

Die spezifische Wärmekapazität und die thermische Längenausdehnung  
von Salz/Keramik-Kompositmaterialien für Temperaturen bis 1000 °C

Von der Fakultät Energietechnik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Winfried Notter**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. E.Hahne  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. H.Stetter  
Dr. rer. nat. R.Tamme

Tag der mündlichen Prüfung: 19.6.1995

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik  
der Universität Stuttgart

1995

## Kurzfassung

Untersucht werden die spezifische Wärmekapazität und die thermische Längenausdehnung von Salz/Keramik-Kompositmaterialien, die für eine effizientere Speicherung von Wärme bei Temperaturen um 1000 °C entwickelt werden. Durch die Einbindung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (bis 50%) in eine Oxidkeramik-Matrix aus SiO<sub>2</sub> oder MgO erhöht sich die Speicherkapazität des Kompositmaterials. Für eine Berechnung der genannten thermophysikalischen Größen aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten werden Modelle aufgestellt und ihre Anwendbarkeit durch einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen untersucht.

Zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität  $c$  bei hohen Temperaturen werden verschiedene Verfahren auf ihre Eignung untersucht. In theoretischen Untersuchungen wird der Verlauf des Meßsignals analytisch abgeleitet und numerisch simuliert. Der durch nichtlineare Zusammenhänge bei kalorimetrischen Messungen entstehende relative Fehler wird in Bezug auf Massen- und Emissionsgraddifferenzen zwischen Meß- und Referenzprobe untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Annahme, daß die Wärmekapazität der gesinterten Salz/Keramiken SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und MgO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einem einfachen Massenmischungsmodell berechnet werden kann. Dabei wird eine statistische Auswertung mittels einer  $\chi^2$ -Anpassung der Meßergebnisse an die Normalverteilung durchgeführt. Die Schmelzenthalpie der Salz/Keramiken liegt 20 – 30% unter der Schmelzenthalpie des reinen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die relative Längenausdehnung  $\Delta l/l_0$  wird zunächst für die gesinterten Komponenten bestimmt. Trotz hoher Porenanteile von 10% bis 40% zeigt sich nur eine geringe Abweichung gegenüber denselben Materialien in kristalliner Form. Wiederholte Messungen zur Längenausdehnung von MgO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Kompositmaterialien bis 1150 °C beweisen die thermische Stabilität des Materials. Die Längenausdehnung der Salz/Keramik-Kompositmaterialien streut dabei stark. Am Salzschnmelzpunkt bei 884 °C kommt es zu einer Schrumpfung der Proben um ca. 0.3%. Der Massenverlust liegt bei 1 – 2%. Proben aus SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind thermisch weniger stabil. Schon bei Temperaturen knapp über dem Salzschnmelzpunkt kommt es zu einem Ausdampfen des Salzes. Die gemessenen Längenausdehnungen werden mit verschiedenen Modellen verglichen, die teilweise mit Hilfe der Elastizitätstheorie entwickelt wurden. Es zeigt sich, daß die Anwendbarkeit der Modelle vom Porenanteil der Proben abhängt. Für die untersuchten Proben kann die Längenausdehnung näherungsweise mit einem einfachen Kristallitmodell berechnet werden. In der Nähe der maximalen Längenausdehnung der Salz/Keramik-Kompositmaterialien bei 800 °C weicht die nach dem Kristallitmodell berechnete Längenausdehnung um maximal 6.2% von der gemessenen Längenausdehnung ab.

## Abstract

### Heat capacity and thermal elongation of salt/ceramic composites at temperatures up to 1000 °C

Heat capacity and thermal elongation of salt/ceramic composites, which have been developed for more efficient heat storage at temperatures up to 1000 °C, are researched. As a means of including Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (up to 50%) in an oxide ceramic matrix consisting of SiO<sub>2</sub> or MgO the heat capacity of the composite is elevated. Models based on the properties of the single components were used to calculate the above mentioned thermophysical properties. Experimental and calculated results are compared.

