für diesen Fall läßt sich der unidirektionale Gasstrom durch die Membran mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Diffusionsgleichung) beschreiben /14/:

$$j = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

j ist der Teilchenstrom und es gilt $j = Q/A$, wobei Q die Leckrate (Gasmenge pro Zeiteinheit) und A die Oberfläche der Membran ist. $\partial c/\partial x$ ist der Konzentrationsgradient in der x -Richtung und D ist der Diffusionskoeffizient. Geht man davon aus, daß die Konzentration des gelösten Gases im Probenmaterial hinreichend gering ist, so können Wechselwirkungen zwischen dem Gas und der Membran vernachlässigt werden. Der Diffusionskoeffizient ist dann unabhängig von der Konzentration c . Man erhält damit für den Teilchenstrom:

$$j = D \left(\frac{c_1 - c_0}{d} \right) \quad (3.2)$$

c_1 und c_0 sind hier die Gaskonzentrationen auf den beiden Oberflächenseiten der Membran, und d ist die Dicke der Membran.

Es kann die Theorie verdünnter Lösungen angewendet werden, und es gilt das Henry'sche Gesetz. Dieses besagt, daß die Gaskonzentration auf den beiden Oberflächen der Membran direkt proportional ist zum jeweiligem Partialdruck p an den Interfaceschichten:

$$c = S p \quad (3.3)$$

und so folgt mit Glg. (3.2):

$$j = D S \frac{p_1 - p_0}{d}$$

bzw. (3.4)

$$Q = j A = D S \frac{\Delta p}{d} A$$

S ist dabei die Löslichkeit und p_1 bzw. p_0 die Drücke auf beiden Seiten der Membran. Ein Vergleich mit Gleichung (2.1) zeigt, daß das Produkt von Diffusion D und Löslichkeit S als Permeabilität P definiert ist:

$$P = D S \quad (3.5)$$

Es ist hier zu beachten, daß Gleichung (3.4) nur unter folgenden Bedingungen exakt gültig ist /14/:

- Die Diffusion erfolgt unidirektional entlang der x-Achse. Dies ist allgemein gültig für polymere Werkstoffe ohne Orientierungen, wenn ihre Dicke klein gegenüber ihrer Oberfläche ist.
- Die Membran ist homogen und isotrop.

- Es herrscht ein ständiges Lösungsgleichgewicht an den Grenzflächen der kompakten Membran (oder einer schaumförmigen Membran).
- Die Diffusion befindet sich im stationärem Zustand.
- Die Löslichkeit ist keine Funktion der Gaskonzentration.

3.2 Diffusionsverhalten von Polymeren

Mit wachsendem mittlerem Moleküldurchmesser r_0 wird die Diffusion D von Gasen in polymeren Werkstoffen kleiner. Eine empirische Beziehung für Gase in Polymeren läßt sich folgendermaßen darstellen /15/:

$$D = f_D \exp(-g r_0) \quad (3.6)$$

f_D und g sind dabei Konstanten, die nur abhängig sind von dem zu durchdringendem Polymer, und nicht von dem Gas.

Aus dieser Regel der Abhängigkeit der Diffusion von der Molekülgröße folgt, daß das Verhältnis der Diffusionswerte zweier unterschiedlicher Gase bei dem gleichen polymeren Werkstoff temperaturunabhängig ist /16/. Für ein Polymer ist es daher möglich, dessen Diffusion für verschiedene Gase abzuschätzen, wenn sie für ein spezielles Gas der Größe r_0 bereits bekannt ist.

Weiterhin haben materialspezifische Eigenschaften, wie Kristallinität oder Packungsdichte, einen Einfluß auf das Diffusionsverhalten. So sind kristalline Bereiche von Polymeren undurchdringbar für Gasmoleküle. Auch mit zunehmender Dichte der Kunststoffe vergrößern sich die Sperreigenschaften. Es verringern sich dabei die Abstände der einzelnen Polymerketten, zwischen denen Diffusion von Gasmolekülen möglich ist.

3.3 Temperaturabhängigkeit

Die Diffusion D und die Löslichkeit S sind durch Barrieren bestimmt, die von Teilchen mit thermischer Energieverteilung überwunden werden. Derartige Prozesse kann man mit einer sogenannten Arrhenius-Beziehung beschreiben:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.7)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Bei D_0 und S_0 handelt es sich um Bezugswerte, E_D bezeichnet die Aktivierungsenergie bzw. Barriere des Diffusionsvorganges, E_S die Aktivierungsenergie bzw. Barriere der Löslichkeit, R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da die Permeabilität P das Produkt von Diffusion D und Löslichkeit S ist, folgt daraus:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (3.9)$$

mit:

$$E_P = E_D + E_S \quad (3.10)$$

E_P ist die Gesamtbarriere bzw. Aktivierungsenergie des Permeationsvorganges, und setzt sich zusammen aus den Barrieren der Diffusion und der Löslichkeit. Daraus kann folgende Geradengleichung gewonnen werden:

$$\ln P = \ln P_0 - \left(\frac{E_P}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (3.9')$$

Durch eine Auftragung von $\ln P$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade, deren Steigung proportional zur Aktivierungsenergie E_P des Permeationsvorganges ist. Mit Hilfe der allgemeinen Gaskonstanten R kann die Gesamtbarriere E_P bestimmt werden.

Da die Platzwechselfvorgänge bei der Diffusion thermisch aktivierte Vorgänge sind, ist die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges E_D stets ein positiver Wert. Daher nimmt die Diffusion mit steigender Temperatur zu. Das Löslichkeitsverhalten kann sowohl ein exothermer als auch ein endothermer Vorgang sein. Bei den Messungen stellte sich heraus, daß die Löslichkeit nahezu unabhängig von der Temperatur ist, und E_S gegen Null geht. Damit gilt:

$$|E_S| < E_D \quad (3.11)$$

Daraus folgt, daß die Permeabilität, wie die Diffusion, mit zunehmender Temperatur steigt.

3.4 Zeitabhängigkeit

Im nichtstationären Fall geht man davon aus, daß der Lösungsvorgang auf der Gasdruckseite der kompakten Membran und das "Verdampfen" auf der Analysenseite sehr schnell im Vergleich zum Diffusionsvorgang im Probenmaterial verlaufen. Es wird ein ständiges Lösungsgleichgewicht an den Grenzflächen der Membran angenommen, was mit Experimenten an homogenen Materialien übereinstimmt /11/.

Die Lösung der Diffusionsgleichung (3.1) hängt von den herrschenden Randbedingungen ab. Diese sind durch die jeweils gewählte experimentelle Meßmethode, entweder die Leckraten- oder die Druckanstiegsmethode, vorgegeben.

➤ Leckratenmethode

Bei der Leckratenmethode besteht die Möglichkeit den Sättigungswert der Leckrate Q_0 und die Diffusion D für kompakte, homogene Materialien durch die Zeitabhängigkeit im instationären Zustand zu bestimmen.

Man erhält den Gasstrom Q auf der Analysenseite der Permeationszelle als Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes, wobei die Gaskonzentration eine Funktion von Ort und Zeit ist, durch eine Reihenentwicklung /1;11/:

$$Q = Q_0 \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left(-m^2 \pi^2 \frac{Dt}{d^2} \right) \right) \quad (3.12)$$

Diese Reihe konvergiert jedoch nur für große Zeiten hinreichend schnell, für kleine Zeiten ist dagegen die folgende Form besser geeignet:

$$Q = Q_0 \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{\mu=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2\mu-1)^2 d^2}{4Dt}\right) \quad (3.13)$$

Q_0 ist dabei der Sättigungswert der Leckrate, der sich für große Zeiten einstellt, wenn der stationäre Zustand erreicht ist. Das Zeitverhalten wird durch die Zeitkonstante $\tau = d^2/D$ bestimmt. Bei $t = \tau$ gilt $Q \approx Q_0$ mit einer Genauigkeit von $10^{-4}/11$, während für $t < \tau/4$ der erste Summand der Gleichung (3.13) den zeitlichen Verlauf der Leckrate $Q(t)$ ausreichend genau ($3 \cdot 10^{-4}$) beschreibt /11/, wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist.

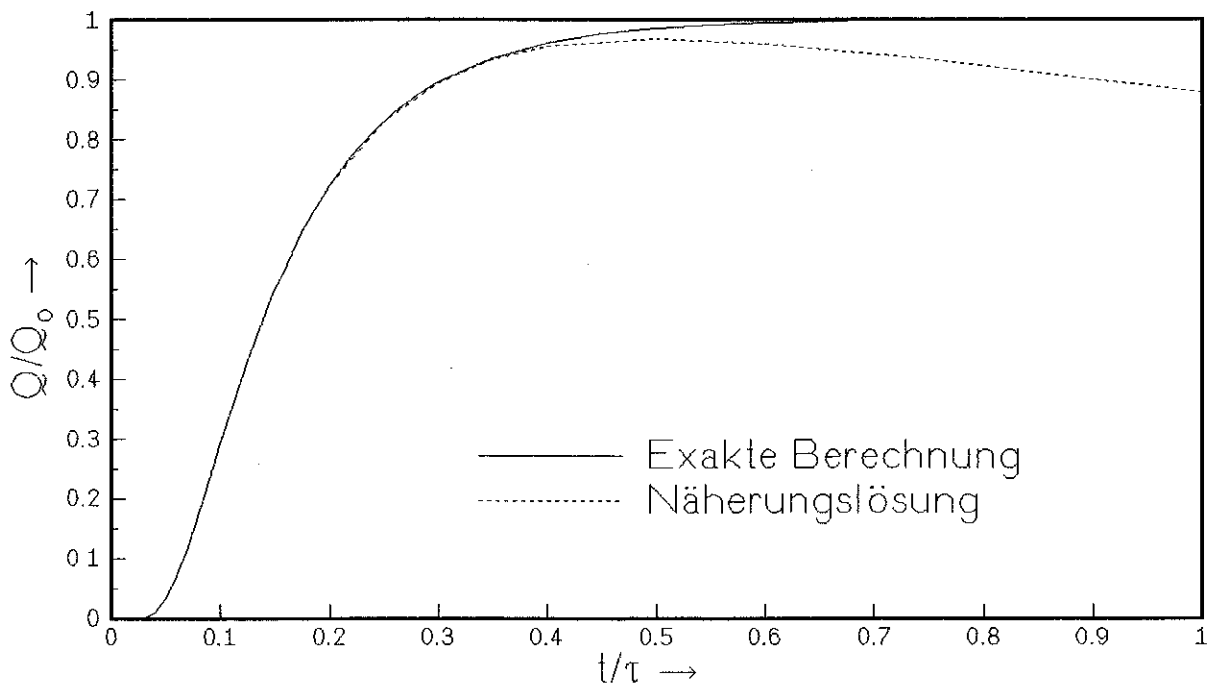


Abb. 3.2: Zeitlicher Verlauf der Leckrate, theoretisch exakt berechnet mit Gleichung (3.12) und als Näherung mit Gleichung (3.14)

Bei kleinen Zeiten ermöglicht die Messung der Leckrate damit die Bestimmung von τ und Q_0 aus einer grafischen Auftragung des Logarithmus von $Q\sqrt{t}$ über $1/t$:

$$Q \sqrt{t} = Q_0 \sqrt{\frac{4\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{\tau}{4t}\right) \quad (3.14)$$

mit

$$\tau = \frac{d^2}{D} \quad (3.15)$$

Diese Auftragung von $\ln Q\sqrt{t}$ über $1/t$ ergibt für ein homogenes Material eine Gerade mit der Steigung $-\tau/4$ und dem Achsenabschnitt $\ln(Q_0 \sqrt{4\tau/\pi})$ auf der Ordinate. Dies ist eine bequeme Methode um bei homogenen Materialien selbst bei sehr langsamer Diffusion bereits nach kurzer Zeit ($t < \tau/4$), ohne den stationären Zustand abzuwarten, alle interessierenden Größen zu erhalten:

$D = \frac{d^2}{\tau}$	D.....Diffusionskoeffizient d.....Dicke der Probe τZeitkonstante
$P = \frac{Q_0 d}{p_1 A}$	P.....Permeationskonstante Q_0Sättigungswert der Leckrate p_1Druck des beaufschlagten Gases A.....Oberfläche der Probe
$S = \frac{P}{D}$	S.....Löslichkeit

Diese Methode ist jedoch nicht für inhomogene Materialien gültig. Hier ergibt eine Auftragung von $\ln Q\sqrt{t}$ gegen $1/t$ keine Gerade, wie in Abbildung 3.3 schematisch gezeigt wird. Für heterogene Werkstoffe, wie den Faserverbunden, ist die Theorie komplizierter und es müssen andere Modellvorstellungen angewandt werden.

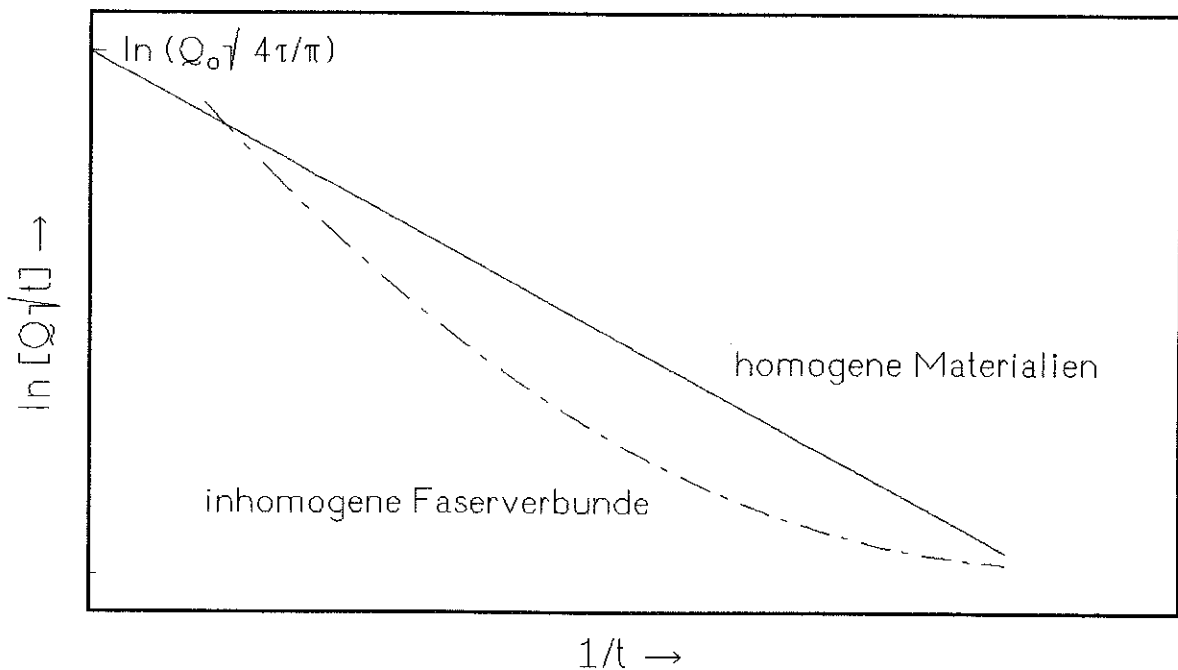


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Leckrate für homogene und inhomogene Materialien

➤ Druckanstiegsmethode

Bei der Druckanstiegsmethode mißt man den Druckanstieg \dot{p}_o in einem abgeschlossenen Volumen V_o als Funktion der Zeit. Daraus kann wiederum die Leckrate Q bestimmt werden /11/:

$$Q = \dot{p}_o \cdot V_o \quad (3.16)$$

Der Gasdruck p_1 der Druckseite wird dabei meistens konstant gehalten, oder bei abgeschlossenem Volumen V_1 zum Zeitpunkt $t = 0$ so gewählt, daß $p_1 \gg p_o$ gilt, und nur solange gemessen, wie kein merklicher Abfall des Druckes in V_1 erfolgt. Der Anfangswert von p_o wird, wie schon bei der Leckratenmethode, meistens als Null angenommen.

Der Anstieg des Druckes in V_o wird in Näherung durch die Leckrate Q aus Gleichung (3.12), die für große Zeiten hinreichend schnell konvergiert, bestimmt. Durch eine Integration von Gleichung (3.16) nach der Zeit, mit der Bedingung $p_o(t = 0) = 0$ erhält man für den Druck im Volumen V_o :

$$p_o(t) = \int \frac{Q}{V_o} dt$$

$$p_o(t) = \frac{Q_o}{V_o} \left\{ t - \frac{\tau}{6} - \frac{2\tau}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 t}{\tau}\right) \right\} \quad (3.17)$$

Dabei ist der Wert von τ wieder als d^2/D definiert. Erst im stationären Zustand ist t groß genug, damit der exponentielle Term in Gleichung (3.17) vernachlässigbar klein wird. Man erhält dann bei einer Auftragung von p_o gegen t (für Zeiten $t \geq \tau$) eine Gerade mit der Steigung

$$\frac{Q_o}{V_o} = \frac{D S A}{V_o d} p_1 \quad (3.18)$$

welche die Abszisse (Zeitachse) bei der Zeit $t = \tau/6$ schneidet (Abb. 3.4). Diesen Zeitpunkt bezeichnet man auch als "time-lag" /17;18;19/. Man erhält somit auch bei der Druckanstiegsmethoden alle gewünschten Werte. Hier ist es aber nicht wie bei der Leckratenmethode so einfach mathematisch durchführbar die gewünschten Daten mit großer Zeitersparnis durch eine Extrapolation der Meßwerte des instationären Zustandes zu erhalten.

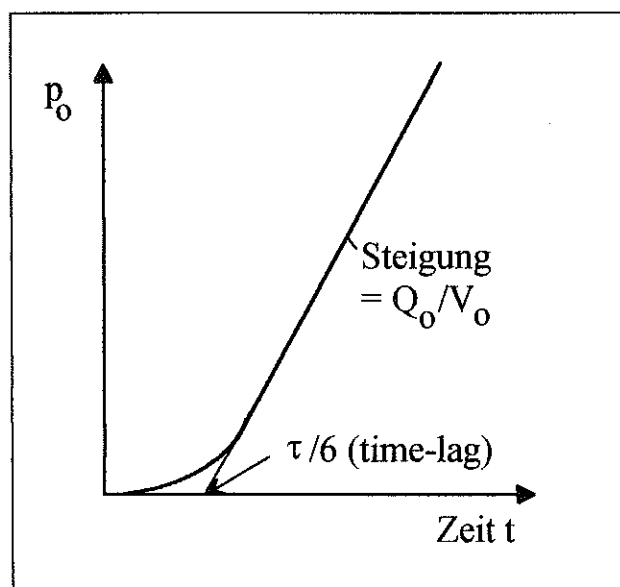


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit des Druckes p_0 bei der Druckanstiegsmethode

3.5 Inhomogene Materialien

Besteht die Trennwand zwischen den beiden Volumina V_0 und V_1 in der Permeationszelle aus einem inhomogenen Material, dann sind sowohl die Diffusionskonstante D , als auch die Löslichkeit S ortsabhängig. Es soll zunächst der Fall betrachtet werden, daß die Trennwand aus mehreren parallelen Schichten besteht, die in sich selber homogen sind. Für den stationären Zustand gelten dann innerhalb jeder dieser einzelnen Schichten die Beziehungen, die in Kapitel 3.1 angegeben sind.

Betrachtet man ein System mit zwei parallelen Schichten mit den Dicken a und b , so ist der Konzentrationsunterschied an der Berührungsstelle der beiden Schichten durch das Verhältnis der beiden Löslichkeiten S_a und S_b gegeben. Die Gesamtpermeabilität P dieses inhomogenen Materials mit der Gesamtdicke d ergibt sich nach /11/ aus folgender Gleichung:

$$\frac{P}{d} = \left(\frac{a}{P_a} + \frac{b}{P_b} \right)^{-1} \quad (3.19)$$

wobei P_a und P_b die Permeabilität der einzelnen Teilschichten darstellen.

Das zeitliche Verhalten beim Anlaufvorgang der Diffusion in den beiden Schichten ist dann durch zwei unterschiedliche Zeitkonstanten $\tau_a = a^2/D_a$ und $\tau_b = b^2/D_b$ bestimmt. Eine analytische Lösung für die Diffusionsgleichung ist nicht bekannt.

Bei Faserverbundmaterialien stellen sich die Vorgänge noch komplizierter dar, und das Modell für zwei parallele Schichten ist nur bedingt anwendbar. Zur Beschreibung der Permeabilität von Faserverbunden sollten andere Modelle herangezogen werden.

Eine Möglichkeit ist z.B. das Modell von Takayanaki, das in Abbildung 3.5 gezeigt wird.

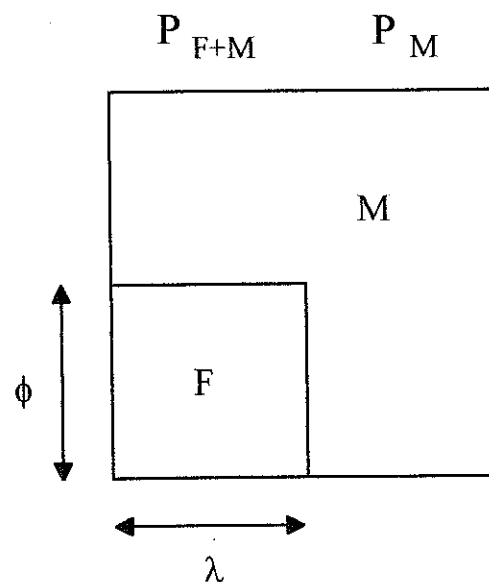


Abb. 3.5: Modell von Takayanaki

Geht man von unidirektionaler Diffusion aus, so setzt sich bei diesem Modell die Gesamtpermeabilität additiv aus den Permeationsvorgängen in zwei unterschiedlichen Teilbereichen zusammen. In dem einen Bereich erfolgt die Permeation P_M nur durch reines Matrixmaterial. Der Permeationsvorgang P_{F+M} in dem anderen Teilbereich, bestehend aus reinem Faser- und Matrixmaterial, kann mit Hilfe des Modells von zwei parallelen Schichten beschrieben werden. Für die Gesamtpermeabilität P des Faserverbundmaterials folgt dann:

$$P = (1 - \lambda) P_M + \lambda P_{F+M}$$

$$P = (1 - \lambda) P_M + \lambda \left(\frac{\Phi}{P_F} + \frac{1 - \Phi}{P_M} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

Das Produkt von ϕ und λ ergibt dabei den Faservolumenanteil im Verbundgefüge, wobei ihre einzelnen Weiten jedoch frei sind, und an das jeweilige Experiment und Material anpaßbar. Dies ist also eine Mischungsregel, die zwei Parameter ϕ und λ enthält, die als Gewichtungen des Faser- und Matrixanteils dienen.

Bei den späteren Messungen zeigte sich jedoch eine exponentielle Abhängigkeit der Permeabilität nur von einem Parameter, nämlich dem Faservolumengehalt. So ergibt eine Auftragung von $\ln P$ gegen den Faservolumengehalt f eine Gerade, wie in Abbildung 3.6 gezeigt wird.

Für die Permeabilität P ergibt sich daraus eine Abhängigkeit vom Faservolumengehalt f , die durch folgende Gleichungen beschrieben werden kann /20/:

$$P = P_M \exp(-s f) \quad (3.21)$$

bzw.

$$\ln P = \ln P_M - (s f) \quad (3.22)$$

oder

$$\ln P_F = \ln P_M - s \quad (3.23)$$

Durch Verknüpfen der Gleichungen (3.22) und (3.23) folgt:

$$P = P_F^f \cdot P_M^{(1-f)} \quad (3.21')$$

P_M ist hier die Permeabilität des Matrixmaterials und P_F die der reinen Verstärkungsfaser. Der Faktor s gibt die Geradensteigung an und ist abhängig vom verwendeten Verbundgefüge. Der Einfluß des Füllgrades f wird also exponentiell verstärkt, und nicht wie bei den linearen Mischungsregeln addiert. Mit größer werdendem Füllgrad gibt es für das Gas mehr Umwege im Materialgefüge und die Diffusionswege werden länger. Es handelt sich hier nicht mehr um eine unidirektionale Diffusion, wie sie in der Diffusionsgleichung (3.1) vorausgesetzt wird.

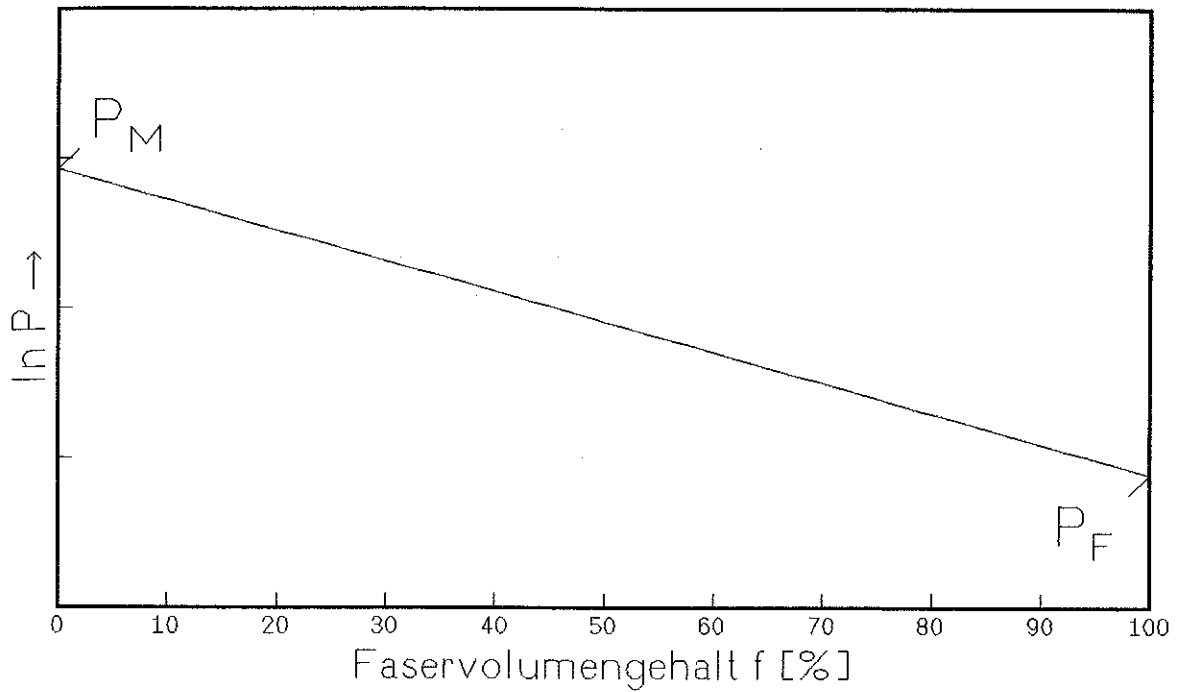


Abb. 3.6: Schematische Abhängigkeit der Permeabilität vom Faservolumengehalt

Weiterhin kann bei Faserverbundmaterialien eventuell ein zusätzlicher Gasdurchtritt im Grenzbereich Faser/Matrix, wie z. B. in der Haftvermittlerschicht, stattfinden. Ebenso kann ein Gastransport durch Lufteinschlüsse oder andere Hohlräume auftreten.

4. Meßapparatur und Versuchsaufbau

4.1. Messungen mit dem Heliumlecksuchgerät

Die ersten Messungen, die nach der Leckratenmethode stattfanden, wurden zur Bestimmung der Heliumpermeabilität von unterschiedlichen Probenmaterialien bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum Nachweis der Heliumleckrate wurde zuerst ein Mikro-Lecksucher ASM 7 und später ein Lecksuchgerät ASM 10 der Firma Alcatel eingesetzt.

4.1.1. Heliumlecksucher

Bei den Lecksuchern handelt es sich generell um eine Geräteeinheit bestehend aus einem Gasanalysator und einem Hochvakuumumpstand /21;22/.

Die Analysezelle der Heliumlecksuchgeräte ist ein Spektrometer mit magnetischer Ablenkung, das fest auf die Masse des Heliums ($m/e = 4$) eingestellt ist. Der Quotient m/e bedeutet die Atommasse des Gases durch die Anzahl der bei der Ionisation abgetrennten Elektronen. Das Spektrometer arbeitet dabei nach folgendem Prinzip:

Die neutralen Moleküle des zu analysierenden Gases gelangen in eine Ionisationskammer bzw. Ionenquelle, in der sie mit einem Elektronenstrahl aus einer geheizten Kathode (Heizfaden) beschossen werden. Dabei wird ein wesentlicher Anteil der Moleküle ionisiert. Diese ionisierten Teilchen werden dann in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die gesamte Analysezelle befindet sich in einem Magnetfeld, das quer zum Ionenstrahl verläuft. Dadurch werden die Ionen auf Kreisbahnen gezwungen, deren Radien eine Funktion der Verhältnisse m/e darstellen. Der gesamte Ionenstrahl teilt sich so in einzelne Strahlen auf, die jeweils nur die Ionen mit einem bestimmten Verhältnis m/e enthalten. Die Heliumionen ($m/e = 4$) werden so von leichteren Ionen mit kleineren Bahnradien und schwereren Ionen mit größerem Bahnradien getrennt. Da es sich um ein konstantes Magnetfeld (Permanentmagnet) handelt, werden durch die Wahl der Beschleunigungsspannung die Bahnradien so gedehnt, daß nur die Heliumionen durch eine Blende auf den Auffänger am Eingang eines Gleichstromverstärkers auftreffen. Der Heliumionenstrom ist proportional dem Heliumpartialdruck in der Analysezelle, und somit ist die Größe des Heliumleckstroms direkt meßbar.

Der Hochvakuumumpstand besteht aus zwei Hochvakuumumpen, einer Vorvakuumpumpe und einer Pirani- (ASM 10) bzw. Penning-Meßröhre (ASM 7). Das Hochvakuum (unter 10^{-4} mbar) wird durch die Kombination einer Kühlfalle für flüssigen Stickstoff und einer luftgekühlten Öldiffusionspumpe erzeugt. Die Kühlfalle dient dabei als Kondensationsfläche für Öldämpfe bzw. andere Verschmutzungen und als Kryopumpe. Die Vorpumpe liefert ein Vorvakuum von kleiner 10^{-1} mbar, das für den korrekten Einsatz der Öldiffusionspumpe

notwendig ist. Bei der Vorvakuumpumpe handelt es sich um eine zweistufige Drehschieberpumpe. Die Pirani- bzw. Penning-Meßröhre mißt den Druck im Analysator und verhindert ein Einschalten des Heizfadens bei zu hohen Drücken (über $5 \cdot 10^{-2}$ mbar), und somit ein Durchbrennen des selbigen.

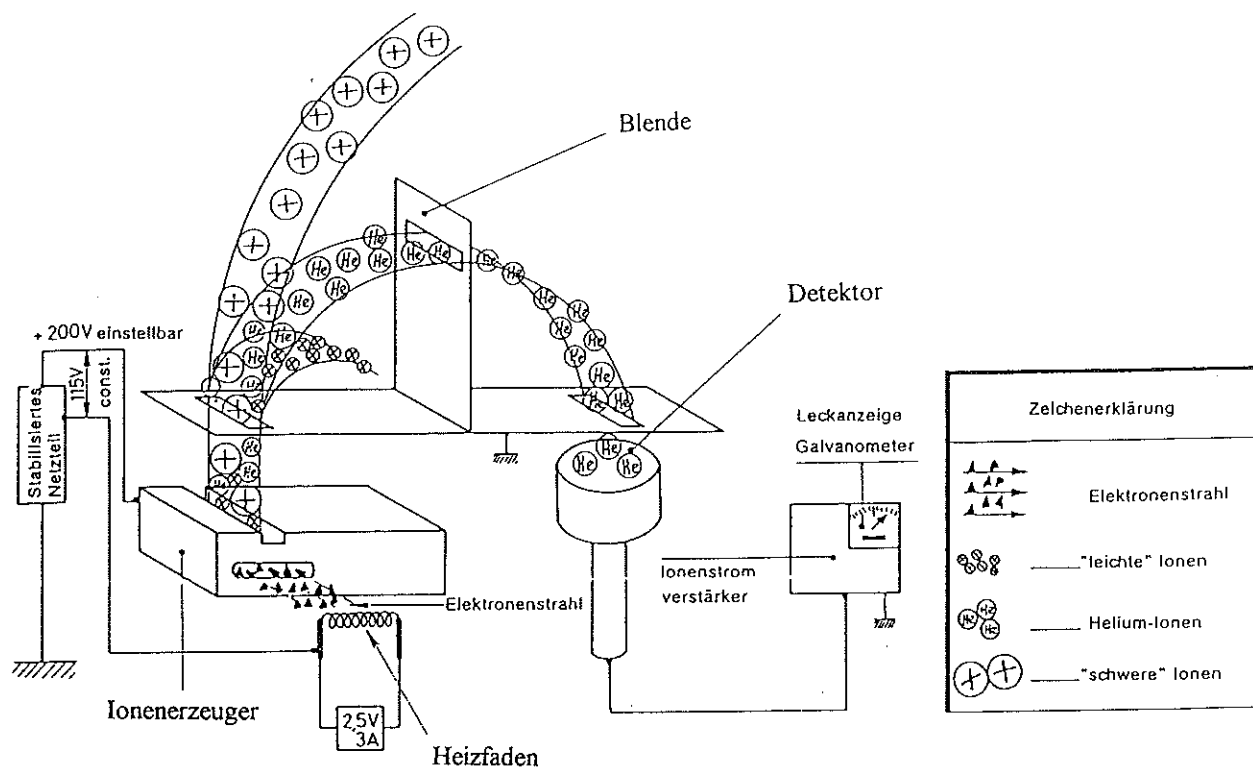


Abb. 4.1: Prinzip der Analysezelle eines Heliumlecksuchgerätes /22/

Die beiden eingesetzten Lecksuchgeräte zeigen die Größe eines Heliumleckstroms in der Einheit $[\text{atm cm}^3/\text{s}]$ an. Die Nachweisempfindlichkeit des Lecksuchers kann durch Verschmutzungen, bedingt durch Lufteinbrüche oder Fehlbedienungen, verschlechtert werden, und wird daher mit Hilfe eines Heliumeichlecks überprüft. Dieses liefert einen genau bekannten Heliumleckstrom und ist am Eingangsventil des Lecksuchgerätes angebracht.

