

MATERIALSIMULATIONEN FÜR DIE WASSERSTOFFPERMEABILITÄT VON DRUCKTANKWERKSTOFFEN

K. Chen, J. Janzen, D. May und A. Gebhard

Leibniz-Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Erwin-Schrödinger-Straße 58, 67663
Kaiserslautern, Deutschland

Zusammenfassung

Die Umstellung auf den alternativen Kraftstoff Wasserstoff erfordert Speichersysteme, die aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff Leichtbaukriterien genügen müssen. Im Zuge dessen erfordert die Entwicklung von linerlosen Drucktanks somit Kenntnisse zur Permeation von Wasserstoff durch Faserverbundwerkstoffe, die simulativ erhalten werden. Zuerst wurde der Einfluss der Modellgröße und -auflösung auf die Diffusionskoeffizienten verschiedener Systeme ermittelt, woraufhin die Auflösung auf 0,2 $\mu\text{m}/\text{Voxel}$ und die Größe auf mindestens $200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$, sofern möglich, gesetzt wurde. Bei Laminaten kann die Modellgröße in Diffusionsrichtung auch durch die Dicke der einzelnen Lagen ersetzt werden. Die simulierten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten von Flanagan et al. und liegen unter denen von Condé-Wolter et al. Anschließend wurde der Effekt verschiedener Materialdefekte untersucht, der stärkste Anstieg im Diffusionskoeffizienten geht dabei auf einen durch die gesamte Dicke eines Modells durchgehenden, transversalen Riss zurück. Ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen tritt dabei auch bei sehr kleinen Volumenanteilen auf.

1. EINLEITUNG

Wasserstoff ist ein wichtiger alternativer Kraftstoff in der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrt. Er hat bei Atmosphärendruck mit nur 0,09 kg/L jedoch eine sehr geringe Dichte, was unter Standardbedingungen zu einer Energiedichte von nur 0,01 MJ/L führt (Jet A-1: 34 MJ/L). Weiterhin liegt sein Siedepunkt bei $-252,9^\circ\text{C}$, weshalb die Energiedichte bei allen Betriebstemperaturen von Luft- und Bodenfahrzeugen nur durch Speicherung unter erhöhtem Druck verbessert werden kann. Als volumeneffizient wird eine solche Speicherung von gasförmigem Wasserstoff bei Drücken im Bereich bis zu 100 MPa betrachtet [1]. Alternativ kann flüssiger Wasserstoff bei moderaten Drücken von bis zu 1 MPa gespeichert werden, obwohl auch hier die kryogenen Temperaturen zu zusätzlichen Herausforderungen wie Siedeverluste und Materialversprödung führen [1]. So traten in einer Untersuchung von Benchel et al. bei einem Faser-Kunststoffverbund (FKV)-Laminat Mikrorisse innerhalb der ersten 100 thermischen Zyklen auf [2].

Eine weitere Herausforderung bei der Speicherung und Handhabung von Wasserstoff ist seine hohe Diffusionsfähigkeit. Wasserstoffmoleküle sind diffusionsfähig, so dass sie durch Materialien hindurchtreten können und im Falle eines Austritts entzündliche Gemische mit der Umgebungsluft bilden können. Unterschieden wird zwischen Permeation, mit niedrigen Volumenströmen und Leckage mit hohen Volumenströmen. Ein Maß zur Charakterisierung der Permeation bzw. von Teilchenströmen ist der Diffusionskoeffizient, der abhängig von der Struktur, der untersuchten Materialien, einschließlich geometrischer Parameter, Phaseneigenschaften,

sowie von den Versuchsbedingungen ist. Der Begriff Diffusivität wird ebenfalls als Synonym zu Diffusionskoeffizient verwendet. Die Beziehung zwischen der Teilchenstromdichte J und dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ ist durch das 1. Ficksche Gesetz

$$(1) J = -D \frac{dc}{dx}$$

gegeben, wobei c die Stoffmengenkonzentration und x die Ortskoordinate in Diffusionsrichtung ist. Da der Diffusionskoeffizient D als Materialkonstante betrachtet werden kann, ändert sich die Teilchenstromdichte durch Änderungen des Konzentrationsgradienten und umgekehrt.

