

Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen

bei tiefen Temperaturen z. T. überraschende Änderungen der Eigenschaften

Beispiel:

100 kg Cu, abzukühlen mit LHe von 77 K → 4 K

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

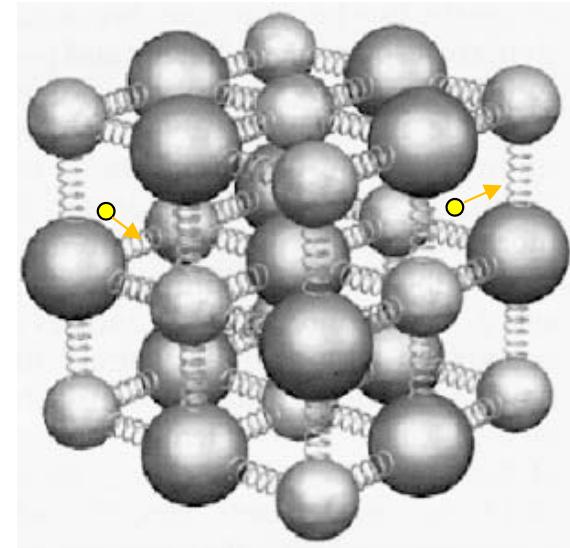
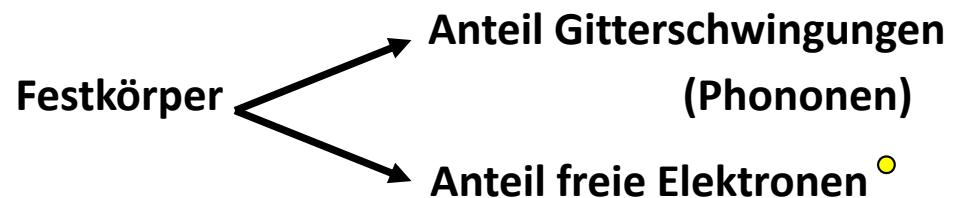
$$\text{LHe: } h_v = 2,6 \text{ kJ/l}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{LHe}} &= Q / h_v = c \cdot m \cdot \Delta T / h_v = \\ &= 0,385 \text{ kJ} \cdot 100 \text{ kg} \cdot 73 \text{ K} \cdot 1 / 2,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K} \approx 1100 \text{ l}_{\text{LHe}} \end{aligned}$$

aber: Im Experiment nur 200...300 l_{LHe} notwendig!



a) spezifische Wärme



hohe Temperaturen:

Phonenanteil 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
 $\Rightarrow c$ 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

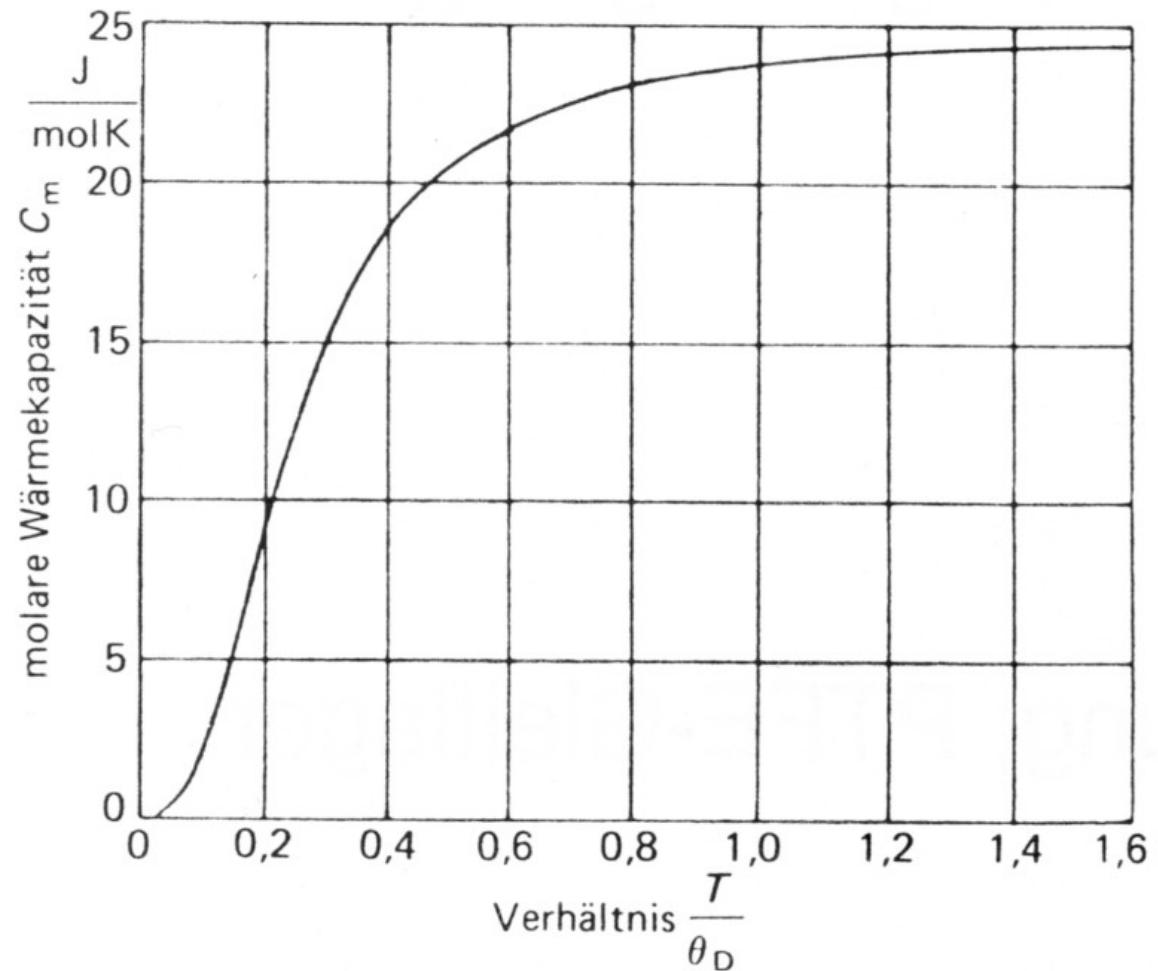
molare Wärmekapazität von Festkörpern nach Debye-Modell

