B.4 Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ in Pulverform

U. Groß, Y. W. Song, J. Kallweit, E. Hahne

Kurzfassung

Inhalt der Phase I des Teilprojektes B4 im SFB 270 sind Konzeption, Konstruktion und Aufbau einer Heißdraht-Apparatur zur Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydridpulver sowie die Ausführung erster Messungen an Materialien im Mitteltemperaturbereich. Im vorliegenden Bericht wird die entwickelte Apparatur beschrieben, außerdem werden erste Versuchsergebnisse mit dem Mitteltemperatur-Metallhydrid $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ vorgestellt. Die Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit erfolgen bei Temperaturen und Drücken im Bereich $-20 < \vartheta < 100°C$ bzw. $10^{-6} < p < 30$ bar, und zwar unter folgenden Bedingungen:

- Nicht-aktiviertes Metallpulver im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen (Argon, Stickstoff, Helium, Wasserstoff),
- Metallhydrid bei Absorption und Desorption von Wasserstoff, bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen, Konzentrationen.

Als Haupteinflußgröße für die effektive Wärmeleitfähigkeit erweist sich der Druck (Smoluchowski-Effekt). Der Wert von λ_{eff} nimmt zusätzlich durch die bei der Beladung steigende Wasserstoffkonzentration etwas zu, während die Temperatur keinen Einfluß zeigt. Bei Absorption und Desorption ergibt sich eine geringfügige Hysterese.

1 Einleitung

Die Freisetzung (Desorption) von gasförmigem Wasserstoff aus Metallhydrid-Speichermaterialien erfordert eine Zufuhr von Reaktionswärme, die Einbindung (Absorption) dagegen eine Abfuhr. Diese Vorgänge des simultanen Wärme- und Stofftransports kennzeichnen - zusammen mit der Reaktionskinetik - die Wirksamkeit eines Speichers.

Der Wärmetransport im Inneren des Reaktionsbettes erfolgt

- einerseits - falls vorhanden - in einer metallischen, inerten Rippenmatrix, die auch als hochporöser metallischer Schaum ausgebildet sein kann,

andererseits in dem pulverförmigen, schlecht leitenden Metallhydrid, das die Rippenzwischenräume ausfüllt.

Der Wärmetransport in pulverförmigen Stoffen ist aufgrund der unregelmäßigen Form und der zufälligen Verteilung der Partikel ein komplizierter Vorgang, der - abseits vom Metallhydrid - bereits vielfältig untersucht worden ist (z.B. [1-5]). Wenn die Partikel im Vergleich zur Ausdehnung des untersuchten Stoffes sehr klein sind, kann die Schüttung als kontinuierliches Medium betrachtet werden. Der Wärmetransport läßt sich dann mit der "effektiven Wärmeleitfähigkeit" λ_{eff} beschreiben. Diese schließt folgende Transport-Mechanismen ein:

1. Molekulare Wärmeleitung in den einzelnen Feststoffpartikeln, wobei Kontakt-Widerstände an den Partikelgrenzen eine zusätzliche Rolle spielen.
2. Molekulare Wärmeleitung im Gas, das die Poren der Schüttung ausfüllt. Bei Drücken unterhalb eines bestimmten stoffabhängigen Grenzwertes wird dieser Beitrag durch den Smoluchowski-Effekt sehr stark vermindert.
3. Temperaturstrahlung in den Poren.
4. Konvektiver Wärmetransport infolge der Wasserstoffdiffusion in den Poren.

Die Kenntnis der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird - neben anderen thermophysikalischen Stoffeigenschaften - zur praktischen Auslegung von Metallhydrid-Speichern und für die mathematische Modellierung benötigt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Apparatur zur Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit zu entwickeln und damit - in der ersten Phase - Versuche an einem technisch interessierenden Mitteltemperatur-Metallhydrid durchzuführen (gewählt wurde $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$). Die Einflüsse der wichtigsten Parameter sollen ermittelt und es sollen Erklärungen für das beobachtete Verhalten gefunden werden.

2 Stand der Forschung

Die Literatur enthält eine Reihe von Arbeiten [6-16] (siehe Tabelle 1), in denen die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen mit unterschiedlichen Verfahren experimentell untersucht worden ist. In Einzelfällen (z.B. [11]) wurden die Ergebnisse mittels einfacher Korrelationen (Polynomansätze) wiedergegeben, physikalisch begründete Modellrechnungen sind nicht bekannt geworden.

Der Kenntnisstand bei der Antragstellung läßt sich wie folgt zusammenfassen:
Der Druck beeinflußt die effektive Wärmeleitfähigkeit von pulverförmigem Metallhydrid nur in geringem Maße, sofern die mittlere freie Weglänge des Füllgases klein ist gegenüber den Porenabmessungen, d.h. bei hinreichend hohem Druck. Unter-

Tabelle 1: Messungen der eff. Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Pulver

Labor		Stoff	Verfahren	Temperatur (°C)	Druck (bar)	λ_{eff} (W/m K)
BNL/USA						
1974	Reilly/Wiswall [6]	FeTi	Heißdraht	?	10^{-6} - 34	0,01 - 1,77
1979	Rosso/Strickland [7]	FeTi	Temp.-Sprung	30 - 80	10^{-6} - 14	0,03 - 1,65
		+ Cu-Draht		30 - 80	10^{-6} - 14	0,10 - 1,60
		+ Al-Schaum		30 - 80	10^{-6} - 14	0,20 - 4,30
Inco R+D Center Suffern/USA						
1980	Goodell [8]	$LaNi_5$	aus Kinetik	ca. 20	ca. 2	1,38 / 1,27
		FeTi		ca. 20	ca. 2	1,59 / 1,32
Tsukuba Research Center/Japan						
1980	Ono et al. [9]	Mg_2Ni	Heißdraht	35 - 200	1 - 40	0,38 - 0,81
1982	Ishido et al.[10]	Mg_2Ni	Heißdraht	35 - 200	1 - 40	0,41 - 0,87
		Mg		40 - 200	1 - 40	0,93 - 1,57
		$Mg_{0,956}Ni_{0,044}$		30 - 200	1 - 40	0,87 - 1,48
Kogakuin University Tokyo/Japan						
1980/1	Suda et al. [11, 12]	$TiMn_{1,5}$	Zyl.Verf.(rel.)	30 - 40	0,5 - 40	0,25 - 0,90
1983	Suda et al. [13]	$MnNi_{4,5}Al_{0,5}$	Zyl.Verf.(rel.)			
		+ Al-Schaum		25 - 60	1 - 40	3,80 - 4,40
		+ Ni-Schaum		25 - 60	1 - 40	1,40 - 3,10
		$LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ + Cu-Draht		25 - 60	1 - 40	0,90 - 1,40
1986	Nagel et al. [14]	$MnNi_{4,46}Al_{0,54}$	Zyl.Verf.(rel.)			
		+ Cu-Draht		10 - 60	10^{-4} - 40	0,44 - 2,70
Ben Gurion University Beer Sheva/Israel						
1984	Suissa et al. [15]	$MnNi_4Fe$	Zyl.Verf.(rel.)	0	2 - 40	0,80 - 1,05
		Mg_2Ni		10 - 400	2 - 40	0,67 - 0,83
Melbourne University/Australien						
1986	Kempf/Martin [16]	$TiFe_{0,85}Mn_{0,15}$	Plattenverf.	25 - 100	10^{-8} - 55	0,10 - 1,50

halb eines bestimmten Grenzwertes nimmt λ_{eff} infolge des Smoluchowski-Effekts stark ab. Dies wird in einem Druckbereich beobachtet [6, 10, 12, 14, 15, 16], der nicht eindeutig festzulegen ist. Die obere Grenze liegt bei ungefähr p = 20 bis 40 bar [10] bzw. [15], die untere Grenze zwischen p = 0,03 und 3 bar [16 bzw. 15]. Für sehr kleine Drücke [14, 15, 16] findet Wärmeleitung schließlich nur noch im evakuierten, körnigen Festbestandteil statt. Die dabei ermittelte sogenannte "Rest-Wärmeleitfähigkeit" ist dann sehr gering und druckunabhängig.
Die Temperatur hat nur einen schwachen Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit. Bei sehr kleinem Druck nimmt λ_{eff} mit steigender Temperatur aufgrund der sinkenden Feststoffleitfähigkeit leicht ab [15], bei gasgefüllter Schüttung aufgrund der steigenden Gasleitfähigkeit etwas zu [10, 16].