Aufgrund der geringen Dichte von Wasserstoff entfällt selbst bei hohen Drücken ein großer Teil des Gesamtgewichts auf den Tank, weshalb dieser nicht nur Anforderungen an strukturelle Festigkeit und Dichtigkeit, sondern in höchstem Maße auch Anforderungen an den Leichtbau gerecht werden muss. Während die Dichtigkeit in aktuellen Tankkonstruktionen durch eine innere Schicht (den sogenannten Liner) aus Metall oder Kunststoff sichergestellt wird (Tanktyp 4), zielen zukünftige Entwicklungen darauf ab, diese Funktion direkt in den Mantelwerkstoff zu integrieren (Tanktyp 5). Die Untersuchung der Permeation von Wasserstoff durch Faserverbundwerkstoffe ist daher ein aktuelles Forschungsthema.

Typischerweise werden Diffusionskoeffizienten experimentell bestimmt, was zwar präzise Ergebnisse für den jeweils getesteten Werkstoff liefert, jedoch können diese in der Regel nicht auf spezifische Strukturparameter wie den

Faservolumengehalt oder auf lokale Effekte wie die Faserverteilung oder Mikrorisse zurückgeführt werden können. Materialsimulationen bieten hier den Vorteil, dass sie solche Einzeleffekte isoliert betrachten können. Allerdings bringt die Simulation ebenfalls Vereinfachungen und modellbedingte Effekte mit sich, die hier anhand des Mikrostrukturmodells erläutert werden.

Ein wichtiger Schritt bei der numerischen Untersuchung der Wasserstoffpermeabilität in Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) ist die Festlegung der Abmaße eines statistisch repräsentativen Volumenelements (SVE). So werden zum Beispiel die Einflüsse von Inhomogenitäten auf die berechnete Permeabilität, z.B. in Form von Fasern, Partikeln, Faserzwischenräumen oder Rissen, erst dann hinreichend gemittelt („homogenisiert“), wenn deren Größe eine Größenordnung kleiner ist als die des SVE [3].

Voxel-basierte Simulationen bieten eine intuitive und leicht umzusetzende Methode zur Modellbeschreibung. Dabei werden Materialkennwerte den Phasen bzw. Geometrien zugewiesen, was die numerische Bestimmung der Permeation basierend auf dem 1. Fickschen Gesetz ermöglicht. Diese Methode ist besonders vorteilhaft für Parameterstudien, da durch die Variation von Strukturparametern effizient verschiedene Szenarien simuliert werden können. Der Diffusionskoeffizient von FKV wird beispielsweise in der Software GeoDict über das Modul DiffuDict ermittelt, indem den einzelnen Phasen entsprechende Diffusionskoeffizienten zugewiesen werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Modellierung von Rissen und Poren ist die geometrische Tortuosität τ_{geo} , die ein Maß für die Verwundenheit eines zwischen zwei Punkten im Raum verlaufenden Pfads angibt, indem sie dessen Länge l_{eff} auf den euklidischen Abstand l_{eukl} zwischen den Punkten bezieht [4]:

$$(2) \tau_{geo} = \frac{l_{eff}}{l_{eukl}}$$

Zunächst soll die Frage geklärt werden, ob und falls ja, unter welchen Bedingungen sich Werkstoffkennwerte unabhängig von der Modellgröße- und Auflösung ermitteln lassen. Anschließend erfolgt ein Abgleich mit Daten aus der Untersuchung von Flanagan et. al. sowie Condé-Wolter et. al., inwiefern simulierte Ergebnisse mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Abschließend wurden weitere Phänomene wie Matrixanhäufungen, Poren und Risse modelliert. Deren Auswirkungen auf die Diffusionskoeffizienten werden anschließend berechnet.

2. METHODEN ZUR MODELLERSTELLUNG

Mittels der Voxel-basierten Methoden der Software GeoDict können Diffusionssimulationen von

mehrphasigen Strukturen durchgeführt werden, wenn die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Phasen bekannt sind. Hierfür werden Geometriemodelle, die die Mikrostruktur einzelner Faserbündel nachstellen, erstellt. Fasern mit festgelegten Faserdurchmessern werden mithilfe des Moduls FiberGeo in GeoDict innerhalb eines festgelegten Volumens erstellt, um einen bestimmten Faservolumengehalt zu erreichen und zufällig verteilt. Auch wenn sich die Modelle hinsichtlich des mittleren Faservolumengehalts nicht unterscheiden, können sich die berechneten Diffusionskoeffizienten aufgrund der zufälligen Verteilung der Fasern unterscheiden, ähnlich wie in realen Faserbündeln. Auf Grundlage des Geometriemodells wird auch ein voxel-basiertes Modell, ein Modell mit der Objektzuweisung auf einem festgelegten Detailgrad erstellt, auf welchem die Eigenschaftssimulationen erfolgen.