4.1.2. Abdichtung der Materialproben

Um gewährleisten zu können, daß bei den Leckratenmessungen nur der Gasstrom registriert wird, der tatsächlich durch das Probenmaterial permeiert ist, und nicht aus der Umgebungsluft stammt, muß die gesamte Meßapparatur möglichst vakuumdicht sein. Dies gilt besonders für den Bereich wo die zu untersuchende Probe die evakuierte Seite (Analysenseite) von der

mit Gas beaufschlagten Seite (Druckseite) trennt. Zur Abdichtung der Proben mit einem Durchmesser von etwa 55 mm, die zwischen zwei Kleinflansche DN 40 CF eingespannt werden, wurden zwei alternative Vorrichtungen, je nach Einsatzgebiet, entwickelt. Bei der einen Möglichkeit, der sogenannten Rundschnurringdichtung, wird die Probe durch zwei Vitonringe (Elastomerringe) der Abmessung 45 x 3,5 mm abgedichtet und mit einer Spannklammer zusammengehalten. Diese Abdichtungsart ist bei Raumtemperatur im Hochvakuumbereich durchaus ausreichend. Im Hinblick auf Messungen bei tiefen Temperaturen im Ultrahochvakuum (Drücke $< 10^{-7}$ mbar) wurde aber noch eine andere Dichtungsvorrichtung konstruiert. Dabei wird ein 1,5 mm dicker Indiumdraht in eine 1 mm tiefe ringförmige V-Naht an den zwei Kleinflanschen gelegt und die Enden des Indiumdrahtes überkreuzt. Die Probe wird dann zwischen die beiden so präparierten Flanschenden mit acht Schrauben festgezogen. Bei Indium handelt es sich um ein relativ weiches Metall, das unter Druck "fließfähig" ist, d.h. es kann sich so sehr gut an die Oberflächenstruktur des jeweiligen Probenmaterials anpassen, wodurch auch kleinere Unebenheiten an der Probenoberfläche ausgeglichen werden können. Es handelt sich dabei um eine optimale kryotechnische Verbindung im Ultrahochvakuumbereich. Bei Indiumabdichtungen können auch Ausgasungen ausgeschlossen werden, wie sie eventuell bei Viton- oder anderen Elastomerdichtungen möglich sind.

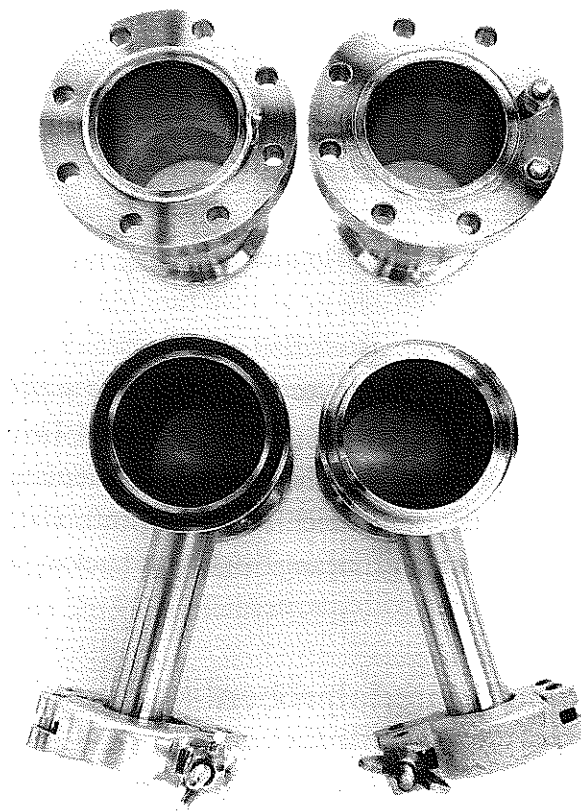


Abb. 4.2: Probenabdichtung mit Indiumdraht (oben) und Vitonringen (unten)

4.1.3. Geräteanordnung

Die Appatur für Raumtemperaturmessungen wird durch die Probe in zwei Seiten unterteilt. Die eine Seite wird mit Gas beaufschlagt, die andere Seite wird ständig evakuiert und ist mit dem Lecksuchgerät verbunden. Die genaue Geräteanordnung ist in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu sehen.

Auf der Druckseite gelangt das zu messende Gas (Helium) über ein Ausgleichsvolumen (Gummiblase) auf die Probe, und der beaufschlagte Gasdruck kann mit einem Manometer überprüft werden. Eine Turbomolekularpumpe ermöglicht die Evakuierung dieser Seite vor dem Fluten mit Gas. Die einzelnen Kleinflanschbauteile in diesem Bereich sind mit Elastomerringdichtungen aus Viton verbunden.

Auf der Analysenseite wurden alle Verbindungen gänzlich metallisch mit Indium abgedichtet, um möglichst jede Verunreinigung durch die Umgebung zu vermeiden. Zu diesem Zweck ist zwischen dem Probenraum und dem Lecksuchgerät auch noch eine zusätzliche Kühlfalle für flüssigen Stickstoff angebracht, welche Öl- und Wasserdämpfe auskondensieren soll. Gleichzeitig bewirkt sie noch eine Verbesserung des Vakuums um etwa eine Zehnerpotenz. Um eine Verschmutzung des Lecksuchers zu vermeiden, ist an diese Kühlfalle, über ein Absperrventil, noch eine zusätzliche Vorpumpe angeschlossen, mit deren Hilfe nach dem Probeinbau die vorhandene Gasatmosphäre abgepumpt werden kann.

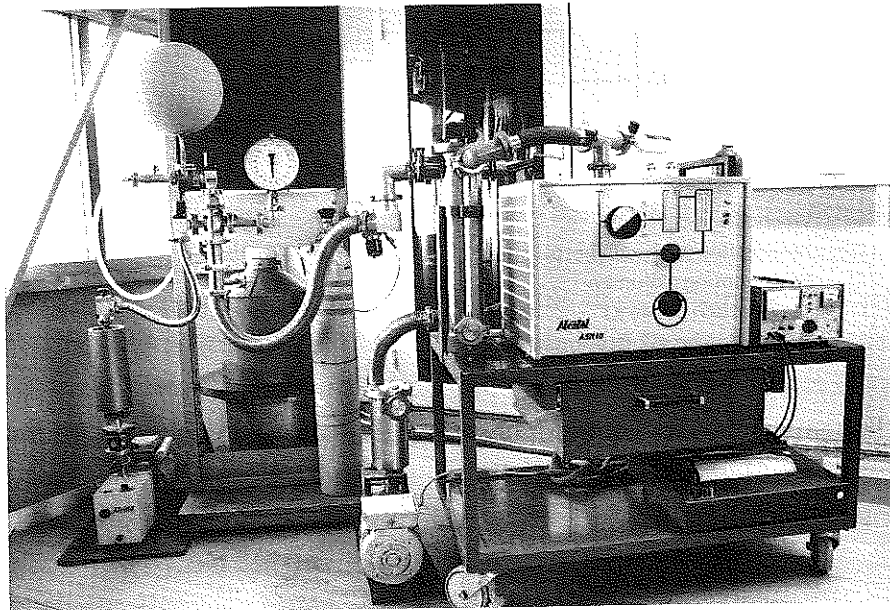


Abb. 4.3: Versuchsaufbau zur Permeationsmessung mit dem Heliumlecksuchgerät

Die Datenerfassung erfolgt über einen x-t-Schreiber, der an den Elektronikteil des Heliumlecksuchgerätes angeschlossen ist, und den Verlauf des Leckgasstroms als Funktion der Zeit aufnimmt.

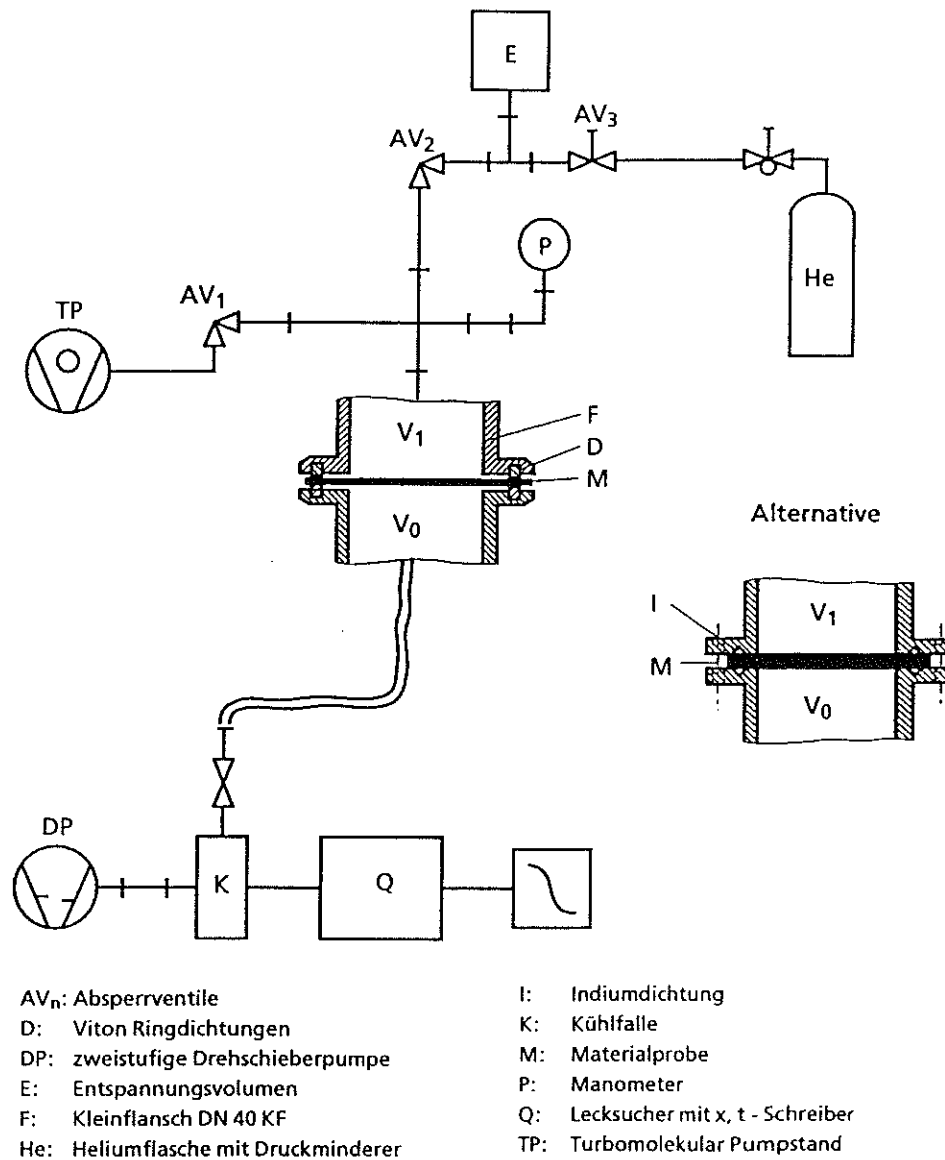


Abb. 4.4: Schematische Geräteanordnung zur Permeationsmessung bei Raumtemperatur mit dem Heliumlecksuchgerät

4.2 Messungen mit dem Massenspektrometer

Um nicht nur ein Gas, wie z.B. Helium mit dem Masse/Ladungs-Verhältnis $m/e = 4$, sondern auch gleichzeitig mehrere Gase bzw. Gasgemische in einem großen Massenbereich nachweisen zu können, ist der Gebrauch eines sogenannten Massenspektrometers notwendig.

4.2.1 Massenspektrometer

Bei dem massenspektrometrischen Partialdruckmessgerät handelt es sich um ein Analysesystem, das gasförmige Proben in geladene Partikel, typischerweise positive Ionen überführt /23;24/. Diese werden nach ihrer Masse, oder genauer gesagt nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt, bevor sie nachgewiesen werden. Es ergibt sich also eine Aufgliederung in der Reihenfolge: Probeneinlaß, Ionisierung, Ionentrennung und Ionennachweis.

➤ Probeneinlaß

Bei dem Probeneinlaß handelt es sich um all diejenigen Bauteile, die die Experimentierzelle mit dem Analysator verbinden, und eine Anpassung des im Reaktionsgefäß herrschenden Drucks auf den benötigten Betriebsdruck des Massenspektrometers herstellen. Die Ionenerzeugung und die nachfolgende Ionentrennung und -nachweis müssen im Hochvakuum bzw. Ultrahochvakuum stattfinden, um ungewollte Zusammenstöße zwischen Ionen und Molekülen zu vermeiden, das Rauschen zu minimieren und den Betrieb geeigneter Detektoren überhaupt erst zu ermöglichen. Der maximale Betriebsdruck von Massenspektrometern liegt bei etwa 10^{-4} mbar, sollte aber möglichst niedriger sein.

➤ Ionisierungsprozess

Die in der Gasphase vorhandenen Atome oder Moleküle treffen mit niederenergetischen Elektronen, die von einem heißen Heizfaden (Filament) emittiert werden, zusammen. Dadurch wird ein kleiner Anteil dieser Atome bzw. Moleküle in einen ionisierten Zustand überführt. Dabei entstehen einfach und mehrfach positiv geladene Ionen. Die Energie der Stoßelektronen hat einen starken Einfluß auf sowohl die Anzahl, als auch die Art der gebildeten Ionen (siehe auch Tabelle 4.2 und 4.3). Um den Ionisierungsprozeß in Gang zu bringen ist eine Mindestenergie der Elektronen notwendig, das sogenannte "Appearance potential". Die Zahl der gebildeten Ionen nimmt zuerst mit wachsender Energie rasch zu, erreicht dann je nach Gasart bei 50 - 150 eV ein Maximum, um bei weiter steigender Energie wieder langsam abzufallen. Bei höheren Energien treten neben einfach geladenen Ionen auch mehrfach geladene auf. Da die Ausbeute der so gebildeten Ionen, und damit die Empfindlichkeit des Gerätes, möglichst groß sein soll, arbeitet man im allgemeinen bei Elektronenenergien um 70 eV. Die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Ionen, d.h. der Ionenstrom i^+ (in Ampere), läßt sich mit folgender Beziehung berechnen /23/:

$$i^+ = i^- l s p \quad (4.1)$$

i^- ...ionisierende Elektronenstrom [A]

l ...mittlere Weglänge der Elektronen im Ionisierungsraum [cm]

s ...differentielle Ionisierung [$\text{cm}^{-1} \text{mbar}^{-1}$]

p ...Partialdruck des Gases [mbar]

Die differentielle Ionisierung s gibt dabei diejenige Zahl der Ionen an, die von einem Elektron auf 1cm Weg bei einer vorgegebenen Gastemperatur und 1 mbar Druck gebildet werden.

Bei der Ionisierung von Molekülen wird die Anzahl der möglichen Ionenarten mit zunehmender Komplexität sehr schnell größer. Neben einfach und mehrfach geladenen Molekülionen treten dann auch noch zusätzlich Bruchstückionen auf. Das Auftreten und die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten sind charakteristisch für eine bestimmte Molekülart.

➤ Ionentrennung

Die zeitliche oder räumliche Trennung der unterschiedlichen Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis erfolgt mittels elektrischer und magnetischer Felder. Magnetische Massenspektrometer werden heute kaum noch in der vakuumtechnischen Massenspektrometrie verwendet. Verzichtet man auf die magnetischen Felder, so müssen zeitveränderliche, meist hochfrequente, elektrische Felder bei der Massentrennung beteiligt sein. In der heutigen Technik werden nahezu ausnahmslos nur noch hochfrequente Vierpol- oder Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt.

In Abbildung 4.5 ist der prinzipielle Aufbau eines solchen Quadrupol-Massenfilters, mit Ionenquelle und Detektor, aufgezeigt. In einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld, welches im Idealfall durch vier hyperbolische Stabelektroden mit einem Scheitelabstand r_0 erzeugt wird, können die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt werden (Abb. 4.6). Die Hyperbelflächen werden meistens durch kreiszylindrische Stäbe mit hinreichender Genauigkeit beschrieben. Die Spannung zwischen diesen Elektroden setzt sich dabei aus einer sinusförmigen hochfrequenten Wechselspannung $V \cos \omega t$ und einer überlagerten Gleichspannung U zusammen. Werden Ionen in Richtung der Feldachse in das Trennsystem eingeschossen, so vollführen sie unter dem Einfluß des Hochfrequenzfeldes Schwingungen senkrecht zur Feldachse. Die Bewegungsgleichungen der Ionen sind Mathieusche Differentialgleichungen /25/:

$$\begin{aligned}
 x'' + \left(\frac{e}{m r_0^2} \right) (U - V \cos \omega t) x &= 0 \\
 y'' - \left(\frac{e}{m r_0^2} \right) (U - V \cos \omega t) y &= 0 \\
 m z'' &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

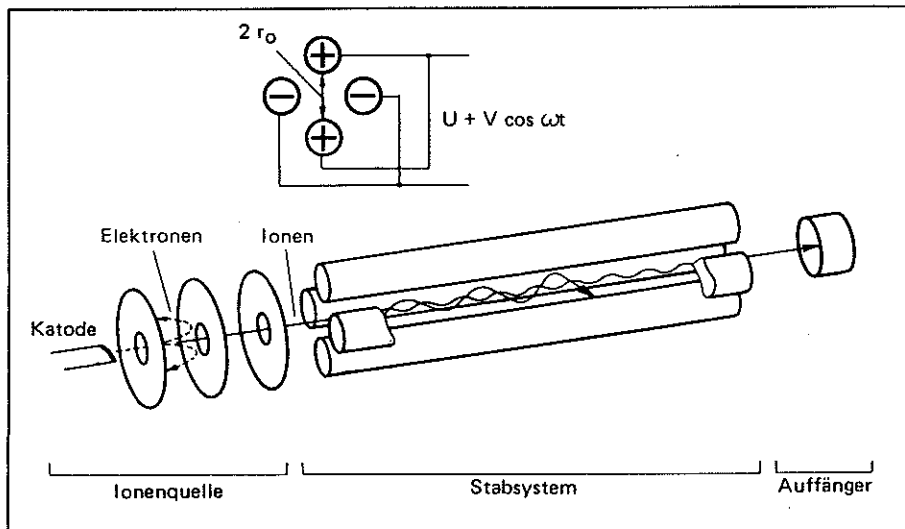


Abb. 4.5: Aufbau eines Quadrupol-Analysators /23/

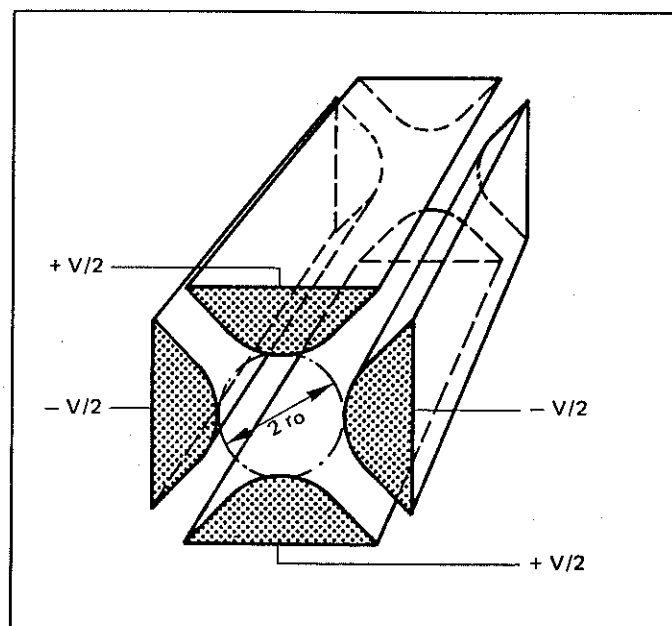


Abb. 4.6: Prinzip des Quadrupol-Massenfilters: Felderzeugende Potentiale /23/

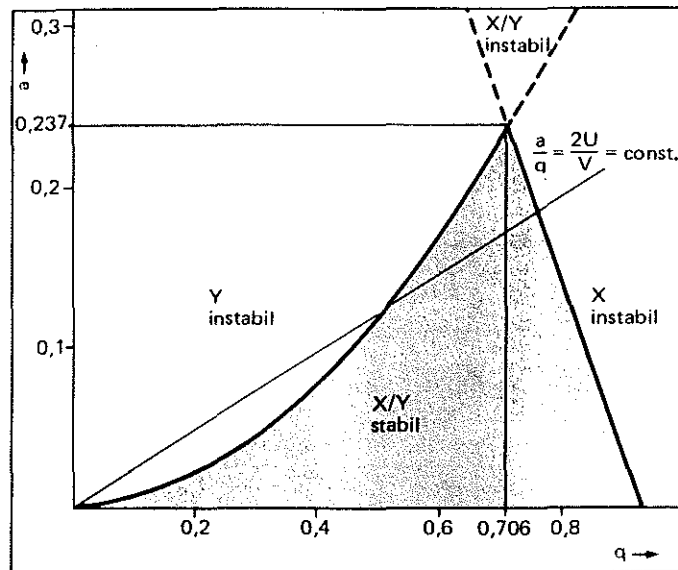


Abb. 4.7: Stabilität des Quadrupol-Massenspektrometers /23/

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind bekannt und man teilt sie in zwei Klassen ein. Bei der einen Klasse bleiben die Schwingungsamplituden über einen sehr langen Zeitraum innerhalb endlicher Grenzen, und man nennt diese Lösungen stabil. Die anderen sind instabil und durch eine stete Zunahme der Amplitude gekennzeichnet. Die Stabilität sowohl in x- und y-Richtung kann im sogenannten Stabilitätsdiagramm (Abb. 4.7) in Abhängigkeit von den Betriebsparametern dargestellt werden. Man definiert dafür /23/:

$$q_x = -q_y = \frac{2eV}{m r_0^2 \omega^2} \quad (4.3)$$

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{m r_0^2 \omega^2}$$

Für vorgegebene Werte der Feldparameter r_0 , ω , U und V haben alle Ionen mit dem selben Masse/Ladungs-Verhältnis m/e den selben Betriebspunkt (a, q) im Stabilitätsdiagramm. Da a/q dem Spannungsverhältnis $2U/V$ entspricht und unabhängig von m/e ist, liegt der Arbeitspunkt aller Ionen auf einer Geraden mit konstanten a/q , die durch den Ursprung des Stabilitätsdiagramms verläuft. Diese Gerade bezeichnet man auch als Arbeitsgerade des Massenspektrometers. Erhöht man das Verhältnis U/V , so nähert sich die Arbeitsgerade der Spitze des stabilen Bereiches, und somit verfügt nur ein enger Bereich von m/e -Werten über stabile Flugbahnen. Ionen mit einer niedrigeren Masse werden in Bezug auf die x-Richtung instabil, und Ionen mit höherer Masse in Bezug auf die y-Richtung. Ionen mit instabilen Flugbahnen stoßen an die Quadrupolstäbe oder treten lateral aus dem Feld. Die Massenzahl, die dem stabilen Bereich entspricht, kann durch Variation der absoluten Größen von U und V (wobei ihr

Verhältnis zueinander gleich bleibt) verändert werden. Damit kann ein Massenspektrum aufgenommen bzw. "gescannt" werden. Aus den Stabilitätsbeziehungen läßt sich erkennen, daß das Auflösungsvermögen des Gerätes einfach durch Änderung des U/V-Verhältnisses auf rein elektrischem Wege verändert werden kann. Eine Erhöhung der Auflösung geht einher mit einer Verringerung der effektiven Öffnung.

➤ Ionennachweis

Die nach Masse/Ladungs-Verhältnis getrennten Ionen ergeben im allgemeinen Ionenströme von weniger als 10^{-8} Ampere. Um solch kleine Ionenströme genau, reproduzierbar und möglichst schnell nachweisen zu können, gibt es verschiedene Methoden, die sich je nach der Anforderung an die Nachweisempfindlichkeit unterscheiden.

• Faraday-Auffänger

Beim Faraday-Auffänger handelt es sich um die einfachste Ionennachweismethode und ist mit dem geringsten systematischen Fehlern behaftet. Die Ionen treffen auf einen Kollektor und geben dort ihre Ladung ab. Der daraus resultierende Strom wird mit einem empfindlichen, und nach Möglichkeit auch sehr schnellen, Strom-Spannungswandler in ein dem elektrischen Ionenstrom proportionales Signal überführt. Um von der Oberfläche emittierte Sekundärelektronen abzufangen, welche die Messung verfälschen können, besitzt der Faraday-Detektor eine passiv leitende Oberfläche mit Suppressor-Elektrode. Die Meßgrenze des Faraday-Auffängers liegt, für eine Zeitkonstante von einigen Sekunden, bei etwa 10^{-16} Ampere.

• Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV)

/23/ Um auch sehr kleine Ionenströme oder auch sehr schnell ablaufende Prozesse nachweisen zu können, wird als zusätzliches Verstärkerelement ein offener SEV eingesetzt (Abb. 4.8). Die nachzuweisenden Ionen werden auf einige Kilo-Elektronen-Volt nachbeschleunigt und treffen dann auf eine sogenannte Konversionsdynode. Dort lösen die Ionen eine Anzahl Elektronen aus, die dann in einer Reihe von Stufen weiter vervielfacht wird. Die Sekundärelektronenausbeute pro Stufe muß dabei größer als eins sein. Es lassen sich so sehr hohe Stromverstärkungen in einem Bereich von 10^2 bis über 10^8 erzielen. Dank der hohen Intensität kann der nachgeschaltete Meßverstärker sehr schnell sein, und die größte sinnvolle Meßgeschwindigkeit ist dann nur noch durch den statistischen Charakter des Ionenstroms begrenzt.

Den gezeigten Vorteilen des SEV stehen auch einige Nachteile gegenüber. So bringt er für die quantitative Auswertung auch Unsicherheiten und Fehlermöglichkeiten. Die Anzahl der pro ankommendes Ion auf der Konversionsdynode ausgelösten Elektronen ist sowohl von der Ionenmasse, der Ionenart, als auch der Ionenenergie abhängig. Beim Quadrupol entspricht die Energie der auftreffenden Ionen in etwa der Betriebsspannung des SEV, maximal 3,5 kV.

So kann die Konversionsrate zwischen der Masse 100 und 500 beispielsweise um den Faktor 3 abfallen. Auch kann sich der Zustand der Oberflächen, und damit die Sekundärelektronenausbeute verändern, da die Sekundärelektronen emittieren. Für die meisten Fälle zeigen die SEV ein hinreichend stabiles Verhalten. Für genaue quantitative Messungen jedoch kann eine häufigere Kontrolle der Verstärkung erforderlich werden.

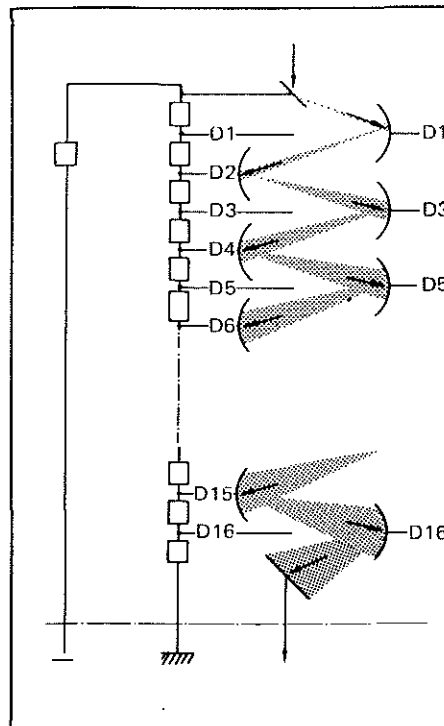


Abb. 4.8: Prinzip eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers /23/

Die Fehlerquellen des SEV können aber weitestgehend beseitigt werden, indem er nicht als Stromverstärker betrieben wird, der über eine bestimmte Zeit mittelt, sondern als "Ionenzähler". Die Ionen erzeugen nämlich Impulse kurzer Dauer, die ohne weiteres auch einzeln nachgewiesen werden können. Die minimale benötigte Zeit zur Auflösung von zwei Ionenimpulsen liegt hier bei einigen 10^{-8} Sekunden. Die Nachweisgrenze liegt unterhalb 1 Ion pro 10 Sekunden. Die von den einzelnen Ionen ausgelösten Impulse werden dann direkt gezählt oder können nach entsprechender Normierung aufsummiert werden. Um die Zählverluste möglichst gering zu halten, muß sowohl die Ionenenergie (aufgrund der Energieabhängigkeit der Ionen-Elektronen Konversionsrate) als auch die SEV-Verstärkung ($>10^6$) genügend hoch gehalten werden. Bei dieser Art der Einzelionenzählung ist die Beeinflussung der Genauigkeit durch Unterschiede in der Ionen-Elektronen Konversion und der SEV-Verstärkung wesentlich geringer als bei den Strommessungen. Nur bei hohen Zählraten (Größenordnung 10^7) können wegen der zeitlichen Überschneidung der einzelnen Impulse Schwierigkeiten auftreten.

Zusammengefaßt ergeben sich für die beiden unterschiedlichen Arten von Detektoren folgende Vor- und Nachteile:

Tabelle 4.1: Vergleich der Vor- und Nachteile von Faraday-Auffänger und Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) /24/

	FARADAY-Auffänger	SEV
Vorteile	- geringe Kosten - hohe Robustheit - wenig systematische Fehler	- höhere Empfindlichkeit - kürzere Meßzeiten
Nachteile	- Nachweisgrenze liegt bei etwa 10^{-15} A - an der Nachweisgrenze ist die Messung der Ionenströme relativ zeitaufwendig	- teurer - begrenzte Lebensdauer - Empfindlichkeit gasartenabh. - obere Grenze für Betriebsdruck etwa 10^{-6} mbar

Die Kalibrierung der Nachweisempfindlichkeit für die verschiedenen Gasarten erfolgt wiederum mit Eichlecks. Somit wird auch der jeweilige gemessene Ionenstrom in der Einheit Ampere, einem Leckgasstrom der Größe [mbar · l / s] zugeordnet.

4.2.2 Berechnung der Partialdrücke

Die gemessenen Ionenströme sind direkt proportional zu den Partialdrücken der Gase. Um den Partialdruck berechnen zu können, muß die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit des untersuchten Gases, und die allgemeine Empfindlichkeit des verwendeten Massenspektrometers bekannt sein. Der Partialdruck ergibt sich dann durch folgende Gleichung:

$$\text{Partialdruck} = \left(\frac{\text{Ionenstrom}}{\text{allg. Empfindlichkeit}} \right) : \text{Ionisierungswahrscheinlichkeit} \quad (4.4)$$

Die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit ist dabei ein Faktor, der angibt, wieviele Ionen eines Gases, bezogen auf Stickstoff, gebildet werden. So ist Ihr Wert zum Beispiel für Helium um einen Faktor von etwa 6,5 kleiner als der für Stickstoff, dessen Ionisierungswahrscheinlichkeit als 1,0 definiert wird (Tab. 4.2).

Es muß beachtet werden, daß es bei den meisten nachzuweisenden Gasarten notwendig ist, nicht nur die Ionenströme einer einzelnen Massenzahl, sondern auch den Ionenstrombeitrag von mehreren Bruchstückionen zu berücksichtigen (Tab. 4.3).

Tab. 4.2: Relative Ionisierungswahrscheinlichkeiten (bezogen auf Stickstoff, ca. 100 eV Elektronenenergie) /23/

He	0,15
Ne	0,30
D ₂	0,35
H ₂	0,44
Luft	1,0
N ₂	1,0
O ₂	1,0
H ₂ O	1,0
CO	1,05
Ar	1,2
NO	1,2
NH ₃	1,3
HF	1,4
CO ₂	1,4
HCl	1,6
N ₂ O	1,7
Kr	1,9
SO ₂	2,1
SF ₆	2,3
Xe	2,4
CH ₄	1,6
C ₂ H ₆	2,6
C ₃ H ₈	3,7
C ₄ H ₁₀	4,9
n-C ₅ H ₁₂	6,0
C ₆ H ₁₄	6,6
C ₆ H ₆	5,9

Tab. 4.3: Relative Ionenströme von Bruchstückionen (bei 90 eV Ionisierungsenergie) /23/

Massenzahl	H ₂	He	CH ₄	H ₂ O	Ne	N ₂	CO	C ₂ H ₆	O ₂	Ar	CO ₂	C ₃ H ₈
1	3		16,5	2,4				9,6				5,0
2	100											
4		100										
12			3,0				6,3	0,7			9,7	0,6
13			7,8					1,2				0,9
14			16,0			14	0,8	3,3				2,3
15			85,0					4,7				7,2
16			100	1,8			2,8		18		16,0	
17			1,2	26								
18				100								
20					100					22,6		
22					10,2						2,1	
25								3,8				0,8
26								22,2				9,8
27								33,4				43,5
28						100	100	100			13,0	61,0
29						0,7	1,2	20,0				100
30								22,2				21,7
31												
32									100			
34									0,4			
36										0,34		
37												4,6
38										0,06		6,7
39												20,2
40										100		2,6
41												15,0
42												4,8
43												22,8
44											100	24,0
45											1,2	0,8

4.2.3 Meßapparatur

Um die Permeationsmessungen auch bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wurde von der Firma CryoVac ein Verdampferkryostat mit automatischer Temperaturregelung entwickelt, wie er in Abbildung 4.9 zu sehen ist.

