

# Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen

bei tiefen Temperaturen z. T. überraschende Änderungen der Eigenschaften

Beispiel:

100 kg Cu, abzukühlen mit LHe von 77 K  $\rightarrow$  4 K

Cu:  $c = 0,385 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$

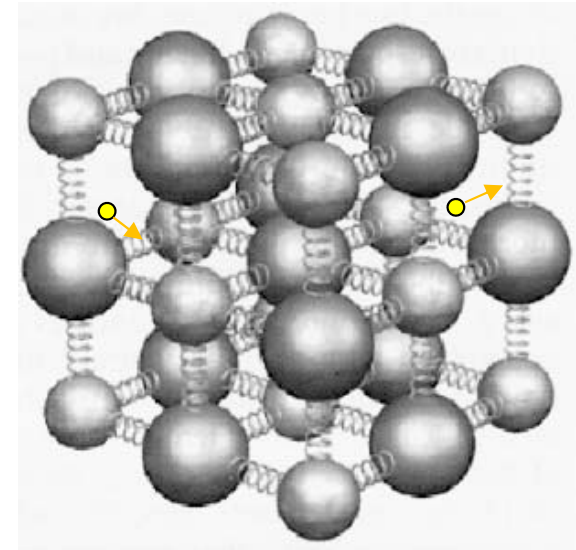
LHe:  $h_v = 2,6 \text{ kJ/l}$

$$\begin{aligned} V_{\text{LHe}} &= Q / h_v = c \cdot m \cdot \Delta T / h_v = \\ &= 0,385 \text{ kJ} \cdot 100 \text{ kg} \cdot 73 \text{ K} / 2,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K} \approx 1100 \text{ l}_{\text{LHe}} \end{aligned}$$

aber: Im Experiment nur 200...300  $\text{l}_{\text{LHe}}$  notwendig!



## a) spezifische Wärme



hohe Temperaturen:

**Phononenanteil dominiert;  
c entspricht Zahl der Freiheitsgrade**

$$c_m = 3 N_A \cdot k \approx 25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

tiefe Temperaturen:

**Freiheitsgrade nach und nach eingefroren**

**⇒ c nimmt stark ab, proportional zu  $T^3$**

sehr tiefe Temperaturen:

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| - Isolatoren:             | $c \propto T^3$           |
| - Metalle (normalleitend) | $c \propto T^1$           |
| - Metalle (supraleitend)  | $c \propto T^1 \dots T^3$ |

## spezifische Wärme

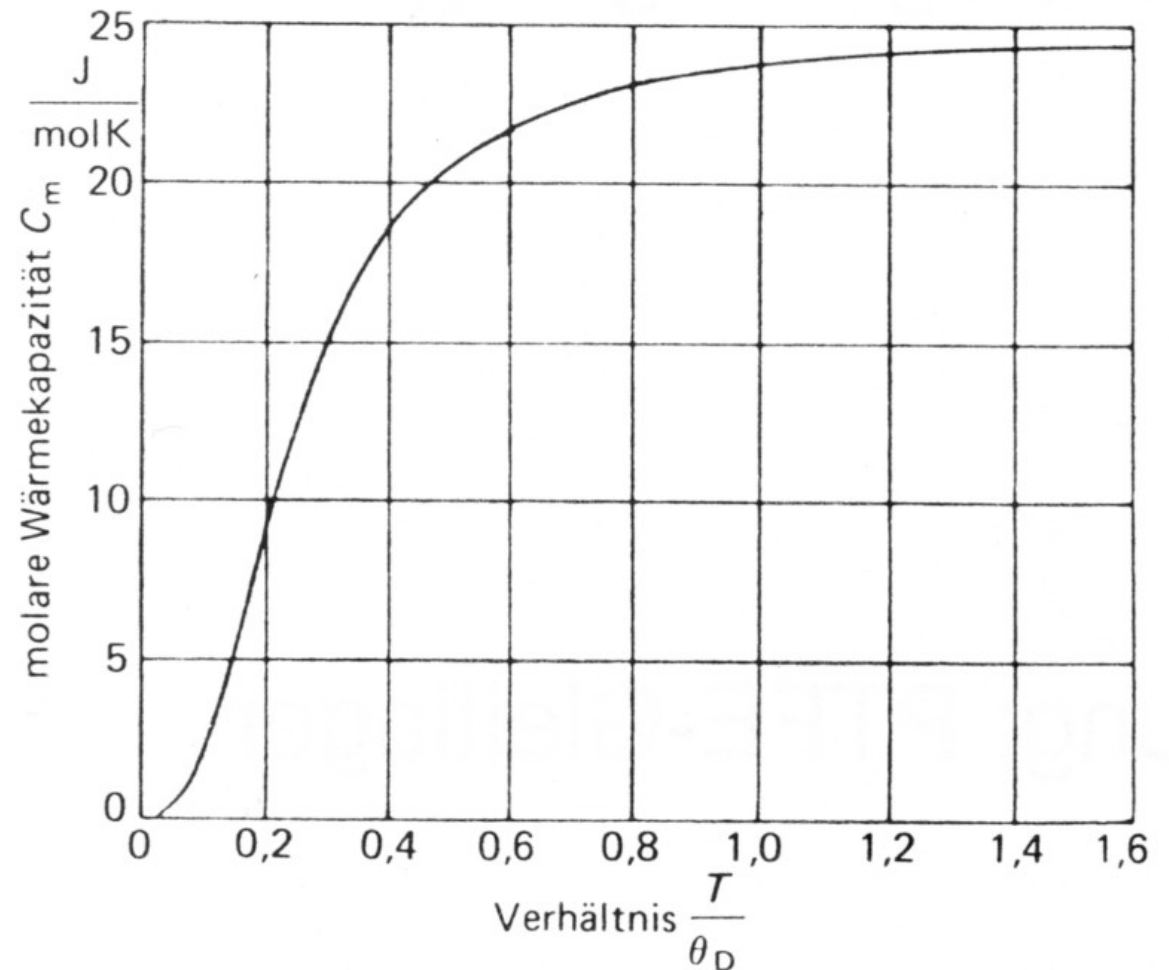
### molare Wärmekapazität von Festkörpern nach Debye-Modell