Zur numerischen Berechnung der Diffusionskoeffizienten auf Basis des 1. Fickschen Gesetzes wurde der LIR-Solver mit einer Fehlergrenze von 0.03 als Abbruchkriterium verwendet, wobei der Solver eine Verfeinerung der Voxelstruktur lokal ermöglicht [5]. Die Diffusion wird entlang einer Achse des kartesischen Koordinatensystems bestimmt, die orthogonal zu der Faserorientierung liegt, siehe BILD 1. In der Berechnungsrichtung wurde die Randbedingung auf symmetrisch, in orthogonalen Richtungen auf periodisch gesetzt. Dies bedeutet, dass das Modell in orthogonalen Richtungen periodisch und in Diffusionsrichtung symmetrisch fortgesetzt wird.

Für alle Simulationen, außer denen die zum Vergleich mit experimentellen Werten durchgeführt wurden, wurde der Matrix mit $8,749 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ der Diffusionskoeffizient von PA6 zugewiesen [6].

3. ERMITTLUNG DER BENÖTIGTEN MODELLGRÖÖE UND AUFLÖSUNG

Durch die zufällige Verteilung von Fasern in den Modellen können die simulierten Diffusionswerte, analog zu echten Faserbündeln variieren. Um das Risiko dafür zu verringern, dass ein kleines Volumenelement nicht repräsentativ für die mittleren Eigenschaften auf makroskopischer Ebene ist, ist für das simulierte Volumenelement eine Mindestgröße zu wählen. Gleichzeitig sind für gegebene Gase die tatsächlichen Diffusionskoeffizienten von Faserverbundwerkstoffen Werkstoffkennwerte und somit grundsätzlich unabhängig von den Modelleigenschaften. Damit dies auch in den Simulationen erfüllt ist, muss ein ausreichender Detailgrad ausgewählt werden.

Um den Einfluss der Modellgröße der -auflösung zu minimieren, wurde zuerst ein SVE für defektfreie Faser-Matrix-Modelle bestimmt. In Bezug auf die Permeabilität wurden als Mindestanforderung an die Modellauflösung bei der Modellierung zehn [7] und 14 [8] Voxel zur Modellierung des Durchmessers einer Faser festgelegt. Diese Richtlinien sollten je nach

Anwendungsgebiet überprüft werden [8]. Für verschiedene Volumenelemente mit Faservolumengehalten von 40 bzw. 60 % sowie Faserdurchmessern von 7 bzw. 10 μm wurden Modelle mit unterschiedlichen Modellgrößen von 50^3 bis $400^3 \mu\text{m}^3$ und Auflösungen zwischen $2 \mu\text{m}/\text{Voxel}$ und $0.2 \mu\text{m}/\text{Voxel}$, erstellt. Um eine ausreichende Mittelung zu ermöglichen wurden für jede Parameterkombination zehn Simulationen mit zufälliger Faserverteilung durchgeführt.

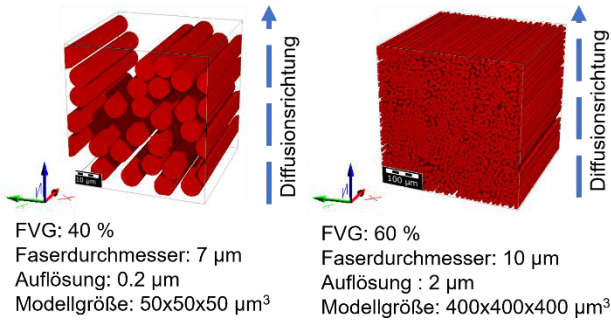


BILD 1: Eckpunkte des Screenings zu den Materialparametern Faserdurchmesser und Faservolumenanteil (FVG) sowie den Modellparametern Auflösung und Modellgröße.

