

Kurzbericht

Forschungsinitiative Zukunft Bau, ein Forschungsprogramm des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS),

Aktenzeichen: SF – 10.08.18.7-11.2 / II 3

Projektlaufzeit: 01. 07. 2011 bis 31. 07. 2013

Der Forschungsbericht wurde mit Mitteln der Forschungsinitiative Zukunft Bau des Bundesinstitutes für Bau-, Stadt- und Raumforschung gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt des Berichts liegt beim Autor.

In Zusammenarbeit mit FIW (München) und VARIOTEC GmbH & Co. KG (Neumarkt)

Entwicklung von Permeationsmesstechnik zur Bestimmung der für Vakuum- Isolations-Paneele (VIP) kritischen Gasdurchlässigkeit

Institutsleiter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer

Projektleiter:

Dipl. Ing. Harald Beese

Telefon: 0351/ 83391 3356

Telefax: 0351/ 83391 3300

E-mail: harald.beese@iws.fraunhofer.de

Mitarbeiter:

Dr. Wulf Grählert

Susann Schulz

Fraunhofer-Institut
Werkstoff- und Strahltechnik
Winterbergstraße 28
D-01277 Dresden

Juni 2013

1 Ziel der Forschungsaufgabe

Vakuum- Isolations-Paneele (VIP) stellen eine neue Baumaterialklasse zur thermischen Isolierung von Baukörpern dar, welche auf dem „Thermoskannenprinzip“ beruht. Dabei wird ein evakuiertes Volumen durch einen Stützkern mittels hochporöser Materialien aufrechterhalten, wobei die Trennung zur Atmosphäre durch Hüllfolien mit äußerst hohen Gasbarriereeigenschaften gewährleistet wird. Zur Aufrechterhaltung des niedrigen Innendrucks dürfen sich die Barriereeigenschaften der Hüllfolie sowie deren Versiegelungsnähte über die gesamte Lebensdauer des Baukörpers (~ 20 –50 Jahre) nicht signifikant verschlechtern.

Zur Wahl geeigneter Hüllfolien und zu deren Qualitätskontrolle ist ein aussagefähiger Test ohne den Arbeits- und Kostenaufwand einer extra dafür durchzuführenden VIP-Herstellung notwendig. Die Messzeit eines solchen Tests soll signifikant unter der notwendigen Zeit zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitsänderung am VIP liegen und die maßgeblichen Transportprozesse und Gase berücksichtigen.

Wasserdampf wird als das kritischste Gas angesehen, dass die Funktionstüchtigkeit der VIPs maßgeblich beeinflusst. Eindringender Wasserdampf erhöht einerseits den Innendruck, erhöht aber andererseits auch signifikant die Festkörperwärmeleitung aufgrund der Adsorption am porösen Stützkernmaterial. Neben Stickstoff und Sauerstoff ist Wasserdampf das in der Atmosphäre am häufigsten vorhandene Gas, wodurch ein hoher Partialdruckunterschied zwischen der Hüllfolieninnenseite und -außenseite gegeben ist. Zudem sind die verfügbaren Barrierefolien für Wasserdampf weitaus stärker durchlässig, als für die inerten Gase.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Wasserdampfpermeationsrate verschiedener kommerziell verfügbarer und für VIP-Anwendungen geeigneter Barrierefolien bestimmt. Als Grundlage dient die am Fraunhofer IWS entwickelte Messtechnik zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Barrierefolien auf Basis der Laserdiodenspektroskopie. Diese bietet im Ver-

gleich zu derzeit am Markt erhältlichen Messtechniken eine signifikant geringere untere Nachweisgrenze (Wasserdampfdurchlässigkeit $WDD < 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

Weiterhin war ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen das Alterungsverhalten der Barrierefolien festzustellen. Dazu wurden die ausgewählten Barrierefolien beschleunigt gealtert und in periodischen Abständen gemessen.

Während der Verarbeitung der Barrierefolien und beim Einsatz der VIPs kommt es zur mechanischen Beanspruchung der Folien. Da sich aufgrund von Beschädigungen die Permeationsraten deutlich von denen der Ausgangsfolien unterscheiden können, wurden neben der Wasserdampfdurchlässigkeit der Rohfolien auch die Wasserdampfdurchlässigkeit definiert beanspruchter Folien untersucht.