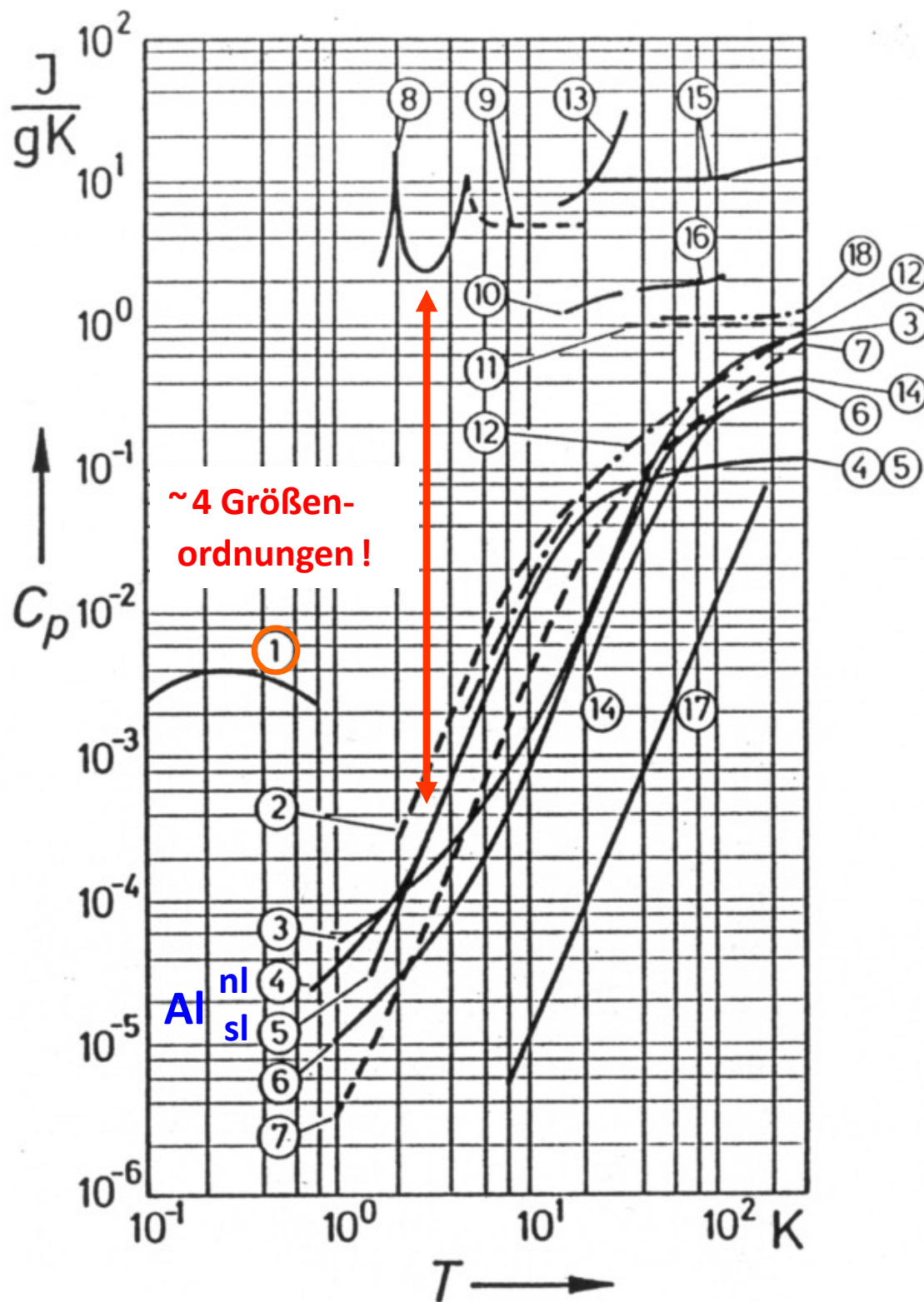
$\theta_D$  (Debye – Temperatur) ist stoffspezifisch:

leichte, harte Stoffe: hohes  $\theta_D$

schwere, duktile Stoffe: kleines  $\theta_D$

Material	$\theta_D$ [K]
Diamant	2230
Cr	630
Fe	467
Al	428
Cu	343
In	108
Pb	105
Cs	38





## spezifische Wärme

Spezifische Wärmekapazität  $c_p$   
einiger Kältemittel und Werkstoffe

1 Ho, 2 Araldit, 3 Sn, 4 Al, 5 (S), 6 Cu, 7 Pyrex, 8, 9 He fl, 10 H<sub>2</sub> fl, 11 O<sub>2</sub> gas, 12 Teflon, 13 pH<sub>2</sub> fl, 14 CrNi-Stahl, 15 H<sub>2</sub> gas, 16 N<sub>2</sub> fl, 17 Diamant, 18 N<sub>2</sub> gas

### Problem:

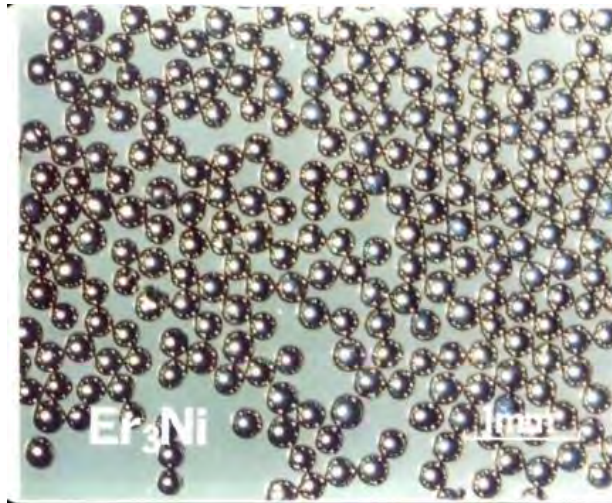
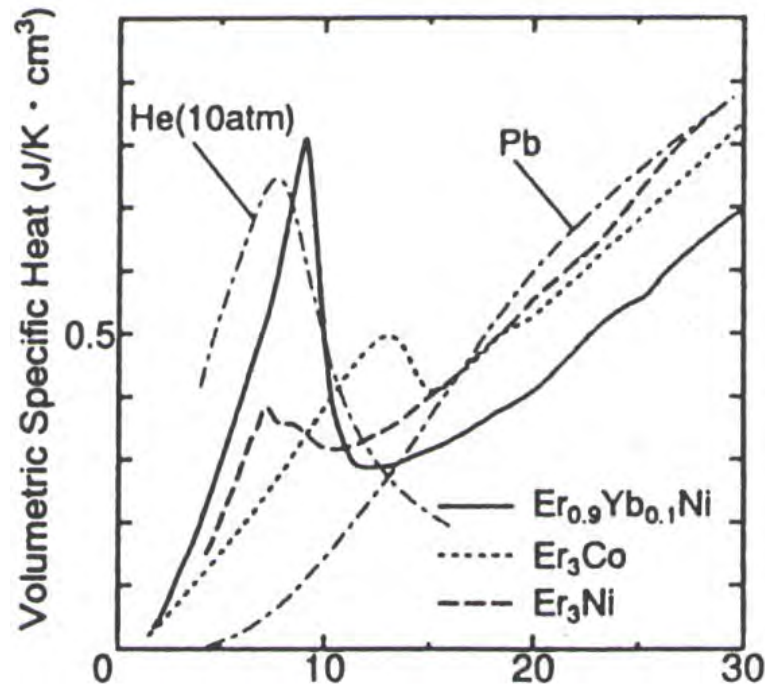
Material für He-Regeneratoren mit  
Arbeitsbereich 4...20 K

(Gifford-McMahon-, Stirling-,  
Pulse Tube- Kältemaschinen)