Die Aussagen über den Einfluß der Wasserstoffkonzentration (Anzahl eingelagerter Wasserstoff-Atome (H) je Metall-Atom (M); typischerweise $H/M < 1$) auf die effektive Wärmeleitfähigkeit sind widersprüchlich. Teilweise wird mit wachsender Konzentration eine Zunahme von λ_{eff} beobachtet [12, 15], teilweise nicht [6, 16]. Bei der Be- und Entladung des Metallhydrids wird - ähnlich wie bei den Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) - eine Hysterese registriert [12, 14].
Partikelgröße, Zykluszahl, Porosität. Die Partikelgröße nimmt bei wiederholter Be- und Entladung durch Zerfall größerer Partikel ab. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird dabei etwas kleiner [15, 16] (die Ursache dafür ist nicht geklärt). Dieser Effekt scheint bereits nach ungefähr 6 bis 10 Zyklen zu verschwinden. Günstig wirkt ganz allgemein ein möglichst häufiger und flächenhafter Kontakt zwischen den Partikeln und eine geringe Porosität [10].

Diese früheren Untersuchungen haben gezeigt, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit bei sämtlichen vermessenen Stoffen den Wert $\lambda_{eff} = 1$ W/m K kaum überschreitet. Versuche, das Verhalten durch Verwendung einfacher Leitstrukturen (z.B. ein Netz aus Kupferdraht) zu verbessern, zeigen nur mäßigen Erfolg [13, 14]. Das Einbringen des Metallhydrids in hochporöse Leitstrukturen aus Al- oder Ni-Schaum führt zwar zu einer spürbaren Vergrößerung der effektiven Wärmeleitfähigkeit, jedoch sind diese Schäume derzeit kommerziell kaum verfügbar und sehr teuer [13, 14].

3 Angewandte Methoden

Die Literaturübersicht in Tabelle 1 zeigt, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit bisher im wesentlichen mit 3 Meßverfahren (Heißdraht-, Zylinder- und Plattenverfahren) untersucht worden ist. In der vorliegenden Arbeit wurde das instationär arbeitende Heißdrahtverfahren ausgewählt, das von den Autoren in zahlreichen früheren Untersuchungen angewandt worden ist - unter anderem bei der Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Schüttungen [17]. Mit diesem Verfahren kann λ_{eff} bei nahezu einheitlicher Probentemperatur gemessen werden, was bei den verschiedenen anderen Methoden nicht annähernd möglich ist. Die erwähnten stationären Verfahren in zylindrischer oder Plattenanordnung erfordern große Temperaturunterschiede im Metallhydrid (typischerweise 20 bis 40 K, maximal auch bis 200 K). Für andere, instationäre Meßverfahren - z.B. mit oszillierenden Oberflächentemperaturen - gilt ähnliches. Bei den hier vorgestellten Messungen ist der maximale Temperaturunterschied innerhalb des Metallhydrids typischerweise $\Delta T < 1$ K, er steigt in ungünstigen Fällen (Vakuum) bis maximal $\Delta T = 2$ K an.

Das ausgewählte Meßverfahren wird im folgenden kurz beschrieben. Ausführliche Darstellungen des Prinzips, seiner versuchstechnischen Umsetzung und möglicher Fehlerquellen finden sich zahlreich in der Literatur (z.B. [17-20]).

3.1 Prinzip des Meßverfahrens

Eine unendlich lange linienförmige Wärmequelle (Draht mit dem Radius r_d) ist von der - unendlich ausgedehnten - Schüttung umgeben, deren effektive Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll. Anfangs herrscht überall die einheitliche Temperatur ϑ_0. Vom Zeitpunkt t = 0 an wird der Draht elektrisch beheizt, d.h. er liefert einen konstanten Wärmestrom $\dot{Q}_L$ pro Längeneinheit, die Temperatur und der elektrische Widerstand beginnen zu steigen. Ein kleiner Teil des Wärmestroms dient zur Aufheizung des dünnen Drahtes, der überwiegende Teil fließt in die umgebende Schüttung ab. Der zeitliche Temperaturanstieg des Drahtes und der am Draht anliegenden Schüttung hängt von der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und vom Wärmestrom ab.

Die instationäre eindimensionale Wärmeleitgleichung für eine Schüttung lautet in Zylinderkoordinaten:

$$\left[\epsilon(\rho c_p)_g + (1-\epsilon)(\rho c_p)_s\right]\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eff}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right] \qquad (1)$$

Hierin beschreibt die Porosität ϵ das Verhältnis von Leervolumen zu Gesamtvolumen. Der zeitliche Verlauf der Übertemperatur des Drahtes gegenüber der Anfangstemperatur ergibt sich [18] zu

$$\Delta T = \vartheta(r_d,t) - \vartheta_0 = -\frac{\dot{Q}_L}{4\pi\lambda_{eff}}\,\mathrm{Ei}\left[-\frac{r_d^2}{4a_{eff}t}\right] \qquad (2)$$

mit a_{eff} als der effektiven Temperaturleitfähigkeit. Gl.(2) kann für kleine Argumente der Exponentialintegralfunktion Ei(x) mit Hilfe einer Reihenentwicklung in folgende Näherungsgleichung überführt werden:

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi\lambda_{eff}}\ln\left[\frac{4a_{eff}t}{r_d^2 C}\right] \qquad (3)$$

mit der sog. Eulerschen Konstanten ln C = ν = 0,5772. Gl.(3) liefert den zeitlichen Verlauf der Übertemperatur, der in einem logarithmischen Zeitmaß eine Gerade darstellt mit der Steigung

$$\frac{d(\Delta T)}{d(\ln t)} = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi\lambda_{eff}} \tag{4}$$

Ist die Steigung aus Messungen bekannt, so erhält man die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung zu

$$\lambda_{eff} = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi} \Big/ \frac{d(\Delta T)}{d(\ln t)} \tag{5}$$

Zur Bestimmung der zeitlichen Änderung der Drahttemperatur wird dieser als Widerstandsthermometer verwendet. Der temperaturbedingte Anstieg des elektrischen Widerstandes bzw. des Spannungsabfalls bei aufgeprägtem Strom läßt sich mittels einer Brückenschaltung messen.