Eine zentrale Aufgabe im Projekt stellt die Charakterisierung der Siegelnaht hinsichtlich der Wasserdampfpermeation dar. Da sich die Standardmesstechnik für flache Substrate für diese Aufgabe nicht eignet, wurde ein geeigneter Messadapter entworfen, aufgebaut und getestet.

2 Durchführung der Forschungsaufgabe

Für die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit steht eine Reihe von Messmethoden zur Verfügung. Von den Umgebungseinflüssen abgeleitet, bildet die Absolutdruckmethode am besten die Verhältnisse am VIP ab und scheint damit die bevorzugte Methode. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass sowohl bei der Absolutdruckmethode, als auch bei der quasi-isostatischen Methode (nahezu gleicher Absolutdruck, unterschiedlicher Wasserdampfpartialdruck) der gemessene Anstieg der Wasserdampfkonzentration in der Gasphase aufgrund der Wasserdampfsorption am Messsystem sowie an der Probe eine um einen Faktor von 2 bis 35 unterbestimmte Wasserdampfdurchlässigkeit [1], [2] bewirkt.

Ein Verfahren, das die Menge des durch die Barriere permeierten Wasserdampfes vollständig bestimmt, ist das isostatische Trägergasverfahren. Durch die Verwendung eines laserdiodespektroskopischen Sensors anstatt des ge-

mäß Norm (DIN EN ISO 15106-3) beschriebenen coulometrischen Sensors, lässt sich die untere Nachweisgrenze bis auf etwa $9 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ absenken. Noch geringere Wasserdampfdurchlässigkeiten lassen sich zuverlässig mit den bei Beese [4] gezeigten Diffusionsverfahren und einem Kombinationsverfahren aus Gasphasenakkumulation und Massenbestimmung während der anschließenden Ausspülphase bestimmen. Allen zuverlässig arbeitenden Messmodi ist gemein, dass eine gesicherte Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit erst im Gleichgewichtszustand möglich ist. Das heißt, dass sich ein konstanter Wasserdampfgradient in der zu untersuchenden Hüllfolienprobe eingestellt hat, als auch, dass sich ein Gleichgewicht zwischen der an den (Messzellen- und Proben-) Oberflächen adsorbierten Wasserdampfbelegung und der Wasserdampfkonzentration in der Gasphase eingestellt hat.

Unter Beachtung der Anforderungen an VIP-Barrierefolien wie einer geringen Kantenableitung, kommerzieller Verfügbarkeit, Laminierbarkeit u.a.m. wurden folgende metallisierte Barrierefolien hinsichtlich ihrer Wasserdampfdurchlässigkeit getestet.

Tabelle 1: Für die Untersuchungen ausgewählte Barrierefolien

Foliennummer	Hersteller	Bezeichnung	Schichtaufbau
1	Hanita	V07421	2-fach Aluminium beschichtet
2	Hanita	V08621	3-fach Aluminium beschichtet
3	Rexor	Rexotherm CIV 8 C 90	3-fach Aluminium beschichtet
4	Braun	Vakuumfolie	2-fach Aluminium beschichtet
5	Reuther	VIP 270730	unbekannt

3 Zusammenfassung der Ergebnisse

3.1 Vergleich WDD ausgewählter Folien

Zunächst wurden die im Datenblatt der ausgewählten Proben angegebene WDD überprüft. Dazu wurden von jedem Folientyp drei Proben (Größe: DIN-A4) jeweils 48h lang bei 38 °C und 90 % r.F. gemessen. Die ermittelten Werte liegen in allen Fällen unter den im Datenblatt angegebenen Wasserdampfdurchlässigkeiten.