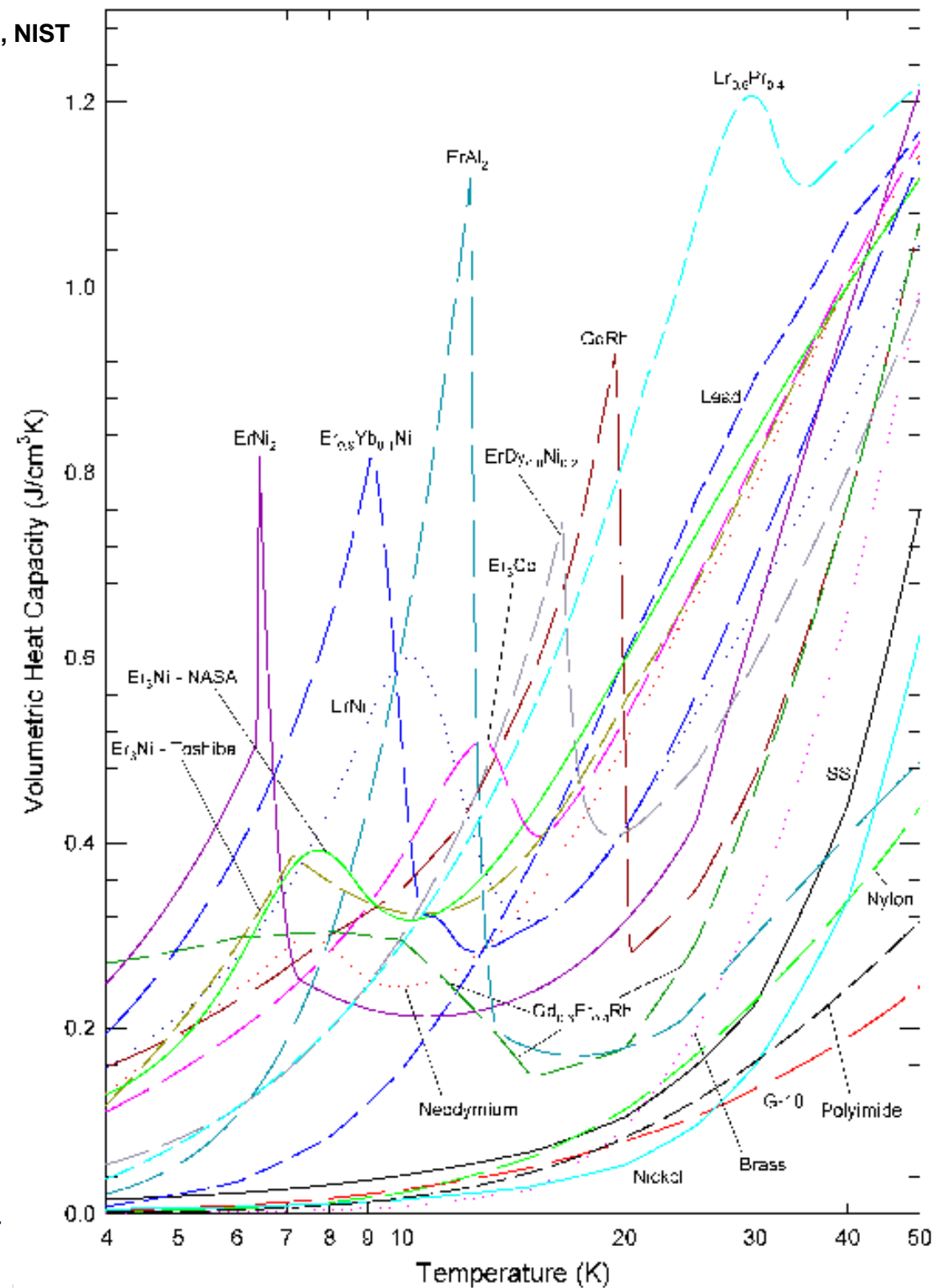
⇒ magnetisch ordnende Materialien,  
z.B. Ho, Dy, Er-Verbindungen

# spezifische Wärme

R. Radebaugh, NIST



$\text{Er}_3\text{Ni}$  – Kugeln, Entwicklung Fa. Toshiba in 1989  
 $\sim 10 \text{ \$}/\text{g} \cdot 500 \text{ g}/\text{Regenerator} = 5000 \text{ \$}/\text{Cryocooler}$



## Beispiel:

Plattenwärmeübertrager

220 kg Aluminium

190 g Heliumgas



	220 kg Al	0,19 kg He
300 K	$c = 900 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ↪ 200 kJ/K	$c = 5200 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ↪ 1 kJ/K
4 K	$c = 0,27 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ↪ 0,06 kJ/K	$c = 5200 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ↪ 1 kJ/K

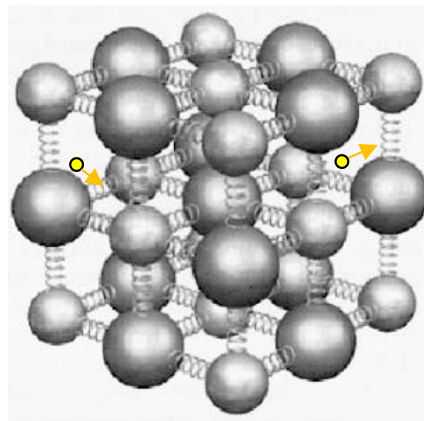
## Kältemittelverbrauch beim Einkühlen von Metallen:

Kälte­träger		He		LN <sub>2</sub>
Endtemperatur		4,2 K		77,3 K
Starttemperatur		300 K	77 K	300 K
benötigte LHe-, LN <sub>2</sub> -Menge		l/kg	l/kg	l/kg
nur Ver- dampfungs- Enthalpie	Aluminium	65,08	3,21	1,01
	Edelstahl	33,99	2,07	0,52
	Kupfer	30,43	2,06	0,46
Verdampfung + fühlbare Kälte	Aluminium	0,87	0,16	0,46
	Edelstahl	0,45	0,11	0,24
	Kupfer	0,41	0,11	0,21

Konsequenz:

Löwenanteil von  $c_p$  durch Vorkühlen mit billigem LN<sub>2</sub> abarbeiten !

## b) Wärmeleitung



maßgebend bei tiefen Temp.:

### 1) Mechanismus

- Phononen (Gitterschwingungen)
- freie Elektronen (bei Metallen)

### 2) Kristallperfektion

$\lambda(T)$  im Allgem. stark fallend,  
bei Reinstoffen Zwischenmaxima

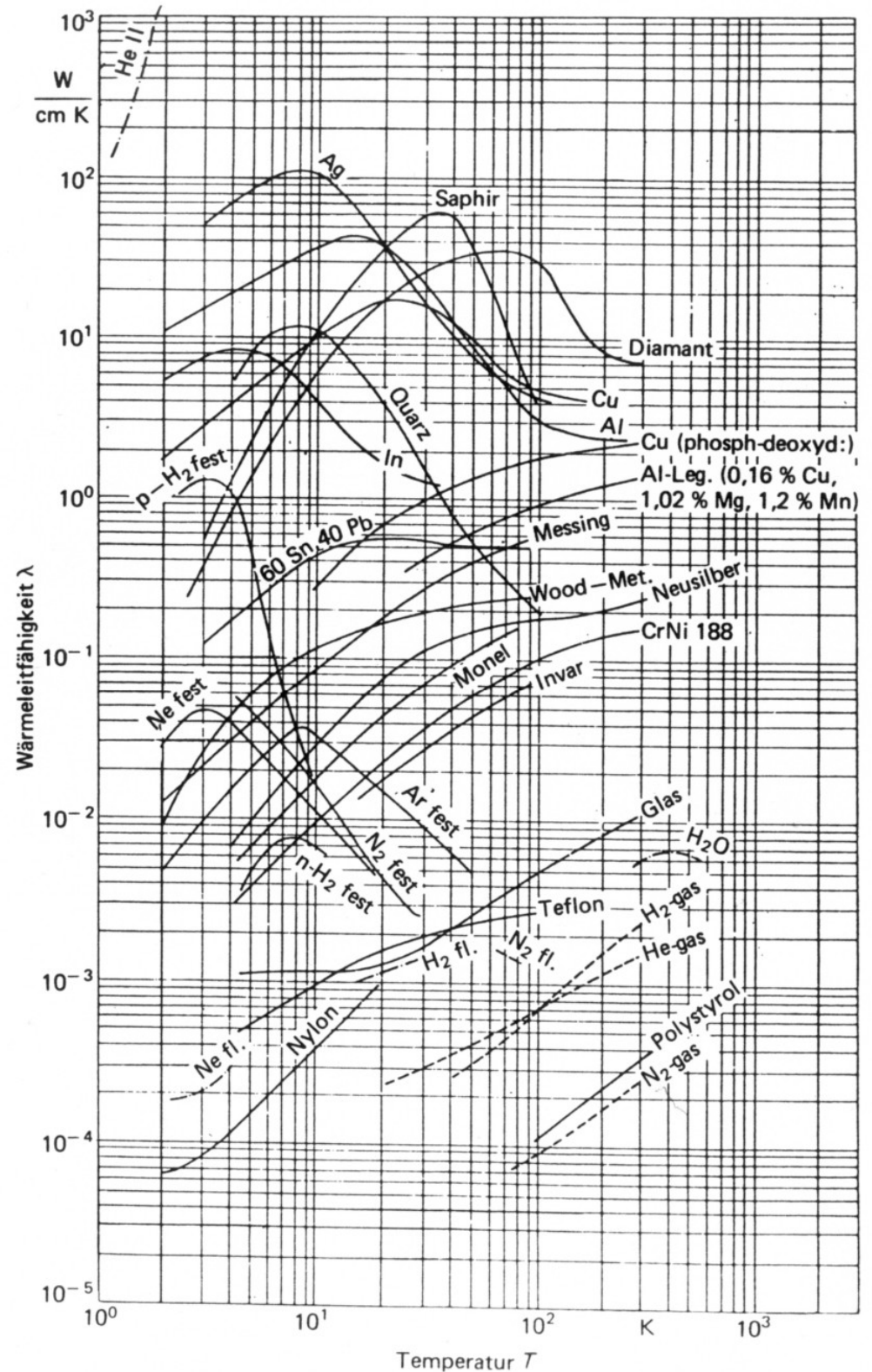
CrNi-Stahl:

$\lambda$  recht gering, mit T fallend

reine Metalle, krist. Nichtleiter:

hohe  $\lambda$ -Werte im kryogenen Bereich

Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Werkstoffen,  
Fluiden und Kältemitteln



# Wärmeleitung

häufige Aufgabe:

**Bauteil (Länge  $l$ , Querschnittsfläche  $F$ )  
zwischen versch. Temperaturniveaus**

**gesucht: effektive Gesamtwärmeleitung**

**1-dimensional:**

$$\dot{Q} = \lambda \frac{F}{l} (T_2 - T_1) = \frac{F}{l} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \lambda dT$$

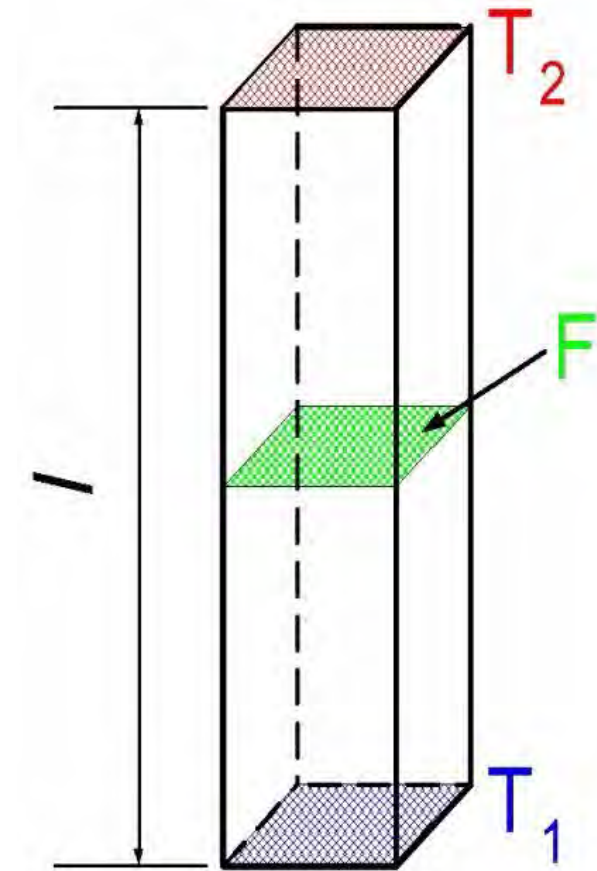


Wärmeleitungsintegral

oft bereits tabelliert

bzw.

Stoffdaten-Programme



## Wärmeleitfähigkeit und Wärmeleitungsintegrale verschiedener Stoffe

## Wärmeleitung

	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ W/cm K				Wärmeleitungsintegral W/cm		
	2 K	4 K	76 K	300 K	$\int_2^4 \lambda dT$	$\int_4^{76} \lambda dT$	$\int_{76}^{300} \lambda dT$
Silber, gegläht	~ 55	140	4,3	4,1	—	2650	920
Silber, gezogen	0,17	0,42	3,0	4,1	—	182	810
Kupfer, hochrein	~ 40	70	5,7	4,0	~ 100	3070	930
Kupfer, elektrolytisch	1,5	3,2	5,5	4,0	4,4	686	936
Kupfer, OFHC	1,9	3,7	5,2	4,0	5,4	586	936
Gold, gegläht	7	17	3,4	3,1	—	669	701
Gold, gezogen	0,42	1,2	3,0	3,1	—	249	649
Aluminium, hochrein	18	31,5	4,3	2,35	~ 45	1820	570
Aluminium, kommerziell	0,25	0,54	2,9	2,2	0,7	220	508
Rhodium	6	12	2,6	1,5	18	1080	360
Wolfram	—	46	2,6	1,7	—	1820	440
Molybdän	0,3	0,62	2,2	1,37	0,9	201	332
Messing	0,009	0,021	0,38	0,9	0,3	16,2	156
Indium	7,0	8,4	0,79	0,66	~ 15	126	153
Nickel	0,4	1,7	2,0	1,3	2	339	311
Tantal	0,7	0,15	0,60	0,69	0,22	41,8	145,2
Blei	2 bis 10	20	0,37	0,35	—	80	80
Niob	0,1	0,10	0,53	0,50	0,3	48,1	111,9
Mangan	—	< 0,02	0,13	0,22	—	5,8	38,0
Titan	0,02	0,46	0,35	0,35	0,06	21,2	78,4
X8CrNiMn 18 10	0,001	0,0024	0,080	0,15	0,0034	3,17	27,4
Quarz	—	0,001	0,004	0,012	—	—	—
Saphir	—	~ 1	15,0	0,4	—	—	—

## c) Thermische Ausdehnung

$T \searrow$  : Kontraktion

(materialabh.,  $10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

zu beachten:

- untersch. Kontraktion versch.

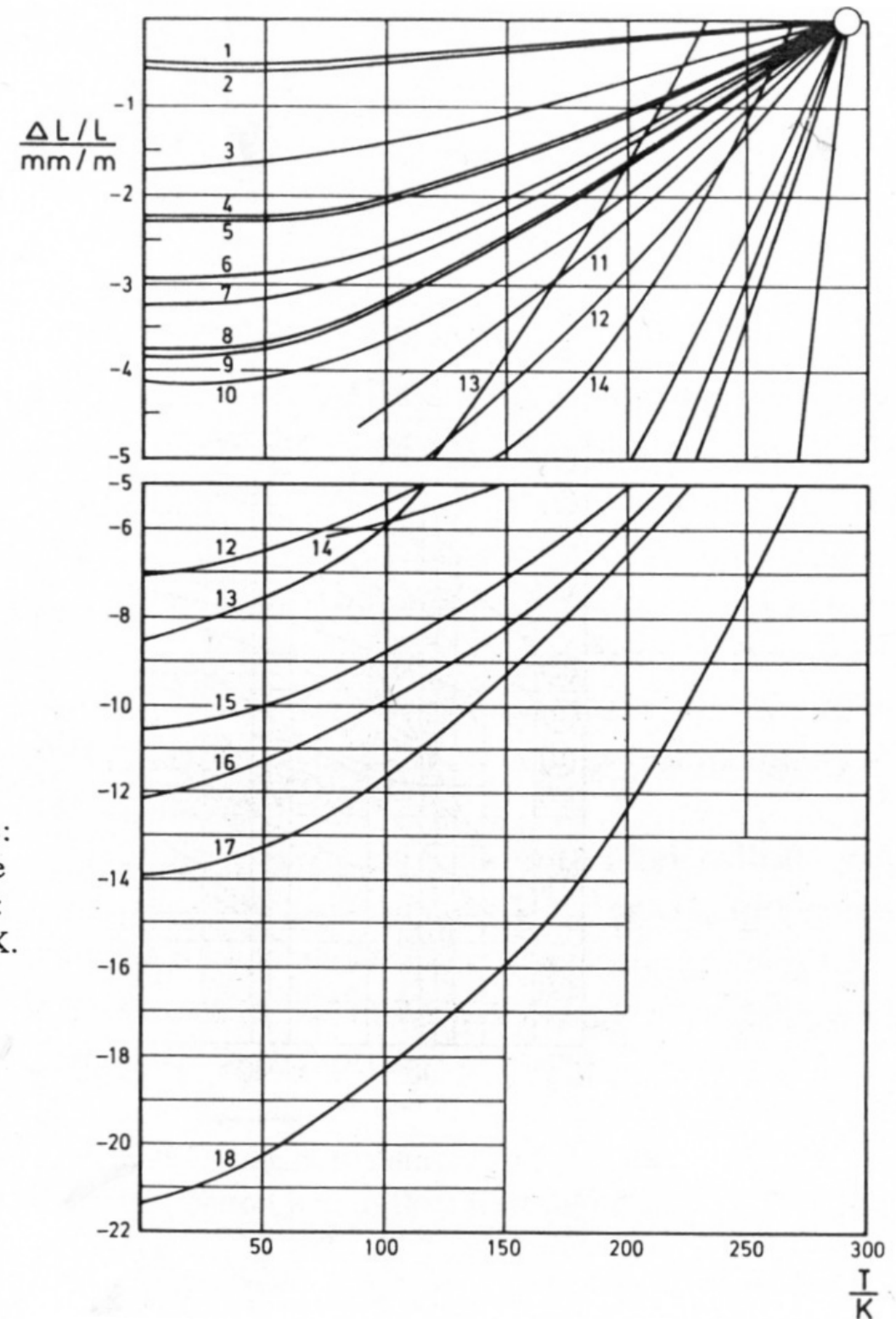
**Materialien** (z.B. Glas-Metall-  
Verschmelzungen; Dichtungen)