Ergebnisse aus dem Screening sind in BILD 2 bis BILD 5, dargestellt. Die Abbildungen zeigen den Einfluss der Modellgröße für Modelle von FKV mit FVG von 40 und 60 % sowie mit Faserdurchmessern von 7 und 10 μm auf die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen. Bei jeder Modellgröße standen die gleichen zehn Modelle in verschiedenen Auflösungen zur Verfügung. SVE von FKV mit niedrigeren Faservolumengehalten zeigen höhere Diffusionskoeffizienten. Der Faserdurchmesser wirkte sich uneinheitlich auf die Diffusionskoeffizienten aus.

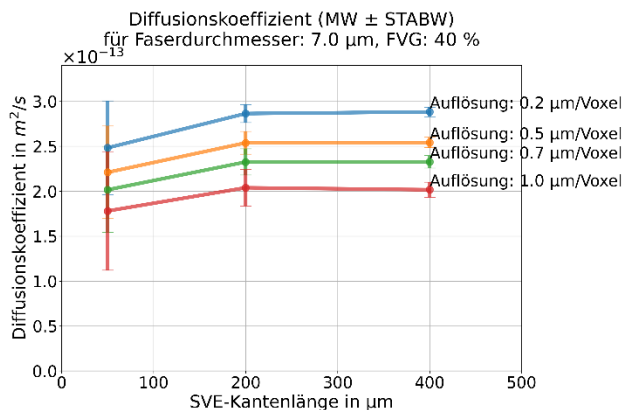


BILD 2: Diffusionskoeffizienten für ein FKV-Mikrostrukturmodell mit FVG: 40 %, Faserdurchmesser: 7 μm

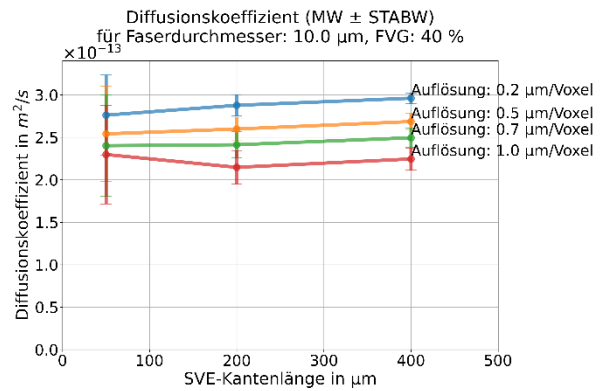


BILD 3: Diffusionskoeffizienten für ein FKV-Mikrostrukturmodell mit FVG: 40 %, Faserdurchmesser: 10 μm

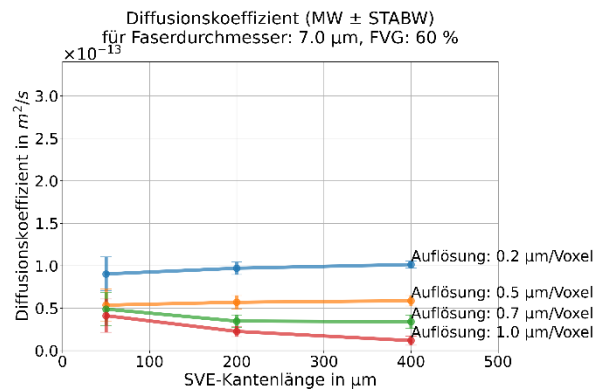


BILD 4: Diffusionskoeffizienten für ein FKV-Mikrostrukturmodell mit FVG: 60 %, Faserdurchmesser: 7 μm

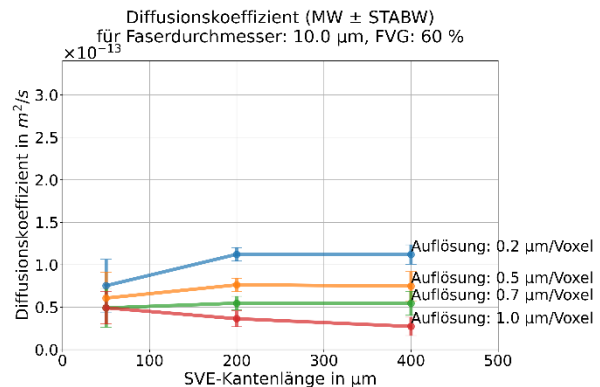


BILD 5: Diffusionskoeffizienten für ein FKV-Mikrostrukturmodell mit FVG: 60 %, Faserdurchmesser: 10 μm