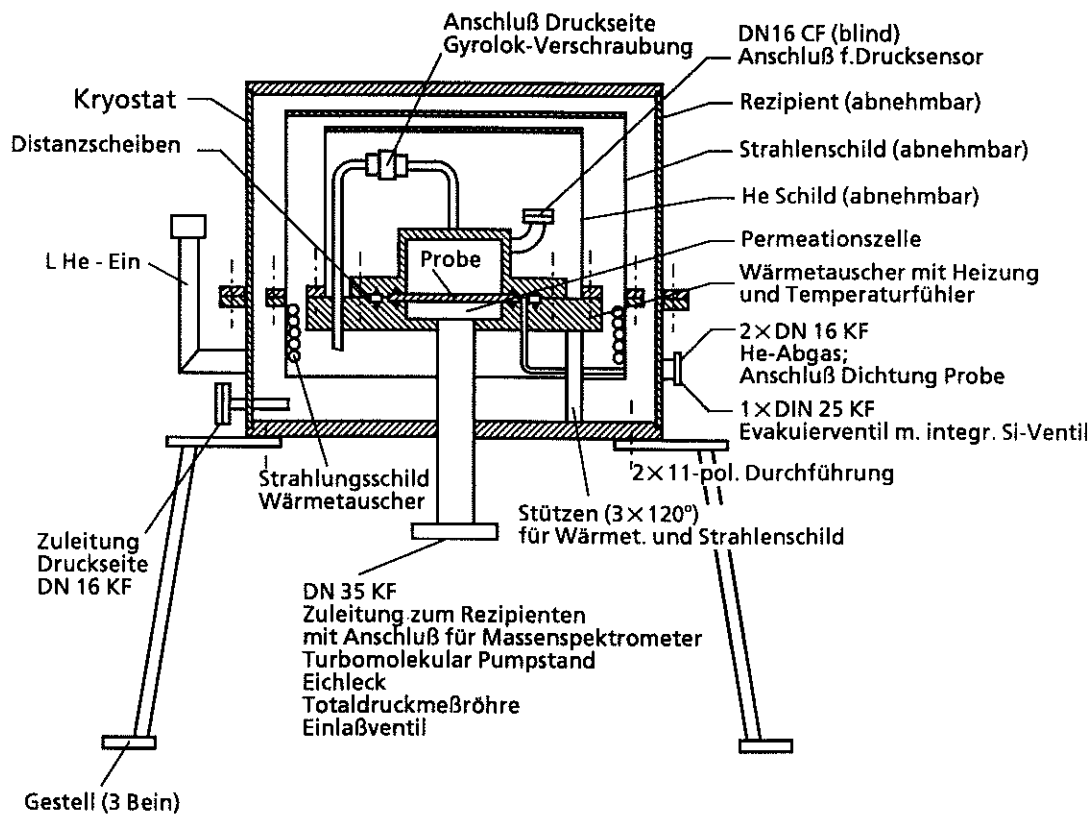


Abb. 4.9: Schematischer Aufbau des Verdampferkryostaten mit Anschlüssen für die Permeationsmessungen

Die Betriebstemperatur des Kryostaten liegt in einem Bereich von ca. 3,5 bis 325 Kelvin. Die Permeationszelle ist dabei vom Kältemittelkreislauf getrennt. Die zu messende Probe liegt auf einem Wärmetauscher aus vernickeltem Kupfer mit einer Heizung und zwei Temperaturfühlern (Si-Diode und Pt 100). Die Druckseite der Permeationszelle ist über eine Gyrolokverschraubung mit der Gaszuleitung verbunden (Abb. 4.10). Die Abdichtung der Permeationszelle und der zu messenden Proben erfolgt durch je zwei umlaufende, eingestochene V-Nähte, in die Indiumdraht gelegt wird, und mittels Schraubverbindungen vakuumdicht eingepaßt werden kann. Der Raum zwischen den beiden V-Nähten auf der Wärmetauscherplatte (Analyseseite) kann über einen Anschluß mit Ventil evakuiert werden. Dies ist notwendig um eine Permeation durch die Probenabdichtung, die zu einer Verfälschung der Meßwerte führen

würde, ausschließen zu können. In der Permeationszelle können scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von etwa 55 mm und einer Dicke bis 5 mm untersucht werden. Die Variation der Probendicke wird durch verschieden hohe Aluminiumdistanzscheiben ermöglicht, die entsprechend den Anforderungen ausgetauscht werden können. Die Distanzscheiben werden dabei durch Indiumdraht in den beiden äußeren V-Nähten abgedichtet. Um die Permeationszelle herum befinden sich zur Wärmeabschirmung zwei abnehmbare Strahlungsschildwärmetauscher mit Abgaskühlung. Diese wiederum befinden sich innerhalb eines Vakuumrezipienten, der zur Vermeidung großer Kältemittelverluste und Vereisungen auf ein Isoliervakuum von kleiner 10^{-5} mbar abgepumpt werden kann. Der Verdampferkryostat kann sowohl mit flüssigem Stickstoff (Temperaturen bis zu 77 K), als auch mit flüssigem Helium (bis zu 3,5 K) betrieben werden. Die Kältemittelzufuhr erfolgt dabei über einen flexiblen U-Heber mit vakuum-superisolierter Transferleitung und Anschluß an das Kältemittelvorratsgefäß. Die Temperatureinstellung erfolgt über ein externes Temperaturmeß- und Regelgerät, das durch eine Silizium- und eine Platindiode im Wärmetauscher mit der Permeationszelle verbunden ist.

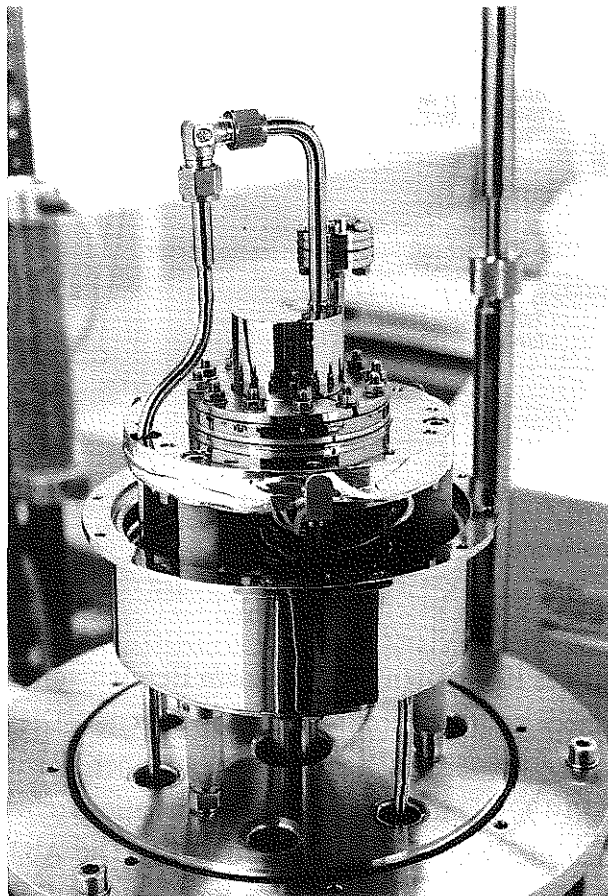


Abb. 4.10: Geschlossene Permeationszelle mit Gyrolokverschraubung zur Gaszuleitung

4.2.4 Hochvakuum-Pumpstand

Für den einwandfreien Einsatz des Massenspektrometers ist ein möglichst gutes Hochvakuumsystem mit einer sehr geringen Restgaszusammensetzung unbedingt notwendig. So liegt der maximale Betriebsdruck des Faraday-Detektors bei 10^{-4} mbar und der des Channeltron-Detektors mit SEV sogar bei 10^{-6} mbar. Zum Erreichen dieser Drücke wird eine Turbomolekular-Drag-Pumpe mit einer zweistufigen, trockenen Membran-Vorpumpe eingesetzt. Die Molekular-Drag-Pumpe besitzt ein Permanent-Magnetlager, was völlige Wartungs- und besonders Schmiermittelfreiheit gewährleistet. Sie besitzt gegenüber Turbomolekularpumpen ein höheres Saugvermögen im Bereich zwischen 1 und 10^{-3} mbar /26/.

Auch bei der Membran-Vorpumpe kommt das geförderte Medium mit keinerlei Art von Schmiermitteln in Verbindung. Dadurch kommt es bei dieser Vorpumpe nicht zu Ausgasungen von Helium, das sich bei anderen Vorpumpen im Schmiermittel ansammeln kann, und bei Erwärmung wieder freigesetzt wird. Solche Heliumausgasungen können die Permeationsmessungen negativ beeinflussen. Diese Pumpstandkombination ist also absolut frei von sonst üblichen Treibmittelrückströmungen in das Meßsystem und verhindert somit die Ansammlung von Öldämpfen an der Meßröhre des Massenspektrometers und den Wänden des Rezipienten. Es können damit theoretisch Drücke kleiner 10^{-9} mbar erreicht werden. Der im Pumpstand herrschende Druck wird über ein "Compact Full Range" Druckmeßgerät ermittelt, das eine durchgehende Vakuummessung im Bereich zwischen 1000 und 10^{-9} mbar erlaubt.

4.2.5 Geräteanordnung

Die Gasdruckseite dieser Anordnung entspricht derjenigen der Heliummessungen mit den Lecksuchgeräten (Kapitel 4.1.3). Auch hier gelangt das zu messende Gas bzw. Gasgemisch über ein verschließbares Ausgleichsvolumen auf die Probenoberseite im Verdampferkryostaten. Der beaufschlagte Gasdruck kann mit Hilfe eines Manometers abgelesen werden. Über ein Absperrventil ist eine zweistufige Drehschieberpumpe mit Ölfilter und vorgelagerter Stickstoff-Kühlfalle angeschlossen. Sie ermöglicht ein Evakuieren der Druckseite vor dem Fluten mit Gas auf Drücke von kleiner 10^{-4} mbar. Die Abdichtung der Kleinflanschteile in diesem Bereich erfolgt mit Vitonringdichtungen.

An der Analysenseite der Probe befindet sich am Kryostaten ein Rezipient mit fünf Anschlußmöglichkeiten. Hier ist senkrecht die Analyseröhre des Massenspektrometers angeschlossen, deren Ionenquelle frei in das Kreuzstück des Rezipienten eintaucht. Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um das Gerät QMS 200 M der Firma Balzers mit Faraday- und Channeltron (SEV) Detektor. Es ist geeignet für den Nachweis eines Massenbereiches zwischen 1 und 200 amu und die Datenerfassung läuft computergesteuert mit dem Softwareprogramm Quadstar 421. Um den exakten Partialdruck an der Meßröhre ermitteln zu können

ist, wie bei dem Turbopumpstand, ein "Compact Full Range" Druckmeßgerät am Rezipienten montiert. Die Anzeige des Druckverlaufes erfolgt hier über das Softwareprogramm des Massenspektrometers, und kann zusammen mit den übrigen Meßparametern abgespeichert werden. Um eine Kalibrierung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers vor den eigentlichen Permeationsmessungen durchführen zu können befindet sich ein Eichleck mit genau definiertem Austritt des zu untersuchenden Gases bzw. Gasgemisches am Rezipienten. Der Hochvakuumpumpstand ist über ein Absperrventil mit dem Rezipienten verbunden. Bei dem Absperrventil handelt es sich um ein Ganzmetalleckventil ohne Elastomerabdichtungen, um auch hier Ausgasungen ausschließen zu können. Um die Verminderung des Saugvermögens des Pumpstandes gering zu halten, wurde die Verbindung zum Rezipienten so klein wie möglich gehalten. Das Fluten des Meßbereiches, z.B. zum Ein- und Ausbau einer Probe, erfolgt über ein UHV-Ganzmetall-Dosierventil. Dabei kann über ein Nadelventil trockener Stickstoff aus der Abgasleitung von Stickstoffkryostaten eingeleitet werden, um den störenden Wassergehalt in der Apparatur niedrig zu halten. Sämtliche Bauteile im Meßbereich sind durch CF-Flansche mit Kupferingdichtungen oder Indiumdichtungen miteinander verbunden. Diese Abdichtungsart erlaubt auch ein Ausheizen der Apparatur bei Temperaturen oberhalb 100°C.

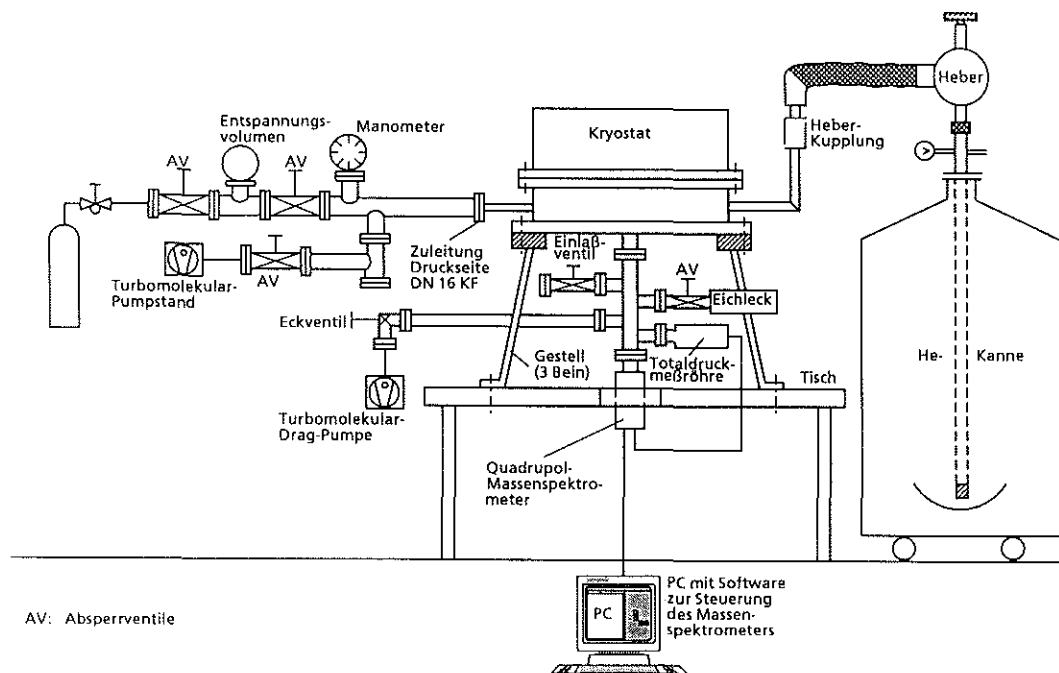


Abb. 4.11: Schematische Geräteanordnung zur Messung der Gaspermeation mit einem Massenspektrometer in einem Temperaturbereich von 3,5 bis 325 K

Das Ausheizen des Rezipienten und der Zuleitungsrohre kann notwendig sein um Verschmutzungen in der Apparatur zu beseitigen und damit das Vakuum zu verbessern. Bei den Verunreinigungen handelt es sich zu einem großen Teil um Öl- und Wasserdämpfe, Wasserstoff

und Kohlendioxid. Diese Verschmutzungen gelangen zum Beispiel beim Probenwechsel, oder durch Ausgasungen aus dem Probenmaterial in die Meßanordnung. Besonders schlimm wirken sich auch Vakuumslecks aus, die zwischen Verbindungsstücken oder in der Probenabdichtung auftreten können. Diese Lecks führen zu starken Verunreinigungen der gesamten Anlage, und können dadurch die Messungen verfälschen. Gerade Verschmutzungen durch Ölpartikel können bei Raumtemperatur nur sehr aufwendig abgepumpt werden, was mehrere Tage Evakuieren bedeuten kann. Um daher ein Ausheizen der Meßanordnung bei höheren Temperaturen um etwa 100°C zu ermöglichen, wurden der Rezipient, das Zuleitungsrohr zum Turbopumpstand und die Verbindungsflansche vollständig mit einer Heizschlange umwickelt. Die Temperatur des Heizbandes kann mit einem Trafo stufenlos eingestellt werden.

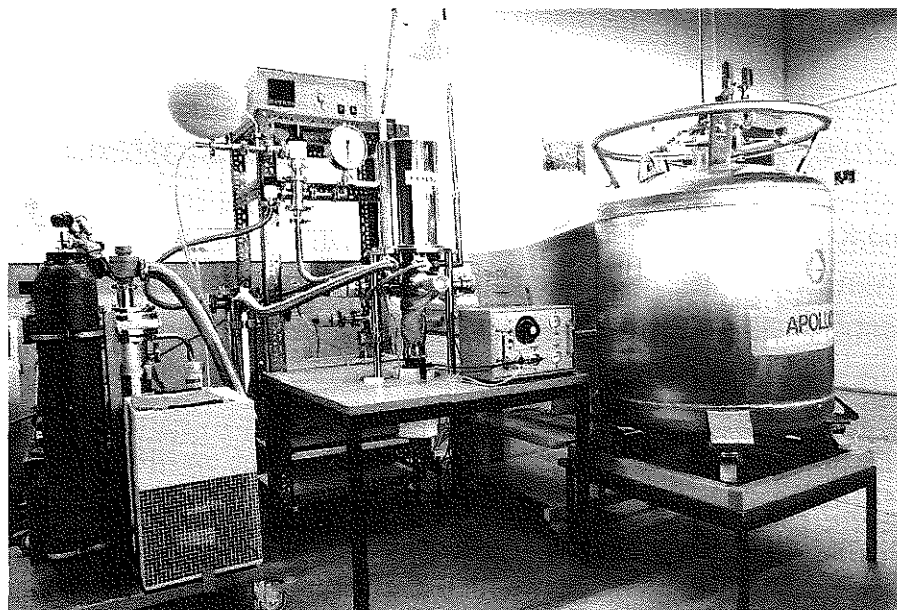


Abb. 4.12: Versuchsaufbau zur Permeationsmessung mit dem Massenspektrometer

5 Untersuchte Materialien

Ziel der Arbeit ist es nichtmetallische Werkstoffe, die zum Bau von Lager- bzw. Transportbehältern für tiefgekühlte, flüssige Gase geeignet sind, auf ihre Gasdurchlässigkeit zu überprüfen. Auf Grund ihrer günstigen spezifischen Eigenschaften sollen daher besonders glas- und kohlenstoffaserverstärkte Epoxidharze untersucht werden. Zum Vergleich dazu wurden auch Messungen an verstärkten und unverstärkten Thermoplasten, und an reinem Epoxidharz vorgenommen. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien auf das Permeationsverhalten der Materialproben wurden ebenfalls getestet. Schließlich wurde noch die Permeation von PUR-Schäumen mit verschiedener Dichte gemessen, die für die thermische Isolation von Kryotanks angewendet werden.

5.1 Beschreibung von Faserverbund-Kunststoffen

Faserverbund-Kunststoffe sind eine Materialkombination, bestehend aus einer bestimmten Anordnung von Verstärkungsfasern mit hoher gewichtsbezogener Festigkeit und/oder Steifigkeit, und einer Bettungsmasse, der sogenannten Matrix.

5.1.1 Verstärkungsmaterialien

Die Verstärkungsfasern können als Einzelfäden, Fadenbündel oder Gewebe eingesetzt werden. Für weniger hohe Anforderungen werden Kurzfasern eingesetzt. Der Fadendurchmesser beträgt dabei im allgemeinen etwa 7 μm . Folgende Fasermaterialien werden derzeit vornehmlich eingesetzt:

➤ Glasfasern

Glasfasern werden vor allem aus hochwertigem, alkalifreiem E-Glas angefertigt. Die Glasfasern besitzen eine hohe Zug- und Druckfestigkeit. Die Festigkeiten der Glasfasern ist temperaturabhängig. Sie weisen eine relativ hohe Bruchdehnung auf, und der E-Modul ist gering. In den Fasern herrschen dreidimensional kovalente Bindungen. Die Glasfasern besitzen im Gegensatz zu den Kohlenstofffasern ein isotropes Verhalten

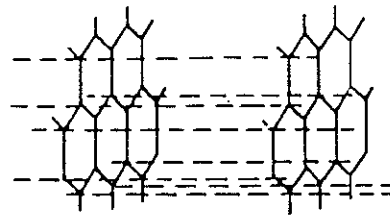
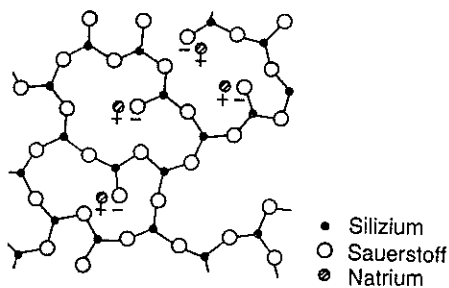


Abb. 5.1: Struktur der Glasfaser /28/

Graphitlagen in der Kohlenstofffaser /27/

➤ Kohlenstofffasern

PAN-Kohlenstofffasern besitzen eine Struktur von amorphem Kohlenstoff im Inneren umgeben von Graphitplättchen, die wie Baumringe in Faserrichtung orientiert sind. Die Kohlenstofffasern sind also im Gegensatz zu den Glasfasern stark anisotrop und besitzen eine geringere Bruchdehnung als diese. Innerhalb einer Graphitschicht sind kovalente Bindungen wirksam und senkrecht dazu Van der Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Schichten. Sie werden als Hochfestigkeits- oder Hochmodulfasern hergestellt. Die Kohlenstofffasern besitzen eine sehr hohe Dauerfestigkeit und haben nur eine sehr geringe thermische Ausdehnung.

Tab. 5.1: Werkstoffkennwerte der verwendeten Glasfasern und PAN-Kohlenstofffasern bei Raumtemperatur /29/

Faser	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bruchdehnung [%]	Dichte [g/cm ³]
E-Glas	≈ 3000	70 - 90	≈ 3	2.5
Kohlenstofffaser HTA	3960 ± 400	236	1.6	1.8
Kohlenstofffaser T 300	3500	230	1.5	1.8

5.1.2 Polymermatrix

Die Aufgaben der Einbettungsmatrix in einem Verbundwerkstoffsystem sind /28/:

- Kräfte in die Fasern einzuleiten
- Kräfte von Faser zu Faser überzuleiten
- Die geometrische Lage der Fasern und die äußere Gestalt des Bauteils zu sichern
- Die Faser vor den Umgebungseinflüssen zu schützen

Als Matrixmaterialien werden hauptsächlich Reaktionsharze (Duroplaste), wie z.B. ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) oder Epoxidharze (EP-Harze), und in letzter Zeit auch vermehrt Thermoplaste verwendet. Die Grenzschicht zwischen Faser und Matrix ist dabei für die Qualität des Verbundwerkstoffes ebenso wichtig wie die einzelnen Komponenten, weswegen Haftvermittler verwendet werden.

➤ Epoxidharze

Die meisten duroplastischen Matrices, die in Glas- und Kohlenstoffaserverbunden verwendet werden, sind Epoxidharze /29/. Sie besitzen hohe Festigkeiten, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und bei optimaler Anwendung der Härtungsbedingungen weisen sie praktisch keine Porosität auf /30/. Die meisten handelsüblichen Epoxide basieren auf Bisphenol A, und enthalten 2 bis 3 Epoxidgruppen je Kettenmolekül. Sie werden in der Regel durch Umsetzung mit geeigneten polyfunktionellen Härtern wie Aminen, Phenolen, Säurehydriden oder Dicyandiamid gehärtet. Während der Härtung, also der Vernetzungsreaktion, reagieren die Epoxidgruppen mit dem Härter unter Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke. Ihre Volumenschwindung während des Härtens (Reaktionsschwindung) ist mit 2 bis 5 % im Gegensatz zu UP-Harzen relativ gering /31/. Dadurch haben die fertigen Verbundteile geringere Eigenspannungen und eine große Maßgenauigkeit. Nachteile der Epoxidsysteme liegen in den extrem langen Härtungszeiten, den vergleichsweise niedrigen Bruchdehnungen und der thermisch begrenzten Anwendbarkeit bis etwa 220°C. Als Vertreter dieser Matrixklasse wurden die beiden folgenden Harz/Härter-Systeme verwendet:

- **LY556 HY917:** Dieses Standardsystem von Ciba Geigy besteht aus dem aromatischen, bifunktionellen Epoxidharz LY556 auf der Basis von Bisphenol A / Epichlorhydrin und dem aromatischen Diaminhärter HY917, unter Verwendung des Beschleunigers DY070. Es handelt sich um ein warmhärtendes System mit einer Härtungstemperatur von 140°C /32/.
- **E162 E113:** Das Epikot 162 /33/ ist ein Epoxidharz auf der Basis von Epichlorhydrin und einem aliphatischen Polyol. Durch eine Kalthärtung mit dem cycloaliphatischen Diaminhärter Epikur 113 /34/ entsteht ein aromatenfreies Duromer. Das Harz/Härter-Mischungsverhältnis bei diesem System von der Firma Shell beträgt 100:38.

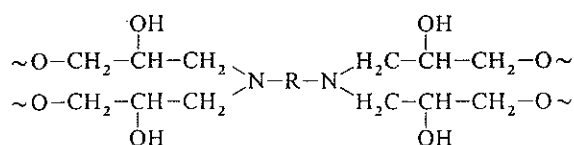


Abb. 5.2: Strukturformel von Epoxidharz (mit einem Diamin als Härter) /35/

➤ Thermoplaste

Thermoplaste sind besonders wegen ihrer vergleichsweise hohen Zähigkeit als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe interessant /30/. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sie im Gegensatz zu Epoxiden, zur Herstellung keinen aufwendigen Härtingszyklus brauchen, sondern nur einen thermischen Formgebungsprozeß benötigen. Sie besitzen eine hohe Duktilität und thermische Nachverformbarkeit. Wegen den hohen Anforderungen an die Gebrauchstemperatur und thermische Stabilität ist ihre Anwendung in modernen Verbundwerkstoffen im allgemeinen auf eine kleine Anzahl von aromatischen Hochtemperaturthermoplasten beschränkt. Ein Nachteil ist die teilweise starke Schrumpfung bei der Abkühlung von der Prozeßtemperatur.

5.2 Getestete Faserverbundproben

Sämtliche zu untersuchenden Faserverbundwerkstoffe wurden als Plattenhalbzeuge mit einer Dicke von etwa 2 mm geliefert. Die Verstärkungsfasern wurden dabei als rechtwinklig sich kreuzende Fadensysteme (Kreuzverbund) mit bidirektionaler Verstärkungswirkung verarbeitet. Die verwendeten Glasfasergewebe besitzen eine sogenannte Köper 2/2-Bindung (Abb. 5.3). Diese Gewebebindung besitzt eine relativ hohe Festigkeit und Steifigkeit des Laminates durch eine geringe Fadenbiegung /28/. Die Kohlefasergewebe wurden mit einer Satin- bzw. Atlasbindung (ebenfalls Abb. 5.3) verarbeitet. Diese Bindungsart besitzt eine noch geringere Fadenbiegung als die Köperbindung, und ergibt im allgemeinen eine glatte Oberfläche.

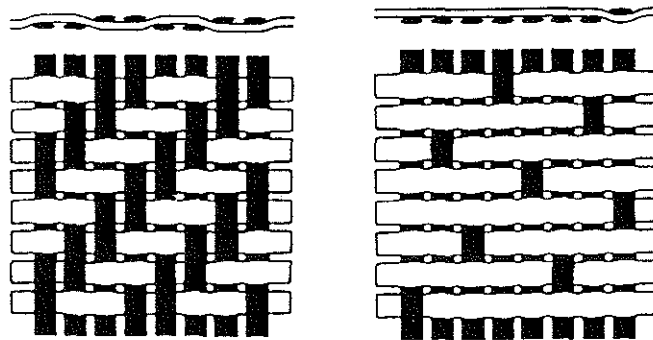


Abb. 5.3: Fasergewebe mit Köperbindung (links) und Atlasbindung (rechts) /28/

Bei der Verarbeitung der Faser/Matrix-Systeme im Plattenpreßverfahren wurde besonders darauf geachtet eine möglichst glatte Plattenoberfläche zu erhalten, um eine spätere Abdichtung der Proben während der Permeationsmessungen gewährleisten zu können. Trotzdem mußte bei einem Teil der Proben die Oberfläche nachträglich abgeschliffen werden.

Tab 5.2: Herstellungsdaten der GFEP- und CFEP-Plattenhalbzeuge

Platte	GFEP-I	GFEP-II	GFEP-Ka I
Harz / Härter	LY556 / HY917	LY556 / HY917	LY556 / HY917
Fasermaterial	Glasfasergewebe E-Glas	Glasfasergewebe E-Glas	Glasfasergewebe E-Glas
Anzahl der Faserlagen	9	11	9
Flächengewicht der Fasern [g/m ²]	280	280	280
Faservolumengehalt	67 %	56 %	55 %
Art der Beschichtung	-	-	Kaptonfolie beidseitig
Dicke [mm]	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1

Platte	GFEP-Sn I	GFEP-Sn II	GFEP-AI I
Harz / Härter	E162 / E113	E162 / E113	E162 / E113
Fasermaterial	Glasfasergewebe E-Glas	Glasfasergewebe E-Glas	Glasfasergewebe E-Glas
Anzahl der Faserlagen	12	12	9
Flächengewicht der Fasern [g/m ²]	280	280	280
Faservolumengehalt	57 %	57 %	55 %
Art der Beschichtung	0,25 mm Zinnfolie mittig eingebettet	0,1 mm Zinnfolie mittig eingebettet	8 x 0,03mm Alufolie mittig eingebettet
Dicke [mm]	2,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1

Platte	CFEP-I	CFEP-Ka I	CFEP-Sn I
Harz / Härter	LY556 / HY917	LY556 / HY917	LY556 / HY917
Fasermaterial	Kohlefasergewebe Toho HTA7	Kohlefasergewebe Toho HTA7	Kohlefasergewebe Toray T 300
Anzahl der Faserlagen	9	9	8
Flächengewicht der Fasern [g/m ²]	360	360	319
Faservolumengehalt	59 %	59 %	64 %
Art der Beschichtung	-	Kaptonfolie beidseitig	0,1 mm Zinnfolie mittig eingebettet
Dicke [mm]	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1

➤ Probenbeschichtungen

Die Platten GFEP-Ka I und CFEP-Ka I erhielten eine beidseitige Beschichtung mit einer 0,1 mm dicken Kaptonfolie (Polyimid), Basismaterial Upilex 75RDSA. In die Platten GFEP-Sn I, GFEP-Sn II und CFEP-Sn I wurde eine 0,25 oder 0,1 mm dicke Zinnfolie, und in die Platte GFEP-Al I acht Lagen einer handelsüblichen 0,03 mm dicken Aluminiumfolie, mittig eingebettet. Die einzelnen GFEP- und CFEP-Platte besitzen zudem unterschiedliche Faservolumenanteile. Die genauen Werkstoffkennwerte der verschiedenen Plattenhalbzeuge sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Aus den verschiedenen Faserverbundplatten mit einer Länge und Breite von jeweils etwa 300 mm, wurden im Wasserstrahlschneiderverfahren scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von ca. 54 mm angefertigt.

Einige der so erhaltenen Rundproben wurden noch zusätzlich mit metallischen und nichtmetallischen Materialien beschichtet (Tab. 5.3). Die Beschichtungsdicken waren dabei unterschiedlich, bewegten sich aber generell nur im Mikrometerbereich. Dies war nötig, da eine Haftung zwischen Verbund- und Beschichtungsmaterial mit zunehmender Dicke, besonders unter mechanischer und thermischer Belastung, problematischer wird, und leicht zu einer Ablösung der Beschichtung führen kann.

Tab. 5.3: Beschichtungen der Faserverbundproben

Probenmaterial aus der Platte	GFEP-I	GFEP-I	GFEP-I	CFEP-I
Beschichtungsmaterial	Kupfer	Nickel-Phosphat	amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff	Titannitrit
Beschichtungsverfahren	Besputtern/ galvanisch	chemisch/ galvanisch	Besputtern	Besputtern
Beschichtungsdicke [μm]	10	0,5	2	10 - 12

Ergänzend zu diesen Faserverbunden mit einer duroplastischen Epoxidharzmatrix wurden Proben aus dem Material TROGAMID BX9724 sw E70062 der Firma Hüls untersucht. Es handelt sich dabei um ein spritzgegossenes Verbundmaterial mit einem Glasfaseranteil von 40 Gew.-% und einer thermoplastischen Matrix aus teilkristallinem Copolyamid. Die Glasfasern sind also nicht als Gewebe sondern als einzelne Kurzfasern in der Polyamidmatrix eingebettet. Dieses Material besitzt laut Herstellerangaben /36/ einen Zug-E-Modul von 11 GPa, eine Bruchdehnung von 4,3 % und eine Dichte von 1,48 g/cm³, sowie ein hervorragendes elektrisches und thermisches Isolierverhalten.

5.3 Unverstärkte Kunststoffe und PUR-Schäume

Neben den Permeationsmessungen an Faserverbundmaterialien wurden auch Untersuchungen an reinen, unverstärkten Kunststoffen vorgenommen. Dabei wurde besonders der Einfluß von Kristallinität, Dichte und Gasmolekülgröße auf das Permeations- und Diffusionsverhalten dieser Materialien getestet. Dafür wurden Proben aus amorphem Polyvinylchlorid (PVC) und Polycarbonat (PC), teilkristallinem Polyamid (PA) und Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), und aus reinem Epoxidharz (EP) angefertigt.

Weiterhin wurden neben den kompakten Kunststoffen noch Polyurethan-Hartschaumstoffe (PUR) unterschiedlicher Dichte untersucht. Es handelte sich dabei um flammgeschützten Schaum (B3) der Firma PUREN-Schaumstoff GmbH mit den Rohdichten 33, 50 bzw. 200 kg/m³. Zum Vergleich dazu wurde der gleiche Schaum ohne Treibmittel, in kompakter Form, mit einer Dichte von etwa 450 kg/m³ getestet.