- untersch. Abkühlgeschwindigkeiten

Wärmeleitzahl  $a := \lambda / c_p \cdot \rho$

Thermische Ausdehnung einiger Werkstoffe:  
Längenänderung  $\Delta L$  bezogen auf die Länge  
 $L$  bei  $T = 293 \text{ K}$ . Ausnahmen: Quecksilber:  
 $L$  bei  $T = 234,3 \text{ K}$ ; Eis:  $L$  bei  $T = 273,15 \text{ K}$ .

1 Invar	10 Aluminium
2 Pyrex	11 Weichlot
3 unleg. Stahl	12 Indium
4 Nickel	13 Quecksilber
5 Contracid	14 Eis
6 rostf. Stahl	15 Araldit
7 Kupfer	16 Plexiglas
8 Neusilber	17 Nylon
9 Messing	18 Teflon



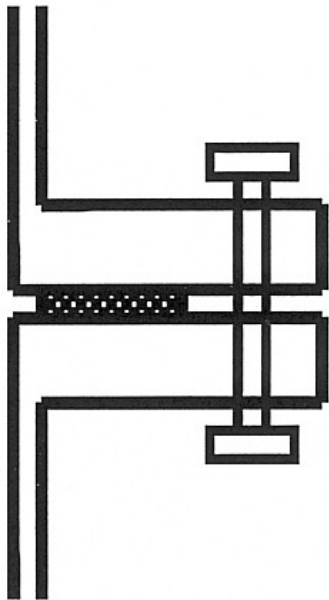
# Thermische Ausdehnung

## praktische Beispiele:

1) vakuumisolierte LN<sub>2</sub>-Transferleitung

→ Rissbildung

Abhilfe: Federbalg (innen oder außen)



2) Flansch mit Dichtung

Probleme falls

a) Flansch vor Schraube kalt

b) Flansch nach Schraube kalt

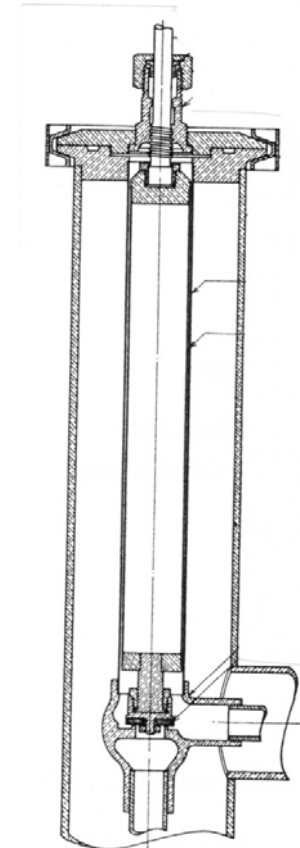
3) Tieftemperaturventil

unterschiedliches Material

Spindel bzw. Hüllrohr:

Nachjustieren

noch schlimmer: Verspannungen



## d) Mechanische Eigenschaften

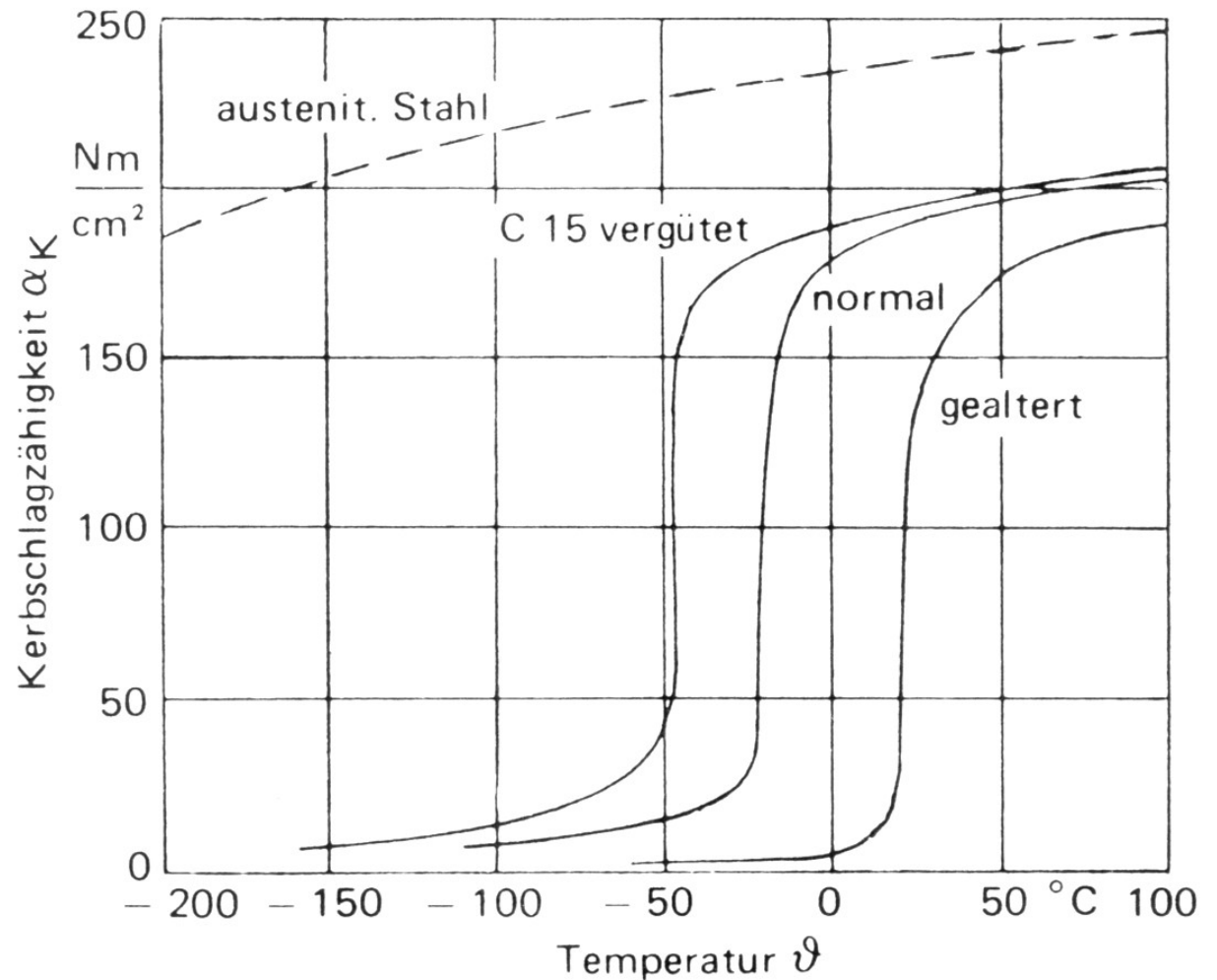
für praktisch alle metallischen/nichtmetallischen (GfK, Nylon, Teflon) Werkstoffe gilt bei  $T \rightarrow 0$ :