Tabelle 2: Vergleich gemessene Wasserdampfdurchlässigkeiten mit den Angaben aus dem Datenblatt

Foliennummer	Hersteller	Bezeichnung	WVTR / g m ⁻² d ⁻¹ Datenblatt	WVTR ° / g m ⁻² d ⁻¹ HiBarSens	Standardabw. g m ⁻² d ⁻¹ HiBarSens
1	Hanita	V07421	< 0.02**	0,0141 *	0,0020
2	Hanita	V08621	< 0.01**	0,0086*	0,0001
3	Rexor	Rexotherm CIV 8 C 90	< 0.03*	0,0137*	0,0019
4	Braun	Vakuumfolie		0,3000*	0,0128
5	Reuther	VIP 270730	< 0.1*	0,0083*	0,0004

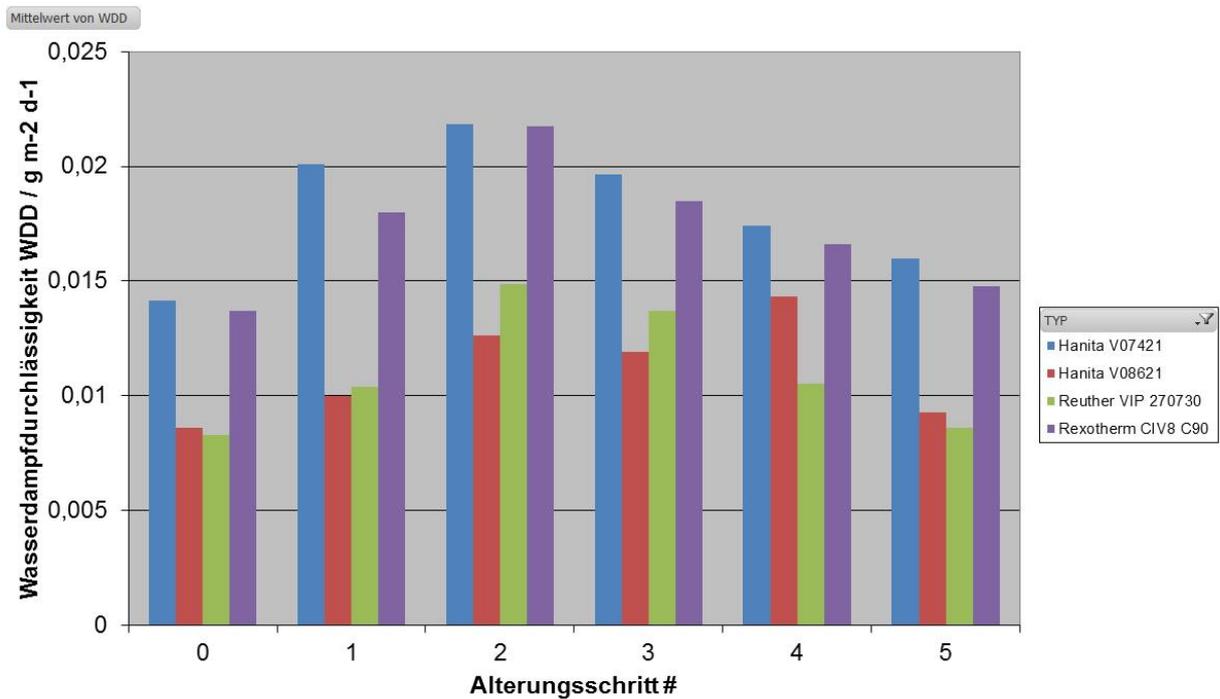
* 38°C 90 % r. F
 ** 38°C 100 % r. F
 ° 48 h Messzeit