The availability of different methods to determine specific heat capacity  $c$  at high temperatures is regarded. The curve of the measuring signal is analytically derived and numerically simulated. Non-linear relations of calorimetric measurements are evidence of a relation failure. Those influences are examined for mass differences and emission coefficient differences between measuring and reference samples. The possibility of calculating the heat capacity of sintered salt/ceramics by using a simple mass mixing model is validated by measuring results. Thereby a statistical comparison is performed by  $\chi^2$ -fitting of the results to a standard distribution. Salt/ceramic specific melting enthalpies are about 20 – 30% lower than those of pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Thermal elongation  $\Delta l/l_0$  is determined for the single components first. In spite of high pore fractions between 10% and 40% there is only a low deviation between sintered and crystalline materials. Repeated thermal elongation measurements of MgO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-composites up to 1150 °C validate thermal stability of the materials. The salt/ceramics elongations show a high scattering. At 884 °C, the melting point temperature of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a contraction of about 0.3% is measured. Mass decrement is about 1 – 2%. The SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-samples show a lower thermal stability. Even at temperatures which are slightly above melting point, the salt begins to evaporate. Different models, which are partly developed by using the theory of elasticity, are compared with experimental results. It is shown that practicability of the models depends on the pore fraction of the samples. It is possible to approximate the elongation of the researched samples by using a simple 'crystallite' model. The calculated elongation deviates to the measured elongation up to maximum of 6.2% at the maximal elongation at about 800 °C.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Salz/Keramik-Kompositmaterialien</b>	<b>10</b>
2.1	Die Bedeutung von Phasenwechselmaterialien für die Speicherung von Wärme und ihre Bewertung in der Literatur . . . . .	10
2.2	Anforderungen an die Kompositmaterialien . . . . .	13
2.3	Verwendete Materialien . . . . .	14
2.3.1	Trägermaterialien . . . . .	14
2.3.1.1	Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	14
2.3.1.2	Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) . . . . .	16
2.3.2	Salz . . . . .	17
2.3.2.1	Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) . . . . .	17
2.3.3	Salz/Keramik-Kompositmaterialien . . . . .	18
2.3.3.1	Herstellung und Zusammensetzung . . . . .	18
2.3.3.2	Struktur der Salz/Keramik-Kompositmaterialien . . . . .	19
	<b><u>Wärmekapazität der Salz/Keramik-Kompositmaterialien</u></b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Wärmekapazität und Verfahren zur Messung</b>	<b>24</b>
3.1	Die Wärmekapazität . . . . .	24
3.2	Kalorimetrie . . . . .	25
3.2.1	Das verwendete Kalorimeter . . . . .	25
3.3	Einwurf(DROP)-Kalorimetrie . . . . .	27
3.3.1	Auswirkungen nichtlinearer Zusammenhänge auf das Meßergebnis . . . . .	33
3.3.2	Meßgenauigkeit . . . . .	36
3.4	'DSC'-Kalorimetrie . . . . .	41
3.4.1	Meßgenauigkeit . . . . .	44

<b>4</b>	<b>Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>47</b>
4.1	Mischungsregel für Kompositmaterialien . . . . .	47
4.2	Spezifische Wärmekapazität $c$ der Komponenten . . . . .	47
4.3	Ergebnisse der Messungen an Salz/Keramik-Kompositmaterialien . . . . .	50
4.3.1	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kompositmaterialien . . . . .	51
4.3.2	$\text{MgO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kompositmaterialien . . . . .	58
4.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	61
	<b><u>Längenausdehnung der Salz/Keramik-Kompositmaterialien</u></b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Thermische Ausdehnung und Verfahren zur Messung</b>	<b>63</b>
5.1	Thermische Ausdehnung von Festkörpern . . . . .	63
5.2	Dilatometrie . . . . .	65
5.2.1	Verfahren im Hochtemperaturbereich . . . . .	66
5.2.2	Beschreibung des verwendeten Bähr-Dilatometers . . . . .	67
5.2.3	Durchführung der Messungen . . . . .	69
5.2.4	Fehlerbetrachtung . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Meßergebnisse</b>	<b>71</b>
6.1	Allgemeines . . . . .	71
6.2	Längenausdehnung der Komponenten . . . . .	72
6.2.1	$\text{MgO}$ . . . . .	72
6.2.2	$\text{SiO}_2$ . . . . .	74
6.2.3	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	76
6.3	Längenausdehnung der Salz/Keramik- Kompositmaterialien . . . . .	77
6.3.1	$\text{MgO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kompositmaterialien . . . . .	77
6.3.2	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kompositmaterialien . . . . .	82

<b>7 Berechnung der Längenausdehnung von Salz/Keramik-Kompositmaterialien</b>	<b>86</b>
7.1 Modelle zur Berechnung der Längenausdehnung von Kompositmaterialien	86
7.1.1 Einfache Modelle . . . . .	86
7.1.2 Komplexe Modelle . . . . .	87
7.1.3 Validierung des Modells nach Hashin und Shapery . . . . .	92
7.2 Berechnungen und Messungen im Vergleich . . . . .	93
7.2.1 MgO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Kompositmaterialien . . . . .	93
7.2.2 SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Kompositmaterialien . . . . .	100
7.3 Diskussion der Ergebnisse . . . . .	102
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>Anhang</b>	<b>111</b>
Mathematischer Anhang . . . . .	111
Herleitung des Temperaturverlaufs im Meßtiegel . . . . .	111
Herleitung des Längenausdehnungskoeffizienten nach Hashin und Shapery .	116
Der thermostatisierte Einwurf . . . . .	120
Tabellen . . . . .	125
<b>Literatur</b>	<b>129</b>