3.2 Beschreibung der Versuchsanlage

Als Meßzelle für Drücke bis 60 bar und Temperaturen bis 370°C dient ein Zylinder aus Edelstahl (Bild 1, Pos."1"). In diesem befindet sich konzentrisch ein weiterer Edelstahlzylinder (Pos."3"; L_i = 191 mm, d_i = 40 mm, V_i = 217 cm^3), welcher stirnseitig mit Sintermetallscheiben (Pos."2") verschlossenen ist und das Reaktionsbett enthält. Dieser Zylinder kann zum Befüllen aus dem Druckzylinder entnommen werden. Durch den verbleibenden 0,2 mm breiten Ringspalt wird der von unten in die Meßzelle eintretende Wasserstoff gleichmäßig auf beide Stirnflächen des Reaktionsbettes verteilt. Zur Überwachung isothermer Versuchsbedingungen befinden sich in der Meßzelle an 5 Stellen Mantelthermoelemente (Pos."4"). Die elektrischen Zuleitungen zu dem im Reaktionsbett aufgespannten Platindraht (Pos."5"; d_d = 0,06; 0,1; 0,2 mm; L_d = 117,1 mm) bestehen aus Silberdraht (Pos."6", d = 0,8 mm) und werden durch Keramikröhrchen (Pos."7") elektrisch isoliert. Bei den ersten Probeversuchen war der Platindraht blank, was eine optimale Annäherung an das theoretische Modell der Linienquelle darstellt. Es zeigte sich jedoch, daß mit dieser Anordnung nur Messungen in nicht-aktiviertem Material möglich sind (derartige Messungen wurden erfolgreich mit verschiedenen Füllgasen ausgeführt; siehe Abschnitt 4.2). Nach mehrmaligem Evakuieren bis auf Drücke < 10^{-5} bar (bei 20°C) beginnt auch hier bei Inertgasfüllung die Aktivierung des Metalls. Der elektrische Widerstand zwischen dem blanken Platindraht (Pos."5") und dem Druckzylinder (Pos."1") fällt dabei in die Größenordnung einiger Ω, während er im Anlieferungszustand des Metallpulvers in der Größenordnung 10^9 Ω liegt. Dies macht Heißdrahtmessungen unmöglich und erfordert eine elektrische Isolierung des Platindrahtes, wofür nun PTFE-Band verwendet wird.

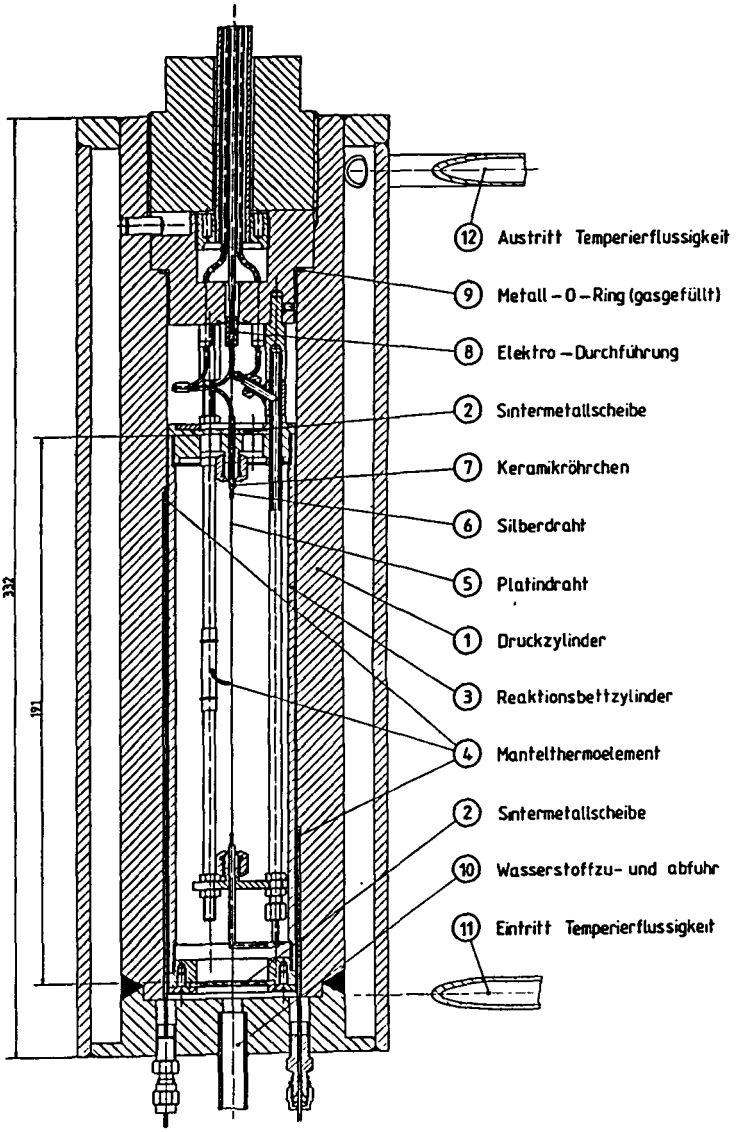

Bild 1: Meßzelle zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit nach der Heißdraht-Methode

Die Bauelemente zur Durchführung der elektrischen Zuleitungen (Silberdraht) und der Manteltherm oelemente in den Druckraum werden mittels Elektronenstrahlschweißung im Verschlußflansch befestigt (Pos."8"). Die bewegliche Abdichtung übernimmt ein gasgefüllter Metall-O-Ring (Pos."9") mit Silberbeschichtung. Der Druckzylinder ist über die gesamte Länge von Temperierflüssigkeit (Pos."11" und "12") umgeben, die von unten nach oben durch den äußeren Ringspalt strömt.
Bild 2 zeigt ein Schema der gesamten Versuchsanlage. Neben dem Reaktionsbett (Pos."1") sind zwei Standardvolumina (Pos."4" und "5"), die Diffusionspumpe (Pos."6"), Ventile bzw. Druckminderer und die Anordnung der Temperatur- und Druckmeßstellen zu erkennen. Sowohl deren Meßsignale als auch der Ausgang der Brückenschaltung (Pos."2") für die Messung des Drahtwiderstandes liegen an einer PC-gesteuerten Meßdatenerfassungsanlage an. Die Stromstärke im Platindraht wird ebenfalls von hier aus gesteuert. In den beiden Standardvolumina (dies sind Druckbehälter mit V_4 = 1 dm³ bzw. V_5 = 11 dm³) werden Druck und Temperatur gemessen, so daß sich mit der Zustandsgleichung für reale Gase die

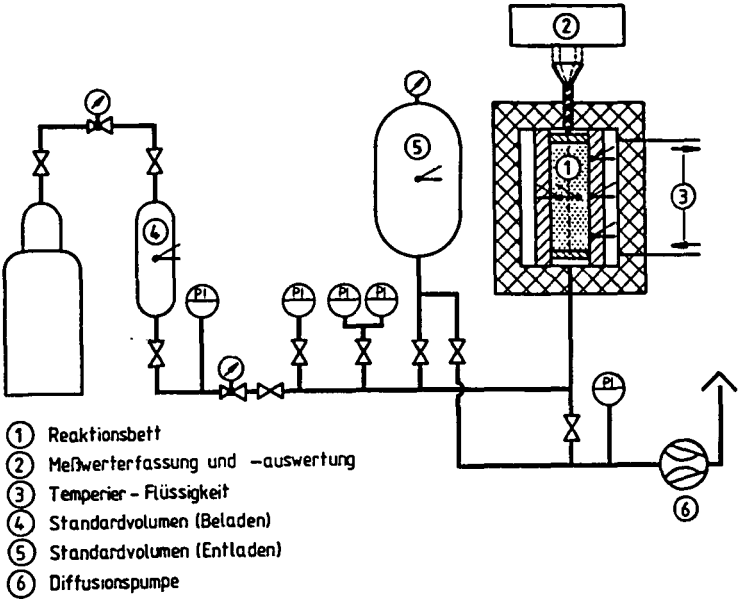

Bild 2: Schema der Versuchsanlage

jeweils enthaltene Wasserstoffmasse berechnen läßt. Die dem Reaktionbett zugeführte bzw. entnommene Wasserstoffmasse entspricht der Änderung des Inhalts der Standardvolumina. Damit kann die mittlere Wasserstoffkonzentration im Reaktionsbett bestimmt werden.