- Festigkeitswerte (Streckgrenze, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul) nehmen zu (typ. +10 %)

Dimensionierung bei RT  
theoretisch mehr als  
ausreichend

aber:

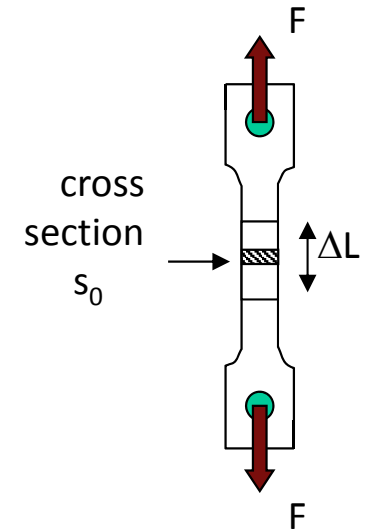
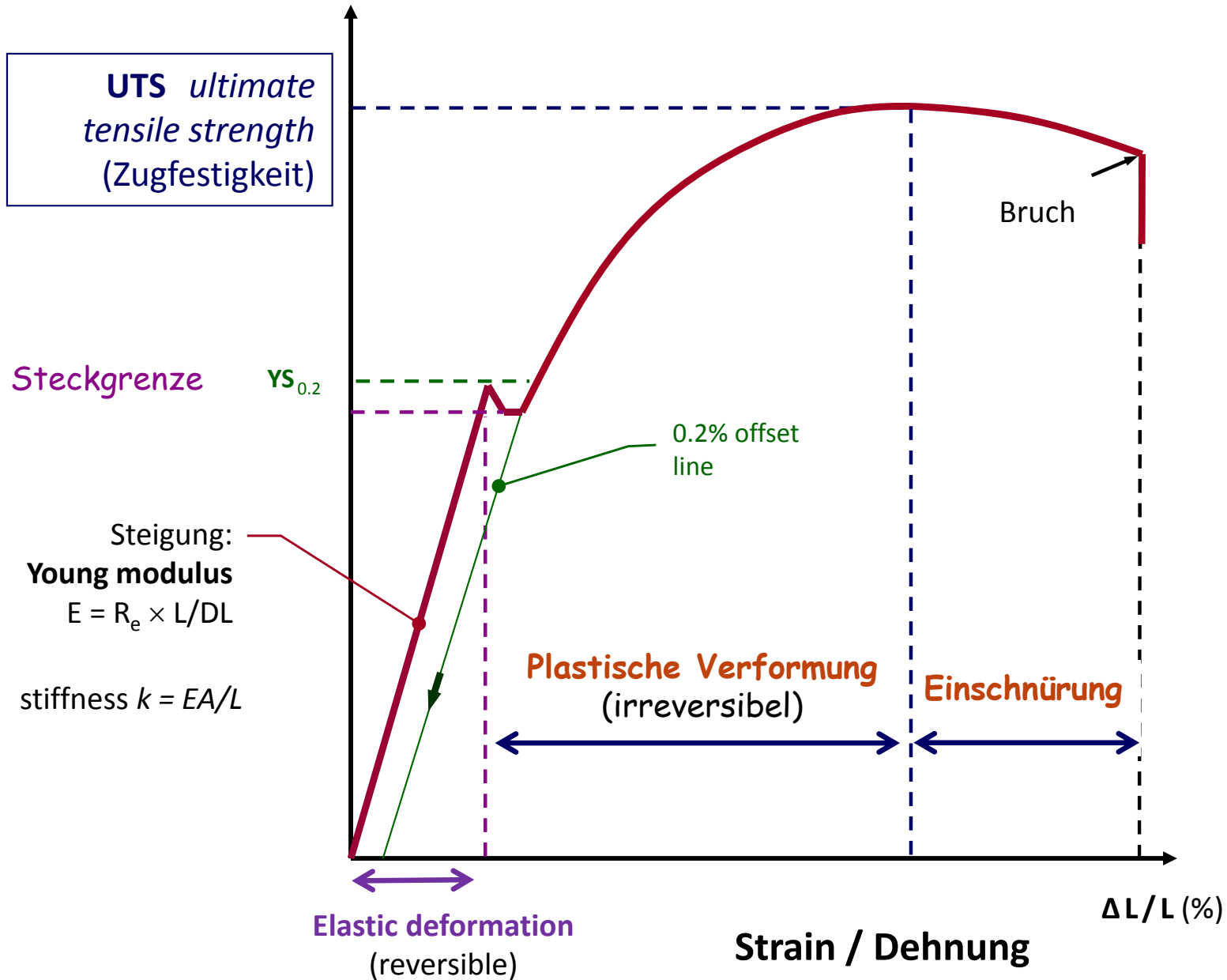
- Duktilität,  
Verformbarkeit  
z. T. dramatische  
Einbrüche