5.4 Probenbehandlung

Um den Einsatz der Probenmaterialien als Lager- und Transportbehälter realistisch simulieren zu können, wurde ein Teil der Faserverbundproben einer thermischen und mechanischer Belastung unterworfen. Es sollte untersucht werden, ob diese Beanspruchungen Einfluß auf das Permeationsverhalten der Faserverbunde nehmen.

5.4.1 Thermische Zyklisierung

Beim Auffüllen und Entleeren von Kryostaten treten an deren Wandungen große Temperaturschwankungen auf. Besonders bei den Verbundmaterialien, mit ihren stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten für Faser- und Matrixmaterialien, führt dies zu einer großen Belastung des Materialgefüges. Dies kann eventuel zu einer Rißbildung in der Grenzschicht zwischen den Verstärkungsfasern und der Einbettungsmatrix führen, welche vor allem bei kryogenen Temperaturen eine Erhöhung der Permeationswerte bewirken kann. Um diesen Vorgang zu simulieren wurden einige Materialproben 10, 20 oder 100 mal für je 2 Minuten, in einem Bad mit flüssigem Stickstoff, auf 77 K abgekühlt, und für jeweils 10 Minuten bei Raumtemperatur wieder erwärmt.

Bei den Probenmaterialien mit mittig eingebetteter Metallfolie sollte so zusätzlich die Güte der Haftung zwischen dem Verbundwerkstoff und der Metallschicht getestet werden. Es konnte dabei sehr rasch festgestellt werden, daß die Anbindung der Aluminiumfolie an GFEP unzureichend war, und sich das Aluminium bereits nach einigen wenigen thermischen Zyklen (Größenordnung 10) von dem Verbundsystem ablöste. Sehr gut hingegen erwies sich die Haftung der Zinnfolie, sowohl an das GFEP, als auch an das CFEP. Hier lösten sich die

Materialien jeweils erst nach einer sehr großen Anzahl von Abkühlvorgängen voneinander, die etwa in der Größenordnung 1000 lagen. Nimmt man für das Auffüllen und Entleeren eines Flüssiggastanks eine Zykluszeit von etwa einer Woche an, würde das einer Lebensdauer des Verbundgefüges mit Zinnfolie von ca. 20 Jahren entsprechen.

5.4.2 Mechanische Zyklisierung

Vor der Permeationsmessung wurden einige Probenmaterialien einer mechanischen Beanspruchung mit einer Vierpunktbiegebelastung nach ASTM D 790 unterzogen. Die Vierpunktbiegung wurde sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 77 K durchgeführt. Dazu wurden hinreichend große rechteckige Proben aus den GFEP- und CFEP-Platten, mit und ohne eingebetteter Metallfolie, solange zyklisch be- und entlastet, bis sich eine eindeutige Erniedrigung des Elastizitätsmoduls zeigte, oder es zu einem Bruch des Materials kam. Der Abfall des E-Moduls ist dabei hauptsächlich auf Faserbrüche zurückzuführen. Zusätzlich erhält man auch Risse innerhalb der Epoxidharzmatrix und an der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix. Aus den zyklisierten Streifen wurden dann wieder scheibenförmige Proben für die Permeationsmessungen angefertigt.

Auch bei dieser mechanischen Belastung konnte wieder die unterschiedliche Güte der Haftung zwischen Verbundgefüge und einerseits Zinn, andererseits Aluminium festgestellt werden. Während sich die Aluminiumfolie schon nach den ersten Durchbiegungen ablöste, hielt die Anbindung der Zinnfolie, bei Raumtemperatur und bei 77 K, der mechanischen Belastung, bis zum Bruch des gesamten Materialgefüges, stand.

5.5 Qualitätsprüfung

Mit Hilfe der Ultraschallprüfung (C-Scan) wurde die Gefügequalität der einzelnen Proben bereits vor den Permeationsmessungen untersucht. Die Vorteile der Ultraschallprüfung liegen in ihrem hohen Auflösungsvermögen, bezogen auf Fehlerort und Fehlergröße, und dem Verzicht auf Kontrastmittel, wie sie für röntgenographische Verfahren notwendig sind. Die Ultraschallprüfung basiert auf dem Einfluß von Fehlstellenmerkmalen auf die akustischen Kennwerte eines Werkstoffes /37/. Dazu wird ein gebündelter Schallstrahl in einem Prüfkopf erzeugt und über eine Wasservorlaufstrecke in den Probenkörper eingeleitet. Je nach Art des Fehlers können Anteile der Schallwelle reflektiert, gestreut oder gebeugt werden. In unserem Fall wurde das Impuls-Echo-Verfahren angewandt, bei dem der Prüfkopf sowohl als Sender und auch als Empfänger dient. Es können damit zwei Prüfmethode angewandt werden. Bei dem einen Verfahren wird die Schwächung des eingestrahnten und von der Rückwand reflektierten Schalls registriert. Bei der anderen Methode wird das sogenannte Fehlerecho, das von

Defekten innerhalb des Prüfkörpers (mit senkrechter Reflektionsfläche) reflektiert wird, aufgenommen.

Die große Anzahl von Grenzflächen innerhalb der Verbundwerkstoffe ließ häufig nur die Verwendung des Rückwandechoverfahrens zu /38/. Die Faserverbundmaterialien ermöglichten nur eine niedrige Testfrequenz von 2 bis 5 MHz, was einer geringen Empfindlichkeit entspricht. Bei einer höheren Testfrequenz wäre die Streuung im heterogenen Gefüge der Faserverbunde zu groß, und dadurch das gemessene Rückwandecho zu schwach. Die Intensität eines vollständig reflektierten Rückwandechos liegt bei den untersuchten Proben in einem Bereich zwischen 16 und 20 dB. Bei einem Rückwandecho von ≤ 9 dB kann man sicher davon ausgehen, daß der Werkstoff Fehlstellen enthält /39/. Bei sehr guter Homogenität des Probenmaterials und niedriger Fehlerquote konnte zusätzlich die empfindlichere Fehlerechomethode angewandt werden.

Durch die Ultraschallprüfung konnte festgestellt werden, daß die Materialproben aus GFEP und CFEP mit einem Fasergewebe, im Gegensatz zu den Proben aus kurzfaserverstärktem TROGAMID oder den unverstärkten Kunststoffen, kein einheitliches Gefüge besitzen. Die GFEP- und CFEP-Proben weisen stellenweise Fehler auf, d.h. ein Rückwandecho < 9 dB. Dabei zeigten die CFEP-Proben noch eine bessere Einheitlichkeit und weniger Defekte im Materialgefüge, als die GFEP-Proben. Bei den Proben mit eingebetteter Zinnfolie konnten kleine Fehlstellen in der Haftschrift zwischen Metall und Faserverbund festgestellt werden.

Bei thermisch zyklerten GFEP- und CFEP-Proben ohne Beschichtung konnte bei der Ultraschallprüfung keine Veränderung des Gefüges, und damit keine Erhöhung der Fehlstellen im Material festgestellt werden. Ebenso konnte man mit dem C-Scan erkennen, daß die Haftung der Zinnfolie mit dem Faserverbund auch nach hundert thermischen Zyklen nicht beeinträchtigt wurde. Für mechanisch beanspruchte Materialien ergab sich eine deutliche Verschlechterung der Haftung zwischen dem Zinn und dem Faserverbund. Bei den unbeschichteten GFEP- bzw. CFEP-Probestücken konnte nach der Belastung durch die Vierpunktbiegung eine Vergrößerung der Rißanzahl nur direkt an den Auflagern der Prüfapparatur festgestellt werden. Dies gilt sowohl für die bei Raumtemperatur, als auch die bei 77 K beanspruchten Proben

6 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

6.1 Raumtemperaturmessungen

Zu Beginn der Arbeit wurden die Permeationsmessungen, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, mit einem Heliumlecksucher und einer Apparatur ohne Temperaturregelung durchgeführt. Mit dieser Geräteanordnung wurden Messungen der Heliumpermeation an verschiedenen Probenmaterialien (GFEP, CFEP, PA und PUR-Hartschäume) bei Raumtemperatur vorgenommen, um eine Übersicht vom Permeationsverhalten dieser Werkstoffe zu gewinnen. Besonderer Augenmerk lag dabei auf dem zeitlichen Verlauf der Leckrate und der Dauer bis zum Erreichen eines Sättigungswertes. Ebenfalls wurde der Einfluß des Faservolumengehaltes, thermischer Belastung und verschiedener Beschichtungen auf das Permeationsverhalten von Faserverbunden untersucht.

➤ **Meßvorgang mit Lecksuchgerät**

Am Anfang des Meßvorgangs wird die zu untersuchende Probe in einer der beiden Einspannvorrichtungen zentriert und eingebaut. Sowohl die Druckseite als auch die Analysenseite der Meßapparatur werden dann evakuiert. Dabei wird die Analysenseite zuerst über eine separate Vorpumpe mit vorgeschaltener Stickstoff-Kühlfalle abgepumpt und erst später mit dem Evakuiersystem des Lecksuchgerätes, um eine unnötige Verschmutzung desselben zu vermeiden. Während des Evakuervorganges müssen die gefüllten Kühlfallen auf Vereisungen überprüft werden, da dies auf ein Leck mit Lufteinlaß im System schließen würde, und die Probe dann nochmals neu eingebaut und abgedichtet werden müßte. Das Evakuieren wird solange fortgesetzt bis der Geräteuntergrund (Anzeige des Heliumleckstroms) einen konstanten Wert beibehält. Dieser Vorgang dauert im allgemeinen mehrere Stunden und sollte sehr gründlich durchgeführt werden, um Verfälschungen der Meßergebnisse ausschließen zu können. Danach wird der Heizfaden des Lecksuchgerätes eingeschaltet, und es erfolgt die Kalibrierung der Nachweisempfindlichkeit des Lecksuchgerätes mit Hilfe eines Heliumeichlecks mit bekannter Leckrate. Das Öffnen des Eichlecks sollte dabei sehr langsam durchgeführt werden, da sonst ein plötzlicher "Heliumschwall" zu einem Einbruch des Vakuums, und damit zu einem Erlöschen des Heizfadens führen könnte. Danach wird die Druckseite über ein Ausgleichsvolumen (Gummiblase) mit Helium beaufschlagt. Die gemessene Heliumleckrate wird mit einem x,t-Schreiber aufgenommen. Bei Erreichen eines Sättigungswertes ist die Messung abgeschlossen. Der Gasdruck, der auf die Probe wirkt, wird an einem Manometer abgelesen. Nach jeder Messung müssen die Kühlfallen sorgfältig mit Alkohol gesäubert und mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt werden. Andernfalls könnten Öl- oder Wasserpartikel, die sich an der Oberfläche der Kühlfalle angesammelt haben, die Meßapparatur verschmutzen.

6.1.1 Messungen mit kompakten Materialien

Es wurden GFEP- bzw. CFEP-Proben, mit und ohne Beschichtung, und eine unbeschichtete PA-Probe untersucht. Die Faserverbundproben waren teilweise thermisch vorbehandelt. Bei den Beschichtungsmaterialien handelte es sich, wie bereits beschrieben, um eine beidseitige Kaptonfolie, amorphes wasserstoffhaltigen Kohlenstoff, Nickelphosphat und Kupfer.

Bei den Meßreihen, die in den Tabellen 6.1 bis 6.4 dargestellt sind, zeigte sich, daß die Werte der Permeationszahlen aller untersuchten Proben für Heliumgas bei Raumtemperatur (20°C) in der selben Größenordnung liegen, und mit Literaturwerten [7,11] vergleichbar sind. Die niedrigsten Werte konnten hier bei den GFEP-Proben mit dem hohen Faservolumengehalt von 67 % gemessen werden. Für die glasfaserverstärkten Epoxidharze kann man einen direkten Zusammenhang zwischen Faservolumengehalt und Gaspermeation erkennen, und so ist, wie erwartet, die Permeationsrate bei der Probe mit niedrigerem Glasfaseranteil höher. Die Sperreigenschaften des verwendeten Epoxidharzsystems LY556/HY917 müssen also wesentlich niedriger sein als die der Glasfasern. Die Permeationswerte der CFEP-Proben mit einem Faservolumengehalt von 59 % liegen, bei gleichem Harz/Härter-System, über denen der GFEP-Materialien mit 67 %, und auch über denen mit 55 % Faservolumenanteil. Daraus kann bereits gefolgert werden, daß Glasfasern im Bezug auf ihre Gasdichtigkeit Vorteile gegenüber den Kohlenstofffasern besitzen. Etwa zwischen diesen Permeationswerten der faserverstärkten Materialien liegen die Ergebnisse der unverstärkten Polyamid-Probe. Bei Messungen von Proben derselben Plattenhalbzeuge traten Streuungen der Permeationswerte von etwa 15 % auf. Dies kann auf die unterschiedliche Materialgüte innerhalb der Verbundplatten zurückgeführt werden. Ebenfalls muß dabei beachtet werden, daß die Raumtemperatur zwischen den einzelnen Messungen um bis zu 4 Kelvin abweichen konnte, und somit die einzelnen Meßergebnisse nicht exakt vergleichbar sind.

Nach 20 thermischen Zyklen konnte bei den GFEP- und CFEP-Proben nur eine sehr geringe Erhöhung der Permeationsrate um etwa 10 bis 20 % festgestellt werden (Tab. 6.1). Allgemein nimmt man an, daß die meisten Risse im Verbundsystem bereits nach der ersten thermischen Beanspruchung entstehen. Daher kann man davon ausgehen, daß die Permeabilität der untersuchten faserverstärkten Epoxidharze, auch nach noch längerer thermischer Belastung, nicht mehr signifikant zunehmen wird.

Tab. 6.1: Heliumpermeation P unbeschichteter GFEP- und CFEP-Proben vor und nach thermischer Zyklisierung bei Raumtemperatur

Material	GFEP-I	GFEP-I	CFEP-I	CFEP-I
Probenbehandlung	keine	20 mal thermisch gezykelt	keine	20 mal thermisch gezykelt
Faservolumengehalt	67 %	67 %	59 %	59 %
P [m ² /s]	1.7 · 10 ⁻¹³	2.0 · 10 ⁻¹³	2.7 · 10 ⁻¹³	3.0 · 10 ⁻¹³

Eine Verbesserung der Sperreigenschaften durch die verwendeten Beschichtungsmaterialien konnte nicht beobachtet werden (Tab. 6.2 und 6.3). Bei mikroskopischer Betrachtung der metallischen Beschichtungen können deutliche Risse in ihr festgestellt werden. Auch kann man erkennen, daß die relativ großen Unebenheiten an der Faserverbundoberfläche nicht gänzlich durch die sehr dünnen Metallschichten im Mikrometerbereich abgedeckt werden können. Die Haftung zwischen dem Faserverbundmaterial und den verschiedenen Beschichtung stellt ebenfalls ein großes Problem da. Besonders die Kupferschicht, aber auch die Kaptonfolie, ließen sich mühelos von der Probe abtrennen. Es wurde die selbe GFEP- bzw. CFEP-Probe einmal mit, und einmal ohne Kaptonbeschichtung gemessen werden, wobei sich kein Unterschied bei den Permeationsdaten ergab. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Schmidt /11/ überein. Bei der mit Nickelphosphat beschichteten GFEP-Probe kam es sogar zu einer leichten Erhöhung der Permeationskonstante gegenüber dem unbeschichteten Material. Dies kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß zur besseren Haftung die Probenoberfläche vor der Beschichtung chemisch behandelt wurde, was auch zu einer Erhöhung der Oberflächenunebenheiten führte.

Tab. 6.2: Heliumpermeation P einer GFEP- und CFEP-Probe mit bzw. ohne Kaptonfolie bei Raumtemperatur

Material	GFEP-Ka I	CFEP-Ka I
Beschichtung der Probe	mit bzw. ohne beidseitige Kaptonfolie	mit bzw. ohne beidseitige Kaptonfolie
Faservolumengehalt	55 %	59 %
P [m ² /s]	$2.2 \cdot 10^{-13}$	$2.9 \cdot 10^{-13}$

Tab. 6.3: Heliumpermeation P von GFEP mit verschiedenen Beschichtungen bei Raumtemperatur

Material	GFEP-I	GFEP-I	GFEP-I	GFEP-I
Beschichtung der Probe	aCH 2 µm	NiP 0,5 µm	Cu 10 µm	ohne Beschichtung
Faservolumengehalt	67 %	67 %	67 %	67 %
P [m ² /s]	$1.8 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$1.7 \cdot 10^{-13}$

Betrachtet man den Verlauf der Leckgasströme bis zu ihrem Sättigungswert, so muß man eine Unterscheidung zwischen den heterogenen Faserverbundproben und der unverstärkten, homogenen Polyamid-Probe vornehmen. Sowohl die glasfaser- als auch die kohlenstoffaserverstärkten Proben erreichen bei einer Dicke von etwa 2 mm den Leckgassättigungswert erst nach zirka einem Tag, wobei die genaue Bestimmung wieder durch die Temperaturschwankungen im Meßraum sehr problematisch war. Weder die thermische Belastung, noch

die unterschiedlichen Beschichtungen haben dabei einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Leckgasströme.

Nach Gleichung (2.1) kann man die Permeation P aus der Sättigungsleckrate Q_0 bestimmen. Deren direkte Messung dauert jedoch oftmals lange Zeit. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, kann man sie für homogene Materialien, in wesentlich kürzerer Zeit, bei geeigneter Auftragung auch aus dem zeitlichen Anfangsverlauf der Leckrate Q extrapolieren. Bei reinen Polymeren, z.B. Polyamid, konnte gezeigt werden, daß der direkt gemessene und der extrapolierte Wert von Q_0 gut übereinstimmen. Dies ist in Abbildung 6.1 am Beispiel von PA gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

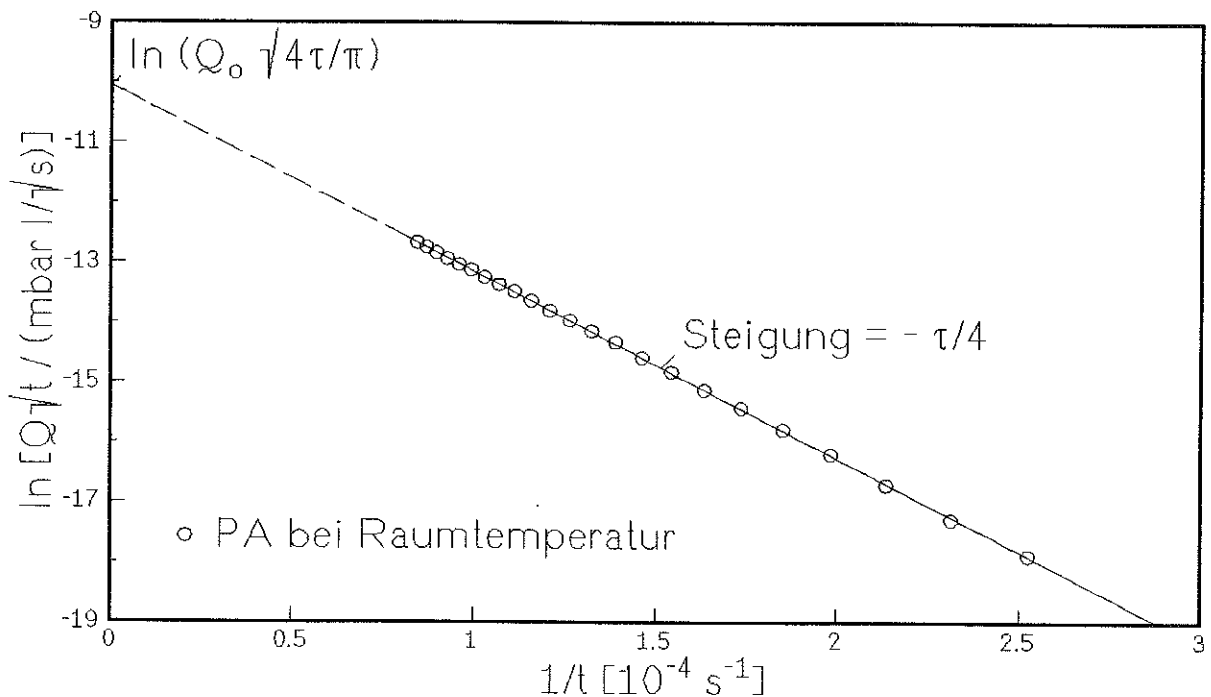


Abb. 6.1: Bestimmung von Q_0 aus der Heliumanlaufkurve für Polyamid bei Raumtemperatur

Tab. 6.4: Sättigungswert der Heliumleckrate Q_0 , Heliumpermeation P und Diffusionskoeffizient D von Polyamid bei Raumtemperatur

	Q_0 (bei Sättigung) [mbar l/s]	Q_0 (aus Q-t-Verlauf) [mbar l/s]	P (gemessen) [m ² /s]	D [m ² /s]
Polyamid	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$

Bei den GFEP- und CFEP-Materialien ist diese Bestimmung der interessierenden Meßdaten mit Hilfe der Anlaufkurve hingegen nicht möglich. Diese ist darauf zurückzuführen, daß die Theorie der Anfangszeitnäherung, wie bereits beschrieben, nur für homogene Materialien und nicht für heterogene Systeme wie die Faserverbunde gültig ist. Für heterogene

Materialien müssen andere Modellvorstellungen angewandt werden (Siehe Kapitel 3.5). Nimmt man trotzdem eine grobe Extrapolation aus der nichtlinearen Anlaufkurve vor, so erhält man für die Sättigungsleckrate Q_0 Werte, die um den Faktor 2 bis 10 zu niedrig liegen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Schmidt /11/ überein.

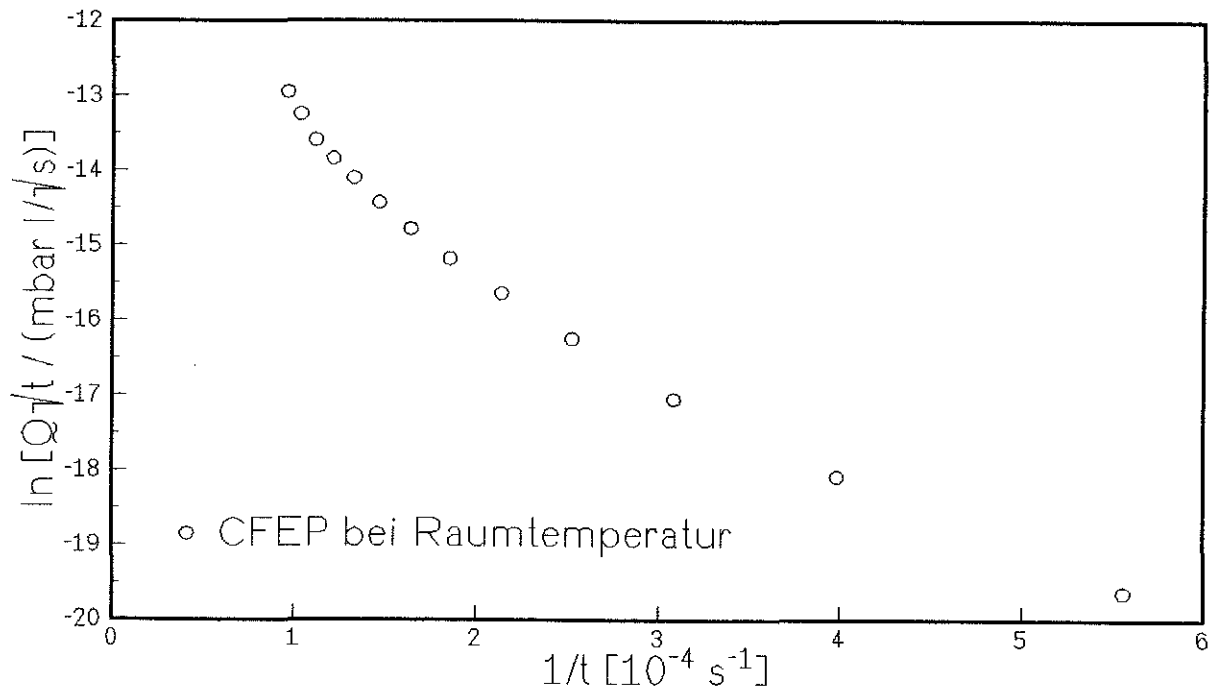


Abb. 6.2: Gemessene Heliumanlaufkurve für CFEP bei Raumtemperatur

Zusammenfassend ergibt sich aus den durchgeführten Permeationsmessungen mit Helium bei Raumtemperatur folgendes:

- Die Sperreigenschaften der Glasfasern gegen Heliumpermeation sind etwas günstiger als die der Kohlenstoffasern, liegen aber in der selben Größenordnung.
- Die Permeationskonstante der reinen Epoxidharzmatrix muß wesentlich größer sein als die der verwendeten Fasermaterialien, da die Gaspermeation der Faserverbunde mit steigendem Faservolumenanteil abnimmt.
- Thermische Beanspruchungen beeinflussen die Heliumpermeation der untersuchten Faserverbunde bei Raumtemperatur nur sehr geringfügig ($\leq 20\%$).
- Die getesteten metallischen und nichtmetallischen Oberflächenbeschichtungen, im Mikrometerbereich, sind zur Verbesserung der Sperreigenschaften der faserverstärkten Epoxidharze nicht ausreichend. Dickere Oberflächenbeschichtungen sind mechanisch instabil.

- Die Methode der Anfangszeitnäherung gilt wie erwartet nur für homogene Materialien und kann bei heterogenen Systemen nur sehr grob angewandt werden.

6.1.2 Messungen mit PUR-Schäumen

Untersucht wurde ein PUR-Hartschaum mit drei verschiedenen Aufschäumungsgraden und einmal in "kompakter" Form ohne Treibmittelzusatz. Der Begriff "kompakt" entspricht herstellungsbedingt nicht ganz der üblichen Dichte des Materials. Der Durchmesser dieser Proben war jeweils 39 mm. Die Probendicke der aufgeschäumten Proben betrug je 20 mm, die der "kompakten" Probe 5 mm.

Bei den Messungen zeigte sich, daß die Heliumpermeabilität der PUR-Schaumstoffe mit zunehmender Aufschäumung, und damit abnehmender Rohdichte, wie erwartet ansteigt. So besitzt das kompakte Material mit einer Dichte von etwa 450 kg/m^3 die geringste Permeabilität. Zum besseren Vergleich und zum Test kann man bei den aufgeschäumten Proben die Permeabilität noch mit der Dicke, die sie in "kompakter" Form ohne Treibmittel hätten (Tab. 6.5), berechnen. Dies erreicht man, indem man die gemessene Permeabilität P durch einen Quotienten teilt, der sich aus dem Verhältnis der Dichte des "kompakten" Materials und der des Schaums ergibt. Der so ermittelte Permeationswert P_k ist bei allen vier Messungen etwa gleich hoch. Eine Aufschäumung, die zu großen inneren Oberflächen der Schäume führt, beeinflusst den Sättigungswert der Heliumleckrate also nicht. Daraus kann man folgern, daß die Löslichkeit für die Permeation im stationärem Zustand keine Rolle spielt, und dieser Sättigungszustand hauptsächlich von der Diffusion abhängt. Man hätte erwarten können, daß durch die großen inneren Oberflächen der Schäume die Löslichkeit erhöht würde, und die Beziehung $P = D \cdot S$ nicht mehr gilt.

Vergleicht man die Heliumpermeabilität des "kompakten" Schaums mit den Werten der Faserverbunde, so liegt diese für Raumtemperatur etwa um einen Faktor 1000 höher als die der untersuchten GFEP- und CFEP-Proben. Dabei muß man aber bedenken, daß Isolierschichten aus PUR-Schäumen oft sehr große Dicken von mehreren Zentimetern aufweisen, und somit die Gasleckraten wieder eingeschränkt werden können.

Tab. 6.5: Heliumpermeabilität P der PUR-Schäume bei Raumtemperatur, und bezogen auf ihre Dicke in "kompakter" Form P_k

Dichte [kg/m^3]	450*	200	50	33
P [m^2/s]	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$4.7 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
P_k [m^2/s]	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$

*Schaum in "kompakter" Form

6.2 Messungen mit Lecksucher bei tieferen Temperaturen

Um die Gaspermeation auch bei genau definierten und tieferen Temperaturen durchführen zu können, wurde der in Kapitel 4.2.3 beschriebene Verdampferkryostat mit automatischer Temperaturregelung zum Einsatz gebracht.

Die ersten Meßreihen mit diesem Verdampferkryostaten wurden mit dem bereits eingesetzten Lecksuchgerät ASM 10 der Firma Alcatel und Helium als Versuchsgas durchgeführt. Damit ist auch eine Überprüfung der schon durchgeführten Raumtemperaturmessungen ohne Kryostat möglich. Die Geräteanordnung war diejenige, die in Kapitel 4.2.5 beschrieben ist, wobei hier an Stelle des Massenspektrometers der Heliumlecksucher eingesetzt wurde. Vor der ersten Messung wurde die Dichtigkeit und Funktionsfähigkeit des Verdampferkryostaten überprüft.

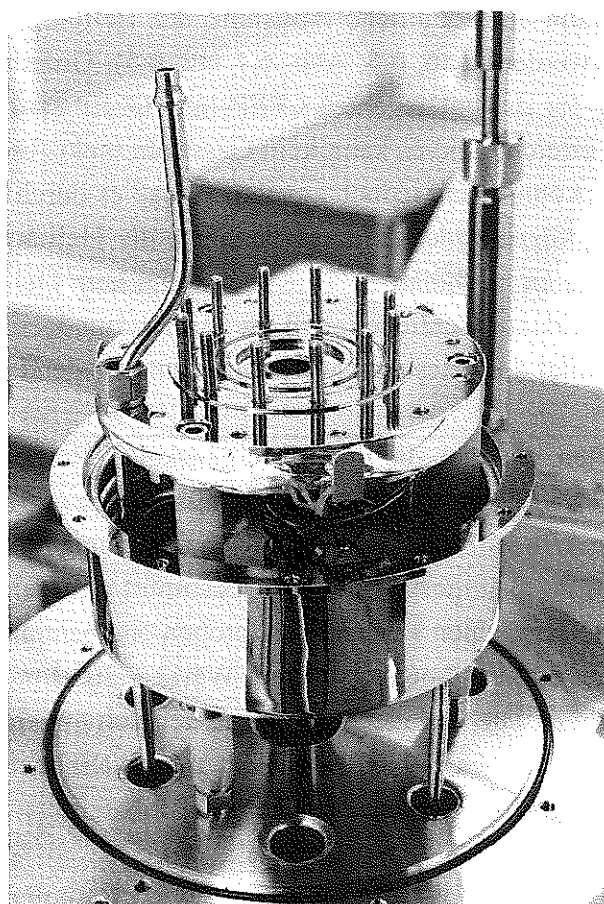


Abb. 6.3: Analysenseite der Einspannvorrichtung des Verdampferkryostaten

Es wurden mit dieser Geräteanordnung Verdampferkryostat/Lecksucher Heliummessungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Bei den untersuchten Materialien handelte

es sich um unbehandelte und 20 mal thermisch gezykelte Proben der Platten GFEP-I und CFEP-I, wie sie bereits schon bei Raumtemperatur untersucht worden waren.

Beim Einbau der Faserverbundproben, deren Oberflächen nicht vollkommen eben sind, muß besonders auf eine möglichst gute Abdichtung geachtet werden, um Meßfehler zu vermeiden. Diese Abdichtung, die auch bei tieferen Temperaturen einsetzbar sein muß, wird mit Indiumdraht, einem sehr weichem Metall, erreicht. Unter dem Druck der Einspannvorrichtung kann es sich optimal an die Oberflächenstruktur der Probenmaterialien anpassen. Auch die Dicke der Distanzscheiben muß an die jeweilige Probendicke angepaßt werden. Es stellte sich heraus, daß die Distanzscheibe im besten Fall etwa 0,1 mm dünner als die zu messende Probe sein sollte.

➤ **Ergebnisse und Diskussion**

Bei allen Messungen kann eine deutliche Abnahme der Heliumpermeation mit sinkender Temperatur festgestellt werden (Tab. 6.5, Abb. 6.4 und 6.5). Unterhalb von etwa 200 K ist bei intakter Abdichtung für die untersuchten CFEP- und GFEP-Proben die Nachweisgrenze des Heliumlecksuchers erreicht, und es kann kein Gasstrom mehr festgestellt werden. Bei einer weiteren Abkühlung könnte man jedoch annehmen, daß es durch die Bildung von Mikrorissen im Faserverbundgefüge wieder zu einer Zunahme der Heliumleckrate kommen kann. Aber auch bei Temperaturen bis hinab zu 77 Kelvin kann kein Heliumstrom mehr nachgewiesen werden. Dies läßt darauf schließen, daß im Faserverbundgefüge keine Kaltlecks entstehen, die die Permeabilität der getesteten Materialien entscheidend erhöhen würden.

Sowohl die unbehandelten, als auch die thermisch gezykelten Proben weisen eine Temperaturabhängigkeit der Permeabilität nach der Arrhenius-Beziehung auf (Abb. 6.4 und 6.5). Aus den Steigungen der Arrhenius-Geraden kann nach Gleichung (3.9) die Aktivierungsenergie (Gesamtbarriere) des Permeationsvorganges E_p bestimmt werden. Die so ermittelten Werte von E_p liegen für die untersuchten Faserverbundproben eng beieinander. Bei den glasfaserverstärkten Epoxidharzen und Heliumgas ist dieser Wert ca. 20 kJ/mol, bei den kohlenstofffaserverstärkten ca. 22 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie der Heliumpermeation wird bei beiden Materialien durch die thermischen Behandlung nicht signifikant beeinflusst, und die Permeabilität nimmt nur geringfügig, um weniger als 30 %, zu (Tab. 6.5).

Ein Vergleich mit den Permeationswerten aus den reinen Raumtemperaturmessungen von Kapitel 6.1 zeigt, daß die Werte gut übereinstimmen und im Rahmen von Temperaturschwankungen und Meßungenauigkeiten liegen.