3.3 Fehlerabschätzung

Für die Fehlerabschätzung sind zufällige wie auch bestimmte systematische Fehler von Interesse.
Der zufällige Fehler wird durch den Gerätefehler verursacht und setzt sich aus den mittleren Fehlern der folgenden Meßgrößen zusammen [17]: Strom (Hochpräzisionsstromgeber: rel. Fehler < 0,14 %), längenbezogener Widerstand des Platindrahtes bei 0°C (< 0,5 %), Änderung des Draht-Widerstandes bei Meßbedingungen (< 0,16 %), Widerstände der elektrischen Brücke (< 0,03 %), Temperaturkoeffizient des Platindrahts (< 0,5 %), Fehler der Regressionsrechnung (< 0,2 %).
Der aus diesen sechs Fehlerangaben ermittelte relative Fehler bei der Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit liegt somit innerhalb ± 1,6 %.
Die systematischen Fehler werden durch den Versuchsaufbau vorgegeben und gehen in jeden Meßwert ein. Die analytisch ermittelte Gl.(5) ist nur gültig unter den Voraussetzungen eines unendlich langen Drahtes und einer Reihe weiterer vereinfachender Annahmen. In Anlehnung an Veröffentlichungen über die Theorie des instationären Heißdrahtverfahrens (z.B. [19]) wurden die noch existierenden Abweichungen untersucht und die Genauigkeit der hier durchgeführten Experimente analysiert. Die Gesamt-Abweichungen zwischen den realen Fällen und dem idealen Modell sind demnach innerhalb ± 5 %.
Die wichtigsten Fehlerquellen sind im folgenden kurz aufgelistet: Abbruch der Reihenentwicklung für die Exponentialintegralfunktion in Gl.(2), unterschiedliche Wärmekapazität von Draht und Versuchsstoff, Endeffekte durch axialen Wärmeverlust, endliche Ausdehnung des Versuchsstoffes, Temperaturabhängigkeit des dissipierten Wärmestromes, Temperaturunterschied zwischen Feststoff und Füllgas für $t < 0{,}7$ s [20], Randeffekte der am Draht anliegenden Schüttung (d.h. Erhöhung der lokalen Porosität ϵ).

4 Ergebnisse und ihre Bedeutung

4.1 Versuchsstoff $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$

Als erster Versuchsstoff wurde das Mitteltemperatur-Metallhydrid $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ ausgewählt, das für die Anwendung in Sorptions-Wärmepumpen und -Wärmetransformatoren vorgeschlagen worden ist (Groll et al. [21], Choi/Mills [22],

Gambini [23]). Diese Substanz zeichnet sich durch leichte Aktivierbarkeit, geringe Plateauneigung und Hysterese aus. Die wichtigsten Eigenschaften sind aus früheren Untersuchungen bekannt:

- KDI-Messungen von Huston/Sandrock [24] und von Wang/Suda [31]
- Messungen der Kinetik von Han/Lee [25] und von Wang/Suda [31]
- Messungen der "technischen Reaktions-Kinetik" von Supper et al. [26] und von Haller [27]
- Untersuchungen zum Degradationsverhalten von Park/Lee [28] und von Han/Lee [29, 30]

Die effektive Wärmeleitfähigkeit von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ wurde von Suda et al. [13] in einem zylindrischen Reaktionsbett mit Wärmeleitstruktur aus Kupferdraht untersucht, für das hydridbildende Material selbst liegen bislang keine Meßergebnisse vor.

Eine Probe der Legierung in feinkörniger Form ("Körnung bis 100 μm") wurde von einem japanischen Hersteller (Japan Metals & Chemicals Co. (JMC), Tokyo) bezogen - in einer Menge, die auch für die Untersuchungen in anderen Teilprojekten des Sonderforschungsbereichs ausreicht. So wird parallel zu den hier vorgestellten Versuchen in Teilprojekt B2 der Einfluß kontaminierender Gase auf die Kinetik der Wasserstoff-Aufnahme in $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ gemessen. In Teilprojekt B5 werden Messungen der dynamischen KDI und der Zyklusstabilität von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ ausgeführt.

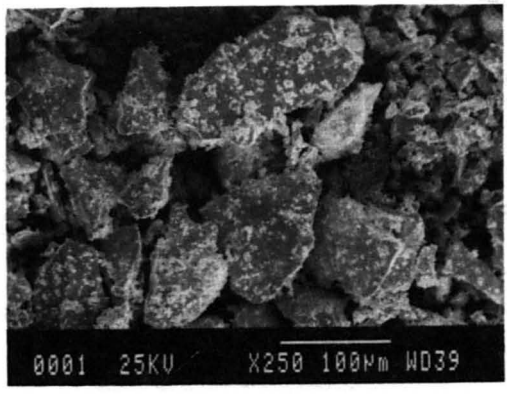

Bild 3: REM-Aufnahme von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ im Anlieferungszustand

Bild 3 zeigt eine REM-Aufnahme des $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$-Pulvers im Anlieferungszustand, die am IPE der Universität Stuttgart angefertigt wurde. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe eines Cilas/Alcatel-Granulometers am MPI für Metallforschung (Stuttgart) im Anlieferungszustand sowie nach 7 Be-/Entladezyklen gemessen. Dabei werden die Partikel bestimmten Größenklassen zugeordnet,

die mit zunehmendem Partikeldurchmesser weiter gestuft sind. Die Massenanteile der einzelnen Größenklassen sind in Bild 4 durch diskrete Punkte wiedergegeben, die nur der Übersichtlichkeit halber mit Polygonzügen verbunden sind. Die Auftragung zeigt für die frische Probe ein deutliches Maximum bei ungefähr d = 90 μm. Dieses Maximum ist in abgeschwächter Form auch noch nach 7 Zyklen zu erkennen. Der Anteil kleinerer Partikel nimmt hingegen infolge der Fragmentation zu. Diese Veränderung der Korngrößenverteilung wird später für die Interpretation des Langzeitverhaltens beim Zyklieren von großer Bedeutung sein.

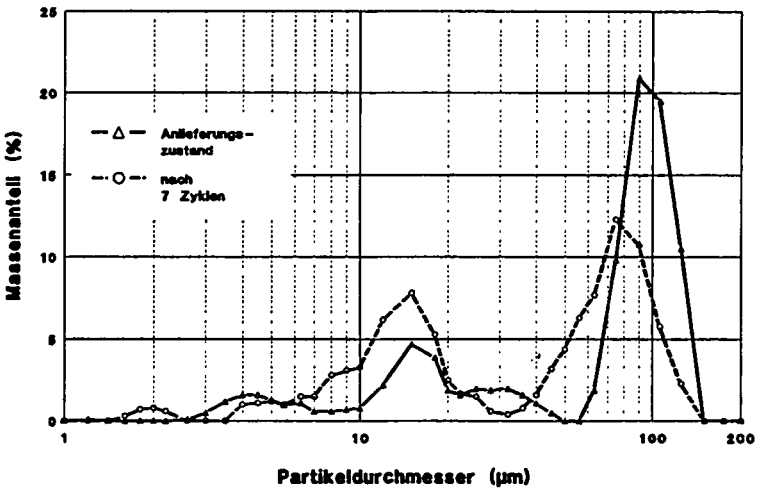

Bild 4: Korngrößenverteilung des eingesetzten $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$-Pulvers im Anlieferungszustand und nach 7 Be- und Entladezyklen

4.2 Vorversuche mit nicht-aktiviertem Material (verschiedene Füllgase)

Zur Erprobung der Versuchsanlage (insbesondere der Meßtechnik) wird zunächst die effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen gemessen.