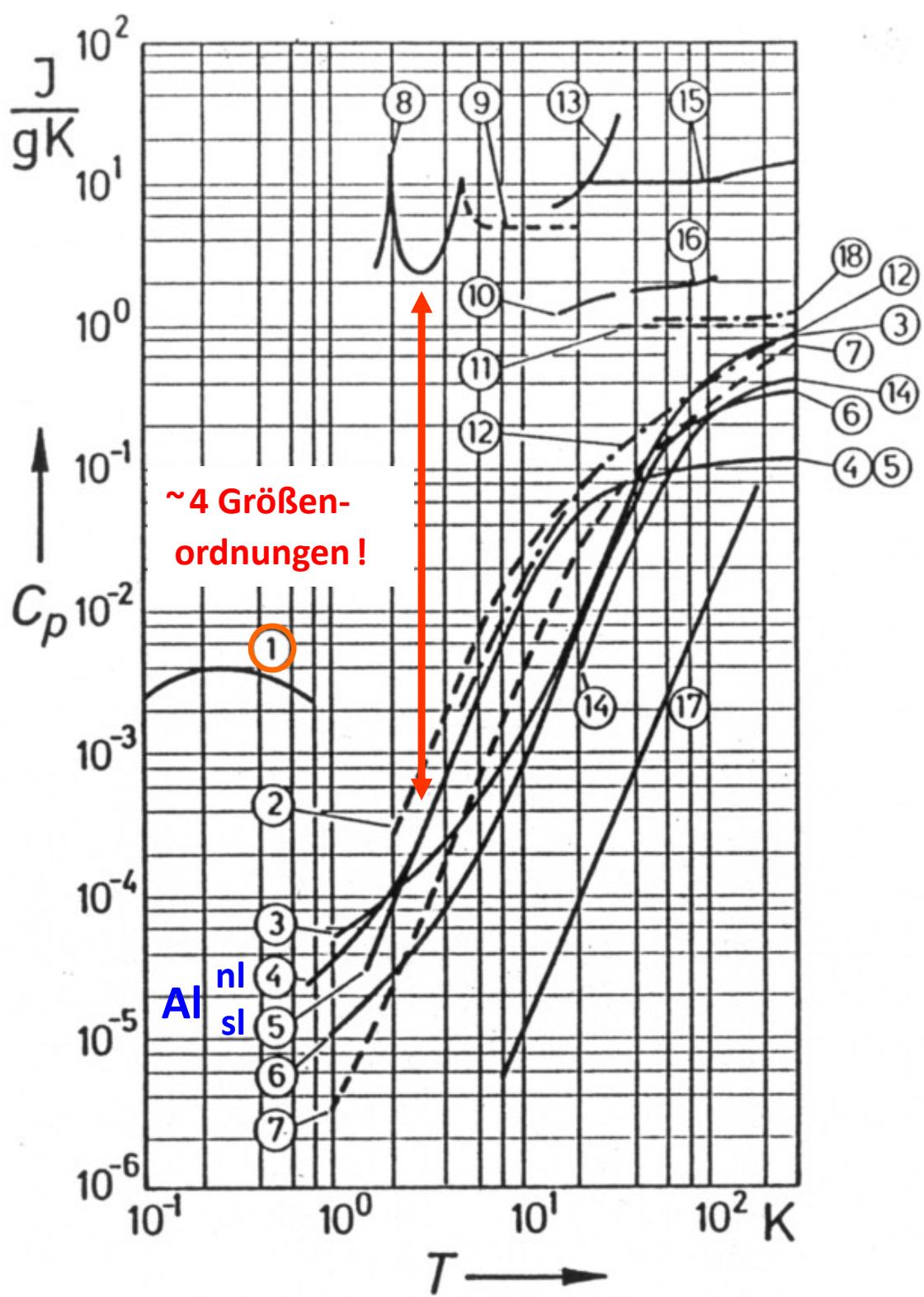
θ_D (Debye – Temperatur) ist stoffspezifisch:

leichte, harte Stoffe: hohes θ_D

schwere, duktile Stoffe: kleines θ_D

| Material | θ_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_2 fl, 11 O_2 gas,
12 Teflon, 13 pH_2 fl, 14 CrNi-Stahl,
15 H_2 gas, 16 N_2 fl, 17 Diamant,
18 N_2 gas

Problem:

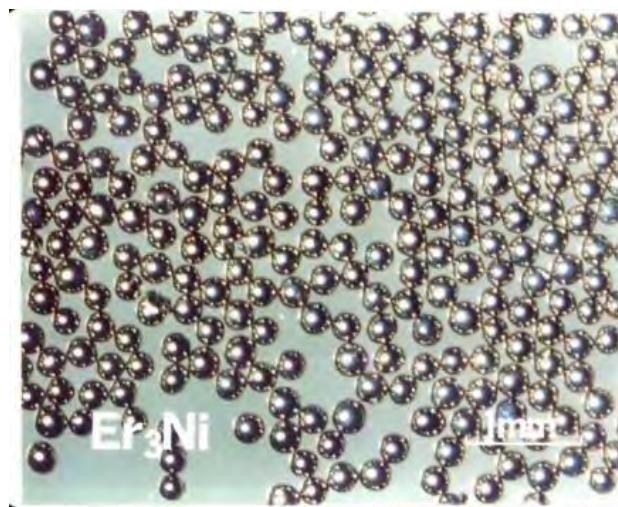
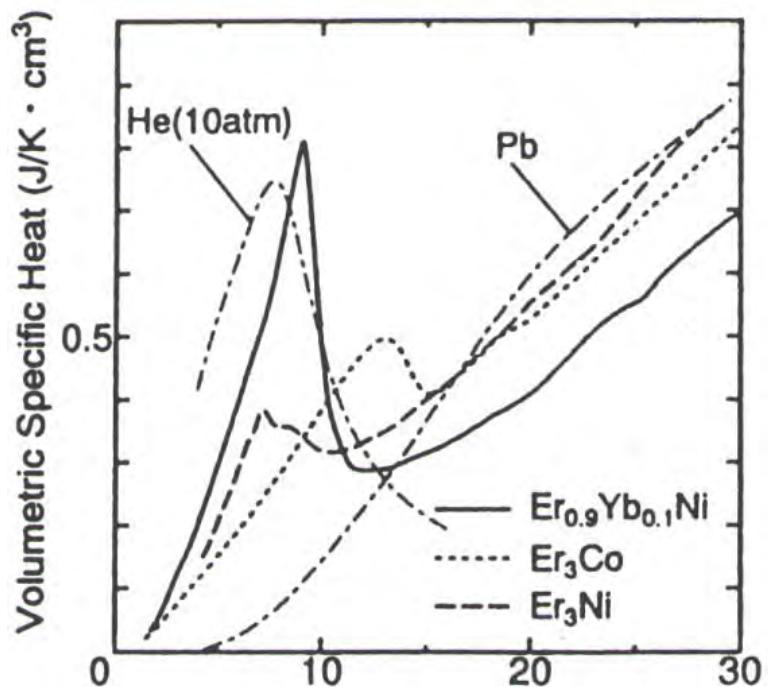
Material für He-Regeneratoren mit
Arbeitsbereich 4...20 K