Zur Charakterisierung des dynamischen Verhaltens wurde die Durchbruchzeit einer Barrierefolie (Hanita V08621) bei 38 °C nach einem Sprung der relativen Feuchte des vorgelegten Gases von 0 % r.F. auf 90 % r.F. mit 95 Stunden bestimmt. Zum Erreichen von 90 % des im Gleichgewichtszustand bestimmten Wertes der Wasserdampfdurchlässigkeit wurden bereits 240 Stunden benötigt. Eine zuverlässige Wasserdampfdurchlässigkeitsmessung ist erst nach vollständigem Durchbruch und der Etablierung aller Gleichgewichte möglich. Vor dieser Zeit wird der ermittelte Wert der Wasserdurchlässigkeit maßgeblich durch das Ausgasen des in der Barrierefolie gebundenen Wasserdampfes und durch die Geschwindigkeit mit der dieser Wasserdampf aus der umgebenden Gasphase abtransportiert wird (Abtransportrate) bestimmt. Das Ausgasen hängt wiederum unmittelbar von den im Vorfeld der eigentlichen Messung herrschenden Lagerbedingungen der Barrierefolie ab. Bei einer Lagerung bei geringer Gasfeuchte kann so die Messkurve ein flaches Minimum durchlaufen, welches fälschlicherweise als stationärer Zustand interpretiert werden kann und damit eine Unterbestimmung der tatsächlichen Wasserdampfdurchlässigkeit darstellt. Nach einer Messzeit von > 10 Tagen liegt die Wasserdampfdurchlässigkeit der Barrierefolie (Hanita V08621) mit $1,68 \times 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ um 68 % oberhalb der im Datenblatt spezifizierten Wasserdampfdurchlässigkeit und 98 % über der bei 48h ermittelten Wasserdampfdurchlässigkeit. Messzeiten von „einigen Tagen“ sind nicht mit einem Screening verschiedener thermischer und mechanischer Beanspruchung vereinbar, weshalb im Folgenden lediglich 48h Messungen der an Laboratmosphäre gelagerten Proben durchgeführt wurden. Mit Hilfe dieser Messungen kann zwar nicht die wahre Wasserdampfdurchlässigkeit der Proben bestimmt werden, jedoch können

trotzdem signifikante Beschädigungen der Proben schnell und sicher erkannt werden.

3.2 Thermische Alterung

Die thermische Alterung der Barrierefolien erfolgt nach der DIBt-Methode. Diese Prozedur entspricht etwa einer realen Alterung von 5 – 10 Jahren. Nach verschiedenen Alterungsstufen wurden jeweils drei Barrierefolien jedes Folientyps entnommen und vermessen. Mit dem 48h Schnelltest konnte innerhalb der Messunsicherheit für keine Barrierefolie eine signifikante Beeinflussung der Wasserdampfdurchlässigkeit aufgrund von Alterungsprozessen festgestellt werden.



T-Zyklus
 Abbildung 1: gemessene Wasserdampfdurchlässigkeit der Hüllfolien (ohne Braunfolie) nach Alterungsstufen 0-5 (38 °C, 90 % r.F.)

Der zu beobachtende charakteristische Verlauf der Wasserdampfdurchlässigkeit mit zunehmender Alterung, bei dem die Wasserdampfdurchlässigkeit sich über ein Maximum wieder dem Wert der unbehandelten Probe annähert, ist auf allein auf die Lagerbedingungen zurückzuführen. Die unbehandelten Proben wurden im Winter bei geringer Luftfeuchte gelagert und konnten somit weniger Wasser lösen, als die Proben nach dem zweiten und dritten Alterungsschritt, die im Sommer bei hoher Luftfeuchtigkeit gelagert wurden. Die Messung nach dem 5. Alterungsschritt erfolgte wieder im Winter, sodass die Probe unmittelbar vor der Messung wieder einer lediglich geringen Luftfeuch-

tigkeit ausgesetzt war. Diese Theorie wurde durch eine im Winter durchgeführte Wiederholungsmessung von bereits nach dem zweiten und dritten Alterungsschritt im Sommer gemessenen Proben bestätigt.

3.3 Mechanische Beanspruchung

Zur Untersuchung des Einflusses mechanischer Beanspruchungen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit der ausgewählten Barrierefolien wurde ein Knicktest mit 90° und 180° Falzungen mit und ohne Knickpunkten (Kreuzungspunkte der Knickstellen) sowie mechanische Wechselbelastungsversuche mit bis zu 164000 Zyklen durchgeführt. Lediglich bei den Versuchen mit 180° Falzungen wurden 20-40 % höhere Wasserdampfdurchlässigkeiten gegenüber den Rohfolien nachgewiesen. Bezieht man diese höhere Durchlässigkeit auf die Knicklänge, ergibt sich für ein VIP der Größe 500 x 500 x 20 mm³ nur noch eine um 2,6 % höhere Wasserdampfdurchlässigkeit. Diese Ergebnisse zeigen, dass die ausgewählten Barrierefolien hinreichend robust gegenüber den an VIP auftretenden Beanspruchungen sind.