# mechanische Eigenschaften

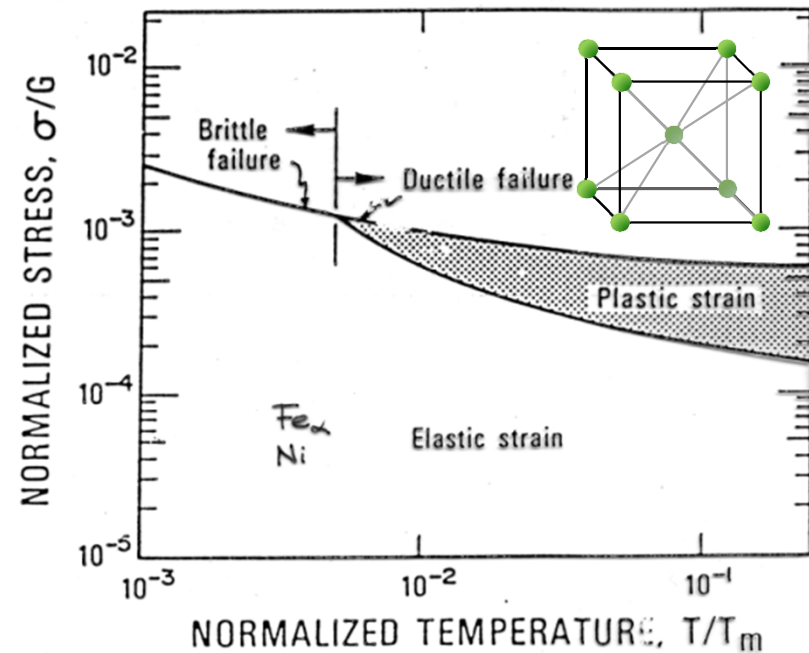
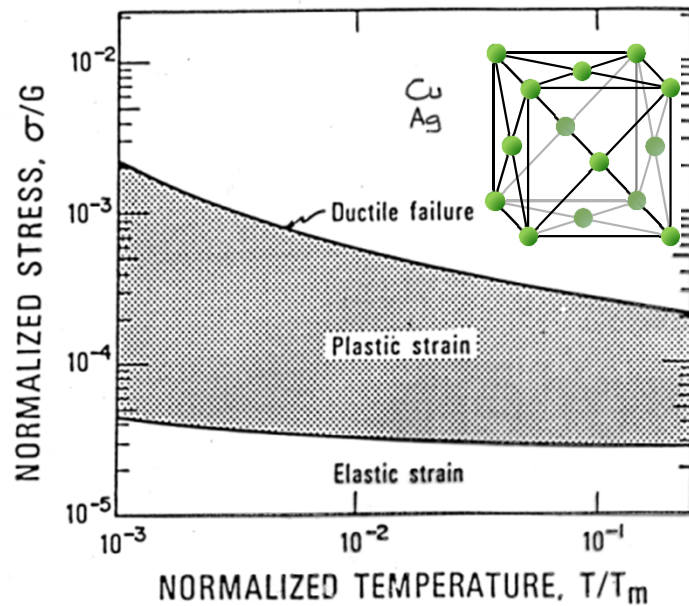
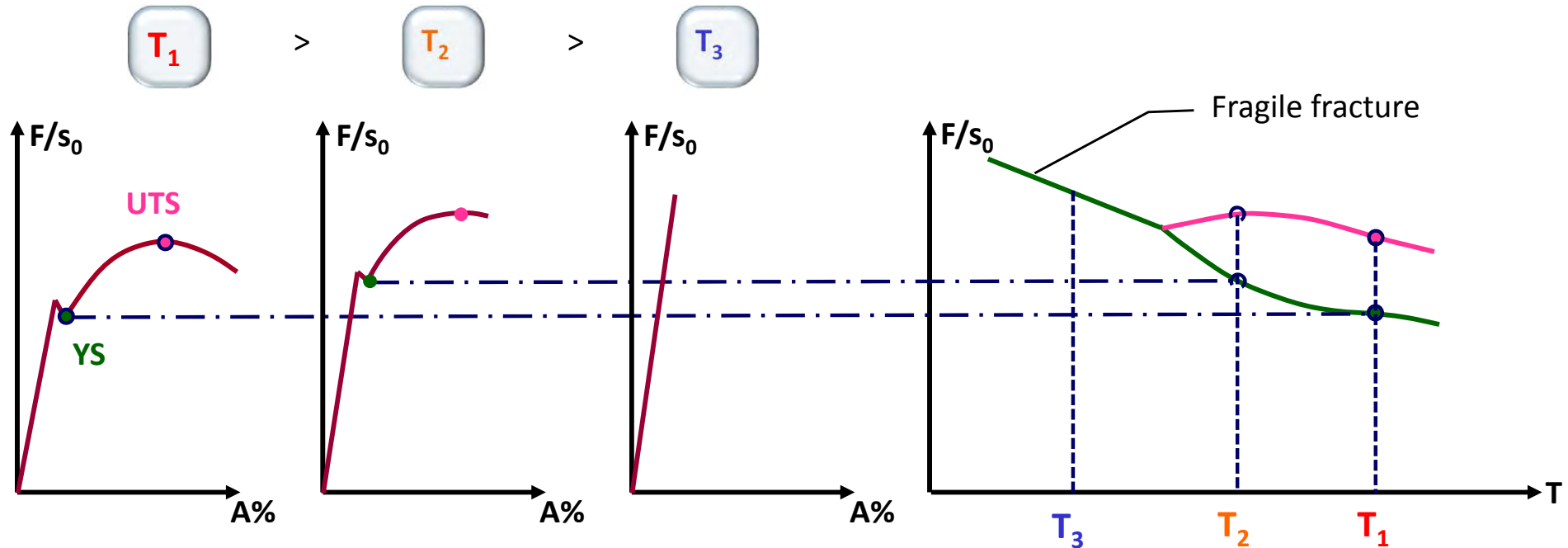
## Stress / Spannung

$$s = F/s_0 \text{ [N/m}^2 \equiv \text{Pa]}$$



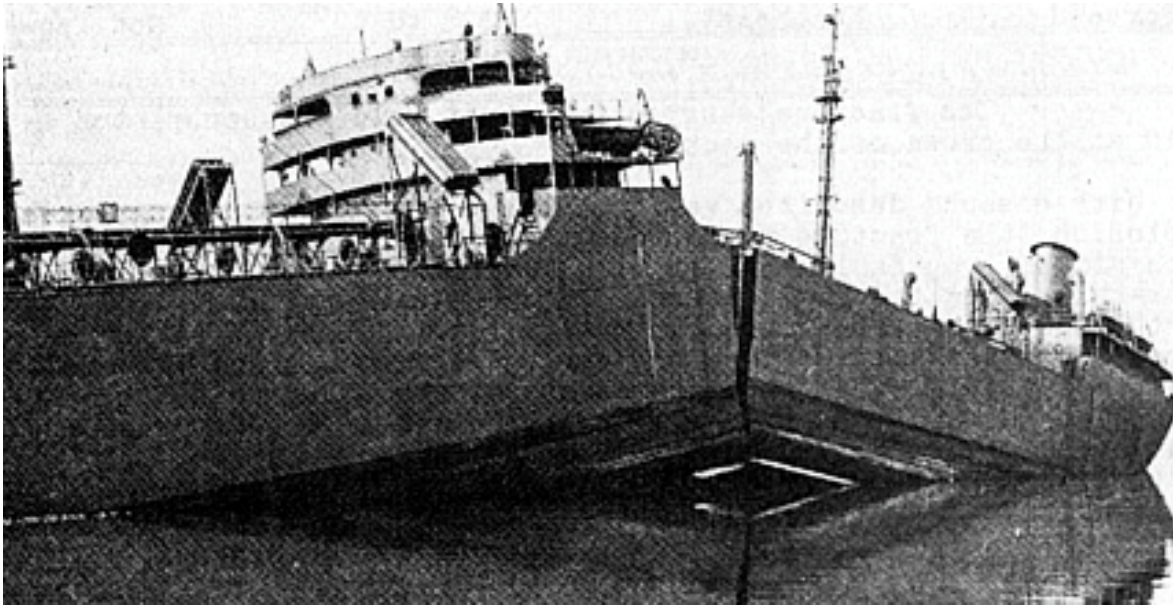
P. Duthil  
CAS Erice 2013

# mechanische Eigenschaften



P. Duthil, CAS Erice 2013

## mechanische Eigenschaften



**kältebedingter Sprödbbruch Liberty-Tanker**  
(USA, 2. Weltkrieg)

**Versagen LNG-Tank mit anschließendem Feuer**  
(falsche Stahlsorte, Versprödung bei 111 K,  
Bersten unter hydrostatischer Last;  
128 Tote, 200 Verwundete)  
**Cleveland, 1944**



Beispiele für ungeeignetes Material:

- **Titanic, Versprödung Nietbolzen**
- **USA 1944, 10<sup>6</sup> gal LNG-Tank geborsten**

in der Regel noch rel. elastisch: **Cu, Ni, Al, Ti, austenit. Stahl**

(Metalle mit kfz-Gitter)

dagegen sehr spröde: **Zn, Mg, W, Nb, Kohlenstoffstahl, ...**

(Metalle mit bcc-Gitter)

Versprödung Dichtungen

→ **Indium-Draht, PTFE**

Schmierstoffe hohe dynamische Viskosität

→ **Gaslagerung, PTFE-Gleitlager**

## Sonderfall: Wasserstoff-Versprödung

## mechanische Eigenschaften

### Mechanismus:

falls  $H_2$ -Molekül an der Oberfläche aufgespalten / ionisiert wird (z.B. durch chem. Reaktion; Schweißen)

→ sehr viel kleineres H-Atom dringt in das Metallgitter ein und diffundiert rasch

insbesondere an „frischen“ Oberflächen, bei gleichzeitiger plastischer Verformung, abhängig von p, T