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

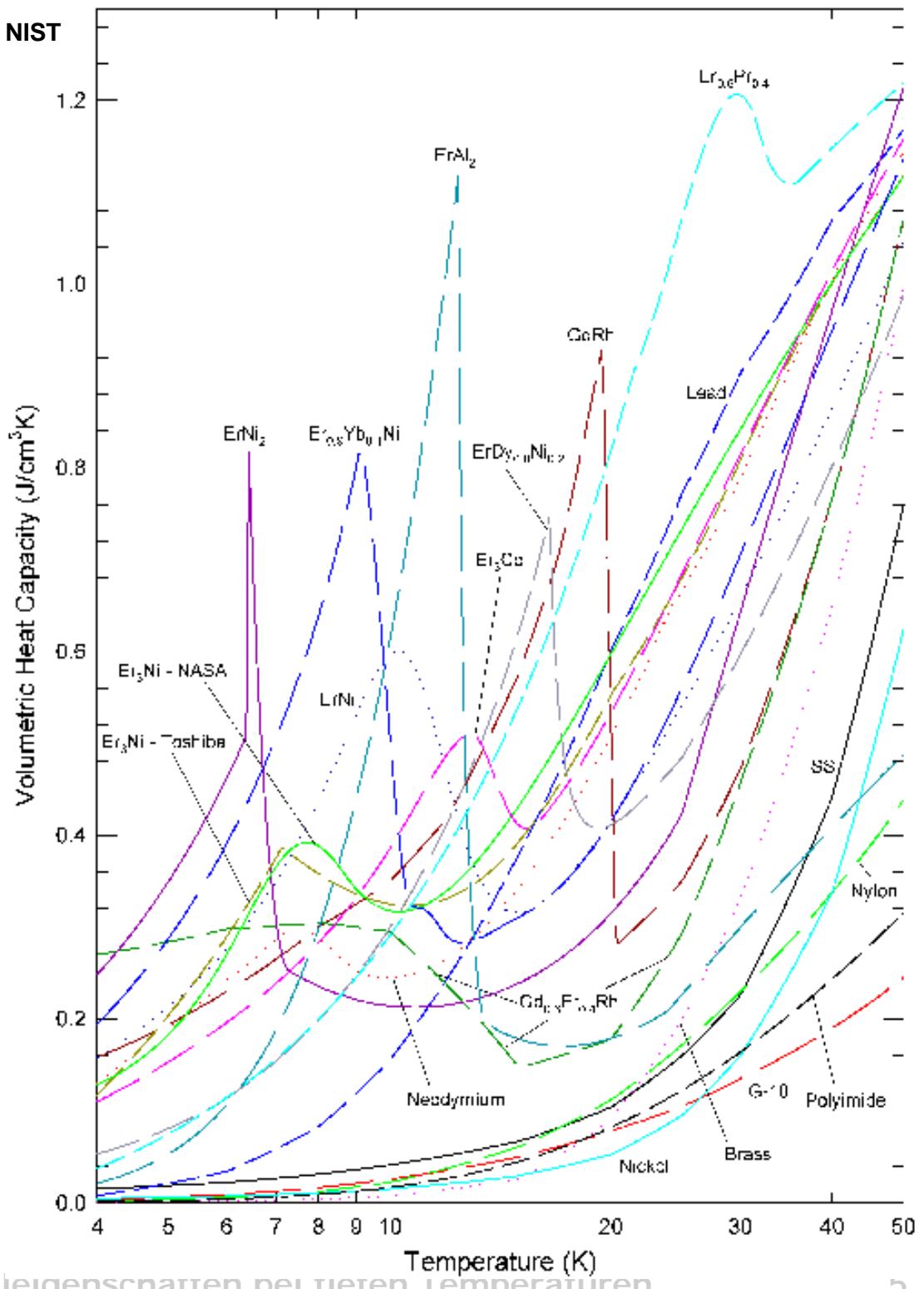
⇒ magnetisch ordnende Materialien,
z.B. Ho, Dy, Er–Verbindungen

spezifische Wärme

R. Radebaugh, NIST



Er₃Ni – Kugeln, Entwicklung Fa. Toshiba in 1989
~ 10 \$/g · 500 g/Regenerator = 5000 \$ /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:

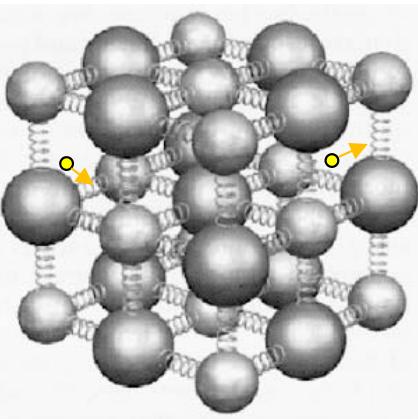
| Kälteträger | | He | | LN ₂ |
|----------------------------------------|-----------|-------|------|-----------------|
| Endtemperatur | | 4,2 K | | 77,3 K |
| Starttemperatur | | 300 K | 77 K | 300 K |
| benötigte LHe-, LN ₂ -Menge | | I/kg | I/kg | I/kg |
| nur Ver-dampfungs-Enthalpie | Aluminium | 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 LN₂ 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