3.4 Siegelnahtmessung

Die Siegelnaht beschreibt den Bereich, an dem zwei Barrierefolien miteinander verklebt oder zusammen laminiert sind. An dieser Fügestelle existiert prozessbedingt keine schützende Metallisierung und es ergibt sich ein Pfad für das Eindringen von Wasserdampf bzw. anderer Gase, die sogenannte Querdiffusion. Allgemein wird die Gasdurchlässigkeit dieser Fügestelle durch die verwendeten Materialien, deren geometrischen Dimensionen (Höhe und Breite) und deren Verarbeitung (Sauberkeit, Siegeltemperatur, Anpressdruck usw.) bestimmt. Die Charakterisierung der Wasserdampfdurchlässigkeit der Siegelnaht ist eine messtechnische Herausforderung, da Siegelnähte unterschiedliche Geometrien und Formen aufweisen und sich somit deren Abdichtung während der Messung schwierig gestaltet.

Zur Beurteilung der für VIP kritischen Dichtheit von Siegelnähten wurde ein Siegelnahtmessadapter entwickelt. Mit dem Siegelnahtmessadapter ist die Wasserdampfdurchlässigkeit von Probekörpern mit verschiedenen ausgeführten Siegelnähten und Verhältnissen von Siegelnahtlänge zur Folienoberfläche messbar.



Abbildung 2: Prüfkörper mit Siegelnahtmessadapter in Klimaschrank

Erste Ergebnisse bei Verwendung des Siegelnahtmessadapters zeigten eine um 30 % höhere Wasserdampfdurchlässigkeit für Probekörper mit Siegelnähten im Vergleich zur Wasserdampfdurchlässigkeit allein der Barrierefolie. Bezieht man diese wiederum auf ein VIP der Größe 500 x 500 x 20 mm³ ergibt sich unter Verwendung der Barrierefolie Hanita V08621 eine um lediglich 4,4 % höhere Wasserdampfdurchlässigkeit. Weitere systematische Untersuchungen mit anderen Barrierefolien und Siegelparametern sind hier anzustreben.

3.5 Schlussfolgerungen für den Druckanstieg im VIP und die Wärmeleitfähigkeit

Im durchgeführten Projekt wurde weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit ausgewählter Barrierefolien bestimmt. Mit diesen Daten lässt sich der Druckanstieg im VIP aufgrund von realen jährlichen Temperaturverläufen berechnen. Eine entscheidende Rolle bei der Berechnung spielt dabei die Wasserdampfadsorption. Anhand einer Adsorptionsisotherme konnte der Einfluss der Adsorption auf den Innendruck in der Berechnung berücksichtigt werden.