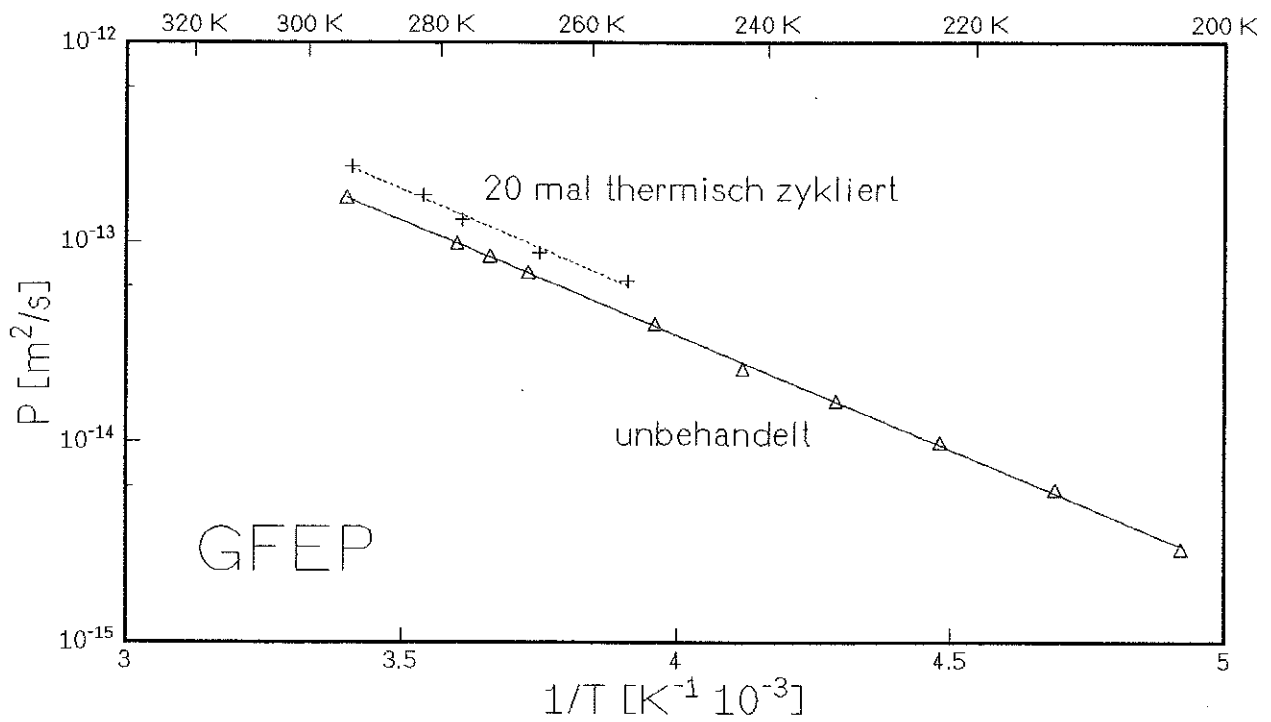


Abb. 6.4: Heliumpermeabilität von GFEP (67 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät

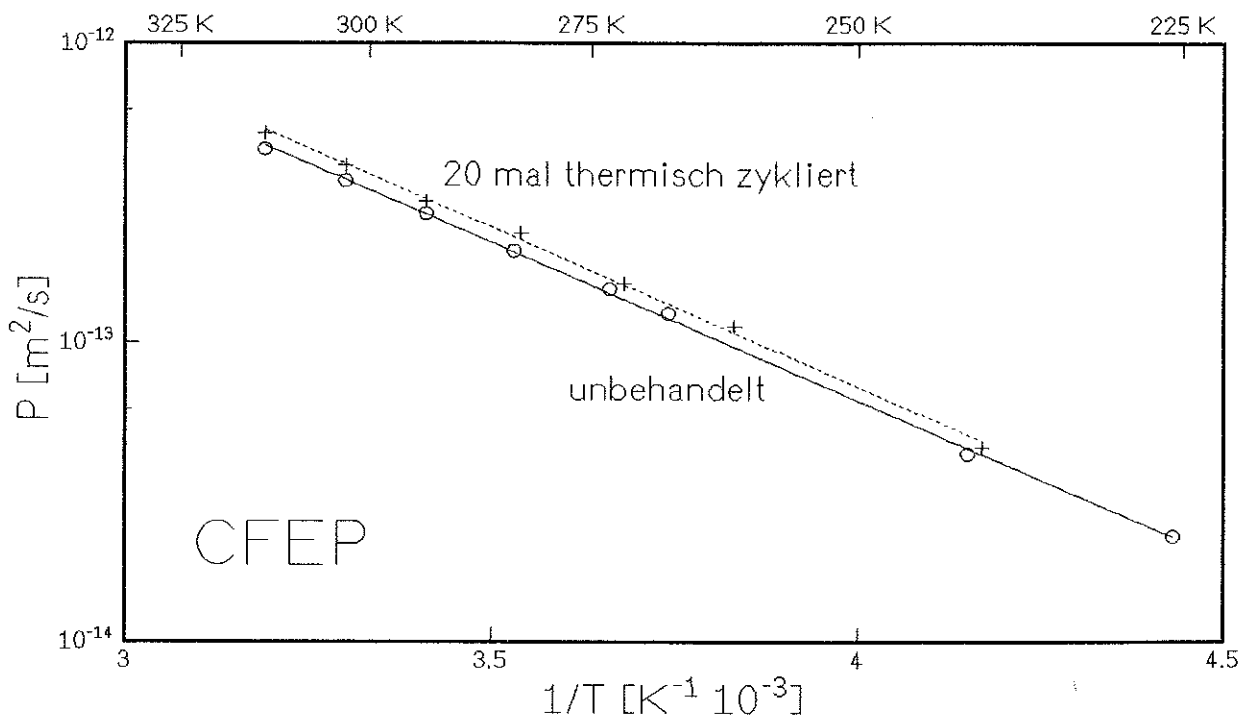


Abb. 6.5: Heliumpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklierung; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät

Tab. 6.6: Heliumpermeation P von GFEP- und CFEP-Proben vor und nach 20 thermischen Zyklen; gemessen mit dem Heliumlecksuchgerät

Material	GFEP-I	GFEP-I	CFEP-I	CFEP-I
Behandlung der Probe	keine	20 mal thermisch gezykelt	keine	20 mal thermisch gezykelt
Faservolumengehalt	67 %	67 %	59 %	59 %
P bei 20°C [m ² /s]	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^{-13}$	$2.7 \cdot 10^{-13}$	$3.0 \cdot 10^{-13}$
E _p [kJ/mol]	22	22	20	20

Schlußfolgernd ergibt sich aus diesen Messungen, durchgeführt mit der Gerätekombination Verdampferkryostat/Heliumlecksuchgerät:

- Die Probeneinspannung mit Indium ist auch bei tiefen Temperaturen bis mindestens 80 K vakuumdicht, und es lassen sich problemlos Drücke $< 10^{-5}$ mbar erreichen.
- Die Heliumpermeabilität nimmt bei GFEP und CFEP exponentiell mit der Temperatur zu.
- Durch die thermische Beanspruchung wird die Aktivierungsenergie des Permeationsvorganges dieser Faserverbundmaterialien nicht signifikant beeinflusst, und die Permeabilität nimmt nur geringfügig ($< 30\%$) zu.
- Bei Abkühlung bis zu Temperaturen von etwa 80 K entstehen in den faserverstärkten Epoxidharzen keine Kaltlecks, die zu einer Erhöhung der Permeation führen würden.
- Um bei den untersuchten Materialproben auch Permeationswerte unterhalb von 200 K nachweisen zu können ist der Einsatz einer Meßapparatur mit höherer Empfindlichkeit notwendig.

6.3 Messungen mit dem Massenspektrometer

Nach Überprüfung der Funktionsfähigkeit und Dichtigkeit des Verdampferkryostaten mit Hilfe des Heliumlecksuchgerätes, wurden die weiteren Permeationsmessungen mit einem Massenspektrometer durchgeführt. Es wurde die Geräteanordnung verwendet, die in Kapitel 4.2.5 beschrieben ist.

Zunächst mußte die Funktionstüchtigkeit und Einsatzfähigkeit des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers QMS 200 der Firma Balzers untersucht werden. Dazu wurde zuerst eine 2,5 mm dicke Stahlplatte in den Verdampferkryostaten vakuumdicht eingebaut, um mögliche Leckgasströme von der Gasdruckseite der Permeationszelle ausschließen zu können. Die Analyseseite der Meßanordnung wurde dann mit dem Turbomolekular-Druck-Pumpstand evakuiert und das Massenspektrometer überprüft.

Nach einer Evakuierdauer von zwei Tagen war am Massenspektrometer ein Vakuum von ca. 10^{-6} mbar erreicht, das mit Hilfe der Totaldruckmeßröhre am Rezipienten erfaßt werden kann. Mit dem Faraday-Cup als Ionennachweissystem wurde dann ein Massenspektrum des Apparateuntergrundes aufgenommen (Abb. 6.6). Es wurde also überprüft, welche Restgaszusammensetzung sich noch im Vakuumsystem befindet, und in wie weit der Rezipient, bzw. die gesamte Analyseseite der Meßapparatur, verunreinigt ist. Die größten Restgasanteile (charakteristische Massenzahlen in Klammern) konnten dabei für Wasserdampf (18, 17 und 16), Wasserstoff (2), Stickstoff (28) und Kohlendioxid (44) festgestellt werden. Oberhalb der Massenzahl 44 sind noch die charakteristischen Bruchstückverteilungen von Kohlenwasserstoffketten, mit ihrer Häufung des mittleren Abstandes von 14 Masseneinheiten (CH_2), zu erkennen. Dies ist auf Verschmutzungen durch Öldämpfe zurückzuführen. Mit dem aufgenommenen Massenspektrum kann aber auch festgestellt werden, daß sich auf der Analyseseite der Meßanordnung kein Luftleck befindet. Bei einem Lufteinlaß würde das Massenspektrum nämlich das für Luft charakteristische Verhältnis von Stickstoff (28) zu Sauerstoff (32) von etwa 3 zu 1 zeigen. Bei dem aufgenommenen Spektrum ist dieses Verhältnis jedoch wesentlich größer, was auf eine Dichtheit der Meßapparatur schließen läßt. Um eine Verbesserung des Vakuumsystems, und damit eine Verringerung der Restgaszusammensetzung, zu erreichen, ist es nötig die gesamte Analyseseite, mit sämtlichen Zuleitungen und Verbindungsflanschen, auszuheizen. Dieses Ausheizen erfolgt mittels Heizbänder, die um den Rezipienten und alle Zuleitungen auf der Analyseseite gewickelt sind. Nach rund 10 Stunden Ausheizen bei einer Temperatur von etwa 100°C wird erneut eine Analyse der Restgaszusammensetzung (Abb. 6.7) durchgeführt. Das Vakuum am Rezipienten hat sich dabei auf einen Wert von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar verbessert. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Verunreinigungen durch Öldämpfe (oberhalb der Massenzahl 44) gänzlich verschwunden sind. Ebenso sind nach dem Ausheizen die großen Restgasanteile von Wasserdampf, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid um einen Faktor von 5 bis 10 abgesunken.

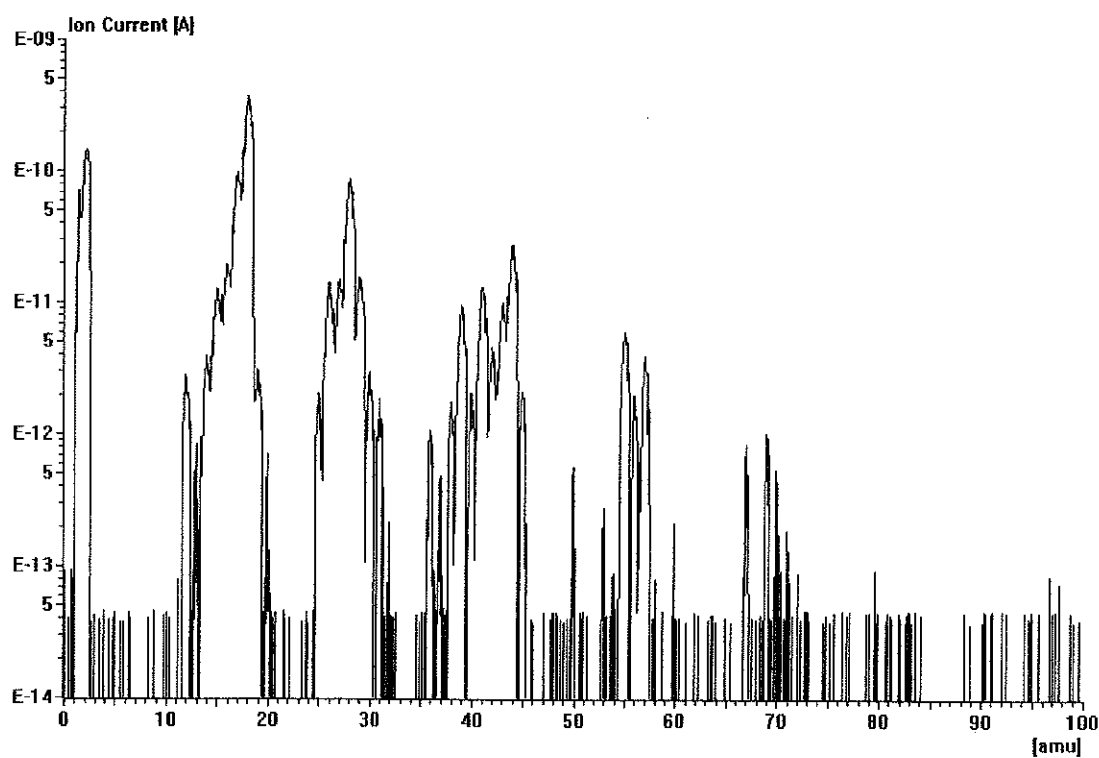


Abb. 6.6: Restgaszusammensetzung vor dem Ausheizen bei einem Totaldruck von etwa 10^{-6} mbar

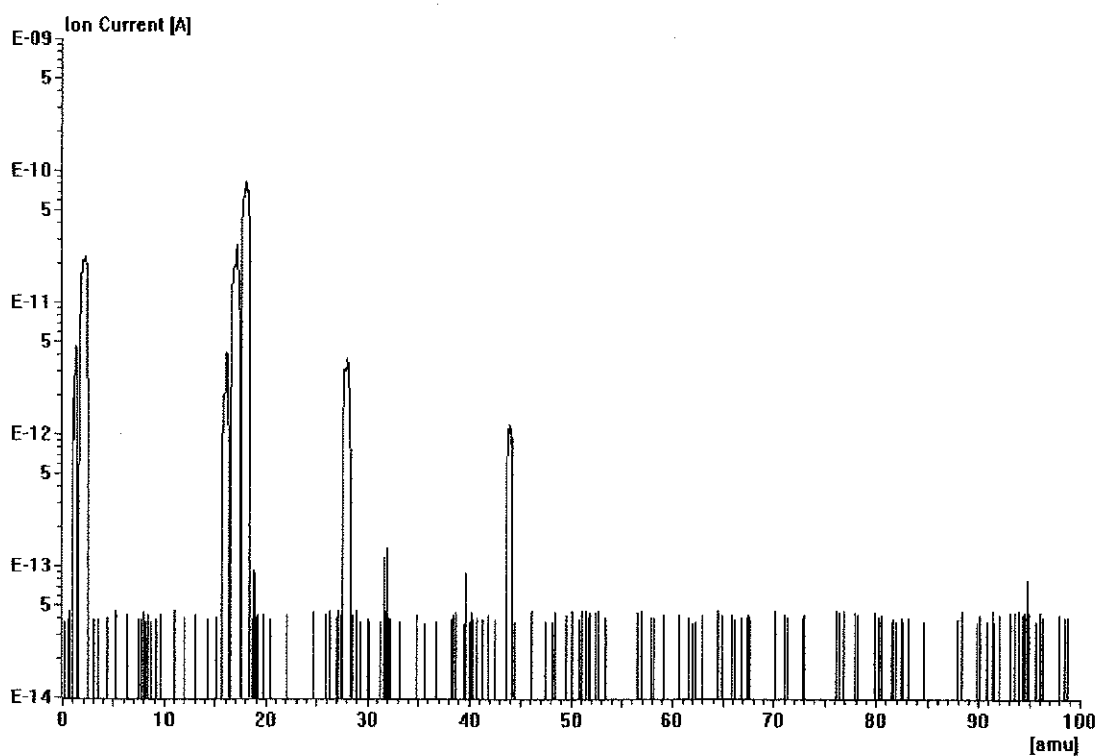


Abb. 6.7: Restgaszusammensetzung nach dem Ausheizen bei einem Totaldruck von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar

Durch die Messung der Leckgasrate eines Heliumeichlecks konnte, bei dem eingesetzten Massenspektrometer, eine Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit vom Totaldruck im Meßsystem nachgewiesen werden. Diese ist sowohl bei dem Betrieb mit dem Faraday-Cup, als auch mit dem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher feststellbar. So führt, bei einem Vakuum $< 10^{-6}$ mbar, eine Halbierung des Totaldrucks zu einer Erhöhung der Heliumnachweisempfindlichkeit um etwa 5 bis 10 %. Daher ist es für die Meßgenauigkeit des Spektrometers unbedingt notwendig, das bestmögliche Vakuum bereits vor dem Beginn der Permeationsmessungen anliegen zu haben. Sonst könnte es bei längeren Messungen durch Druckänderungen zu Verfälschungen der Meßergebnisse kommen. Durch ein schlechtes Vakuum kann es aber auch sehr rasch zu Verunreinigung im Analysatorsystems des Quadrupol-Massenspektrometers kommen. Diese können sich durch einen Abfall der Nachweisempfindlichkeit, oder durch ein Durchbrennen des Heizfadens bemerkbar machen. Eine Reinigung oder Reparatur des Systems ist dann notwendig. Bei den folgenden Messungen wurde daher, nach dem Einbau der Materialprobe und vor der Beaufschlagung der Probe mit Gas, eine feste Evakuier- und Ausheizroutine angewandt, um Druckschwankungen während der Permeationsmessung bestmöglich zu vermeiden. Dazu wird zunächst die Analyseseite für mindestens einen Tag evakuiert. Danach wird die Meßapparatur und der Turbomolekular-Drage-Pumpstand etwa 10 Stunden lang bei 100°C ausgeheizt. Dabei ist der Heizfaden des Spektrometers zuerst ausgeschaltet, und wird erst später eingeschaltet. Dann wird die Analyseseite wieder abgekühlt und solange weiter evakuiert, bis sich keine Verbesserung des Vakuums mehr zeigt. Der Totaldruck der am Rezipienten anliegt ist dann in einer Größenordnung von ca. 1 bis $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Der gesamte Vorgang dauert etwa 2 bis 3 Tage. Erst danach kann mit der Kalibrierung des Spektrometers, und der eigentlichen Permeationsmessung begonnen werden.

Bei einem Vakuum dieser Güte führen aber auch bereits geringe Temperaturschwankungen der Umgebungsluft zu Druckänderungen im Meßsystem. Daher sollte der gesamte Raum, in dem sich die Anlage für die Permeationsmessungen befindet, mit einer Klimaanlage ausgestattet werden, um die Umgebungstemperatur auf ± 1 K genau regeln zu können. Dies ist auch daher notwendig, da für die Kalibrierung des Massenspektrometers, die Leckrate des Eichlecks nur bei einer einzigen Temperatur (meistens 20°C) genau bestimmt ist.

Zuerst wurde die Heliumpermeation von unbehandelten GFEP- und CFEP-Proben gemessen, die bereits im Verdampferkryostaten mit dem Heliumlecksuchgerät untersucht worden waren. Die Meßwerterfassung erfolgte computergesteuert mit der Software Quadstar 421, die auch die gleichzeitige Erfassung des Verlaufes des Heliumleckgasstroms mit der Zeit, und des dabei herrschenden Totaldrucks ermöglicht. Der typische Anfangsverlauf der Heliumleckrate bis zum Erreichen eines konstanten Sättigungswertes ist in Abbildung 6.8 für eine Probe aus glasfaserverstärktem Epoxidharz zu sehen.

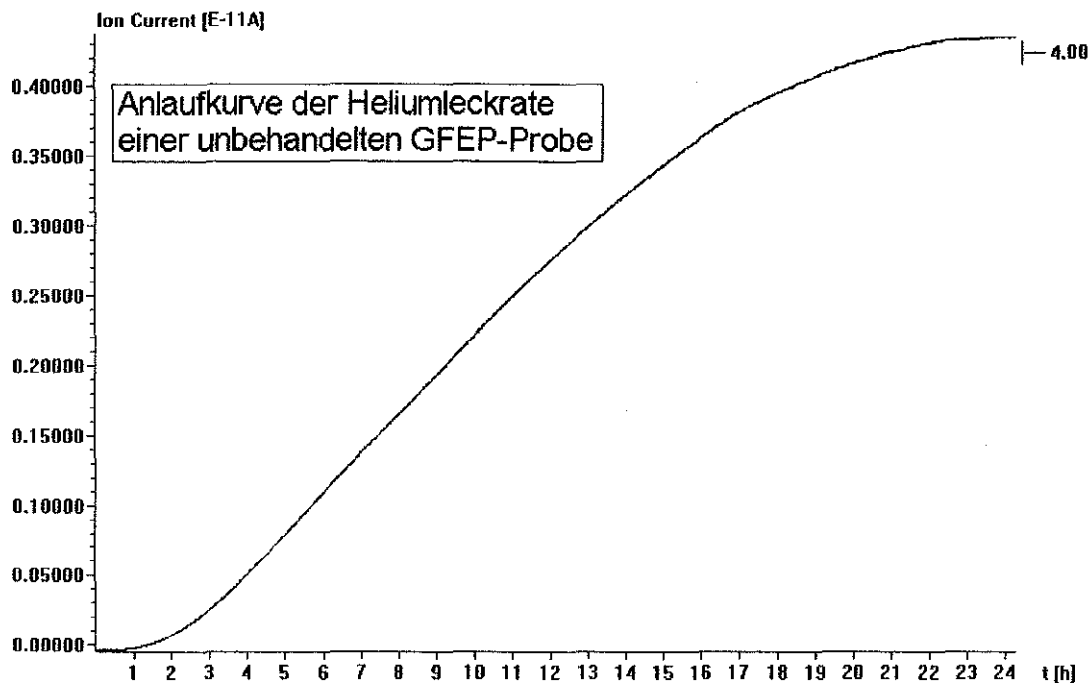


Abb. 6.8: Anlaufvorgang der Heliumleckrate mit der Zeit t einer unbehandelten GFEP-Probe

Nach Erreichen eines Sättigungswertes, der sich bei Raumtemperatur schneller einstellt als bei tiefen Temperaturen, werden die Proben im Verdampferkryostaten langsam abgekühlt. Die Heliumionenströme werden dann in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Ein Vergleich der Messungen mit dem Massenspektrometer und dem Lecksuchgerät ergab für den Spektrometer eine Erhöhung der Meßwerte um über 50 %. Diese Tatsache kann aber mit der unterschiedlichen Geräteanordnung bei den beiden Meßreihen erklärt werden. So taucht der Analysator des Massenspektrometers direkt in die Mitte des Rezipienten ein. Er ist dort etwa gleich weit von der zu messenden Probe und dem Eichleck, mit dem die Kalibrierung der Nachweisempfindlichkeit vorgenommen wird, entfernt. Bei der Anordnung mit dem Lecksuchgerät hingegen, ist das Eichleck direkt an dessen Analysezone angebracht, während die Verbindung zum Rezipienten über einen etwa 50 cm langen Wellschlauch und eine Stickstoffkühlfalle führt. Somit ist der Heliumlecksucher relativ weit von der Permeationszelle mit der Probe entfernt. Dies führt zu einer Abnahme der Saugleistung des Lecksuchers, womit die niedrigeren gemessenen Leckgasströme erklärt werden können. Die Aktivierungsenergien des Permeationsvorganges sind bei den Messungen mit beiden Meßgeräten etwa gleich groß, was darauf hindeutet, daß die Unterschiede in den Permeationswerten auf einem systematischen Fehler beruhen.

Bei der Permeationsmessung mit dem Faraday-Auffänger können bei den Faserverbundproben, mit einer Dicke von etwa 2 mm, Heliumionenströme nur bis zu einer Temperatur von

ungefähr - 80°C nachgewiesen werden. Unterhalb dieser Temperatur wird die Nachweisempfindlichkeit von etwa $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ unterschritten. Auch ein Einsatz des Sekundär-Elektronen-Vervielfachers bringt keine nennenswerte Erweiterung des überprüfaren Temperaturbereichs. Bei etwa - 90°C stellt sich nämlich ein konstanter Wert des Heliumstroms ein, der den Heliumuntergrund der Meßapparatur charakterisiert, und auch mit eingebauter Stahlprobe nachgewiesen werden kann. Die Faserverbundproben wurden aber trotzdem weiter bis auf etwa 77 Kelvin abgekühlt, wobei kein Anstieg der Heliumleckrate registriert werden konnte. So wird nochmals nachgewiesen, daß bei den untersuchten faserverstärkten Proben bei tiefen Temperaturen keine Risse im Verbundgefüge auftreten, die zu größeren Leckgasströmen führen.

Zu einer weiteren Überprüfung des Massenspektrometers wurde die Heliumpermeation einer unbehandelten GFEP-Probe, mit 56 % Faservolumengehalt, zusätzlich mit einem anderen Spektrometer untersucht (Abb. 6.9). Dieser Quadrupol-Massenspektrometer HAL 201 der Firma Hiden Analytical besitzt, im Gegensatz zu dem QMS 200 der Firma Balzers, jedoch nur eine Ionennachweismöglichkeit mit dem Faraday-Auffänger, und keinen zusätzlichen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher.

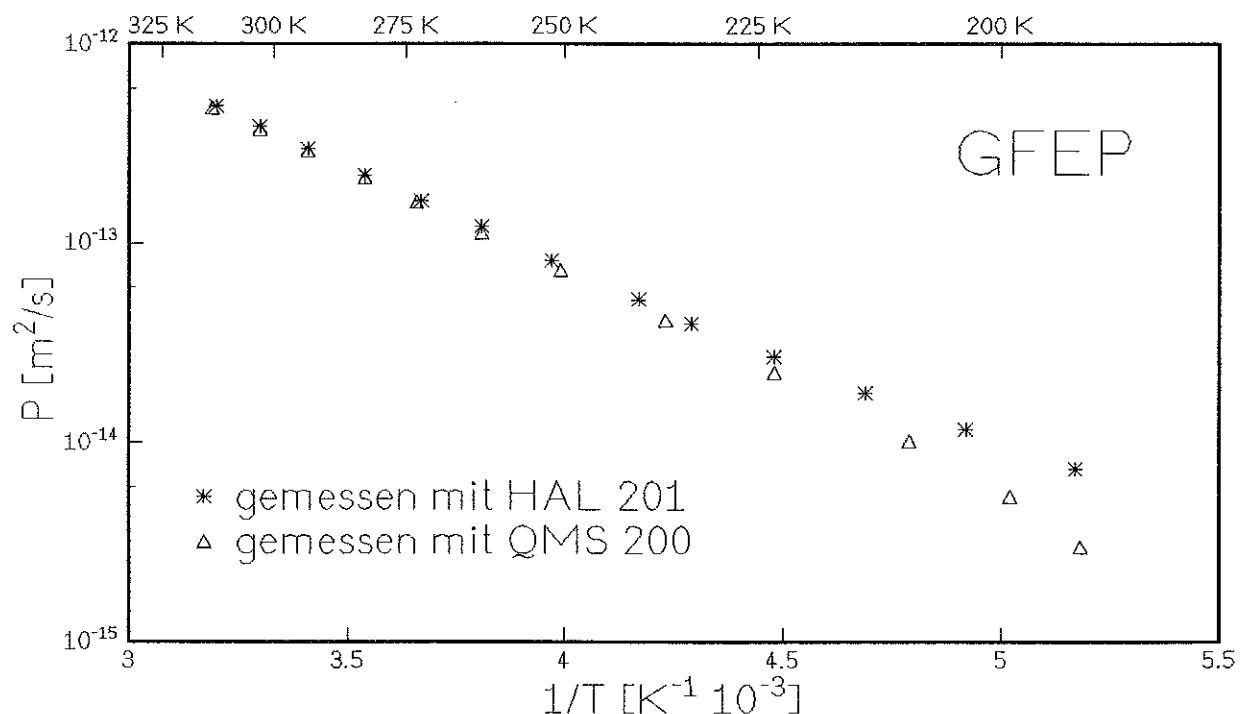


Abb. 6.9: Heliumpermeationsmessung mit unterschiedlichen Massenspektrometern

Bei dieser vergleichenden Heliummessung, die in beiden Geräten mit dem Faraday-Auffänger durchgeführt wurde, ist zu erkennen, daß die Meßwerte in einem Temperaturbereich

zwischen + 40°C und - 40°C sehr gut übereinstimmen (Abweichungen kleiner 5 %). Unterhalb von - 40°C gehen die Meßpunkte der unterschiedlichen Spektrometer jedoch auseinander. So weichen die Meßwerte, die mit dem QMS 200 bestimmt wurden, vom erwarteten exponentiellen Verlauf etwas nach unten ab, d. h. die gemessenen Permeationswerte liegen etwas zu niedrig. Das Gerät der Firma Hiden Analytical hingegen zeigt in diesem Temperaturbereich Werte an, die gegenüber den Erwarteten zu hoch liegen. Daraus kann gefolgert werden, daß für beide Massenspektrometer die Meßgenauigkeit bei kleinen Ionenströmen nachläßt, da man hier an die Nachweisempfindlichkeit der Geräte, im Betrieb mit dem Faraday-Cup, stößt. Auch ein zusätzlicher Einsatz des Sekundär-Elektronen-Vervielfachers bringt für das QMS 200 keine wesentliche Verbesserung der Meßgenauigkeit, da dann bei tiefen Temperaturen die Schwankungen des Heliumuntergrundes der Meßapparatur zum Tragen kommen, und der systematische Fehler des SEV generell größer ist als der des Faraday-Auffängers. Aus diesen Gründen sollten zur Berechnung der Aktivierungsenergie des Permeationsvorganges nur die Permeationswerte herangezogen werden, die oberhalb einer Temperatur liegen, bei der die Meßpunkte von ihrem exponentiellen Temperaturverlauf abweichen. Diese Temperatur ist abhängig von der Größe der gemessenen Leckgasströme, und kann bei Proben mit hoher Leckrate bei tieferen Werten liegen.

Neben den Heliummessungen sollen mit dem Massenspektrometer auch Permeationsmessungen mit anderen Versuchsgasen, wie Wasserstoff und Methan, durchgeführt werden. Gerade der Nachweis dieser Gase aber wird durch den vorhandenen Restgasanteil in der Meßapparatur erschwert. Auch nach langem Evakuieren und Ausheizen kann der Wasserstoff- und Wasseruntergrund, wie in Abbildung 6.7 gezeigt, nämlich nicht vollständig abgesenkt werden. So überlagern diese Restgasanteile die zu messenden Ionenströme von Wasserstoff (Bruchstückionen bei Massenzahl 2 und 1) und Methan (Bruchstückionen bei 17, 16, 15, 14, 13, 12 und 1). Es ist daher bei diesen Gasen besonders wichtig, vor Beginn einer Permeationsmessung, eine Restgaszusammensetzung erreicht zu haben, die sich nicht mehr verändert. Dieser Gasuntergrund muß dann erfaßt, und von den gemessenen Leckgasströmen subtrahiert werden. Weiterhin ist es schwierig Eichlecks für Wasserstoff und besonders Methan zu erhalten. In einer Testmessung konnte aber nachgewiesen werden, daß es möglich ist mit einem Heliumeichleck auch die Ionenströme anderer Gase in Leckgasströme, mit der Einheit [mbar l/s], umzurechnen. Dies geschieht über die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit der unterschiedlichen Gase (siehe Kapitel 3.2.2). Dazu bleibt während der gesamten Messung das Heliumeichleck geöffnet, um einen Bezugswert zu definieren. So können auch etwaige Schwankungen der Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers während der Meßdauer ausgeglichen werden.

Zusammenfassend ergibt sich daraus für das eingesetzte Massenspektrometer QMS 200:

- In der beschriebenen Geräteanordnung ist das Massenspektrometer, bei Einhaltung einer Evakuier- und Ausheizroutine, generell für Permeationsmessungen geeignet.

- Die mit dem Lecksucher gemessenen Permeationswerte sind um etwa 50 % zu niedrig. Dies ist durch die Geräteanordnung erklärbar, die unterschiedlich ist zu der bei den Messungen mit dem Massenspektrometer.
- Neben den Permeationsmessungen mit Helium ist es ebenfalls möglich den Leckgasstrom anderer Gase, wie z.B. Wasserstoff und Methan, zu messen
- Ein Vergleich mit einem anderem Massenspektrometer zeigte eine gute Übereinstimmung der Meßwerte, bis auf den Bereich sehr kleiner Leckgasströme, bei dem es zu Abweichungen kam.
- Bei geringen Leckgasströmen im Bereich der Nachweisempfindlichkeit können zu niedrige Ionenströme angezeigt werden. Diese Werte dürfen zur Berechnung der Aktivierungsenergien nicht berücksichtigt werden.
- Durch Druckschwankungen im Meßsystem, hervorgerufen z.B. durch Änderungen der Umgebungstemperatur, kann es zu Schwankungen der Nachweisempfindlichkeit kommen. Die Meßgenauigkeit der Permeationswerte liegt bei etwa $\pm 15 \%$.