### Akkumulation insbesondere

- an Orten erhöhter mechanischer Spannung
- an Fehlstellen, Korngrenzen, Schweißnähten, bereits vorhandenen Rissen
- an Fremdatomen

### Folgen:

- Materialschwächung
- schnellere Rissbildung
- Versprödung / Sprödbbruch

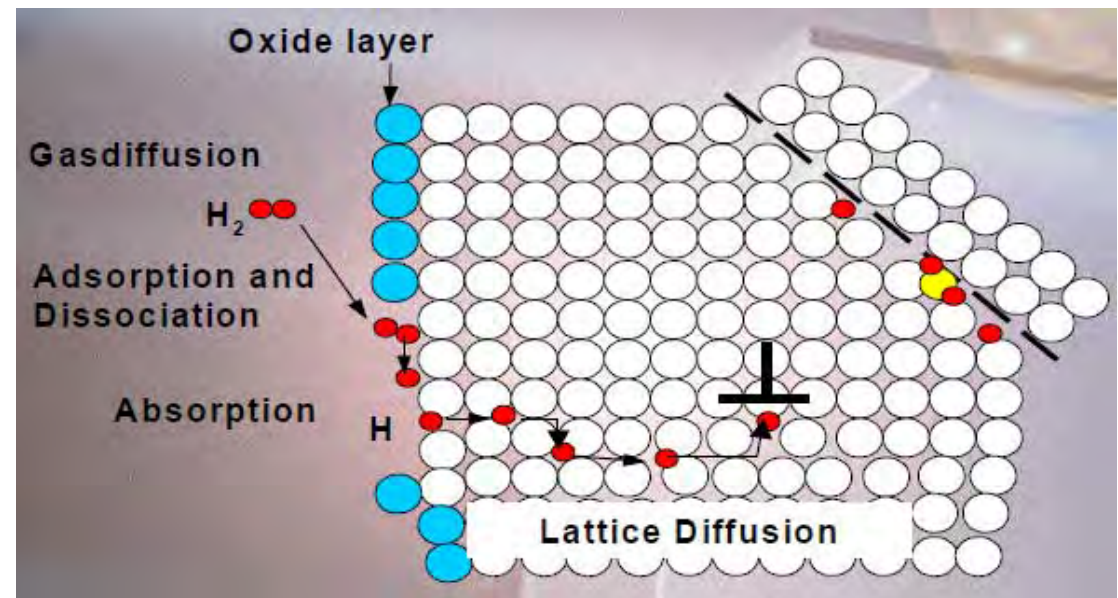
### betroffen:

- martensitische Stähle
- Titan (hier Hydrid-Bildung)
- bestimmte Kupfersorten

### Abhilfe:

geeignete Materialien und  
Oberflächenbeschaffenheit  
je nach  $H_2$ -Exposition (p, T)

→ kein Problem bei üblichen / hier verwendeten austenitischen Stahlsorten



Quelle: J. Töpler, DWV  
Graphik: Dynetec

## e) Elektrische Leitfähigkeit

unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  für fallende Temperaturen:

Halbleiter:

starker Anstieg von  $\rho$  (Zahl  $n$  der freien Ladungsträger sinkt)

Metalle:

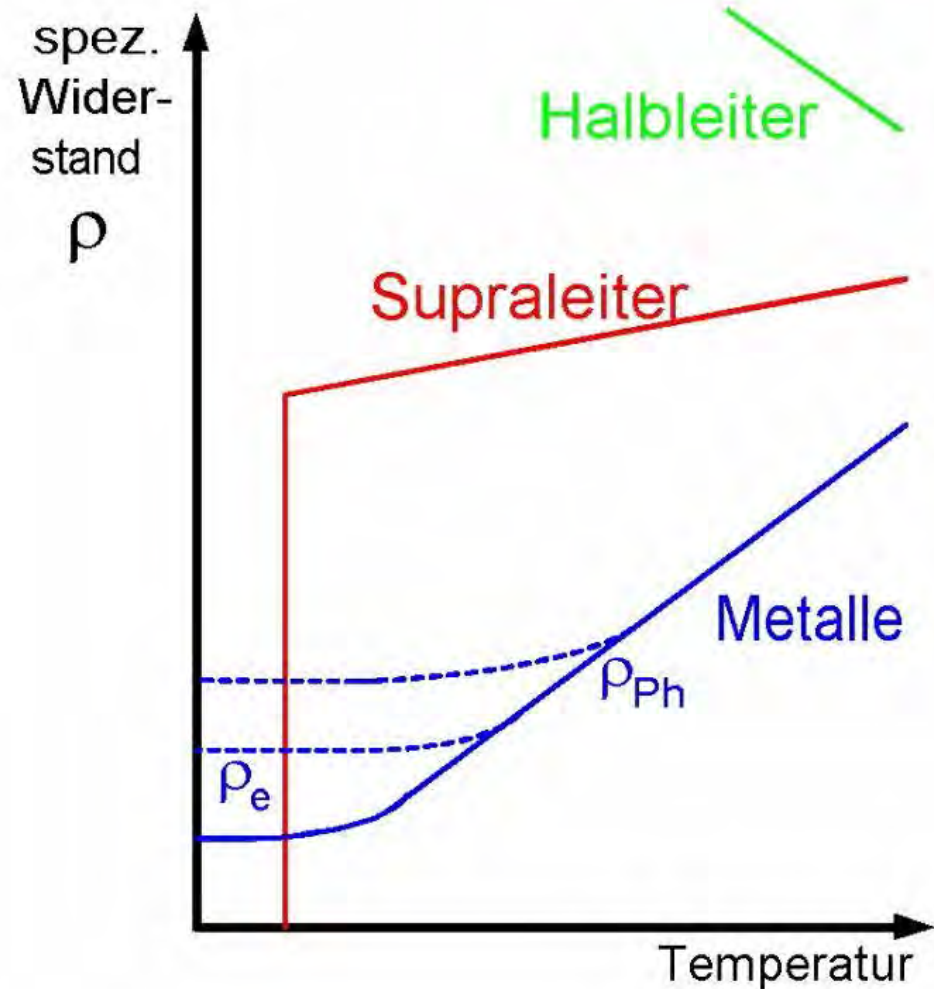
$n$  praktisch konstant;  $\rho$  nur noch abhängig von:

1) Streuung an Phononen  
( $\rho_{ph}$ , temperaturabhängig)

2) Streuung an Fremdatomen,  
Gitterdefekten ( $\rho_e$ , fast temperaturunabhängig)

Supraleiter:

$R \rightarrow 0$  für  $T < T_c$



**Metalle:** für tiefe Temp.:  $\rho \rightarrow \rho_e$  („Kaltleiter“)

$\rho_e$  sehr hoch für Legierungen (CrNi-Stahl; Konstantan)

$\rho_e$  sehr niedrig für hochreines, geglühtes Cu, Al, ...

Das Verhältnis der spez. Widerstände bei 300 K bzw. 4,2 K ist ein gutes Maß für die Reinheit von Metallen:

## ***“Residual Resistivity Ratio” RRR***

$$\rho_{300\text{K}} / \rho_{4\text{K}} := \text{RRR}$$

$\approx 4900$  für hochreines Cu, Al (>99.999%)

$\approx 1.05$  für Konstantan (55 % Cu, 44 % Ni, 1 % Mn)

wichtig beim Bau einer elektr. Heizung mit konst. Spannung!

## **Wiedemann - Franz'sches Gesetz:**

$$\lambda \cdot \rho = a \cdot T; \quad a \approx \frac{k^2}{e^2} = \text{konst.} \quad \Rightarrow$$

gute elektrische  
Leitfähigkeit geht  
immer einher mit guter  
Wärmeleitfähigkeit;  
↳ Problem Stromzuführung