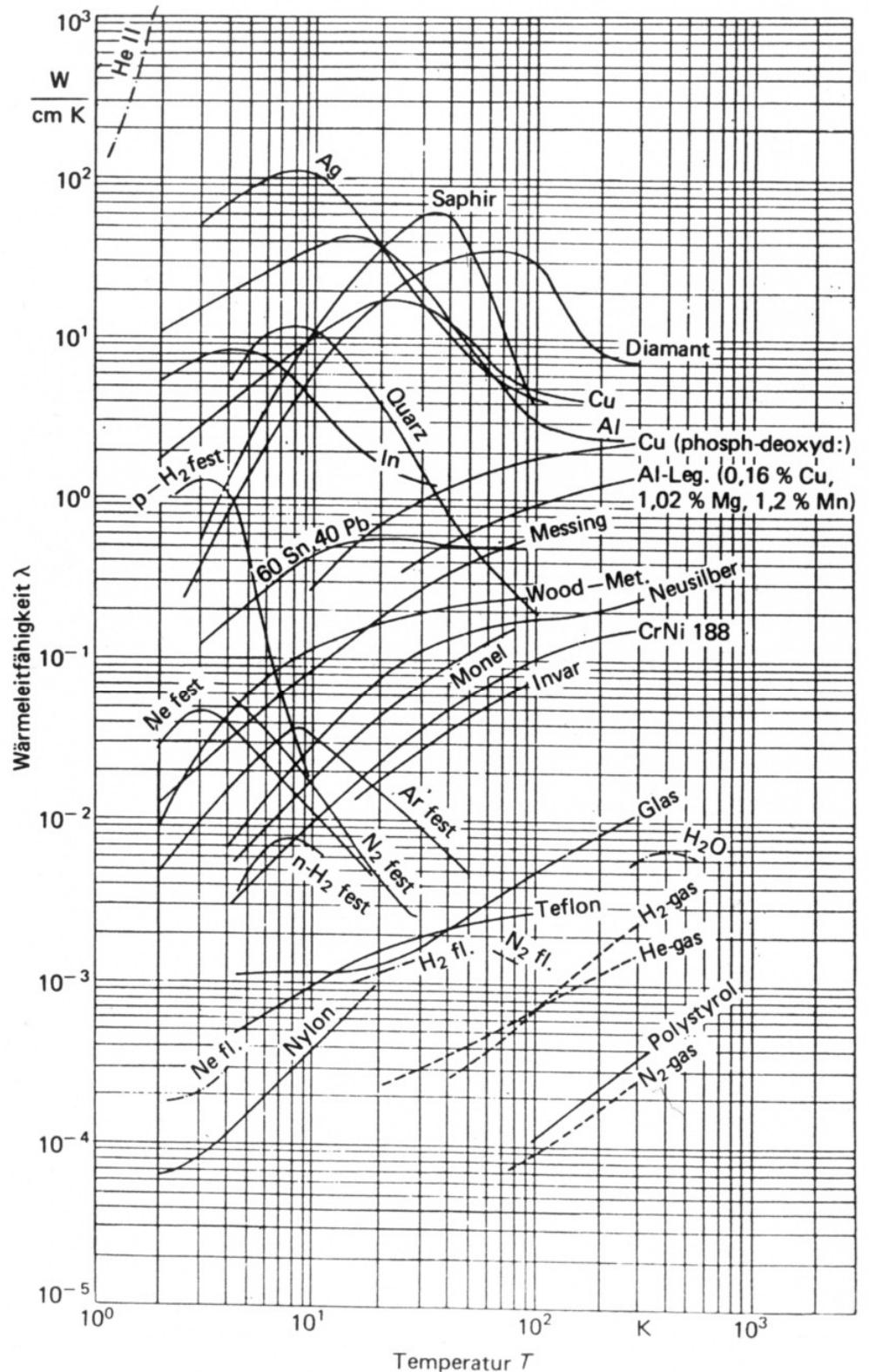
CrNi-Stahl:

λ recht gering, mit T fallend

reine Metalle, krist. Nichtleiter:

hohe λ -Werte im kryogenen Bereich

Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Werkstoffen,
Fluiden und Kältemitteln



häufige Aufgabe:

Bauteil (Länge l, Querschnittsfläche F)

zwischen versch. Temperaturniveaus

gesucht: effektive Gesamtwärmeleitung

1-dimensional:

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

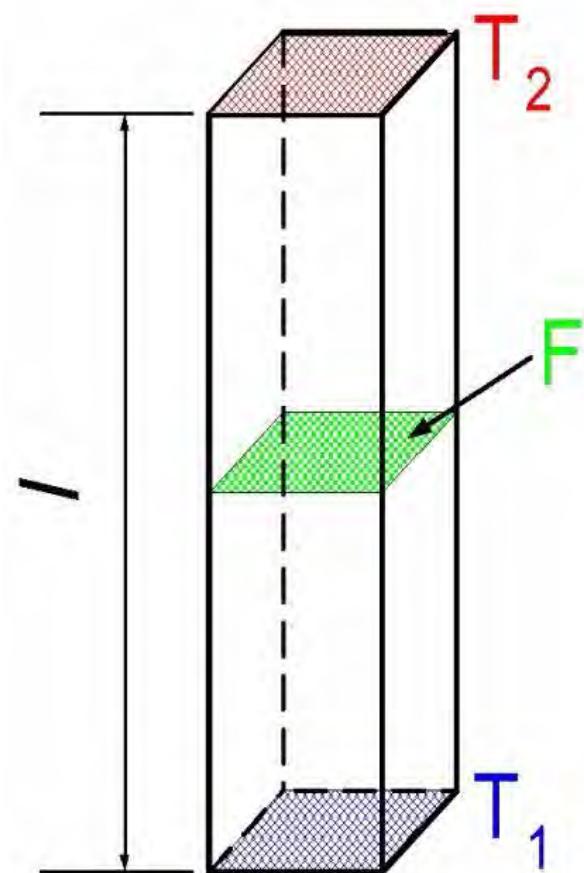


Wärmeleitungsintegral

oft bereits tabelliert

bzw.

Stoffdaten-Programme



Wärmeleitfähigkeit und Wärmeleitungsintegrale verschiedener Stoffe

Wärmeleitung

| | Wärmeleitfähigkeit λ W/cm K | | | | $\int_2^4 \lambda dT$ | Wärmeleitungsintegral W/cm | | |
|------------------------|----------------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| | 2 K | 4 K | 76 K | 300 K | | $\int_{76}^{300} \lambda dT$ | $\int_{300}^{76} \lambda dT$ | |
| Silber, geglüht | ~ 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, geglüht | 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

ΔL : Kontraktion

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

zu beachten:

- untersch. Kontraktion versch.

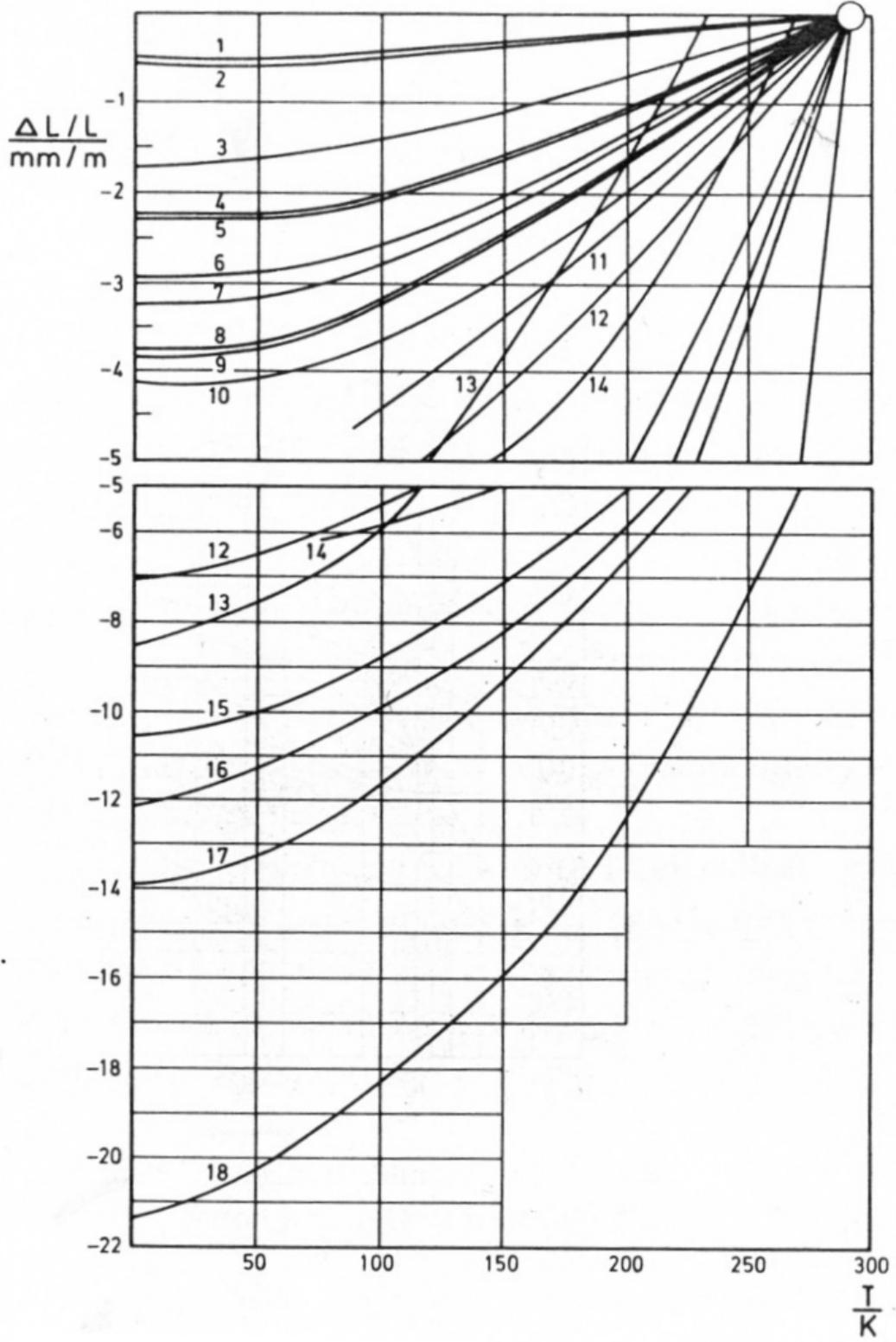
Materialien (z.B. Glas-Metall-Verschmelzungen; Dichtungen)