6.4 Gaspermeation

Diese Messungen wurden mit der Gerätekombination Massenspektrometer/Verdampferkryostat durchgeführt. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität von GFEP- und CFEP-Proben untersucht. Zum Vergleich dazu wurde auch ein reines, unverstärktes Epoxidharz, verschiedene Thermoplaste (Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polyamid und Polyethylen hoher Dichte) und ein kurzfaserverstärktes Polyamid gemessen.

6.4.1 Gaspermeation von GFEP und CFEP

Der besonderer Augenmerk der Messungen an diesen Proben lag auf der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität, des Einflusses des Faservolumengehaltes, thermischer bzw. mechanischer Vorbelastung und verschiedener Beschichtungen auf das Permeationsverhalten. Als Versuchsgase dienten Helium, Wasserstoff und Methan.

► Temperaturabhängigkeit

Die ersten Permeationsmessungen wurden mit Helium und Wasserstoff an unbehandelten Proben der Platte GFEP-II (56 % Faservolumengehalt) und CFEP-I (59 % Faservolumengehalt) durchgeführt (Tab. 6.7). Dabei zeigt sich im gesamten meßbaren Temperaturbereich für alle Messungen eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Beziehung, was in den Abbildungen 6.10 und 6.11 zu sehen ist. Bei Raumtemperatur ist bei gleichem Material die Permeabilität für Helium und Wasserstoff sehr ähnlich. Die Aktivierungsenergie E_p für die Wasserstoffpermeation ist aber jeweils etwas größer als die der Heliumpermeation. Die Aktivierungsenergien für Helium bzw. Wasserstoff sind für beide Faserverbunde jeweils nahezu gleich. Die Glasfasern zeigen eine geringfügig bessere Sperreigenschaft gegen Gaspermeation als die Kohlenstofffasern, die Permeationswerte der untersuchten Faserverbunde liegen aber in der selben Größenordnung. Wegen des großen Wasserstoffuntergrundes der Meßapparatur kann die Wasserstoffpermeabilität bei diesen Proben nicht wie die Heliumpermeabilität bis zu Temperaturen von etwa 200 K, sondern nur bis etwa 230 K gemessen werden. Bei einer Abkühlung der verschiedenen Proben bis 77 K kann für keines der beiden Versuchsgase ein Anstieg der Permeabilität, und damit eine Bildung von Mikrorissen bzw. Kaltlecks im Faserverbundgefüge nachgewiesen werden. Die Zeitdauer des Anlaufvorganges bis zum Erreichen eines Sättigungswertes der Leckrate beträgt bei allen gemessenen Verbundmaterialien ca. 24 Stunden.

Eine zusätzliche Messung mit Methangas ergab, daß die Permeabilität von Methan wesentlich geringer ist als die von Helium und Wasserstoff, und selbst bei Raumtemperatur im Bereich der Nachweisgrenze der verwendeten Meßapparatur liegt. Eine sinnvolle Permeationsmessung von GFEP und CFEP mit Methan ist daher nicht möglich.

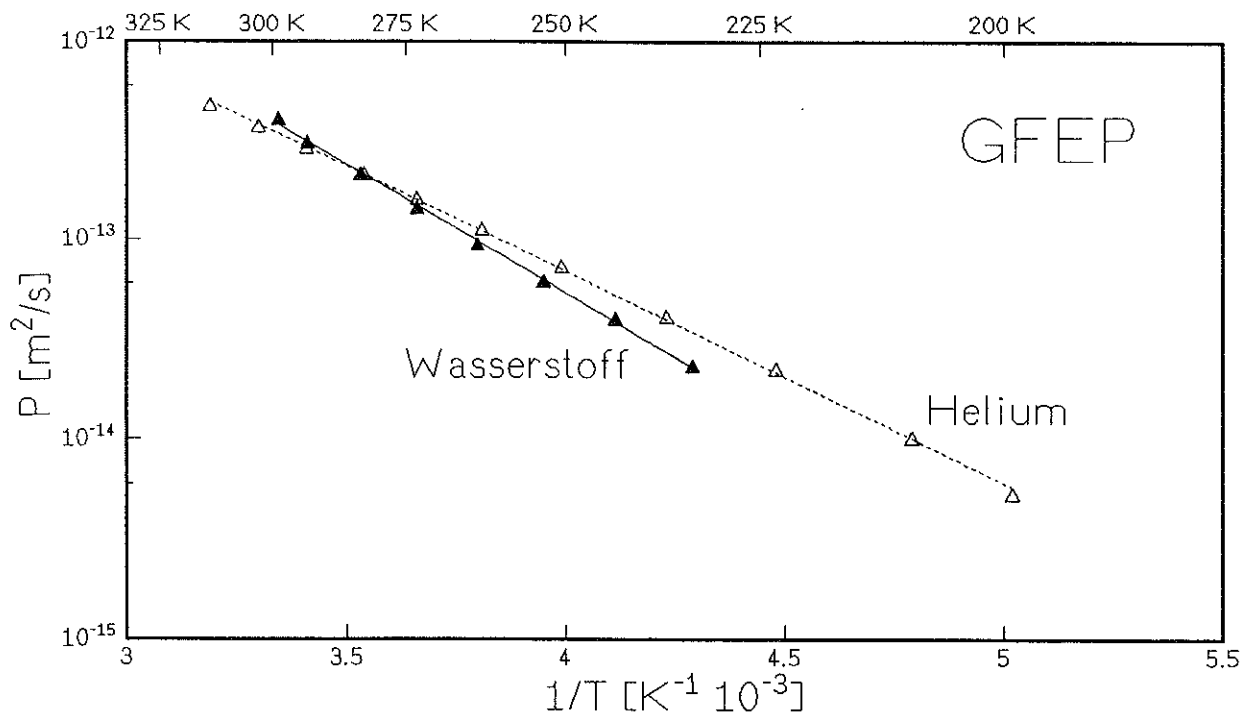


Abb. 6.10: Helium- und Wasserstoffpermeabilität von GFEP (56% Faservolumengehalt)

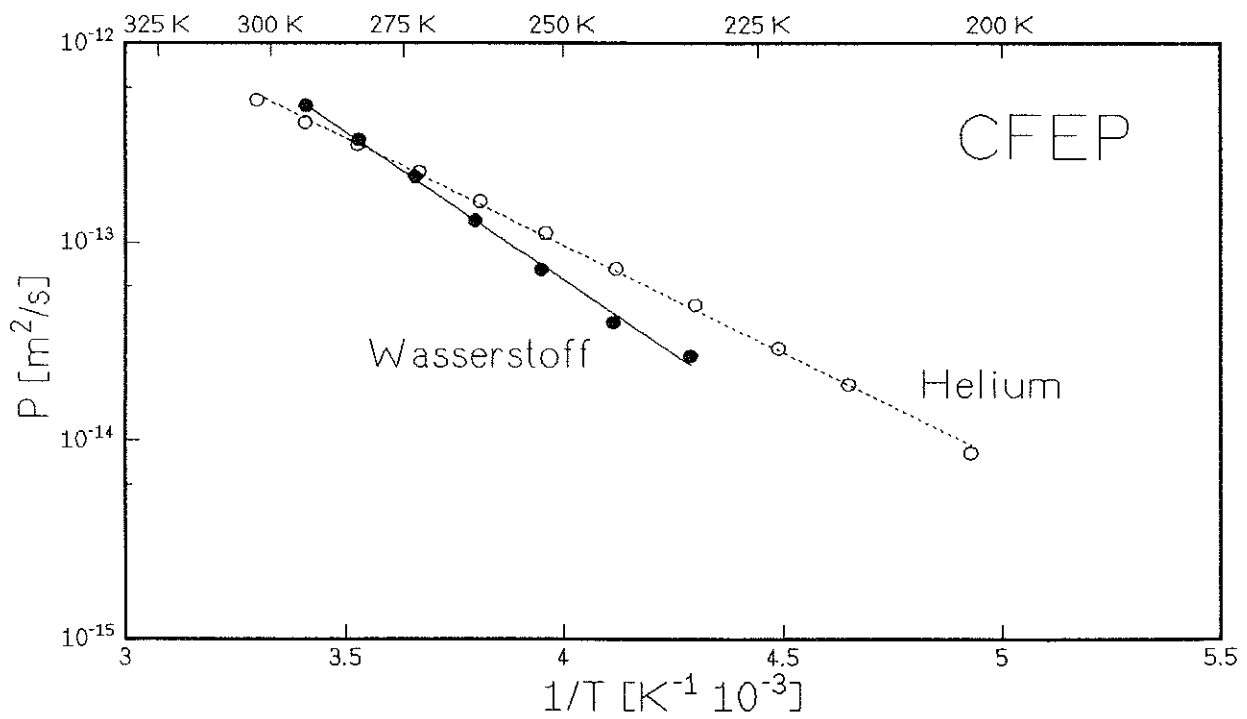


Abb. 6.11: Helium- und Wasserstoffpermeabilität von CFEP (59 % Faservol. gehalt)

➤ Einfluß des Faservolumengehalts

GFEP-Proben mit einem Faservolumengehalt von 56 bzw. 67 % und ein reines Epoxidharz wurden auf ihre Heliumpermeabilität untersucht. Wie schon bei den Raumtemperaturmessungen kann wieder eine Abnahme der Permeabilität mit steigendem Faservolumengehalt festgestellt werden. Dies ist leicht verständlich bei einer Betrachtung der Messung an reinem Epoxidharz. So zeigt das Epoxidharz eine Permeabilität, die um etwa eine Größenordnung höher ist als die der gemessenen Faserverbunde. Dies ist für den gesamten gemessenen Temperaturbereich gültig. Die Aktivierungsenergie der Heliumpermeation wird, wie in Abbildung 6.12 gezeigt, durch den Faservolumengehalt nicht beeinflusst.

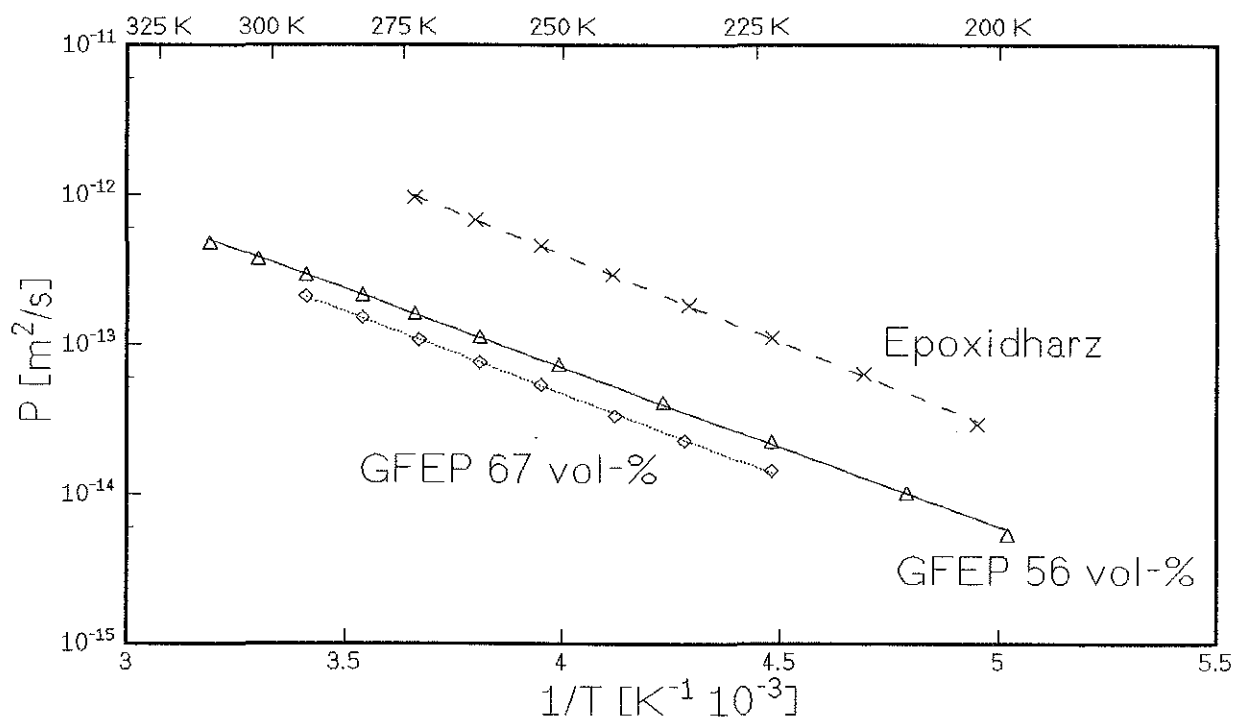


Abb. 6.12: Heliumpermeabilität von GFEP mit unterschiedlichem Faservolumengehalt und reinem Epoxidharz

Eine Auftragung des Logarithmus der gemessenen Permeationswerte (Abb. 6.13), bei gleicher Temperatur, gegen den Faservolumengehalt ergibt, wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, eine Gerade. Dies stimmt mit Literaturwerten /40/ überein. Damit ist es möglich die Permeabilität von Verbundproben mit unterschiedlichen Faservolumengehalten vorherzubestimmen, und auch die Permeabilität des reinen Fasermaterials abzuschätzen.

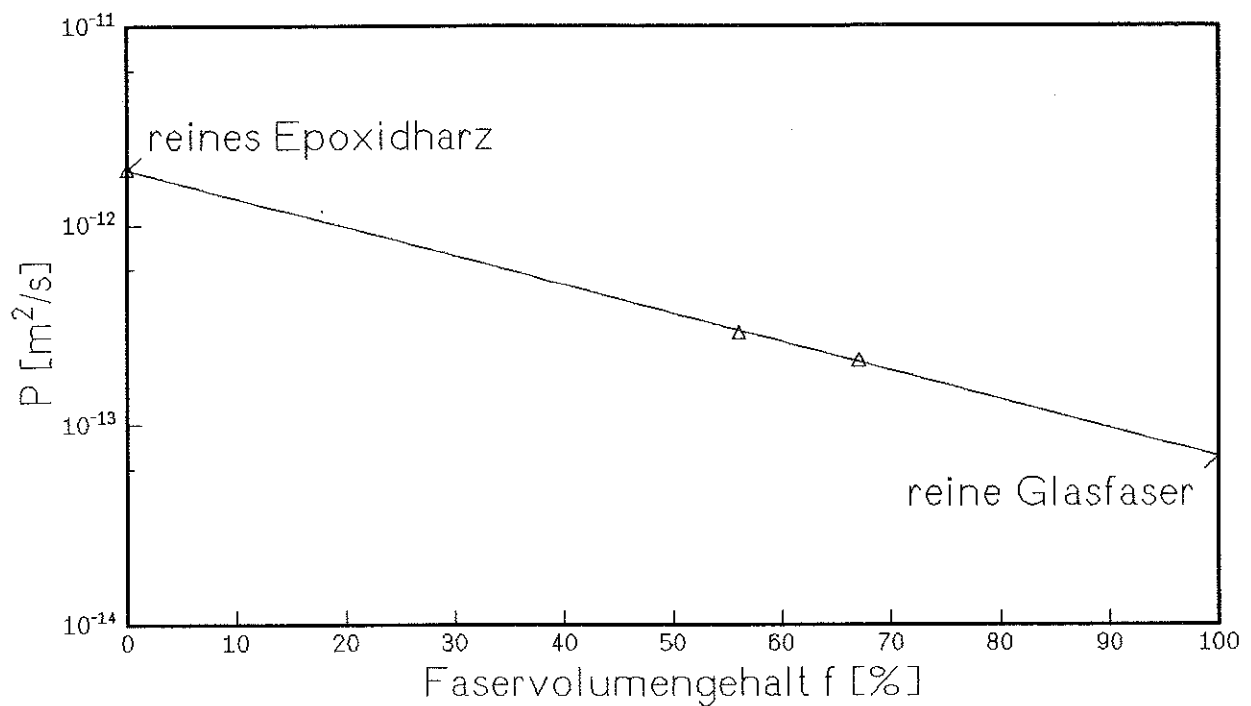


Abb. 6.13: Heliumpermeabilität von GFEP in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt

Durch eine Extrapolation der Geraden in Abbildung 6.13 erhält man als Größe der Heliumpermeabilität von reiner Glasfaser bei Raumtemperatur einen Wert von etwa $7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Dies stimmt mit Literaturwerten von Glas /17/ ziemlich gut überein.

➤ Einfluß thermischer Zyklierung

Es wurden Faserverbundproben im unbehandeltem Zustand und nach 10 bzw. 100 maliger thermischer Zyklierung von Raumtemperatur auf 77 K gemessen. Weder die GFEP noch die CFEP-Proben zeigen, wie in den Abbildungen 6.14 und 6.15 zu sehen ist, im gesamten gemessenen Temperaturbereich, einen signifikanten Anstieg der Heliumpermeabilität durch die thermische Belastung. Auch die Wasserstoffpermeabilität einer CFEP-Probe zeigt keine Veränderung nach thermischer Zyklierung (Abb. 6.16). Es entstehen also keine Kaltlecks im Verbundgefüge während der Abkühlung, und die untersuchten Faserverbundproben erweisen sich als ermüdungsfest gegen thermische Belastung.

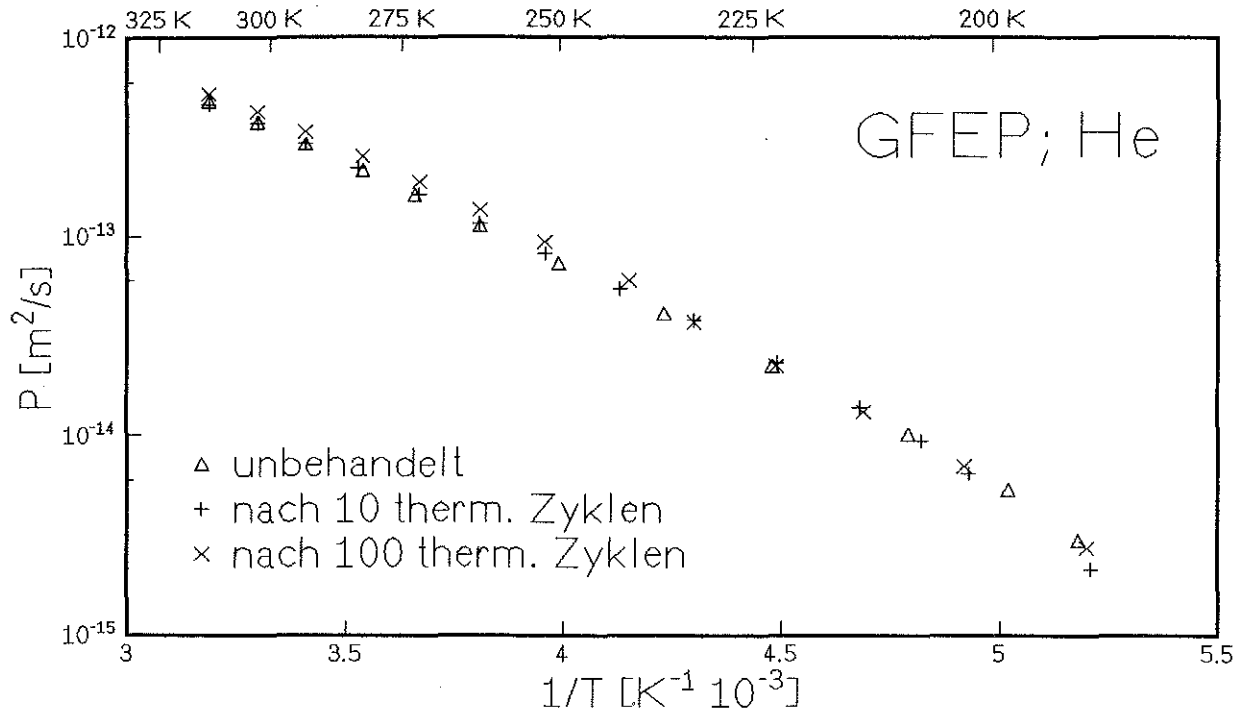


Abb. 6.14: Heliumpermeabilität von GFEP (56 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklisierung

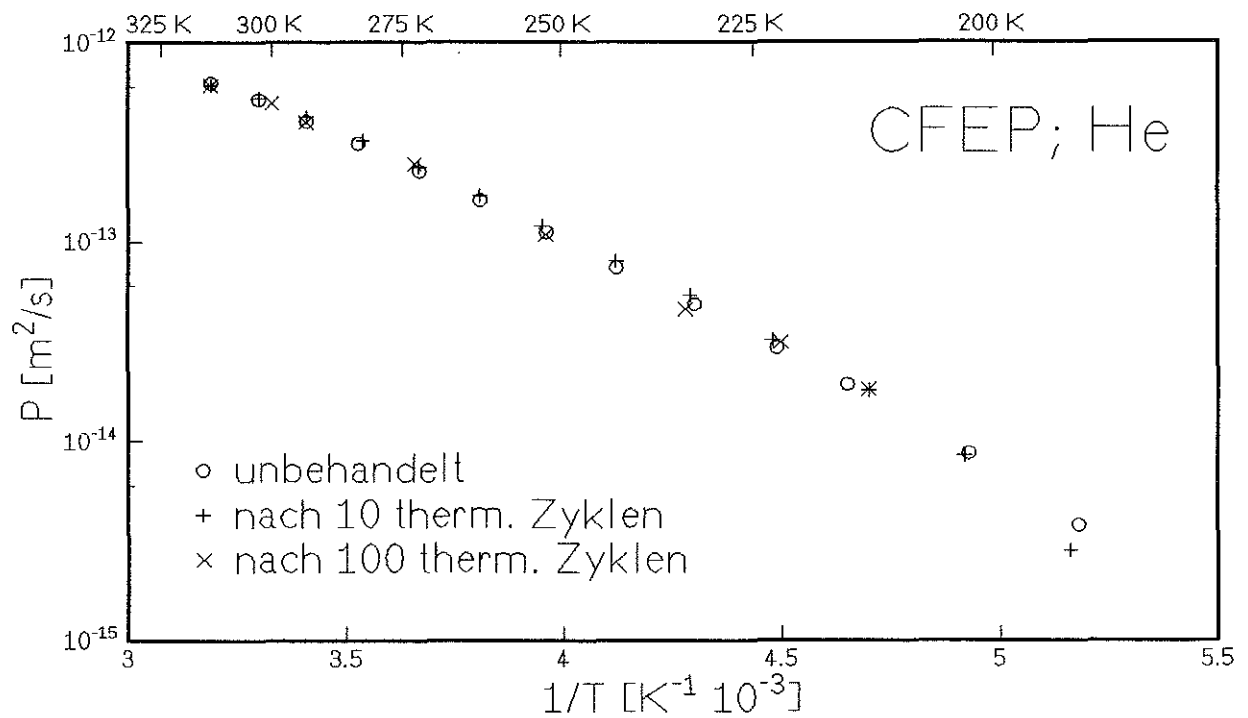


Abb. 6.15: Heliumpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklisierung

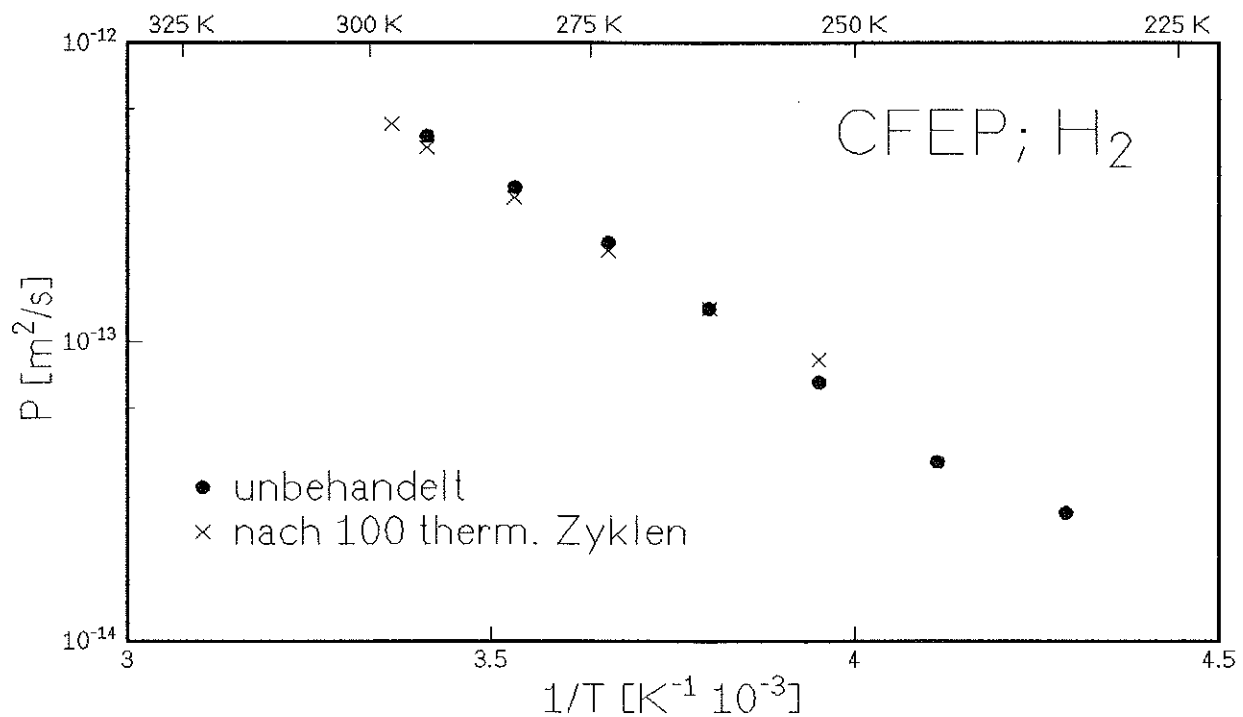


Abb. 6.16: Wasserstoffpermeabilität von CFEP (59 % Faservolumengehalt) vor und nach thermischer Zyklisierung

➤ Einfluß mechanischer Zyklisierung

Weiterhin wurde die Heliumpermeabilität von GFEP-Proben untersucht, die bei Raumtemperatur bzw. 77 K mechanisch zyklisiert worden waren. Abbildung 6.17 zeigt, daß nur die bei 77 K vorbelastete Probe eine geringe Erhöhung der Permeabilität von etwa 30 %, gegenüber dem unbehandelten Material aufweist. Da beidemal die Geradensteigungen gleich sind, kann man daraus schließen, daß die Aktivierungsenergien der Permeabilität E_p wieder nicht durch die mechanische Vorbehandlung beeinflusst werden. Das untersuchte glasfaserverstärkte Epoxidharz neigt also wenig zur Rißbildung bei der aufgetragenen mechanischen Belastung.

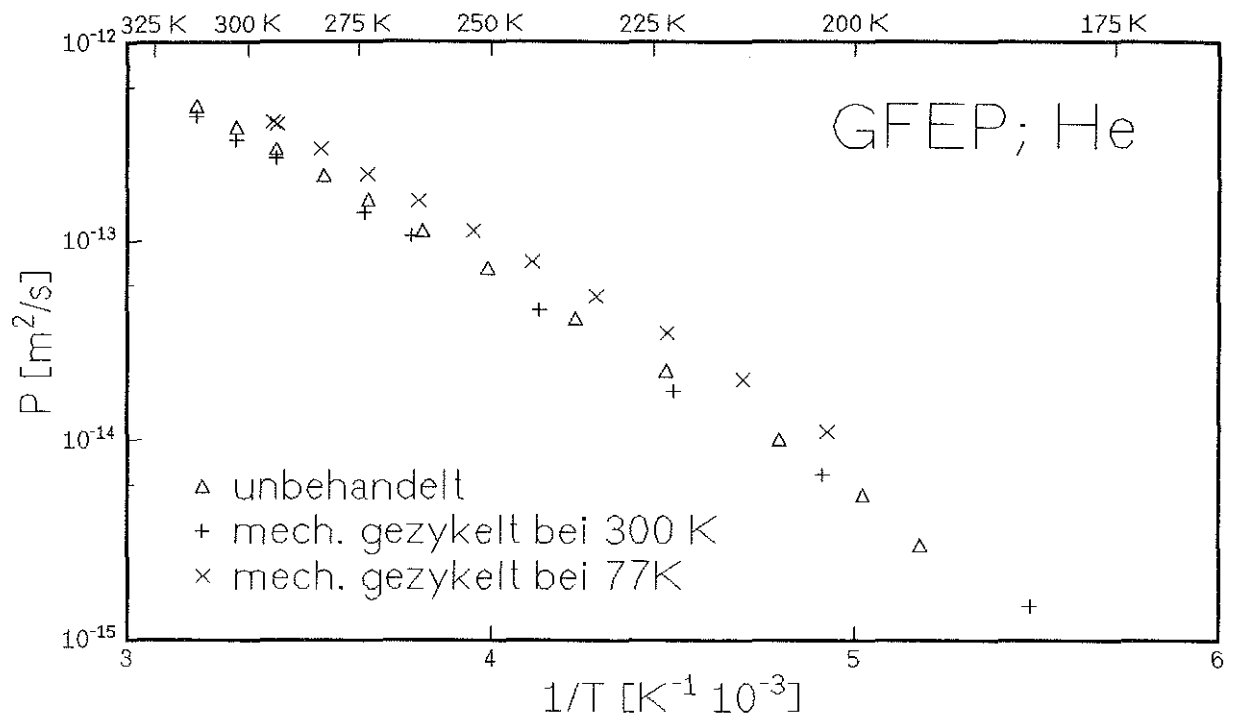


Abb. 6.17: Heliumpermeabilität von GFEP (56 % Faservolumenanteil) vor und nach mechanischer Zyklierung bei Raumtemperatur bzw. 77 K

➤ Einfluß von Beschichtungsmaterialien

Bereits Raumtemperaturmessungen konnten zeigen, daß verschiedenste dünne Oberflächenbeschichtungen im Mikrometerdickenbereich nicht zu einer Absenkung der Permeabilität von Faserverbundmaterialien geeignet sind. Um dies auch für tiefere Temperaturen zu überprüfen wurde die Heliumpermeabilität einer mit etwa 11 µm Titannitrit beschichteten CFEP-Probe gemessen. Dabei ergibt sich für den gesamten Meßbereich keine Veränderung der Sperreigenschaften durch diese dünne Oberflächenbeschichtung, wie in Abbildung 6.18 zu sehen ist.

Es erwies sich also wiederum, daß die Beschichtungsmaterialien für eine Herabsetzung der Permeabilität eine größere Dicke besitzen müssen. Oberflächenbeschichtungen besitzen aber bereits bei Mikrometerdicke eine sehr schlechte Haftung zum Faserverbundmaterial. Mit zunehmender Dicke nimmt dieses Problem weiter zu, und die Beschichtungen sind gerade bei thermischer oder mechanischer Belastung instabil.

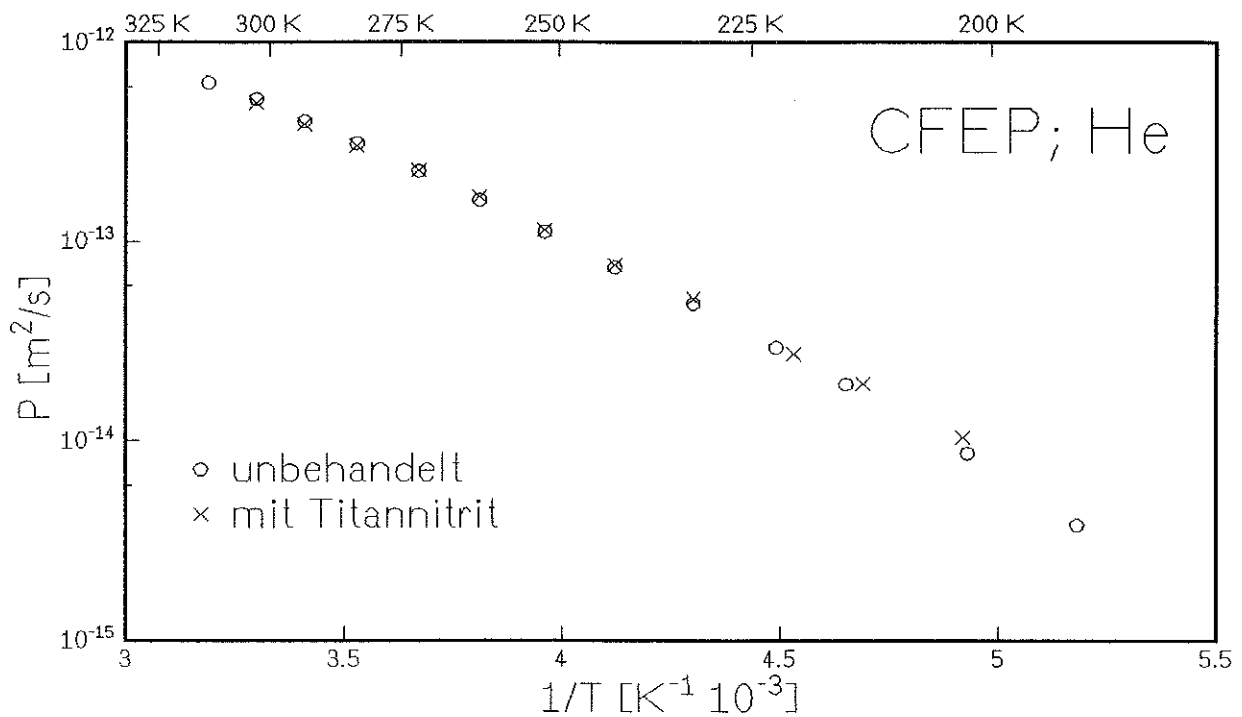


Abb. 6.18: Heliumpermeabilität einer CFEP-Probe mit bzw. ohne einer 10 - 12 μm dicken Oberflächenbeschichtung aus Titannitrit

Um trotzdem dickere Beschichtungsmaterialien einsetzen zu können, wurde Zinnfolie mit einer Dicke von 0.25 bzw 0.1 mm bzw. Aluminiumfolien mit einer Gesamtdicke von 0.24 mm, mittig in das Faserverbundgefüge eingebettet. Bei all diesen so modifizierten Faserverbundproben der Platten GFEP-Sn I, GFEP-Sn II, GFEP-Al I und CFEP-Sn I, konnte selbst bei einer vergleichsweise hohen Temperatur von + 40°C keinerlei Helium- bzw. Wasserstoffpermeabilität nachgewiesen werden. Die Permeationswerte liegen also im gesamten Temperaturmeßbereich unterhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers von etwa 10^{-15} m²/s. Die Faserverbundproben mit Aluminiumfolie zeigen eine mechanische Instabilität gegenüber thermischer und mechanischer Zyklisierung. Dies macht sich durch eine Delaminierung zwischen der Aluminiumfolie und dem Verbundgefüge, bereits nach wenigen aufgetragenen Zyklen, bemerkbar. Die Proben mit eingebetteter Zinnfolie hingegen sind ermüdungsfest gegen thermische und mechanische Belastung. Bei der thermischen Vorbehandlung kam es erst nach etwa 10^3 Zyklen zwischen Raumtemperatur und 77 K zu einer Delaminierung. Bei der mechanischen Belastung kam es sogar zuerst zu einem Bruch des Faserverbundes, bevor eine Delaminierung der Zinnfolie festzustellen war. Dies kommt von der sehr guten Haftung zwischen Zinn und der Epoxidharzmatrix, die bereits von früheren Untersuchungen /20/ her bekannt ist. Auch bei den thermisch bzw. mechanisch vorbehandelten Proben mit mittiger Zinnfolie konnten wiederum keine Leckgasströme mit unserer Meßapparat nachgewiesen werden. Damit liegen die Permeationswerte dieser Faserverbundproben mit eingebetteter

Zinnfolie bei Raumtemperatur um mindestens zwei Größenordnungen niedriger, als die der bereits untersuchten, unbeschichteten GFEP- und CFEP-Proben.