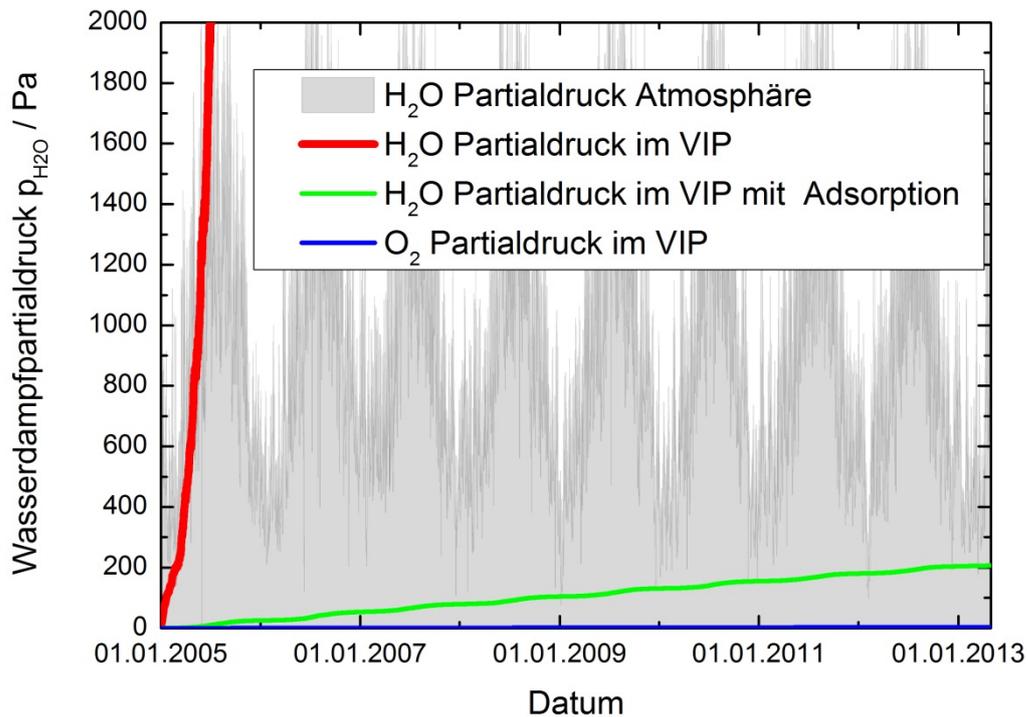


Abbildung 3: Simulation des Druckanstieges in einem VIP

Anhand der gezeigten Methodik lässt sich für verschiedene VIP-Größen und VIP- Stützkernmaterialien die entsprechende VIP-Lebensdauer prognostizieren. Unter Verwendung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit der Barrierefolie (Hanita V08621) und der Wasserdampfadsorptionsisotherme des Stützkernmaterials sowie unter Berücksichtigung eines realen Temperaturverlaufes erhält man in der Simulation eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit von $0,03 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Im Vergleich dazu wurde durch Sprengard ([5] Abbildung 27) der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Alterungsprozessen bei 23°C und $80\% \text{ r.F.}$ mit $0,1 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ a}^{-1}$ gemessen. Der Unterschied um einen Faktor 3 kann plausibel durch unterschiedlichen Folienmaterialien erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Druckanstieg im VIP maßgeblich, durch die Wasserdampfpermeation bestimmt wird. Mit höheren Temperaturen und höheren atmosphärischen Feuchtekonzentrationen steigt die Wasserdampfdurchlässigkeit exponentiell und damit auch der Innendruck im VIP. Anhand der Bestimmung von Wasserdampfdurchlässigkeiten ist es möglich, Barrierefolien hinsichtlich ihrer Anwendungstauglichkeit für Vakuumisola-

tionspaneele zu evaluieren. Bereits nach wenigen Tagen Messzeit lassen sich Lebensdauern für daraus hergestellte VIP abschätzen.

Eine Verwendung der Permeationsmessung zur Eingangskontrolle jeder Folienecharge ist empfehlenswert, da die Wasserdampfdurchlässigkeiten der Barrierefolien produktionsbedingten Schwankungen unterliegen.

4 Literaturverzeichnis

- [1] BEESE, H.: *HiBarSens: Tunable diode laser spectroscopy for ultra barrier measurement* (Web Coating & Handling Conference 2012). Myrtle Beach, 23.10.2012
- [2] BEESE, Harald: *Reliable determination of the water vapor transmission rate of ultra-high barrier samples in the 10⁻⁴ to 10⁻⁶ g m⁻² d⁻¹ range enabled by tunable diode laser spectroscopy* (SVC TechCon 2013). Providence, 22.04.2013
- [3] DIN EN ISO 15106-3. Mai 2005. *Kunststoffe-Folien und Flächengebilde Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit-Teil3: Elektrolytnachweis-Sensorverfahren*
- [4] BEESE, H.: *Permeationsmesssysteme für Wasserdampf auf Basis der Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie* : Fraunhofer IRB Verlag, 2013
- [5] SPRENGARD, Christoph ; SPITZNER, Martin H.: *Energetische und wirtschaftliche Optimierung von VIP-Paneelen : Optimierung der energetischen Eigenschaften und der Wirtschaftlichkeit von VIP-Paneelen durch die optimale Kombination von Kieselsäure-, Mineralfaser- und EPS-Dämmstoff*. München, 31.01.2011 (FO-06/08)