- untersch. Abkühlgeschwindigkeiten

$$\text{Wärmeleitzahl } a := \lambda / c_p \cdot \rho$$

Thermische Ausdehnung einiger Werkstoffe:
 Längenänderung ΔL 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 |



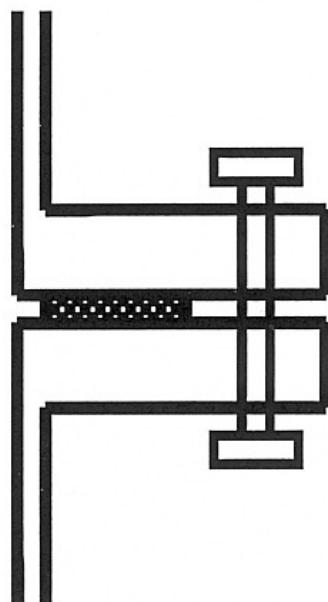
Thermische Ausdehnung

praktische Beispiele:

1) vakuumisierte LN₂-Transferleitung

→ Rissbildung

Abhilfe: Federbalg (innen oder außen)



2) Flansch mit Dichtung

Probleme falls

- a) Flansch vor Schraube kalt
- b) Flansch nach Schraube kalt

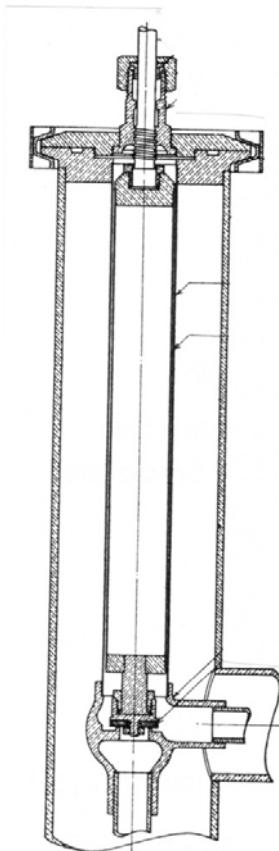
3) Tieftemperaturventil

unterschiedliches Material

Spindel bzw. Hüllrohr:

Nachjustieren

noch schlimmer: Verspannungen



d) Mechanische Eigenschaften

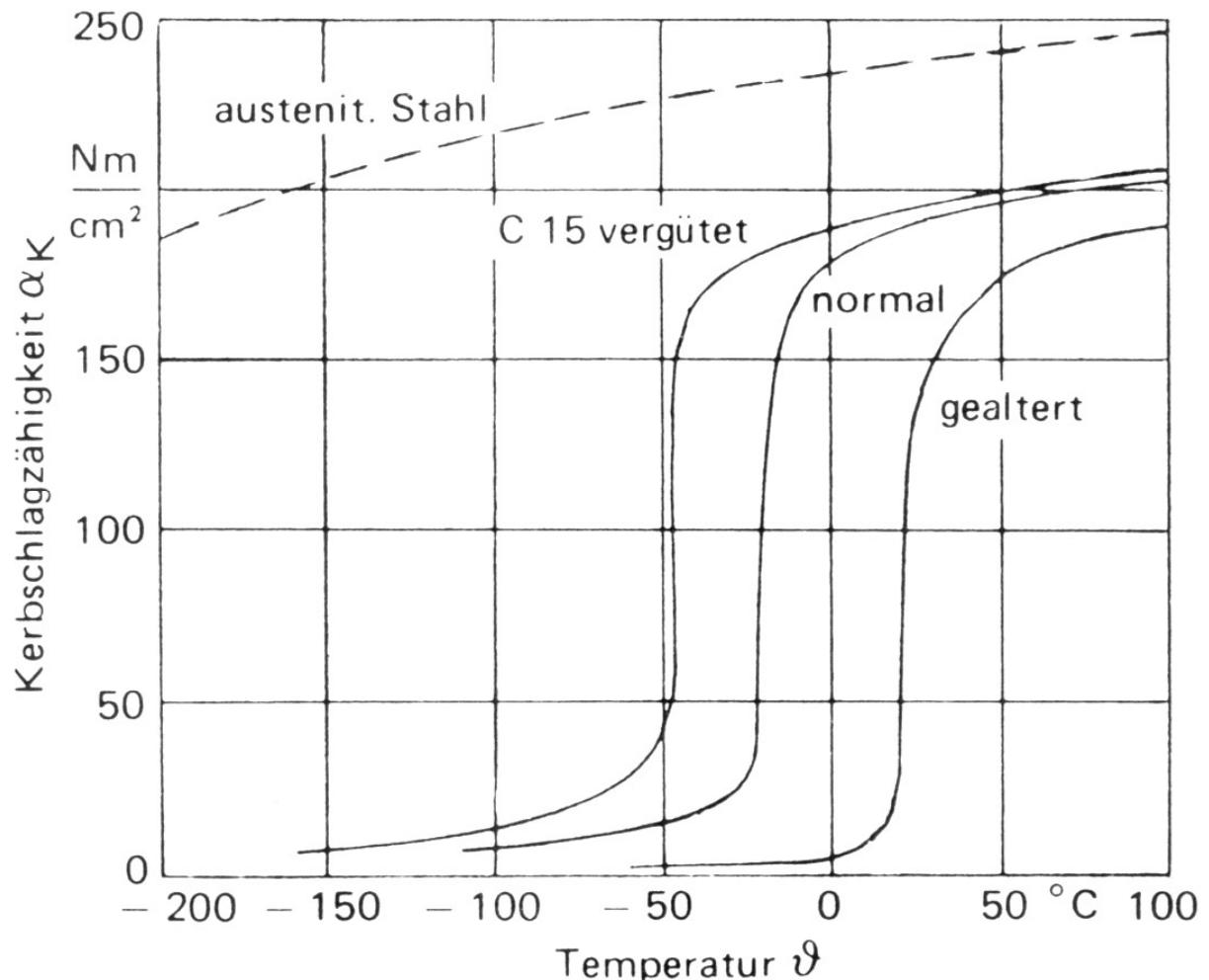
für praktisch alle metallischen/nichtmetallischen (GfK, Nylon, Teflon) Werkstoffe gilt bei $T \rightarrow 0$:

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

Dimensionierung bei RT
theoretisch mehr als
ausreichend

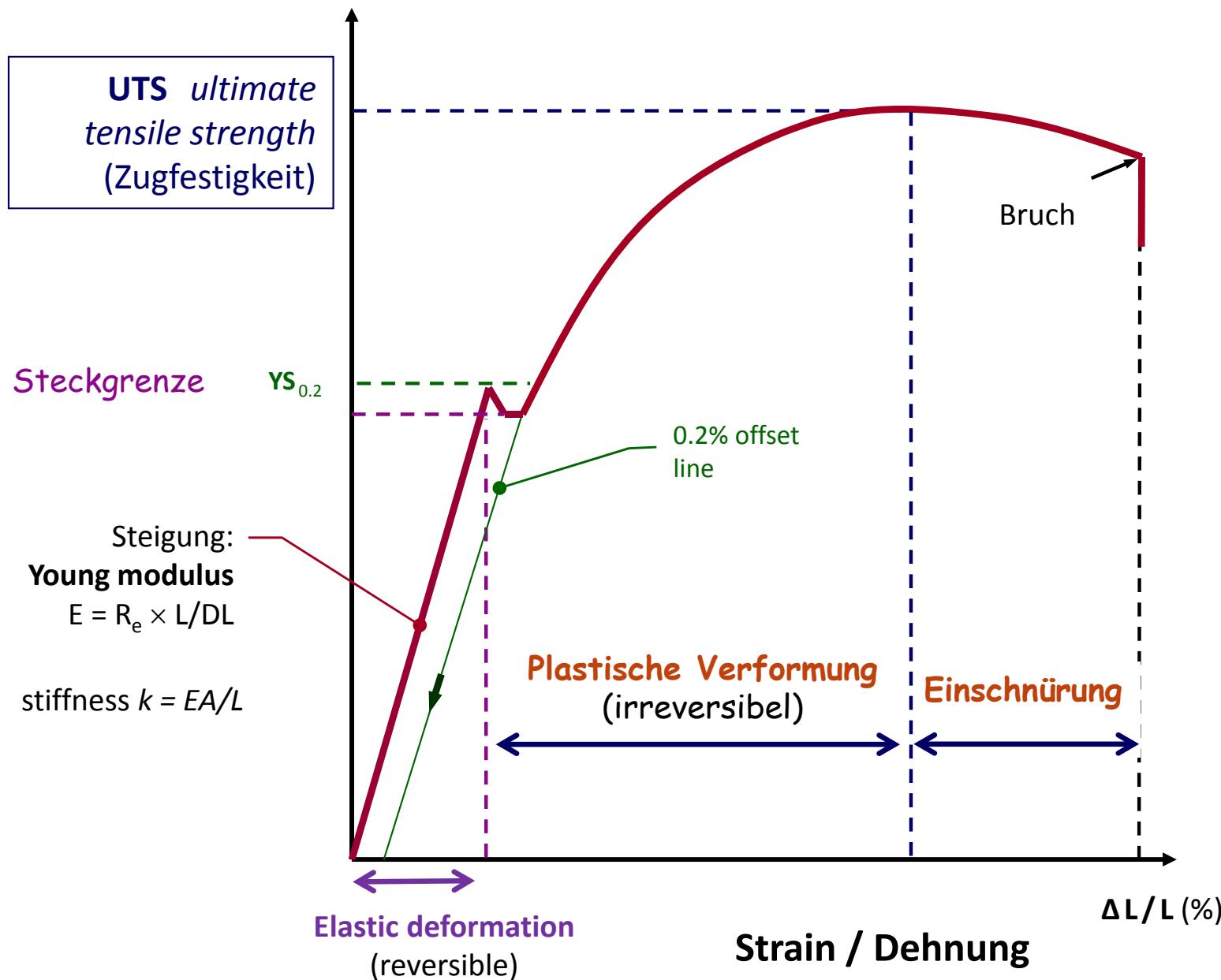
aber:

- Duktilität,
Verformbarkeit
z.T. dramatische
Einbrüche

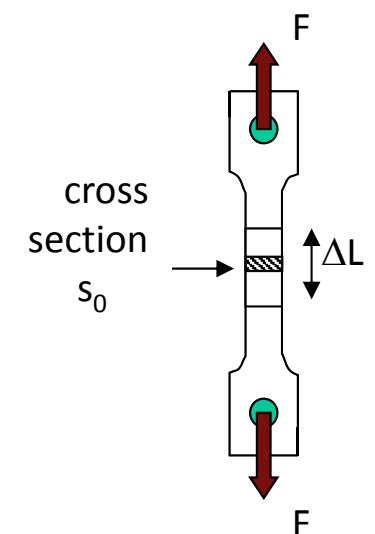


Stress / Spannung

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

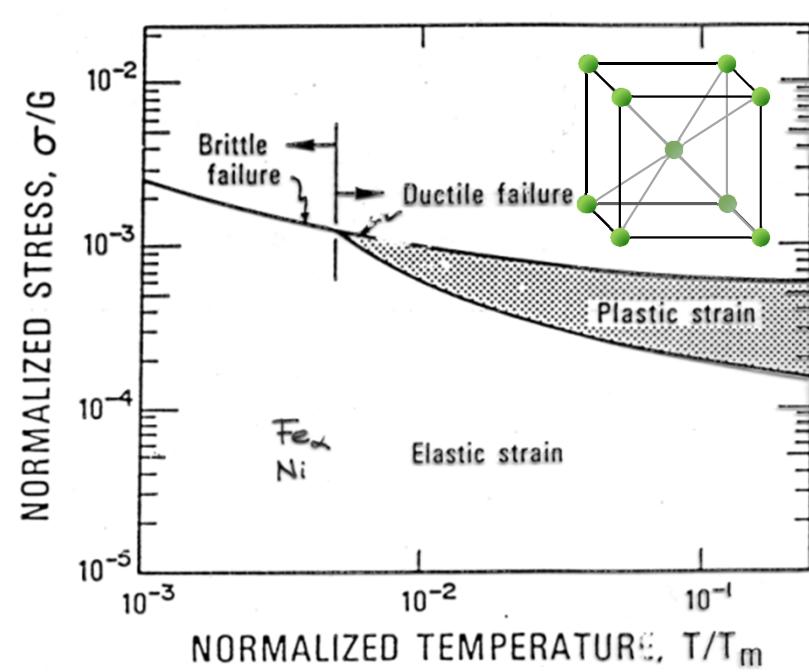
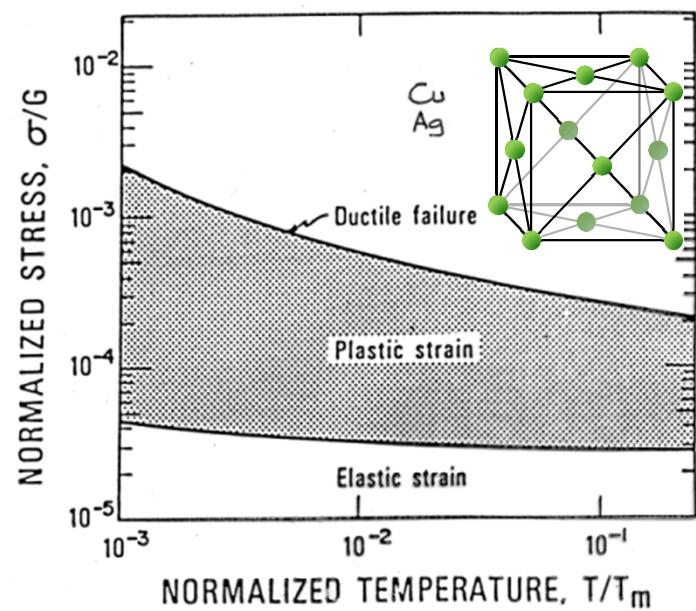
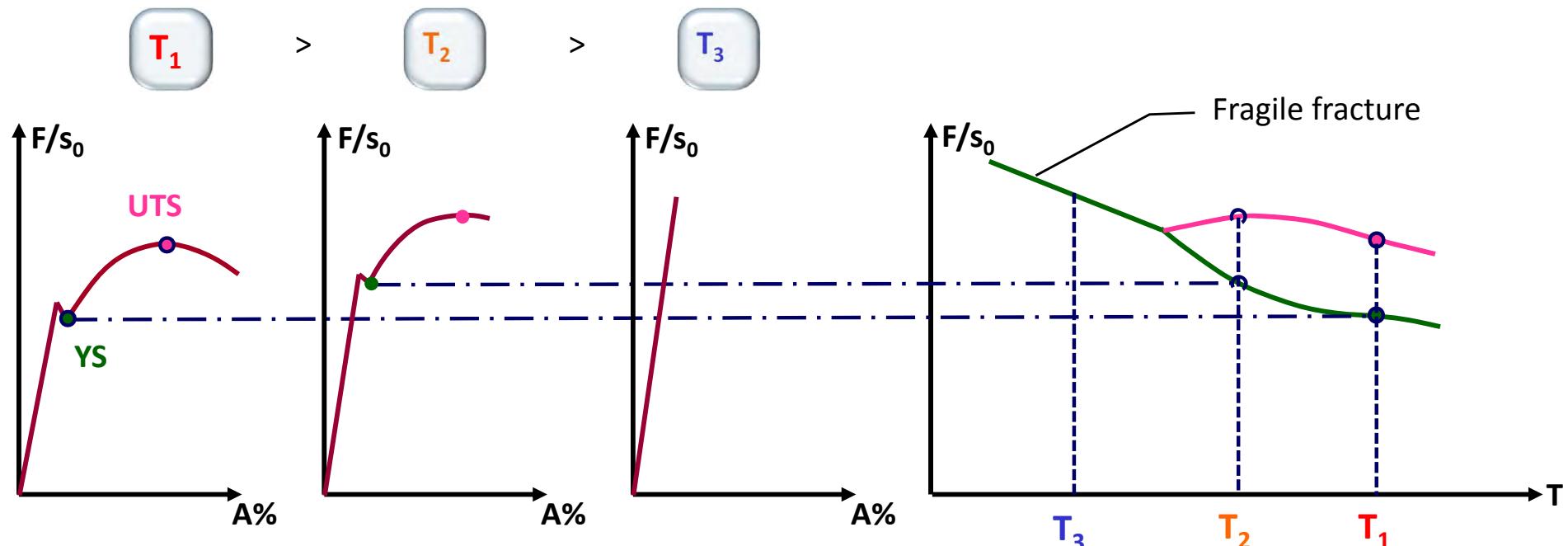


mechanische Eigenschaften

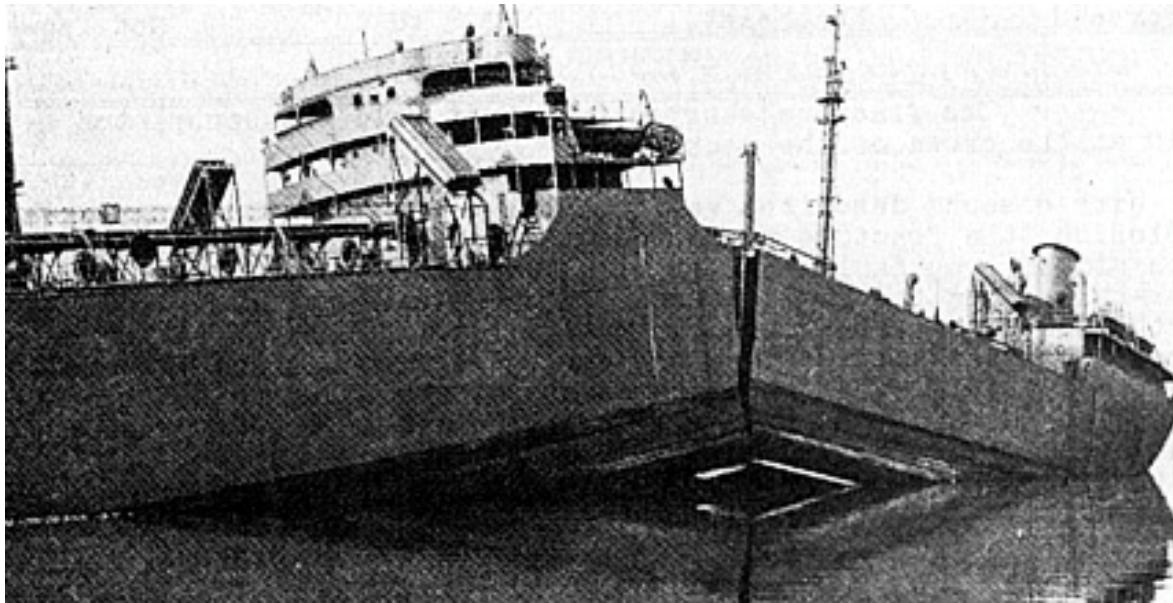


P. Duthil
CAS Erice 2013

mechanische Eigenschaften



mechanische Eigenschaften



kältebedingter Sprödbruch 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



mechanische Eigenschaften

Beispiele für ungeeignetes Material:

- **Titanic, Versprödung Nietbolzen**
- **USA 1944, 10^6 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 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 / Sprödbruch

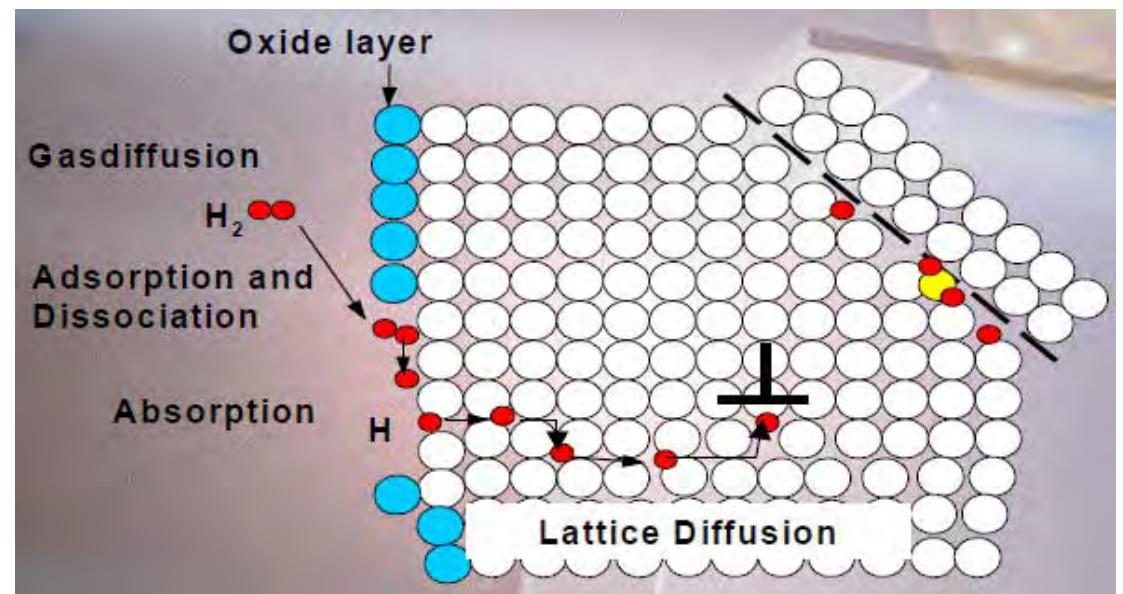
betroffen:

- 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 ρ für fallende Temperaturen:

Halbleiter:

starker Anstieg von ρ (Zahl n der freien Ladungsträger sinkt)

Metalle:

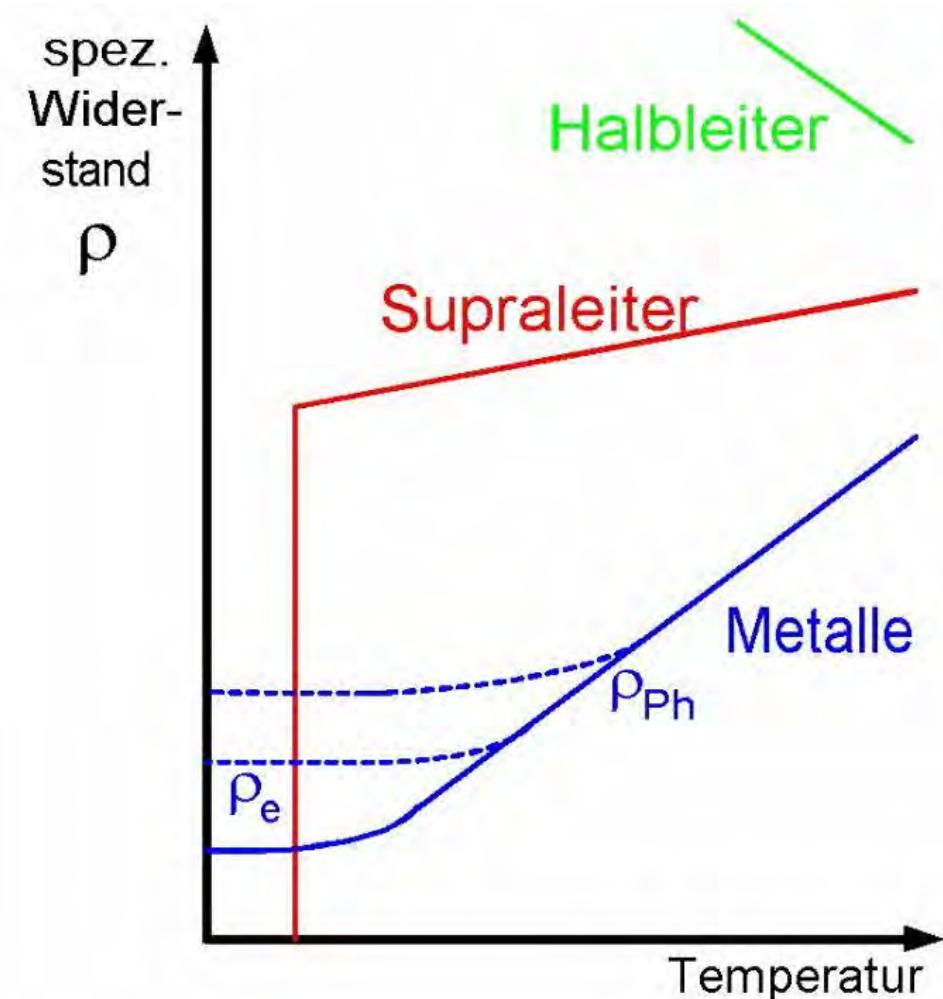
n praktisch konstant; ρ nur noch abhängig von:

1) Streuung an Phononen
(ρ_{ph} , temperaturabhängig)

2) Streuung an Fremdatomen,
Gitterdefekten (ρ_e , fast temperaturunabhängig)

Supraleiter:

$R \rightarrow 0$ für $T < T_c$



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

ρ_e sehr hoch für Legierungen (CrNi-Stahl; Konstantan)

ρ_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

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

≈ 4900 für hochreines Cu, Al (>99.999%)

≈ 1.05 für Konstantan (55 % Cu, 44 % Ni, 1 % Mn)

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

Wiedemann - Franz'sches Gesetz:

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

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