Tab. 6.7: Permeation P und Aktivierungsenergie E_p von unterschiedlich vorbehandeltem GFEP bzw. CFEP und reinem Epoxidharz für Helium und Wasserstoff

Material	Faservol.-%	Vorbehandlung bzw. Beschichtung	Helium		Wasserstoff	
			P bei 20°C [m ² /s]	E_p [kJ/mol]	P bei 20°C [m ² /s]	E_p [kJ/mol]
GFEP-I	67	unbehandelt	$2.1 \cdot 10^{-13}$	20		
GFEP-II	56	unbehandelt	$2.9 \cdot 10^{-13}$	20	$3.1 \cdot 10^{-13}$	26
	56	10 mal therm. gezykelt	$2.9 \cdot 10^{-13}$	20		
	56	100 mal therm gezykelt	$3.3 \cdot 10^{-13}$	21		
	56	mech. gezykelt bei RT.	$2.6 \cdot 10^{-13}$	20		
	56	mech. gezykelt bei 77 K	$3.9 \cdot 10^{-13}$	19		
CFEP-I	59	unbehandelt	$4.0 \cdot 10^{-13}$	20	$4.5 \cdot 10^{-13}$	26
	59	10 mal therm. gezykelt	$4.2 \cdot 10^{-13}$	20		
	59	100 mal therm. gezykelt	$4.0 \cdot 10^{-13}$	20	$4.5 \cdot 10^{-13}$	26
	59	mit 10-12 µm Titannitrit	$3.9 \cdot 10^{-13}$	20		
EP-Harz	0	unbehandelt	$1.9 \cdot 10^{-12}$	22	$1.4 \cdot 10^{-12}$	28

Tab. 6.8: Permeation P und Ermüdungsverhalten von GFEP und CFEP mit mittig eingebetteter Metallfolie

Material	Faservol.-%	Eingebettete Metallfolie	Ermüdungsverhalten	He bzw. H ₂ P bei 20°C [m ² /s]
GFEP-Sn I	57	0.25 mm Zinn	ermüdungsfest	$< 10^{-15}$
GFEP-Sn II	57	0.1 mm Zinn	ermüdungsfest	$< 10^{-15}$
GFEP-Al I	55	0.24 mm Aluminium	mechanisch instabil	$< 10^{-15}$
CFEP-Sn I	64	0.1 mm Zinn	ermüdungsfest	$< 10^{-15}$

Zusammenfassend erhält man also aus diesen Messungen an den mit Glasfaser- bzw. Kohlenstoffasergewebe verstärkten Epoxidharzen:

- Die Gaspermeation von Helium und Wasserstoff besitzt eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Beziehung.
- Bei Raumtemperatur ist bei GFEP und CFEP die Helium- und Wasserstoffpermeabilität in der selben Größenordnung, die von Methan ist wesentlich niedriger.
- Die Sperreigenschaften der Glasfasern gegen Gaspermeation sind etwas günstiger als die der Kohlenstofffasern.
- Die Permeabilität nimmt mit steigendem Fasergehalt ab.
- Es gibt keine signifikante Zunahme der Permeabilität nach thermischem bzw. mechanischem Zylieren.
- Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffpermeation ist etwas höher als die der Heliumpermeation. Beide werden nicht durch das thermische bzw. mechanische Zyklieren beeinflusst.
- Bei tiefen Temperaturen bis 77 K kommt es zu keinen Kallecks im Faserverbundgefüge.
- Die getesteten Oberflächenbeschichtungen im Mikrometerdickenbereich sind nicht dazu geeignet die Gaspermeabilität der Verbundwerkstoffe herabzusetzen:
 - Dicke Oberflächenbeschichtungen → mechanisch instabil
 - Dünne Oberflächenbeschichtungen → kein Einfluß auf die Permeabilität
- Faserverbunde mit eingebetteter Metallfolie sind gasundurchlässig ($P < 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$):
 - Faserverbunde mit Aluminium delaminieren bei Belastung
 - Faserverbunde mit Zinn sind ermüdungsfest gegen thermische und mechanische Belastung, wegen der starken Bindung zwischen dem Zinn und der Epoxidharzmatrix

6.4.2 Gaspermeation von Thermoplasten

Bei diesen Messungen an unverstärkten Thermoplasten wird der Einfluß der Materialstruktur auf die Gaspermeabilität untersucht. So beeinflussen Materialparameter, wie der Kristallinitätsgrad oder die Packungsdichte, die Gaspermeabilität. Durch den Gebrauch von Helium, Wasserstoff und Methan als Versuchsgase kann auch ein Zusammenhang zwischen dem Moleküldurchmesser der Gase und der Permeabilität betrachtet werden. Die Messungen

erfolgten an amorphem Polyvinylchlorid (PVC) bzw. Polycarbonat (PC) und an teilkristallinem Polyethylen hoher Dichte (HDPE) bzw. Polyamid (PA).

Messungen mit Helium und Wasserstoff ergaben, daß die Permeabilität der amorphen Thermoplaste höher liegen, als die der teilkristallinen Thermoplaste (Tab. 6.9). Innerhalb dieser Gruppen besitzt jeweils das Polymer mit der höheren Dichte die besseren Sperreigenschaften. Die Permeationswerte des untersuchten HDPE liegen etwa in der Größenordnung von denen des bereits untersuchten reinen Epoxidharzes. Wie schon bei den faserverstärkten Proben ist auch bei allen vier gemessenen unverstärkten Thermoplasten die Permeabilität für Helium und Wasserstoff bei Raumtemperatur sehr ähnlich. Ebenso sind auch hier wieder die Aktivierungsenergien E_p der Wasserstoffpermeabilität jeweils etwas höher, als die der Heliumpermeabilität, wie in Abbildung 6.19 zu sehen ist. Man erkennt, daß das Verhältnis der Permeationszahlen der beiden Gase, bei je gleicher Temperatur, ungefähr konstant ist. Somit ist es möglich die Permeabilität eines der beiden Gase für ein Material abzuschätzen, wenn die des anderen bereits bekannt ist.

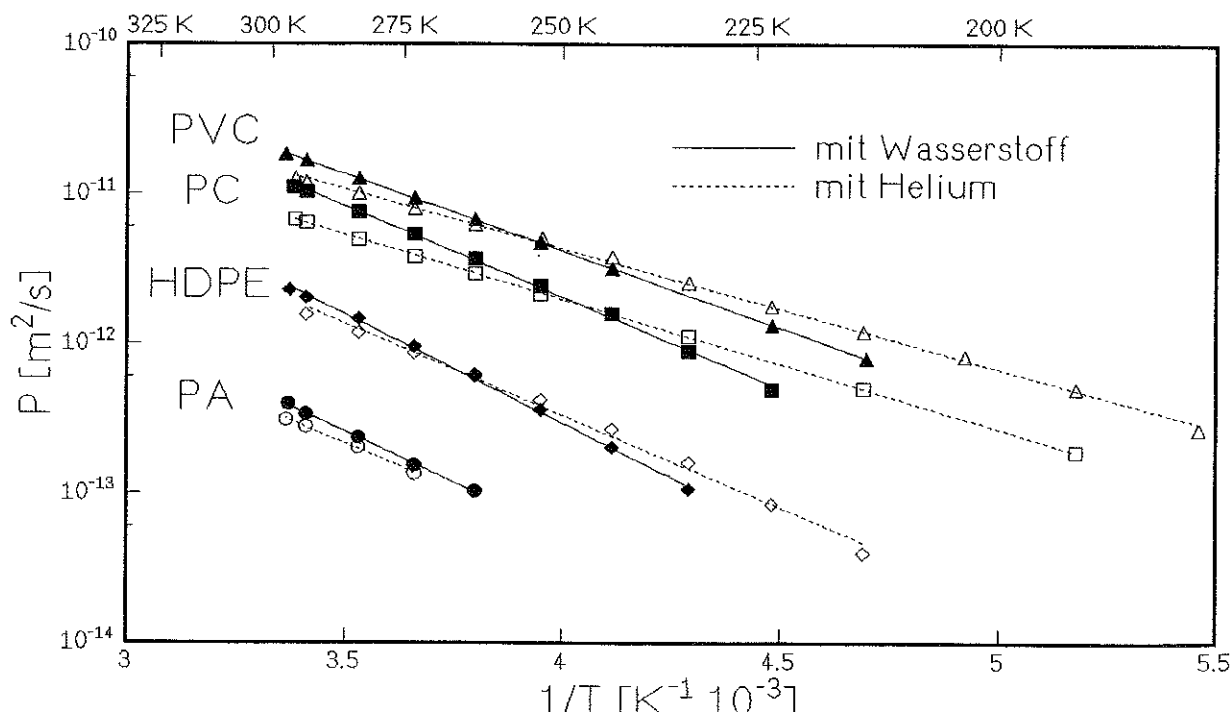


Abb. 6.19: Helium- bzw. Wasserstoffpermeabilität von PVC, PC, HDPE und PA

Bei den Messungen mit Methan (Abb. 6.20) kann man feststellen, daß die Permeabilität dieses Gases für die gemessenen Materialien jeweils um etwa zwei Größenordnungen niedriger liegen, als die für Helium oder Wasserstoff. Dies kann mit dem wesentlich größerem Durchmesser der Methanmoleküle, gegenüber den sehr kleinen Heliumatomen bzw. Wasserstoffmolekülen erklärt werden. Auch ist der Wert der Aktivierungsenergie (Geradensteigung) für

die Methanpermeation jeweils höher als die der Wasserstoff- bzw. Heliumpermeation. Die Meßfehler der Methanmessungen sind aber viel höher als die sonst angenommenen $\pm 15\%$. Die hier gemessenen Leckgasströme liegen nämlich wesentlich niedriger als bei Helium und Wasserstoff, und auch der Restgasanteil im Meßsystem ist im Massenbereich des Methans mit am höchsten. Dadurch führen bereits geringe Schwankungen im Meßsystem, z. B. hervorgerufen durch Temperatur- oder Druckänderungen, zu größeren Meßfehlern. Daher sollten die Meßwerte für die Methanpermeation nicht als Absolutwerte, sondern nur als grobe Richtwerte angesehen werden.

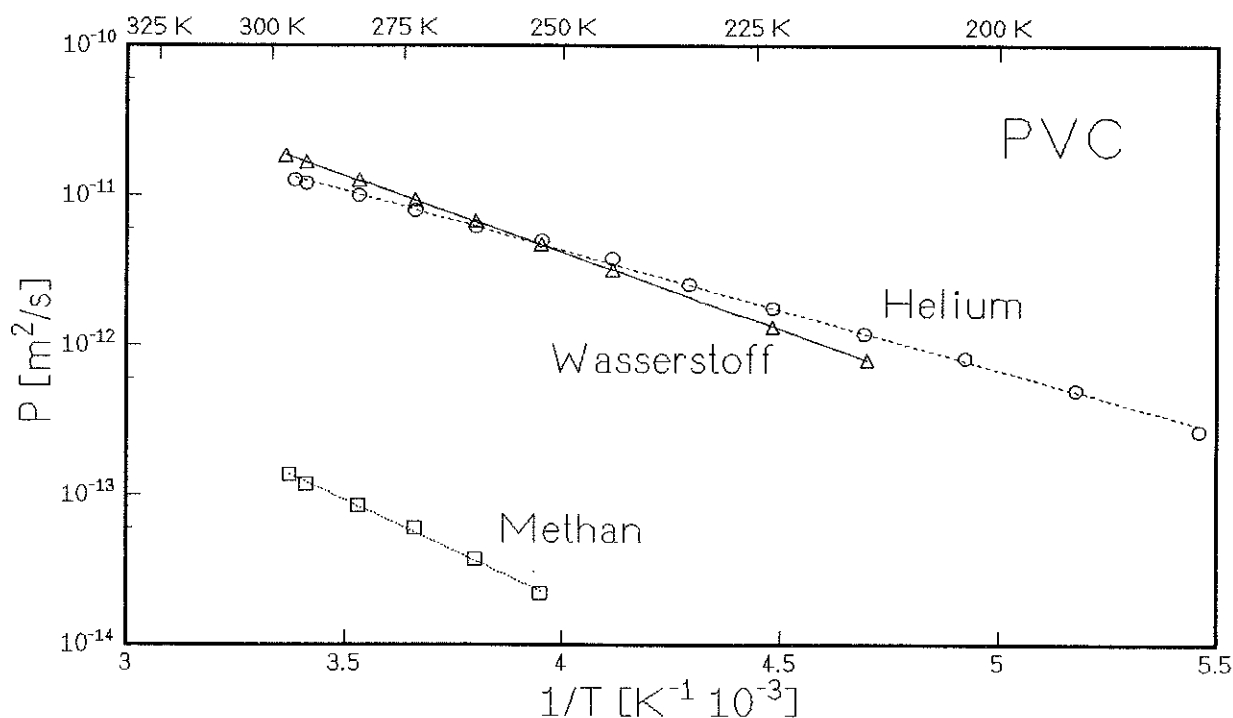


Abb. 6.20: Helium-, Wasserstoff- und Methanpermeabilität von PVC

Tab. 6.9: Helium-, Wasserstoff- bzw. Methanpermeation P und Materialdichte von PVC, PC, HDPE und PA

Material	Dichte [g/cm ³]	Helium		Wasserstoff		Methan	
		P bei 20°C [m ² /s]	E_p [kJ/mol]	P bei 20°C [m ² /s]	E_p [kJ/mol]	P bei 20°C [m ² /s]	E_p [kJ/mol]
PVC (amorph)	1.08	$1.2 \cdot 10^{-11}$	16	$1.7 \cdot 10^{-11}$	20	$1 \cdot 10^{-13}$	28
PC (amorph)	1.19	$6.4 \cdot 10^{-12}$	17	$1.0 \cdot 10^{-11}$	23		
HDPE (teilkrist.)	0.98	$1.6 \cdot 10^{-12}$	22	$2.0 \cdot 10^{-12}$	27	$3 \cdot 10^{-13}$	42
PA (teilkristallin)	1.36	$2.8 \cdot 10^{-13}$	23	$3.4 \cdot 10^{-13}$	26		

Aus diesen Messungen an verschiedenen Thermoplasten ergibt sich für die Gaspermeation:

- Die Permeabilität von amorphen Thermoplasten ist höher als die von teilkristallinen.
- Mit steigender Dichte nehmen die Sperreigenschaften zu.
- Die Gaspermeabilität ist eine Funktion des Moleküldurchmessers des permeierenden Gases.
- Das Verhältnis der Permeationszahlen zweier Gase ist bei gleichem Material konstant.
- Von den untersuchten Thermoplasten besitzt das Polyamid die besten Sperreigenschaften. Die Permeationswerte von PA liegen in der Größenordnung der untersuchten Faserverbundmaterialien. Die Permeabilität von HDPE, PC und PVC ist wesentlich höher.

6.4.3 Gaspermeation von kurzfaserverstärktem Polyamid

Es wurde noch die Permeabilität eines kurzfaserverstärkten Polyamids (TROGAMID BX 9724 sw E 70062 der Hüls AG) mit einem Glasfasergewichtsanteil von 40 % untersucht. Die Messungen erfolgten mit Helium an unbehandeltem und 10 mal thermisch zyklerten Proben. Die Temperaturabhängigkeit folgt wieder einer Arrhenius-Beziehung, und die thermische Vorbehandlung beeinflusst auch bei diesem Material die Permeabilität nicht (Abb. 6.21).

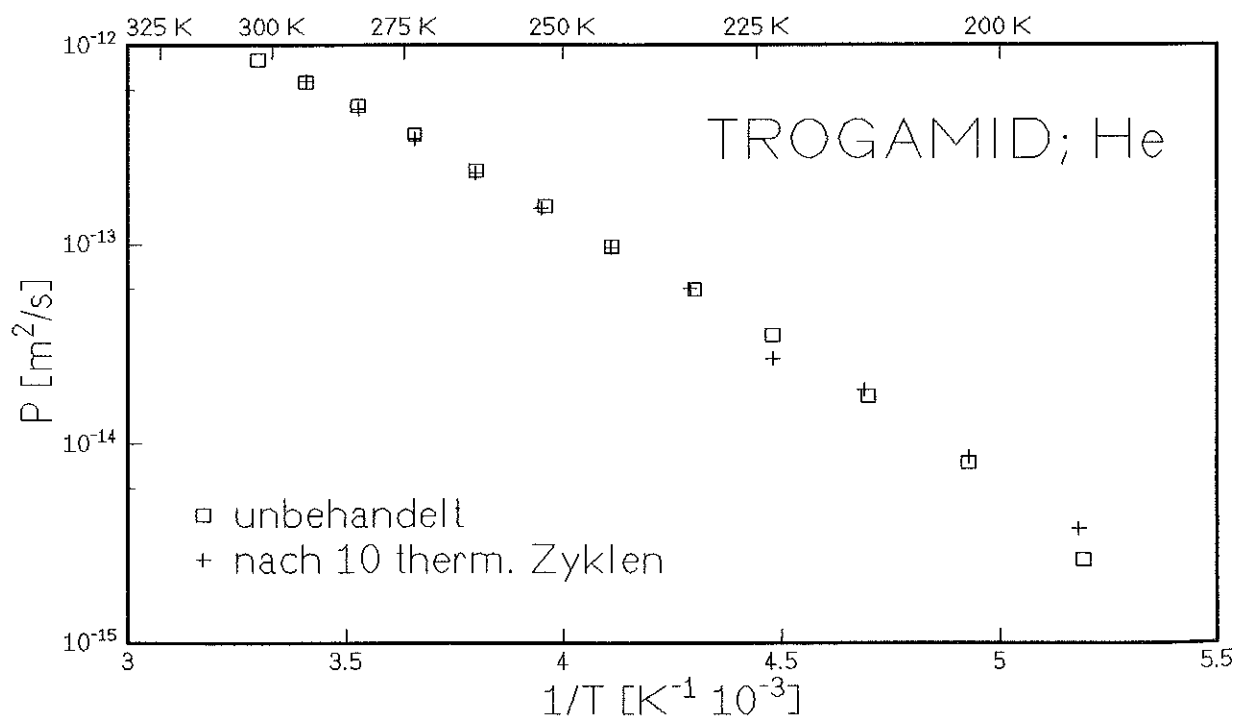


Abb. 6.21: Heliumpermeabilität von kurzfaserverstärktem Polyamid vor und nach thermischer Zyklierung

Vergleicht man die Permeationswerte dieses kurzfaserverstärkten Polyamids mit denen des bereits gemessenen unverstärkten Polyamids, so kann man keine Verbesserung der Sperreigenschaften feststellen. Ganz im Gegenteil besitzt das untersuchte unverstärkte Polyamid sogar bessere Sperreigenschaften als das kurzfaserverstärkte Polyamid. Dies ist vielleicht durch die unterschiedliche Art und Anzahl von Verarbeitungshilfsmitteln und Füllstoffen zu erklären, über die keinen näheren Angaben vorliegen. Man kann aber auf jeden Fall davon ausgehen, daß durch die einzelnen Kurzfasern, im Gegensatz zu den dichten Fasergeweben der bereits untersuchten Verbundmaterialien, die Diffusionswege nicht exponentiell verlängert werden. Somit sind Kurzfaserverstärkungen wahrscheinlich nicht generell zu einer Verbesserung der Sperreigenschaften von Kunststoffen geeignet, da sie anscheinend weniger Diffusionsumwege bewirken, wie Langfaserverstärkungen.

Tab. 6.10: Heliumpermeation P von kurzfaserverstärktem Polyamid vor und nach 10 thermischen Zyklen

TROGAMID BX 9724 sw E 70062	P bei 20°C [m ² /s]	E _p [kJ/mol]
unbehandelt	6.5 · 10 ⁻¹³	24
10 mal thermisch zyklert	6.6 · 10 ⁻¹³	24

6.5 Diffusion und Löslichkeit

Bei den reinen Thermoplasten, dem Epoxidharz ohne Verstärkungsfasern und dem kurzfaserverstärktem Polyamid konnte mit Hilfe der Zeitabhängigkeit der Leckrate im instationärem Zustand (siehe Kapitel 3.4) die Diffusion D separat ermittelt werden. Dazu wurde die Anlaufkurve der Leckrate bei einer konstanten Probentemperatur von + 20°C aufgenommen und ausgewertet. Bei gleichem Material konnte dabei festgestellt werden, daß die Diffusion von Helium jeweils höher ist als die von Wasserstoff, und diese wiederum höher als die von Methan (Tab. 6.11). Dies kann wieder mit den unterschiedlichen Moleküldurchmessern der drei Gase erklärt werden. Da die Permeation das Produkt von Diffusion und Löslichkeit ist, kann die Löslichkeit S aus den gemessenen Werten der Permeation und Diffusion, bei jeweils gleicher Temperatur, berechnet werden. Die so bestimmten Löslichkeiten verhalten sich direkt gegensätzlich zu den Diffusionswerten. So sind hier die Werte für Methan die größten, gefolgt von denen für Wasserstoff. Die Löslichkeit von Helium in diesen organischen Materialien ist wiederum jeweils niedriger als die von Wasserstoff, was mit Ergebnissen von Evans /41/ übereinstimmt.

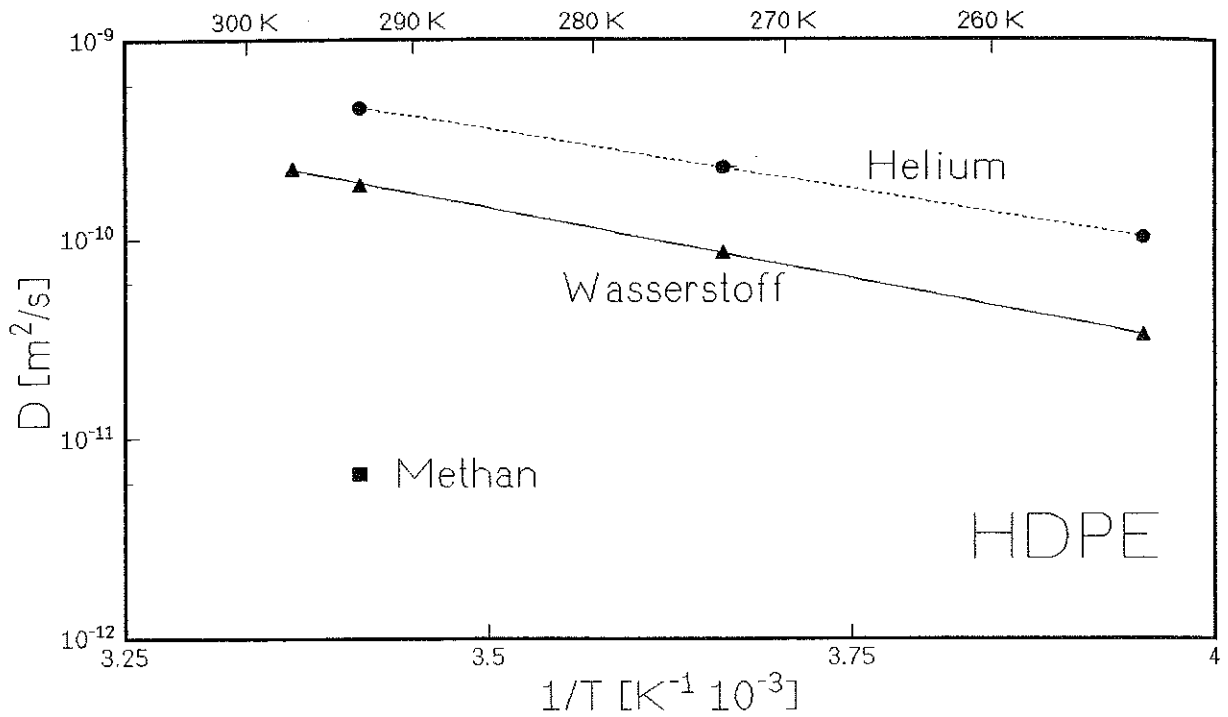


Abb. 6.22: Diffusion von Helium, Wasserstoff und Methan durch HDPE

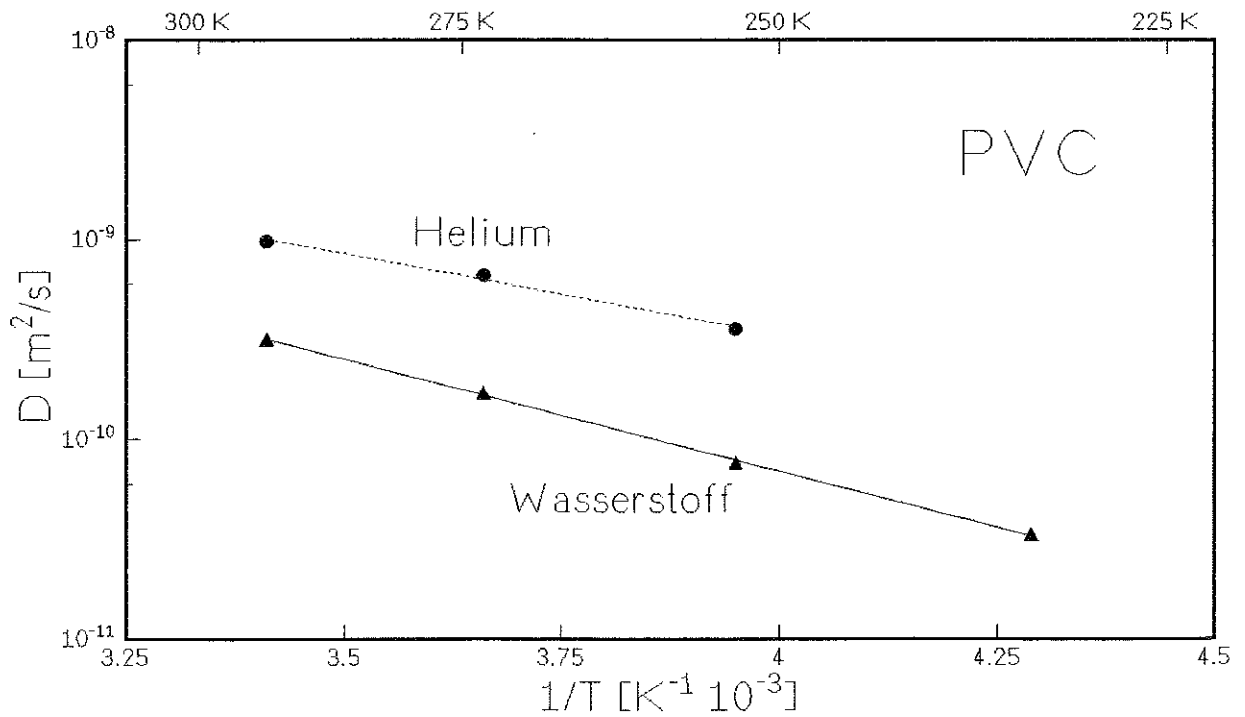


Abb. 6.23: Diffusion von Helium und Wasserstoff durch PVC

Für PVC und HDPE wurden zusätzlich separat die Diffusionswerte auch bei tieferen Temperaturen ermittelt (Abb. 6.22 und 6.23). Dabei ergab sich für die Diffusion, wie schon bei der

Gaspermeation, eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Beziehung. Die Aktivierungsenergien für den Diffusionsvorgang E_D sind bei gleichem Gas und Material nahezu identisch mit der Aktivierungsenergie des Permeationsvorganges E_P (Tabelle 6.12). Damit folgt aus Gleichung (3.10), daß die Löslichkeiten ziemlich unabhängig von der Temperatur sind (Abb. 6.24), d.h. die Aktivierungsenergie der Löslichkeit E_S geht gegen Null. Dies ist ein Beweis für die Annahme $|E_S| < E_D$ von Gleichung (3.11). Das stimmt mit Messungen von Disdier /40/ überein, und zeigt, daß der Permeationsvorgang hauptsächlich durch die Diffusion bestimmt wird.

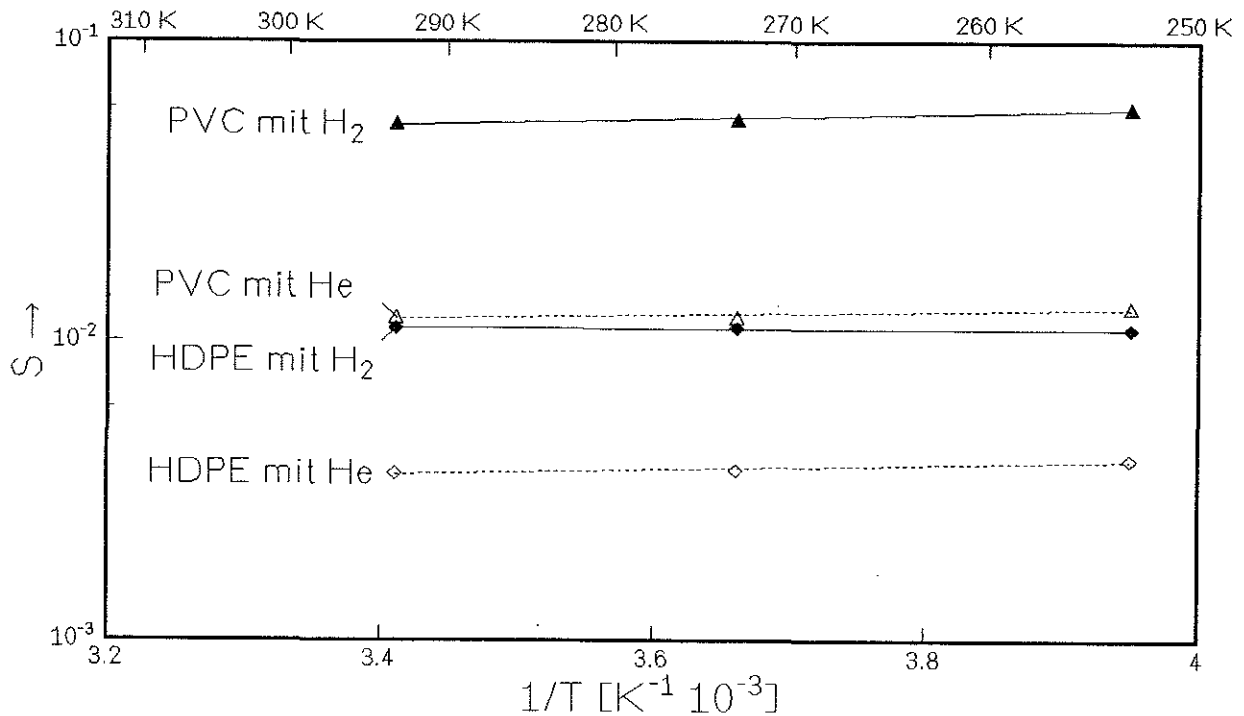


Abb. 6.24: Löslichkeit von Helium und Wasserstoff durch HDPE und PVC

Tab. 6.11: Diffusion D und Löslichkeit S für Helium, Wasserstoff und Methan

Material	Helium		Wasserstoff		Methan	
	D bei 20°C [m ² /s]	S bei 20°C	D bei 20°C [m ² /s]	S bei 20°C	D bei 20°C [m ² /s]	S bei 20°C
PVC	9.8 · 10 ⁻¹⁰	1.2 · 10 ⁻²	3.2 · 10 ⁻¹⁰	5.3 · 10 ⁻²		
PC	5.0 · 10 ⁻¹⁰	1.3 · 10 ⁻²	1.4 · 10 ⁻¹⁰	7.1 · 10 ⁻²		
HDPE	4.5 · 10 ⁻¹⁰	3.6 · 10 ⁻³	1.8 · 10 ⁻¹⁰	1.1 · 10 ⁻²	6.6 · 10 ⁻¹²	4.2 · 10 ⁻²
PA	4.7 · 10 ⁻¹¹	6.0 · 10 ⁻³	3.0 · 10 ⁻¹¹	1.1 · 10 ⁻²		
EP-Harz	2.1 · 10 ⁻¹⁰	9.0 · 10 ⁻³	3.2 · 10 ⁻¹¹	4.4 · 10 ⁻²		
TROGAMID	1.2 · 10 ⁻¹⁰	3.1 · 10 ⁻³				

Tab. 6.12: Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und Permeation E_p

Material	Helium		Wasserstoff	
	E_D [kJ/mol]	E_p [kJ/mol]	E_D [kJ/mol]	E_p [kJ/mol]
PVC	16	16	22	20
HDPE	23	22	27	27

Für die Verbundproben mit den Glas- bzw. Kohlenstoffasergeweben war die Bestimmung der Diffusion mit Hilfe der zeitlichen Anlaufkurve der Leckrate nicht möglich. Das kurzfaserverstärkte Polyamid dagegen zeigte ein Anlaufverhalten wie die homogenen, unverstärkten Kunststoffe. Das läßt auf ein sehr einheitliches Materialgefüge schließen, und deutet wieder darauf hin, daß Kurzfasern nicht zu einer Herabsetzung der Gaspermeabilität geeignet sind.