Dazu wird der Versuchsstoff in die Meßzelle eingefüllt und durch Klopfen bestmöglich verdichtet. Die Porosität - berechnet aus Volumen, eingefüllter Masse und der nach dem Immersionsverfahren mit n-Heptan bestimmten Festkörperdichte (ρ_s = 7425 kg/m^3) - beträgt ϵ = 0,454. Die gesamte Anlage wird bei ϑ = 20°C evakuiert (angezeigter Druck: p = 10^{-6} bar) und nacheinander mit folgenden Gasen

(Reinheit mindestens 99,999 %) gefüllt:

- Argon (λ = 0,018 W/m K)
- Stickstoff (λ = 0,026 W/m K)
- Helium (λ = 0,15 W/m K)
- Wasserstoff (λ = 0,18 W/m K, alles bei 20°C).

Die effektive Wärmeleitfähigkeit der $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$-Schüttung wird jeweils bei stufenweise reduziertem Druck gemessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Bild 5 in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Es zeigen sich die - für evakuierte Schüttungen typischen - S-förmigen Kurvenverläufe, bei denen 3 Druckbereiche zu unterscheiden sind.

Bei kleinen Drücken (hier ca. $p < 10^{-4}$ bar) beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} = 0,005 bis 0,006 W/m K, unabhängig vom Druck und nahezu unabhängig vom Füllgas. In diesem Bereich kleinster Drücke erfolgt der Wärmetransport ausschließlich durch Wärmeleitung im körnigen Feststoffanteil (sieht man von einem evtl. vorhandenen Strahlungstransport ab). Die Berührungsstellen der einzelnen Partikel stellen besondere Widerstände dar. Die Wärmeleitfähigkeit des Restgases zwischen den Partikeln ist - bedingt durch den nach Smoluchowski (1910) benannten Effekt - verschwindend klein, auch spielt die Art des Gases keine Rolle. Dieses Verhalten ist dadurch bedingt, daß die freie Weglänge Λ der Gasmoleküle bei

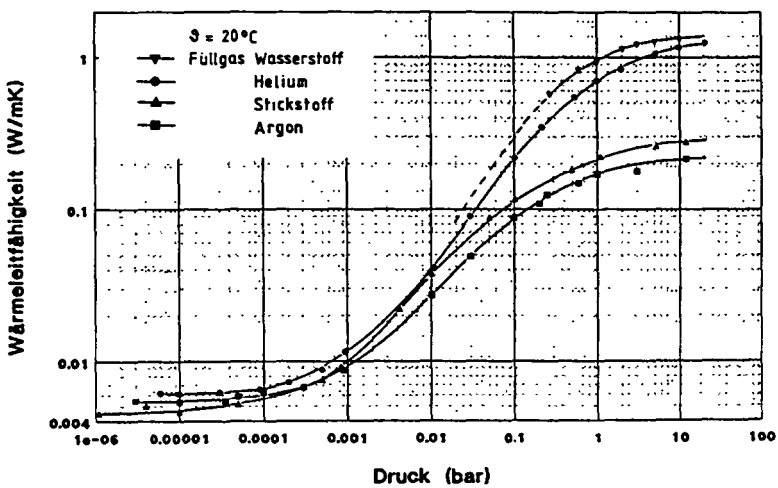

Bild 5: Einfluß des Druckes auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von nicht-aktiviertem $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ mit unterschiedlichen Füllgasen

diesen geringen Drücken größer ist als die Porenabmessungen (für Wasserstoff: $\Lambda = 1206\ \mu m$ bei 10^{-4} bar und 20°C, nach der kinetischen Gastheorie).
Bei mittleren Drücken (hier ungefähr $10^{-4} < p < 1$ bar) steigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung stark an (am stärksten bei gut leitenden Gasen wie Helium oder Wasserstoff). Diese bekannte Erscheinung rührt daher, daß bei steigendem Druck die freie Weglänge der Gasmoleküle (für Wasserstoff: $\Lambda = 12{,}1\ \mu m$ bei 10^{-2} bar und 20°C) allmählich die Größenordnung der Hohlraumabmessungen erreicht. Es können nun Zusammenstöße zwischen den Gasmolekülen stattfinden, sodaß die Wärmeleitfähigkeit des Füllgases eine Rolle zu spielen beginnt und λ_{eff} der Schüttung stark vom Gasdruck beeinflußt wird.
Bei größeren Drücken (hier ungefähr $p > 1$ bar) werden die Kurven deutlich flacher. Die effektive Wärmeleitfähigkeit erreicht nun Werte, die ungefähr dem 10-fachen der molekularen Wärmeleitfähigkeit des Füllgases entsprechen. In diesem Bereich ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sehr viel kleiner als der Abstand zwischen den Partikeln. Die Wärmeleitfähigkeit idealer Gase ist unabhängig vom Druck, für reale Gase gilt dies nur näherungsweise - ebenso für λ_{eff} der Schüttung. Am Wärmetransport sind nun Festkörper und Gas beteiligt, wobei die Wärmeleitung durch die Berührungsstelle zweier Partikel nicht mehr die ausschlaggebende Rolle spielt: nur ein kleiner Teil der Wärme fließt unmittelbar von Partikel zu Partikel, der größere Teil wird abwechselnd durch Gas und Feststoff geleitet.

4.3 Versuche bei Absorption und Desorption (Füllgas: Wasserstoff)

Wie erwähnt, wird für aktiviertes Metallpulver ein elektrisch isolierter Draht verwendet. Mit ihm wurden einige der zuvor mit blankem Draht ausgeführten Messungen reproduziert, die Übereinstimmung war gut. Für die nun folgenden Versuche wird das Metallpulver etwas weniger stark verdichtet (Porosität beim Einfüllen $\epsilon = 0{,}522$). Die Schüttung wird zur Aktivierung zunächst 24 Stunden lang bei $\vartheta = 40$°C auf $p = 10^{-5}$ bar evakuiert und anschließend bei $\vartheta = 20$°C mit Wasserstoff ($p = 3$ bar) beaufschlagt, wobei die Konzentration auf $H/M = 0{,}65$ ansteigt. Nach erneutem Evakuieren beginnen die Versuche zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Metallhydrids. Über das Standardvolumen (Pos."4" in Bild 2) wird der Meßzelle nun bei stufenweise gesteigertem Druck Wasserstoff zugeführt, wobei das Reaktionsbett mantelseitig auf konstanter Temperatur gehalten wird. Nachdem ein maximaler Druck von ca. $p = 20$ bar erreicht ist, folgt die Entladephase mit einer stufenweisen Druckabsenkung und einer Wasserstoffabfuhr über das zweite, größere Standardvolumen (Pos."5"). Die Entladung wird bis auf eine Restkonzentration von ungefähr $H/M = 0{,}01$ durchgeführt. Die Messungen erfolgen in stationären Zuständen. Derartige Be-/Entladezyklen wurden bisher bei 4

unterschiedlichen Temperaturen durchlaufen (ϑ = -20°C, 20°C, 60°C, 100°C). Die Ergebnisse sind in den Bildern 6 bis 8 dargestellt.