Aus der Betrachtung der Diffusions- und Löslichkeitswerte der untersuchten Materialien folgt damit:

- Die Diffusion von Helium ist bei den gemessenen Kunststoffen jeweils höher als die von Wasserstoff, die Löslichkeiten verhalten sich gerade gegensätzlich dazu.
- $|E_s| \ll E_D$. Daraus folgt, daß der Permeationsvorgang hauptsächlich von der Diffusion bestimmt wird.
- Das Diffusionsverhalten von kurzfaserverstärkten Kunststoffen entspricht dem von homogenen Materialien

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Permeabilität von verschiedenen Faserverbunden und unverstärkten Kunststoffen bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen untersucht. Dazu wurde eine Apparatur mit einem Quadrupol-Massenspektrometer und einem Verdampferkryostaten in Betrieb genommen, mit der Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 77 und 325 K möglich sind.

Bei den Verbundmaterialien handelte es sich vornehmlich um Epoxidharze mit einer Gewebeverstärkung aus Glasfasern bzw. Kohlenstofffasern. Zusätzlich wurden die thermoplastischen Kunststoffe PVC, PC, HDPE und PA untersucht, bei denen auch die Diffusion und Löslichkeit bestimmt wurde. Die Messungen erfolgten an unbehandelten Proben und an thermisch bzw. mechanisch zyklerten. Bei einigen Faserverbunden wurde auch noch der Einfluß verschiedener Beschichtungsmaterialien auf das Permeationsverhalten getestet. Als Versuchsgase dienten Helium, Wasserstoff und Methan.

Die Permeationsmessungen ergaben für alle Materialien eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Beziehung.

Die untersuchten Faserverbunde zeigten bei Raumtemperatur eine Gaspermeabilität, die nicht vernachlässigt werden kann. Zu tiefen Temperaturen hin wird der theoretische Permeationswert (aus einer Extrapolation der Arrhenius-Beziehung) jedoch so klein, daß er für praktische Anwendungen vernachlässigbar ist. In einem Temperaturbereich bis hinab zu 77 Kelvin zeigten die getesteten Glas- bzw. Kohlenstoffaserverbunde keine Kallecks durch Mikrorißwachstum innerhalb ihres Faser/Matrix-Gefüges, was zu einer Erhöhung der Permeabilität führen würde.

Bei den Messungen mit den Verbundmaterialien konnte auch eine Abnahme der Permeabilität mit steigendem Faservolumengehalt festgestellt werden. Dies wird auf einen exponentiellen Anstieg der Diffusionswege durch das Fasergewebe zurückgeführt. Bei Messungen mit einem kurzfaserverstärktem Polyamid stellte sich heraus, daß Kurzfasern im Gegensatz zu den Fasergeweben keine signifikante Verbesserung der Sperreigenschaften bringen. Weiterhin wurde registriert, daß die Sperreigenschaften der Glasfasern etwas besser sind als die der Kohlenstofffasern. Die Permeationswerte für Helium und Wasserstoff sind bei Raumtemperatur für die untersuchten Glas- und Kohlenstoffaserverbunde in der selben Größenordnung, die für Methan sind wesentlich niedriger. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffpermeation ist jeweils etwas höher als die der Heliumpermeation.

Weder thermische, noch mechanische Zyklierung hatten einen großen Einfluß auf das Permeationsverhalten der Faserverbunde (die Erhöhung der Permeation ist kleiner als 30 %).

Es zeigte sich auch, daß zu einer Verbesserung der Sperreigenschaften der Faserverbunde keine Oberflächenbeschichtungen geeignet sind. Dünne Oberflächenschichten von nur einigen Mikrometern Dicke erzielten keine Veränderung des Permeationsverhaltens, und dickere Schichten auf der Verbundoberfläche erwiesen sich als mechanisch instabil. Metallfolien mit einer Dicke von etwa 0.1 bis 0.25 mm, mittig in das Faserverbundsystem eingebettet, hingegen reduzierten die Gaspermeabilität auf Werte unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der Meßapparatur. Als besonders geeignet dafür stellten sich Zinnfolien heraus, die eine sehr gute Haftung mit der Epoxidharzmatrix der Faserverbunde besitzen. Diese Faserverbundsysteme mit einer nur 0.1 mm dicken eingebetteten Zinnfolie sind nicht nur vollständig gasundurchlässig (bei Raumtemperatur ist die Permeabilität niedriger als 10^{-15} m²/s), sondern sie sind auch ermüdungsfest gegen thermische und mechanische Beanspruchung.

Bei den Meßreihen mit den unverstärkten Thermoplasten konnte eine Abnahme der Gaspermeabilität mit steigendem Kristallinitätsgrad und steigender Packungsdichte nachgewiesen werden. So besitzen die teilkristallinen Kunststoffe PA bzw. HDPE bessere Sperreigenschaften als die amorphen Kunststoffe PC bzw. PVC. Die niedrigsten Permeationswerte konnten für das Polyamid gemessen werden, die in der Größenordnung der Werte der Faserverbundproben liegen. Weiter konnte festgestellt werden, daß die Gaspermeabilität eine Funktion des Moleküldurchmessers des permeierenden Gases ist. So sind die Permeationswerte des relativ großen Methanmoleküls für alle untersuchten Materialien wesentlich niedriger als die von Helium und Wasserstoff. Es zeigte sich ebenso, daß das Verhältnis der Permeationszahlen zweier Gase bei gleicher Temperatur für unterschiedliche Werkstoff nahezu konstant ist, und es somit möglich ist die Permeabilität eines Gases abzuschätzen, wenn Vergleichswerte für ein anderes Gas vorliegen.

Ziel der Arbeit war es einen ermüdungsfesten Werkstoff zu finden, der zum Bau von hochsollierten Lager- bzw. Transportbehältern für flüssige Gase geeignet ist. Die faserverstärkten Epoxidharze, mit mittig eingebetteter Zinnfolie, erwiesen sich bei den Messungen als hervorragendes Material hierfür, das sowohl gasundurchlässig, als auch ermüdungsfest ist.

8 Ausblick

Für zukünftige Permeationsmessungen bei tiefen Temperaturen ist es gerade für Wasserstoff und Methan notwendig das Vakuum, und damit die Restgaszusammensetzung der Meßapparatur noch weiter herabzusetzen. Dies ist notwendig um den jeweils störenden Gasuntergrund senken zu können. Hierfür ist eine Veränderung der Geräteanordnung bereits in Vorbereitung. Dazu werden die Zuleitungen vom Vakuumpumpstand zur Permeationszelle auf ein Minimum verkürzt, und gleichzeitig die Leitungsdurchmesser vergrößert. Dadurch wird das Saugvermögen des Pumpstands erhöht, und eine Erniedrigung des Vakuums um eine Zehnerpotenz erwartet.

Bei den reinen Kunststoffen zeigte Polyamid die besten Sperreigenschaften gegen Gaspermeation. Daher ist es für die Zukunft sicher von Interesse Polyamid mit einer Verstärkung aus verschiedenen Fasergeweben zu untersuchen. Ebenso sollte die Haftung dieser Materialien mit einer mittig eingebetteten Zinnfolie, gerade bei thermischer bzw. mechanischer Belastung, getestet werden.

Besonders bei den inhomogenen Faserverbundmaterialien muß der genaue Vorgang der Diffusion noch weiter untersucht werden, und weiter verbesserte Modelle aufgestellt werden.

9 Literaturverzeichnis

- /1/ H. Schönwald, R. Schräwer, P. Heilig
"Gasdurchlässigkeit von GFK-Laminaten"
Plastverarbeiter 31; Jahrgang 1980 Nr. 12; S. 741 - 745
- /2/ M.T. Callaghan
"Use of resin composites for cryogenic tankage"
Cryogenics 1991 Vol 31, S. 282 - 287
- /3/ P. Kudlicza
"Schwere Entscheidungen zum leichten Pkw"
VDI-Nachrichten 1996 Nr. 20
- /4/ J. Siebenlist
"Flüssigerdgas schlägt Brücke zum Wasserstoff-Antrieb"
VDI-Nachrichten 1995 Nr. 45
- /5/ M. Kesten
"Erdgas - ein alternativer Kraftstoff von morgen"
VDI-Nachrichten 1995 Nr. 46
- /6/ D. Evans, J.T. Morgan
"Cryogen Containment in Composite Vessels"
Advances in Cryogenic Engineering Materials 1985 Vol 32; S. 127 - 136
- /7/ S. Nishijima, T. Okada, K. Fujioka, Y. Kuraoka
"Gas permeation and performance of a fibre reinforced plastic cryostat"
Cryogenics 1988 Vol 28, S. 285 - 287
- /8/ U. Schmidtchen, T. Gradt, H. Börner, E. Behrend
"Temperature behaviour of permeation of helium through Vespel and Torlon"
Cryogenics 1994 Vol 34 Nr. 2; S. 105 - 109
- /9/ D. Evans, J.T. Morgan
"The Permeability of Composite Materials to Hydrogen and Helium Gas"
Advances in Cryogenic Engineering Materials Vol 34; S. 11 - 16
- /10/ T. Okada, S. Nishijima, K. Fujioka, Y. Kuraoka
"Gas Permeation and Performance of an FRP Cryostat"
Advances in Cryogenic Engineering Materials Vol 34; S. 17 - 24

- /11/ W. Schmidt
"Permeation von Gasen durch Kunststoffe im Temperaturbereich 150 K - 300 K"
SIEMENS Laborbericht; Erlangen 1988
- /12/ Bittner
"Eignung glasfaserverstärkter Kunststoffe für den Bau von superisolierten Behältern"
Bericht Nr. 25/1985 MESSER GRIESHEIM GmbH; 1985
- /13/ H. Tschamler, D. Rudorfer
"Systematische Untersuchungen über die Gasdurchlässigkeit von Kunststoffen"
Mitteilung aus dem Österreichischen Kunststoffinstitut 1972; S. 185 - 189
- /14/ W.R. Vieth
"Diffusion In and Through Polymers"
Carl Hanser Verlag; Munich, Vienna, New York, Barcelona 1991
- /15/ G.J. Van Amerongen
Journal Polymer Science 1950 Vol 5, S. 307
- /16/ U. König, H. Schuch
"Konstitution und Permeabilität von Kunststoffen",
Kunststoffe, 67, 1977; S. 27 - 31
- /17/ W.A. Rogers, R.S. Buritz, D. Alpert
"Diffusion Coefficient, Solubility, and Permeability for Helium in Glass",
Journal of Applied Physics 1954 Vol 25; S. 868 - 875
- /18/ R.M. Barrer
"Permeation, Diffusion, and Solution of Gases in Organic Polymers"
Transaction of the Faraday Society 1939 Vol 35; S. 628 - 643
- /19/ H.A. Daynes
"The Process of Diffusion through a Rubber Membrane"
Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1920 Vol 97; S. 286 - 307
- /20/ G. Hartwig
"Private Mitteilung"
- /21/ Betriebsanleitung Lecksuchgerät ASM 10; Firma Alcatel 1976
- /22/ Betriebsanleitung Mikro-Lecksucher ASM 7, Firma Alcatel

- /23/ "Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik"
Technische Information der Firma Balzers
- /24/ "Restgasanalyse mit Quadrupol-Massenspektrometern"
Technische Information der Firma Hiden Analytical
- /25/ P.H. Dawson
"Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications"
Elsevier, Amsterdam 1976
- /26/ "Das Arbeiten mit Turbomolekularpumpen"
Technische Information der Firma Balzers
- /27/ G. Hartwig, F. Krahn, G. Schwarz:
unveröffentlichter Bericht, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989
- /28/ G.W. Ehrenstein
"Faserverbund-Kunststoffe, Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften"
Carl Hanser Verlag, München Wien 1992
- /29/ R. Hübner
"Zug- und Schereigenschaften von Kreuzverbunden aus kohlenstoffaserverstärkten Polymeren bei tiefen Temperaturen"
FZKA-Bericht 5694; Karlsruhe 1996
- /30/ K. Schulte
"Faserverbundwerkstoffe mit Polymermatrix"
Forschungsbericht Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt,
DLR-FB 92-28, Köln 1991, S. 64 - 77
- /31/ J. Möckel, U. Fuhrmann
"Epoxidharze"
Verlag Moderne Industrie; Landsberg 1990
- /32/ R. Weiß
"Die Natur der Haftung an der Faser/Matrix-Grenzfläche von kohlenstoffaserverstärkten Polymer-Verbundkörpern und deren Modifizierbarkeit zur Erzielung maßgeschneiderter Verbundkörpereigenschaften"
Dissertation; Universität Karlsruhe 1984
- /33/ Technische Informationsschrift C-I-2; Shell Chemie

- /34/ Technical Information RES:69:3; Shell Chemicals
- /35/ F.R. Schwarzl
"Polymermechanik"
Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg 1990
- /36/ Produktinformation zu TROGAMID Entwicklungsprodukten; Hüls AG 1995
- /37/ J. Schuster, K. Friedrich
"Polymere Verbundwerkstoffe zerstörungsfrei geprüft"
Materialprüfung 36, 1994; S. 468 - 474
- /38/ Krautkrämer GmbH
"Taschenbuch über grundlegende Verfahren der Ultraschall Werkstoffprüfung"
- /39/ K. Pankoke
"Statische und zyklische Eigenschaften von unidirektionalen, kohlenstoffaserverstärkten Polymeren unter Axial- und Scherbelastung bei tiefen Temperaturen"
Dissertation; Universität Karlsruhe 1992
- /40/ S. Disdier, J.M. Rey, P. Pailler, A.R. Bunsell
"Helium Permeation in Composite Materials for Cryogenic Application"
Tagungsbericht ICMC; CERN 1996, zur Veröffentlichung in Cryogenics vorgesehen
- /41/ F.P. Evans, R. Gibson, C.G. Hutcheson, P.M.S. Jones
"Permeation and Diffusion of Hydrogen Isotopes and Helium through Polymeric Materials"
AWRE Report No. 0-45/63; Aldermaston, Berkshire 1963

10 Anhang

Anhang 1: Meßwerte zu Abbildung 6.4

GFEP-I unbehandelt mit Helium	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 21.4	1.7 · 10 ⁻¹³
+ 4.5	9.8 · 10 ⁻¹⁴
0.0	8.4 · 10 ⁻¹⁴
- 5.0	7.1 · 10 ⁻¹⁴
- 20.5	3.9 · 10 ⁻¹⁴
- 30.2	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 40.0	1.6 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	9.9 · 10 ⁻¹⁵
- 60.0	5.7 · 10 ⁻¹⁵
- 70.0	2.9 · 10 ⁻¹⁵
- 80.0	1.3 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-I 20 mal thermisch gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 20.0	2.4 · 10 ⁻¹³
+ 9.7	1.7 · 10 ⁻¹³
+ 3.7	1.3 · 10 ⁻¹³
- 6.8	8.8 · 10 ⁻¹⁴
- 17.6	6.4 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 2: Meßwerte zu Abbildung 6.5

CFEP-I unbehandelt mit Helium	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.5 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	3.5 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.7 · 10 ⁻¹³
+ 10.2	2.0 · 10 ⁻¹³
0.0	1.5 · 10 ⁻¹³
- 6.0	1.3 · 10 ⁻¹³
- 32.0	4.3 · 10 ⁻¹⁴
- 47.5	2.3 · 10 ⁻¹⁴

GFEP-I 20 mal thermisch gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	5.0 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	3.9 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	3.0 · 10 ⁻¹³
+ 9.6	2.3 · 10 ⁻¹³
- 1.7	1.6 · 10 ⁻¹³
- 11.8	1.1 · 10 ⁻¹³
- 33.1	4.5 · 10 ⁻¹³

Anhang 3: Meßwerte zu Abbildung 6.9

GFEP-II gemessen mit QMS 200	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.8 · 10 ⁻¹³
+ 30.3	3.8 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.9 · 10 ⁻¹³
+ 9.5	2.2 · 10 ⁻¹³
0.0	1.6 · 10 ⁻¹³
- 10.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 22.8	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 37.0	4.1 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 64.5	1.0 · 10 ⁻¹⁴
- 74.0	5.3 · 10 ⁻¹⁵
-80.0	3.0 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-II gemessen mit HAL 201	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.9 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	3.9 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	3.0 · 10 ⁻¹³
+ 9.7	2.2 · 10 ⁻¹³
- 0.8	1.6 · 10 ⁻¹³
- 10.5	1.2 · 10 ⁻¹³
- 21.5	8.2 · 10 ⁻¹⁴
- 33.5	5.3 · 10 ⁻¹⁴
- 40.2	4.0 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	2.7 · 10 ⁻¹⁴
- 59.9	1.8 · 10 ⁻¹⁴
- 69.7	1.2 · 10 ⁻¹⁴
- 79.7	7.3 · 10 ⁻¹⁵

Anhang 4: Meßwerte zu Abbildung 6.10

GFEP-II mit Helium	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.8 · 10 ⁻¹³
+ 30.3	3.8 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.9 · 10 ⁻¹³
+ 9.5	2.2 · 10 ⁻¹³
0.0	1.6 · 10 ⁻¹³
- 10.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 22.8	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 37.0	4.1 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 64.5	1.0 · 10 ⁻¹⁴
- 74.0	5.3 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-II mit Wasserstoff	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 25.8	4.1 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	3.1 · 10 ⁻¹³
+ 10.0	2.1 · 10 ⁻¹³
0.0	1.4 · 10 ⁻¹³
- 10.0	9.4 · 10 ⁻¹⁴
- 20.0	6.2 · 10 ⁻¹⁴
- 30.0	4.0 · 10 ⁻¹⁴
- 40.0	2.3 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 5: Meßwerte zu Abbildung 6.11

CFEP-I mit Helium	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 30.0	5.2 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.0 · 10 ⁻¹³
+ 10.2	3.1 · 10 ⁻¹³
- 0.8	2.3 · 10 ⁻¹³
- 10.7	1.6 · 10 ⁻¹³
- 20.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.5	7.4 · 10 ⁻¹⁴
- 40.6	4.9 · 10 ⁻¹⁴
- 50.4	2.9 · 10 ⁻¹⁴
- 58.1	1.9 · 10 ⁻¹⁴
- 70.5	8.7 · 10 ⁻¹⁵

CFEP-I mit Wasserstoff	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 20.0	4.9 · 10 ⁻¹³
+ 10.0	3.3 · 10 ⁻¹³
0.0	2.2 · 10 ⁻¹³
- 10.0	1.3 · 10 ⁻¹³
- 20.0	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 30.0	4.0 · 10 ⁻¹⁴
- 40.0	2.7 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 6: Meßwerte zu Abbildung 6.12

GFEP-II 56 % Faservolumenanteil	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.8 · 10 ⁻¹³
+ 30.3	3.8 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.9 · 10 ⁻¹³
+ 9.5	2.2 · 10 ⁻¹³
0.0	1.6 · 10 ⁻¹³
- 10.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 22.8	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 37.0	4.1 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 64.5	1.0 · 10 ⁻¹⁴
- 74.0	5.3 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-I 67 % Faservolumenanteil	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 20.0	2.1 · 10 ⁻¹³
+ 9.4	1.5 · 10 ⁻¹³
- 0.7	1.1 · 10 ⁻¹³
- 10.3	7.5 · 10 ⁻¹⁴
- 20.1	5.4 · 10 ⁻¹⁴
- 30.2	3.3 · 10 ⁻¹⁴
- 39.7	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 49.9	1.4 · 10 ⁻¹⁴

Epoxidharz unverstärkt	
T [°C]	P [m ² /s]
0.0	9.5 · 10 ⁻¹³
- 10.0	6.7 · 10 ⁻¹³
- 20.0	4.5 · 10 ⁻¹³
- 30.0	2.9 · 10 ⁻¹³
- 40.0	1.8 · 10 ⁻¹³
- 50.0	1.1 · 10 ⁻¹³
- 60.0	6.3 · 10 ⁻¹⁴
- 71.2	2.9 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 7: Meßwerte zu Abbildung 6.13

Glasfaservolumenanteil [%]	P bei 20°C [m ² /s]
0	$1.9 \cdot 10^{-12}$
56	$2.9 \cdot 10^{-13}$
67	$2.1 \cdot 10^{-13}$

Anhang 8: Meßwerte zu Abbildung 6.14

GFEP-II unbehandelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	$4.8 \cdot 10^{-13}$
+ 30.3	$3.8 \cdot 10^{-13}$
+ 20.0	$2.9 \cdot 10^{-13}$
+ 9.5	$2.2 \cdot 10^{-13}$
0.0	$1.6 \cdot 10^{-13}$
- 10.5	$1.1 \cdot 10^{-13}$
- 22.8	$7.3 \cdot 10^{-14}$
- 37.0	$4.1 \cdot 10^{-14}$
- 50.0	$2.3 \cdot 10^{-14}$
- 64.5	$1.0 \cdot 10^{-14}$
- 74.0	$5.3 \cdot 10^{-15}$
- 80.0	$3.0 \cdot 10^{-15}$

GFEP-II 10 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	$4.6 \cdot 10^{-13}$
+ 30.0	$3.7 \cdot 10^{-13}$
+ 20.0	$2.9 \cdot 10^{-13}$
+ 9.8	$2.2 \cdot 10^{-13}$
- 0.5	$1.6 \cdot 10^{-13}$
- 10.7	$1.2 \cdot 10^{-13}$
- 20.6	$8.2 \cdot 10^{-14}$
- 31.0	$5.5 \cdot 10^{-14}$
- 40.4	$3.8 \cdot 10^{-14}$
- 50.2	$2.3 \cdot 10^{-14}$
- 59.7	$1.4 \cdot 10^{-14}$
- 65.7	$9.4 \cdot 10^{-15}$
- 70.4	$6.5 \cdot 10^{-15}$
- 81.3	$2.2 \cdot 10^{-15}$

GFEP-II 100 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	$5.2 \cdot 10^{-13}$
+ 30.0	$4.3 \cdot 10^{-13}$
+ 20.0	$3.3 \cdot 10^{-13}$
+ 9.4	$2.5 \cdot 10^{-13}$
- 0.4	$1.9 \cdot 10^{-13}$
- 10.4	$1.4 \cdot 10^{-13}$
- 20.9	$9.3 \cdot 10^{-14}$
- 32.2	$6.0 \cdot 10^{-14}$
- 40.1	$3.7 \cdot 10^{-14}$
- 50.2	$2.2 \cdot 10^{-14}$
- 60.0	$1.3 \cdot 10^{-14}$
- 69.8	$7.0 \cdot 10^{-15}$
- 80.9	$2.7 \cdot 10^{-15}$

Anhang 9: Meßwerte zu Abbildung 6.15

CFEP-I unbehandelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	6.3 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	5.2 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.0 · 10 ⁻¹³
+ 10.2	3.1 · 10 ⁻¹³
- 0.8	2.3 · 10 ⁻¹³
- 10.7	1.6 · 10 ⁻¹³
- 20.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.5	7.4 · 10 ⁻¹⁴
- 40.6	4.9 · 10 ⁻¹⁴
- 50.4	2.9 · 10 ⁻¹⁴
- 58.1	1.9 · 10 ⁻¹⁴
- 70.5	8.7 · 10 ⁻¹⁵
- 80.0	3.8 · 10 ⁻¹⁵

CFEP-I 10 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	6.1 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	5.3 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.2 · 10 ⁻¹³
+ 9.6	3.2 · 10 ⁻¹³
- 0.6	2.4 · 10 ⁻¹³
- 10.3	1.7 · 10 ⁻¹³
- 20.1	1.2 · 10 ⁻¹³
- 30.3	8.0 · 10 ⁻¹⁴
- 40.2	5.4 · 10 ⁻¹⁴
- 49.8	3.2 · 10 ⁻¹⁴
- 60.2	1.8 · 10 ⁻¹⁴
- 70.0	8.5 · 10 ⁻¹⁵
- 79.5	2.8 · 10 ⁻¹⁵

CFEP-I 100 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	6.1 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	5.0 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.0 · 10 ⁻¹³
+ 9.3	2.4 · 10 ⁻¹³
- 1.1	1.1 · 10 ⁻¹³
- 19.5	4.6 · 10 ⁻¹⁴
- 40.3	3.1 · 10 ⁻¹⁴
- 59.8	1.8 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 10: Meßwerte zu Abbildung 6.16

CFEP-I unbehandelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 20.0	4.9 · 10 ⁻¹³
+ 10.0	3.3 · 10 ⁻¹³
0.0	2.2 · 10 ⁻¹³
- 10.0	1.3 · 10 ⁻¹³
- 20.0	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 30.0	4.0 · 10 ⁻¹⁴
- 40.0	2.7 · 10 ⁻¹⁴

CFEP-I 100 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 24.2	5.4 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.5 · 10 ⁻¹³
+ 10.0	3.0 · 10 ⁻¹³
0.0	2.0 · 10 ⁻¹³
- 10.0	1.3 · 10 ⁻¹³
- 20.0	8.7 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 11: Meßwerte zu Abbildung 6.17

GFEP-II unbehandelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.8 · 10 ⁻¹³
+ 30.3	3.8 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.9 · 10 ⁻¹³
+ 9.5	2.2 · 10 ⁻¹³
0.0	1.6 · 10 ⁻¹³
- 10.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 22.8	7.3 · 10 ⁻¹⁴
- 37.0	4.1 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	2.3 · 10 ⁻¹⁴
- 64.5	1.0 · 10 ⁻¹⁴
- 74.0	5.3 · 10 ⁻¹⁵
- 80.0	3.0 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-II mech. gezykelt bei 300 K	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	4.2 · 10 ⁻¹³
+ 30.2	3.2 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	2.6 · 10 ⁻¹³
+ 0.9	1.4 · 10 ⁻¹³
- 8.7	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.7	4.5 · 10 ⁻¹⁴
- 50.7	1.8 · 10 ⁻¹⁴
- 69.4	6.7 · 10 ⁻¹⁵
- 90.7	1.5 · 10 ⁻¹⁵

GFEP-II mech. gezykelt bei 77 K	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 20.9	4.0 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	3.9 · 10 ⁻¹³
+ 10.0	2.9 · 10 ⁻¹³
0.0	2.2 · 10 ⁻¹³
- 10.0	1.6 · 10 ⁻¹³
- 20.0	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.0	7.9 · 10 ⁻¹⁴
- 40.0	5.3 · 10 ⁻¹⁴
- 50.0	3.4 · 10 ⁻¹⁴
- 60.0	2.0 · 10 ⁻¹⁴
- 70.0	1.1 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 12: Meßwerte zu Abbildung 6.18

CFEP-I unbehandelt	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 40.0	6.3 · 10 ⁻¹³
+ 30.0	5.2 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	4.0 · 10 ⁻¹³
+ 10.2	3.1 · 10 ⁻¹³
- 0.8	2.3 · 10 ⁻¹³
- 10.7	1.6 · 10 ⁻¹³
- 20.5	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.5	7.4 · 10 ⁻¹⁴
- 40.6	4.9 · 10 ⁻¹⁴
- 50.4	2.9 · 10 ⁻¹⁴
- 58.1	1.9 · 10 ⁻¹⁴
- 70.5	8.7 · 10 ⁻¹⁵

CFEP-I mit Titanitrit	
T [°C]	P [m ² /s]
+ 30.0	4.9 · 10 ⁻¹³
+ 20.0	3.9 · 10 ⁻¹³
+ 10.1	3.0 · 10 ⁻¹³
- 0.6	2.3 · 10 ⁻¹³
- 10.3	1.7 · 10 ⁻¹³
- 20.4	1.1 · 10 ⁻¹³
- 30.3	7.6 · 10 ⁻¹⁴
- 40.3	5.2 · 10 ⁻¹⁴
- 52.2	2.7 · 10 ⁻¹⁴
- 59.9	1.9 · 10 ⁻¹⁴
- 69.8	1.0 · 10 ⁻¹⁴

Anhang 13: Meßwerte zu Abbildung 6.19

Helium	PVC	PC	HDPE	PA
T [°C]	P [m ² /s]	P [m ² /s]	P [m ² /s]	P [m ² /s]
+ 20.0	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$6.4 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$2.8 \cdot 10^{-13}$
+ 10.0	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$5.0 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$
0.0	$7.9 \cdot 10^{-12}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$8.6 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$
- 10.0	$6.2 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	
- 20.0	$5.0 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-13}$	
- 30.0	$3.8 \cdot 10^{-12}$		$2.7 \cdot 10^{-13}$	
- 40.0	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-13}$	
- 50.0	$1.8 \cdot 10^{-12}$		$8.4 \cdot 10^{-14}$	
- 60.0	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$		
- 70.	$8.2 \cdot 10^{-13}$			
- 80.0	$5.0 \cdot 10^{-13}$	$1.9 \cdot 10^{-13}$		
- 90.0	$2.7 \cdot 10^{-13}$			

Wasserstoff	PVC	PC	HDPE	PA
T [°C]	P [m ² /s]	P [m ² /s]	P [m ² /s]	P [m ² /s]
+ 20.0	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$3.4 \cdot 10^{-13}$
+ 10.0	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$7.6 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$
0.0	$9.4 \cdot 10^{-12}$	$5.3 \cdot 10^{-12}$	$9.6 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$
- 10.0	$6.7 \cdot 10^{-12}$	$3.7 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$
- 20.0	$4.7 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$3.6 \cdot 10^{-13}$	
- 30.0	$3.1 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	
- 40.0		$8.9 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	
- 50.0	$1.3 \cdot 10^{-12}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$		
- 60.0	$8.0 \cdot 10^{-13}$			

Anhang 14: Meßwerte zu Abbildung 6.20

PVC	Helium	Wasserstoff	Methan
T [°C]	P [m ² /s]	P [m ² /s]	P [m ² /s]
+ 20.0	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$
+ 10.0	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$8.4 \cdot 10^{-14}$
0.0	$7.9 \cdot 10^{-12}$	$9.4 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^{-14}$
- 10.0	$6.2 \cdot 10^{-12}$	$6.7 \cdot 10^{-12}$	$3.7 \cdot 10^{-14}$
- 20.0	$5.0 \cdot 10^{-12}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-14}$
- 30.0	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	
- 40.0	$2.5 \cdot 10^{-12}$		
- 50.0	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	
- 60.0	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$8.0 \cdot 10^{-13}$	
- 70.	$8.2 \cdot 10^{-13}$		
- 80.0	$5.0 \cdot 10^{-13}$		
- 90.0	$2.7 \cdot 10^{-13}$		

Anhang 15: Meßwerte zu Abbildung 6.21

TROGAMID unbehandelt		TROGAMID 10 mal therm. gezykelt	
T [°C]	P [m ² /s]	T [°C]	P [m ² /s]
+ 29.9	$8.4 \cdot 10^{-13}$	+ 20.0	$6.6 \cdot 10^{-13}$
+ 20.0	$6.6 \cdot 10^{-13}$	+ 10.0	$4.8 \cdot 10^{-13}$
+ 10.0	$5.0 \cdot 10^{-13}$	0.0	$3.4 \cdot 10^{-13}$
0.0	$3.6 \cdot 10^{-13}$	- 10.0	$2.3 \cdot 10^{-13}$
- 10.2	$2.4 \cdot 10^{-13}$	- 20.1	$1.5 \cdot 10^{-13}$
- 20.2	$1.6 \cdot 10^{-13}$	- 30.0	$9.6 \cdot 10^{-14}$
- 30.1	$9.8 \cdot 10^{-14}$	- 40.0	$6.0 \cdot 10^{-14}$
- 40.3	$5.9 \cdot 10^{-14}$	- 50.0	$2.7 \cdot 10^{-14}$
- 49.9	$3.5 \cdot 10^{-14}$	- 59.8	$1.9 \cdot 10^{-14}$
- 60.3	$1.7 \cdot 10^{-14}$	- 70.4	$8.6 \cdot 10^{-15}$
- 70.3	$8.0 \cdot 10^{-15}$	- 80.2	$3.7 \cdot 10^{-15}$
- 80.5	$2.6 \cdot 10^{-15}$	- 90.0	$8.1 \cdot 10^{-16}$

Anhang 16: Meßwerte zu Abbildung 6.22

HDPE	Helium	Wasserstoff	Methan
T [°C]	D [m ² /s]	D [m ² /s]	D [m ² /s]
+ 24.0		$2.3 \cdot 10^{-10}$	
+ 20.0	$4.6 \cdot 10^{-10}$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$6.6 \cdot 10^{-12}$
0.0	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-11}$	
- 20.0	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-11}$	

Anhang 17: Meßwerte zu Abbildung 6.23

PVC	Helium	Wasserstoff
T [°C]	D [m ² /s]	D [m ² /s]
+ 20.0	$9.8 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-10}$
0.0	$6.6 \cdot 10^{-10}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$
- 20.0	$3.6 \cdot 10^{-10}$	$7.6 \cdot 10^{-11}$
- 40.0		$3.3 \cdot 10^{-11}$

Anhang 18: Meßwerte zu Abbildung 6.24

	HDPE		PVC	
	Helium	Wasserstoff	Helium	Wasserstoff
T [°C]	S	S	S	S
+ 20.0	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
0.0	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$
- 20.0	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$