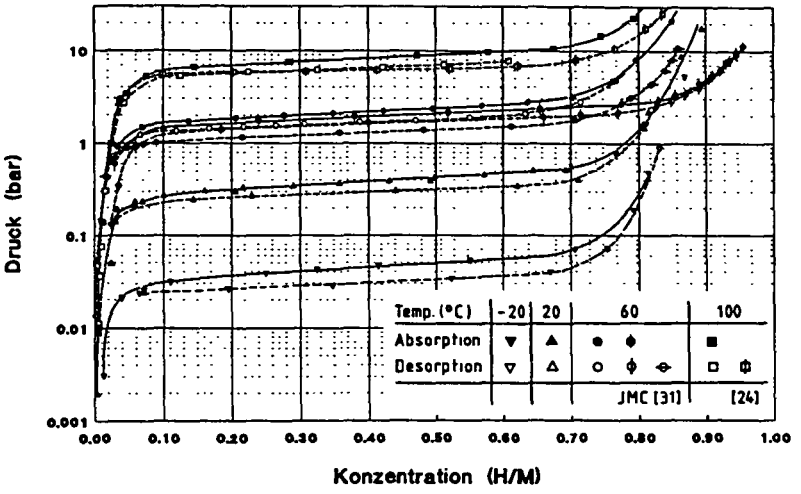

Bild 6: Gemessene Konzentrations-Druck-Isothermen von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ bei Absorption und Desorption

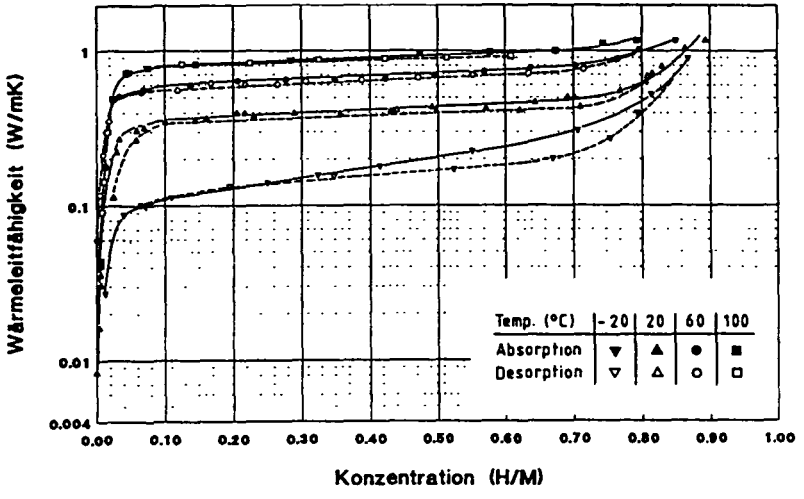

Bild 7: Einfluß der Wasserstoff-Konzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$

Bild 6 zeigt den Verlauf der (statisch) gemessenen Konzentrations-Druck-Isothermen bei Absorption und Desorption. Sie sind ergänzt durch die Herstellerangaben (JMC), die nur für ϑ = 60°C vorliegen, sowie durch einige Werte aus der Literatur [24, 31]. Die Übereinstimmung ist recht gut, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß das verwendete Reaktionsbett sehr viel größer ist (Masse des Metallpulvers m = 770 gr) als üblicherweise bei KDI-Messungen (m < 5 bis 10 gr). In Bild 6 ist die erwartete geringe Plateauneigung und eine schwach ausgeprägte Hysterese zu erkennen. Außerdem zeigt Bild 6, daß sich die hier vorgestellten Versuche in $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ von der α - Phase (ungefähr H/M < 0,05) bis hin zur β - Phase (ungefähr H/M > 0,7) erstrecken, und daß eine große Zahl von Versuchspunkten im Bereich des Druckplateaus ($(\alpha + \beta)$ - Phase) aufgenommen wurde.

In Bild 7 ist in einer analogen Auftragung der Verlauf der gemessenen effektiven Wärmeleitfähigkeit über der Konzentration dargestellt. Der Vergleich mit Bild 6 ermöglicht einige interessante Beobachtungen:

- die Kurvenverläufe (Druck bzw effektive Wärmeleitfähigkeit) sind einander sehr ähnlich,
- λ_{eff} weist ebenfalls ein schwach geneigtes Plateau auf, jedoch mit einer äußerst geringen Hysterese, die nur für $\vartheta \leq$ 20°C nahe der Grenze zur β - Phase etwas größer wird,
- im Bereich sehr kleiner Konzentrationen (α - Phase) steigt λ_{eff} ähnlich stark an wie der Druck,
- im Bereich großer Konzentrationen (β - Phase) ist der Anstieg bei λ_{eff} wesentlich geringer als beim Druck.

Dieses Verhalten wird verständlicher, betrachtet man die Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit über dem Druck in Bild 8. Hier sind außer den Meßergebnissen einige Kurven eingezeichnet, zusätzlich ist auch für jede Temperatur der ungefähre Bereich des Druckplateaus (aus Bild 6) eingetragen.

- Die untere Grenzkurve deutet den Verlauf von λ_{eff} in der α - Phase an. Die Punkte streuen zwar etwas, lassen sich aber insgesamt durch die Kurve recht gut wiedergeben. Ein systematischer Temperatureinfluß ist nicht zu erkennen.
- Dasselbe gilt für die obere Grenzkurve, die den Verlauf von λ_{eff} im weitgehend wasserstoffbeladenen Metallhydrid (β - Phase) repräsentiert.
- Beide Grenzkurven verlaufen in einigem Abstand voneinander, der bei den unterschiedlichen Temperaturen im Zuge der Absorption bzw. Desorption überwunden wird (siehe eingetragener Bereich des Druckplateaus).

Die starke Zu- bzw. Abnahme von λ_{eff} im Bereich des Druckplateaus ist auf die starke Volumenänderung (bis zu 25 %) bei der Ab- und Desorption von Wasserstoff in Metallen zurückzuführen. Da das Reaktionsbett vollständig mit Metallpulver gefüllt ist, kann eine Volumendehnung der Feststoffpartikel nur bei gleichzeitig verringerter Porosität erfolgen. Der Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln wird dabei verbessert, was zu der beobachteten Erhöhung von λ_{eff} führt. Bild 8 legt die Vermutung nahe, daß der Konzentrationseinfluß bei tiefen Temperaturen (breiteres Druckplateau) ausgeprägter ist, und bei höheren Temperaturen möglicherweise verschwindet. Dies kann anhand der bisher erarbeiteten Ergebnisse nicht abschließend beurteilt werden, hier sind weitere Versuche erforderlich. Die effektive Wärmeleitfähigkeit ist bei der Desorption geringfügig größer als bei der Absorption. Eine deutliche Hysterese ist in Bild 8 jedoch nur für ϑ = -20°C wahrzunehmen. Sie rührt daher, daß für gleichen Druck die Konzentration bei der Desorption etwas größer ist als bei Absorption (siehe Bild 6). Die infolgedessen etwas geringere Porosität führt zu der beobachteten schwachen Vergrößerung von λ_{eff}.

5 Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Arbeiten repräsentieren auch den derzeitigen Kenntnisstand auf dem Gebiet der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydri-

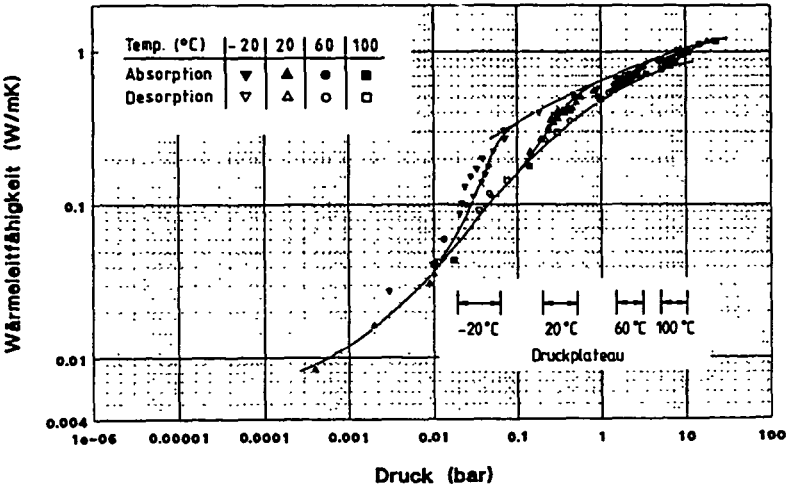

Bild 8: Einfluß des Druckes auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$

den. Neues ist seither nicht hinzugekommen. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Versuchsergebnisse mit $LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$ stimmen mit den Erkenntnissen aus den früheren Veröffentlichungen [6-16] überein.

6 Offene Fragen

Die hier ausgeführten Messungen, sowie die gezogenen Schlußfolgerungen haben eine Reihe offener Fragen aufgeworfen.

1. Aus Bild 8 geht hervor, daß λ_{eff} weitgehend von der Temperatur unabhängig ist und für die α - bzw. β - Phase durch die beiden eingezeichneten Grenzkurven wiedergegeben wird. Dieses Verhalten ist durch Messungen bei tieferen und insbesondere auch höheren Temperaturen, sowie durch Messungen an anderen Stoffen zu überprüfen.
2. Der Einfluß häufig wiederholter Be- und Entladungen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit ist zu untersuchen.
3. Die Angabe einer Korrelationsgleichung zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit für Auslegungszwecke erfordert eine breitere Datenbasis.
4. Bei sämtlichen Versuchen wird die mittlere Konzentration im Reaktionsbett volumetrisch bestimmt. Die Verteilung der Konzentration innerhalb des Reaktionsbettes ist jedoch unbekannt - sie dürfte ungleichförmig sein, mit einem Maximum am äußeren (gekühlten) Rand bei der Absorption, bzw. einem Minimum bei der Desorption. Für die Interpretation der Wärmeleitfähigkeitsmessungen ist dagegen der Zustand im Kern maßgeblich. Über die Konzentrationsverteilung könnten Modellrechnungen für das Reaktionsbett Aufschluß geben, die derzeit in Arbeit sind.
5. Für die modellhafte Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen sind Kenntnisse über die Festkörperleitfähigkeit und die Porosität erforderlich (siehe z.B. [1, 3, 4]) - beides Größen, die für Metallhydride in beladenem Zustand nicht vorliegen.
   Die Porosität, die zunächst nur für das unbeladene Metallpulver bekannt ist, kann für einen beliebigen Beladungszustand ermittelt werden, wenn es gelingt, die Kornoberfläche reversibel zu vergiften, dann Material aus dem Reaktionsbett zu entnehmen und anschließend seine Festkörperdichte (mittels Immersionsverfahren) zu bestimmen.
   Die Festkörperleitfähigkeit ist selbst für den Anlieferungszustand unbekannt. $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ kann aufgrund seines spröden Verhaltens nicht als massiver Körper hergestellt werden (nach Aussage des Lieferanten JMC). Durch Verwendung eines geeigneten Modellansatzes ist es jedoch möglich, auf der

Grundlage der Meßergebnisse an nicht-aktiviertem Material mit verschiedenen Füllgasen (siehe Abschnitt 4.2) die Festkörperleitfähigkeit zu berechnen. Derartige Berechnungen wurden begonnen. Die Verwendung zweier unterschiedlicher Kugelmodelle führte übereinstimmend zu einer Festkörperleitfähigkeit von ungefähr λ = 80 W/m K. Diese Berechnungen sind zu verfeinern - und auch auf wasserstoffbeladenes/vergiftetes Material anzuwenden.

6. Sofern es gelingt, auf die beschriebene Weise den Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf Festkörperleitfähigkeit und Porosität zu bestimmen, sollte eine Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit für beliebige Metallhydrid-Materialien möglich werden - das eigentliche Ziel der Untersuchungen im Teilprojekt B4.

7 Nomenklatur

a	Temperaturleitfähigkeit	(m^2/s)
c_p	spezifische Wärmekapazität	(J/kg K)
d	Durchmesser	(m)
L	Länge	(m)
m	Masse	(kg)
p	Druck	(bar)
Q_L	längenbezogener Wärmestrom	(W/m)
r	Koordinate in radialer Richtung, Radius	(m)
t	Zeit	(s)
T	thermodynamische Temperatur	(K)
V	Volumen	(m^3)
ϵ	Porosität = Leervolumen/Gesamtvolumen	(-)
λ	Wärmeleitfähigkeit	(W/m K)
Λ	mittlere freie Weglänge	(μm)
ρ	Dichte	(kg/m^3)
ϑ	Temperatur	(°C)

Indizes

eff	effektiv
g	Gas, gasförmig
i	Innenseite
M	Metall (Legierung)
s	Festköper, fest
d	Platindraht
0	Anfang

8 Literatur

[1] Zehner P., E.U. Schlünder: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. Chemie-Ing.-Techn. 42 (1970), S.933-941

[2] Schlünder E.U.: Heat transfer in packed beds. Wärme- und Stoffübertragung 1 (1968), S.153-158

[3] Kunii D., J.M. Smith: Heat transfer characteristics of porous rocks. A.I.Ch.E. Journal 6 (1960), S.71-77

[4] Yagi S., D. Kunii: Studies on effective thermal conductivity in packed beds. A.I.Ch.E. Journal 3 (1957), S.373-381

[5] Chapman S., T.G. Cowling: The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press (1960), S.104

[6] Reilly J.J., R.H. Wiswall: Hydrogen storage and purification systems II. Brookhaven Nat. Lab. USA, BNL Report 19436, 1974

[7] Rosso M.J., G. Strickland: Hydride beds: Engineering Tests. Proc. of the DOE Chemical Engineering Storage and Hydrogen Energy Systems Contracts Review, Reston/Va, S.26-30, 1979

[8] Goodell P.D.: Thermal conductivity of hydriding alloy powders and comparisons of reactor systems. J. Less Common Metals 74 (1980), S.175-184

[9] Ono S., M. Kawamura, Y. Ishido, E. Akiba, S. Higano: A new storage system using metal hydrides. Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo 1980, Vol.2, S.937-942

[10] Ishido Y., M. Kawamura, S. Ono: Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in a hydrogen atmosphere. Int. J. Hydrogen Energy 7 (1982), S.173-182

[11] Suda S., N. Kobayashi, K. Yoshida, Y. Ishido, S. Ono: Experimental measurements of thermal conductivity. J. Less Common Metals 74 (1980), S.127-136

[12] Suda S., N. Kobayashi, K. Yoshida: Thermal conductivity in metal hydride beds. Int. J. Hydrogen Energy 6 (1981), No.5, S.521-528

[13] Suda S., Y. Komazaki, N. Kobayashi: Effective thermal'conductivity of metal hydride beds. J. Less Common Metals 89 (1983), S.317-324

[14] Kempf A., W.R.B. Martin: Measurements of the thermal properties of $TiFe_{0,85}Mn_{0,15}$ and its hydrides. Int.J.Hydrogen Energy 11 (1986), S.107-116

[15] Suissa E., I. Jacob, Z. Hadari: Experimental measurements and general conclusions on the effective conductivity of powdered metal hydrides. J. Less Common Metals 104 (1984), S.287-295

[16] Nagel M., Y. Komazaki, S. Suda: Effective thermal conductivity of a metal hydride bed augumented with a copper wire-net matrix. J. Less Common Metals 120 (1986), S.35-43

[17] Hahne E., Y.W. Song, U. Groß: Measurements of thermal conductivity in porous media. Proc. of the NATO - Advanced Study Institute in Porous Media, Izmir 1990, S.523-540

[18] Carslaw H.S., J.C. Jaeger: Conduction of heat in solids. Second edition, Oxford University Press (1959), S.117, 261, 345.

[19] Healy J.J., J.J. de Groot, J. Kestin: The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity. Physica 82C(1976), S.392-468.

[20] Glatzmeier G.C., W.F. Ramirez: Use of volume averaging for the modeling of thermal properties of porous materials. Chemical Engineering Science Vol.43 (1988), No.12, S. 3157-3169.

[21] Groll M., W. Supper, U. Mayer, O. Brost: Heat and mass transfer limitations in metal hydride reaction beds. Int. J. Hydrogen Energy 12 (1987), S. 89-97

[22] Choi H., A.F. Mills: Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications. Int. J. Heat Mass Transfer 33 (1990), S. 1281-1288

[23] Gambini M.: Performance of metal hydride heat pumps operating under dynamic conditions. Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989), S. 821-830

[24] Huston E.L., G.D. Sandrock: Engineering properties of metal hydrides. Int. Symp. Prop. and Appl. of Metal Hydrides, Colorado Springs (1980)

[25] Han J.I., J.Y. Lee: Hydriding kinetics of $LaNi_5$ and $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$. Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989), S. 181-186

[26] Supper W., M. Groll, U. Mayer: Reaction kinetics in metal hydride reaction beds with improved heat and mass transfer. J. Less Common Metals 104 (1984), S. 279-286

[27] Haller U.: Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten. Dissertation, Univ. Stuttgart, 1988.

[28] Park J.M., J.Y. Lee: Mater. Res. Bull. 22 (1987), S.455 ff.

[29] Han J.I., J.Y. Lee: The effect of Co impurity on the hydrogenation properties of $LaNi_5$, $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ and $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$ during hydriding-dehydriding cycling. J. Less Common Metals 152 (1989), S. 319-327

[30] Han J.I., J.Y. Lee: The effect of oxigen impurity on the hydrogenation properties of $LaNi_5$, $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ and $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$ during long-term pressure-induced hydriding-dehydriding cycling. J. Less Common Metals 152 (1989), S. 329-338

[31] Wang X.L., S. Suda: A dehydriding kinetic study of $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ hydride by a step-wise method. J. Less Common Metals 159 (1990) S. 83-90

Danksagung

Herr Fu Shao Ying hat maßgeblich bei der Konstruktion der Versuchsanlage und bei deren Aufbau mitgewirkt. Die Autoren möchten ihm dafür danken.

9 Auswahl eigener Veröffentlichungen

- Hahne E., Y.W. Song, U. Groß: Measurements of thermal conductivity in porous media. Proc. of the NATO - Advanced Study Institute on Porous Media, Izmir 1990, S.523-540

- Hahne E., Y.W. Song: Messung der Wärmeleitfähigkeit von R 115 bei hohen Drücken nach der Heißdraht-Methode. Wärme- und Stoffübertragung 24 (1989), S.79-84

- Song Y.W.: Numerical solution of transient natural convection around a horizontal wire. J. of Heat Transfer, Vol.111 (1989), S.574-576

- Hahne E., Y.W. Song, U. Groß: The thermal conductivity of R 115 in the critical region. Int. J. of Thermophysics, Vol.10 (1989), No.3, S.687-700

- Groß U., Y.W. Song, J. Kallweit, E. Hahne: Thermal conductivity of saturated R 123 and R 134a - Transient hot wire measurements -. IIF/IIR Commission B1, Herzlia (Israel), 1990-1, S.103-108

- Bierer M., A. Erhard, E. Hahne: A temperature wave technique for simultaneous measurements of thermal diffusivity, conductivity and contact resistance of porous media. 9th Int. Heat Transfer Conference, Jerusalem 1990, Vol.3, S.175-180

- Hahne E., R. Kübler, J. Kallweit: Convection effects on stratification during charging of a hot water store. Proc. of the NATO - Advanced Study Institute on Energy Storage Systems, Izmir 1988

- Hahne E., N. Fisch: Der Kies-Wasser-Wärmespeicher des BmFT-Pilotprojektes an der Universität Stuttgart. Gesundheits-Ingenieur 109 (1988), S.101-107

- Digel R., E. Hahne, C. Weber, N. Fisch: High performance air cooled collector with capillary tube structures. ISES-Solar World Congress, Kobe/Japan 1989, Vol.1, S.532-536

- Chen Q., R. Windisch, E. Hahne: Pool Boiling Heat Transfer on finned tubes. Eurotherm Seminar No.8, Mai 1989, Paderborn, S.126-141

- Hahne E., N. Shen, K. Spindler: Fully developed nucleate boiling in upflow and downflow. Int. Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.32 (1989), No.11, S.1799-1808

- Hahne E., K. Spindler, N. Shen: Incipience of flow boiling in subcooled well wetting fluids. 9th Int. Heat Transfer Conference, Jerusalem, 1990, Vol.2, S.69-74

- Hahne E., K. Spindler, Q. Chen, R. Windisch: Local void fraction measurements in finned tube bundles. 9th Int. Heat Transfer Conference, Jerusalem, Aug. 1990, Vol.6, S.41-46

- Groß U.: Pool boiling heat transfer inside a two phase thermosyphon - correlation of experimental data -. 9th Int. Heat Transfer Conference, Jerusalem, 1990, Vol.2, S.57-62

- Hahne E., R. Windisch, K. Behrend: Untersuchung von Einzelblasen an ölbeschichteten Oberflächen mit künstlichen Keimstellen. Wärme- und Stoffübertragung 25 (1990), S.259-304

- Möller Ch., K. Shi, U.Groß, E. Hahne: Einfluß von Öl auf den Wärmeübergang beim Sieden neuer Kältemittel und Messung der Wärmeleitfähigkeit. Statusbericht des DKV, Bonn, 11.10.1990

Dissertationen, Habilitationen

- Shi K.: Wärmeübergang beim Sieden am waagerechten Draht. Dissertation, Universität Stuttgart, 1989

- Giebe R.: Ein Kies/Wasser-Wärmespeicher in Praxis und Theorie. Dissertation, Universität Stuttgart, 1989

- Spindler K.: Untersuchung zum Mischereinfluß auf die lokale Struktur einer adiabaten Zweiphasenströmung mit einem faseroptischen Sensor. Dissertation, Universität Stuttgart, 1989

- Windisch R.: Wärmeübergang beim Sieden von Kältemittel an Einzelrohren, Zweirohranordnungen und Rohrbündeln. Dissertation, Universität Stuttgart, 1989

- Mello P.B.: Das Absorptions- und Desorptionsvermögen des Arbeitsstoffpaares $CaCl_2$-NH_3 bei unterschiedlichen Temperaturen. Dissertation, Universität Stuttgart, 1989

- Groß U.: Kondensation und Verdampfung im geschlossenen Thermosyphon. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1990