Bei beiden FVG ändert sich der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten bei der Vergrößerung des kleinen Modells mit $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ auf das mittlere Modell mit $200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$. Ebenfalls ist eine Verringerung der Standardabweichung zwischen dem kleinen und mittleren Modell zu beobachten. So sinkt der Variationskoeffizient bei dem Modell mit FVG 40 % und Faserdurchmesser 7 μm und der Auflösung von $0.2 \mu\text{m}/\text{Voxel}$ von 21 % bei dem kleinsten Modell auf 3,5 % beim mittelgroßen Modell. Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Variabilität der Einzelwerte handelt es sich hierbei allerdings wahrscheinlich um einen zufälligen Effekt. Die sehr hohe Variabilität bei einer Modellgröße von $50 \mu\text{m}$ ist wahrscheinlich bedingt durch die hoch lokale

Darstellung des Gefüges, z.B. in Form eines hohen Anteils am Rand geschnittener Fasern. Wie in BILD 6 dargestellt wurden bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten periodische Randbedingungen gewählt. Das eigentlich erstellte Modell wird periodisch erweitert, wodurch nicht vollständig dargestellte Fasern mit anderen Fasern neue, größere Hindernisse bilden können.

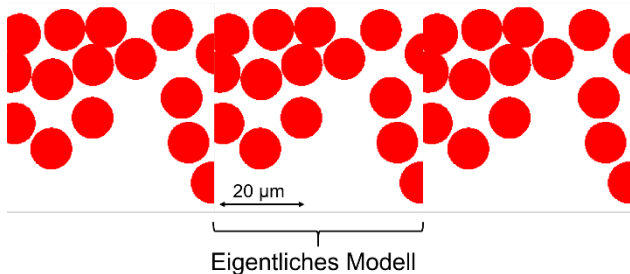


BILD 6: Querschnitt eines Modells und dessen periodischer Fortsetzungen durch die Festlegung der Randbedingungen in DiffuDict

Wesentliche Änderungen der Diffusionskoeffizienten zwischen mittelgroßen SVE und dem großen SVE mit $400 \times 400 \times 400 \mu\text{m}^3$ sind bei keinem der Modelle zu erkennen. Mit Ausnahme des Modells mit einem FVG von 60 % und Fasern mit einem Durchmesser von 10 μm sinkt die Standardabweichung zum großen Modell weiter.

Weiterhin steigen die Diffusionskoeffizienten bei den SVE zu allen FKV mit steigender Auflösung ebenfalls weiter, weshalb der Einfluss der Modellauflösung in weiteren Simulationen von 0.05 bis 1 μm variiert wurde. Um Rechenzeit einzusparen und wegen der quer zur Diffusionsrichtung periodisch fortsetzbaren Mikrostruktur, wurden statt Würfel Scheiben mit den Maßen $200 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ modelliert. Die Modelle enthielten dabei zwischen 80.000 Voxel bei der niedrigsten Auflösung und 16.000.000 Voxel bei der höchsten Auflösung. Der Diffusionskoeffizient der Scheibenmodelle in Abhängigkeit der Voxellänge bzw. der Anzahl der Voxel im Modell ist in BILD 7 dargestellt.

Das Diagramm zeigt den Einfluss der Auflösung in der Voxellanzahl pro μm^3 auf die simulierten Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Strukturen mit Faserdurchmessern von 7 und 10 μm , sowie von FVG von 40 und 60 %.

Zu erkennen ist eine Abhängigkeit der simulierten Diffusionskoeffizienten von der Auflösung, und zwar derart, dass höhere Auflösungen größere Diffusionskoeffizienten ergeben.

Diese Abhängigkeit geht auf die Darstellbarkeit von Diffusionspfaden durch das Polymer und auf die Annahme zurück, dass Kohlenstofffasern für die durchgeführten Simulationen als nicht durchdringbar angenommen wurden. Wie in BILD 8 dargestellt, entstehen bei geringerer Auflösung der Fasern lokale Blockaden, die erst bei höheren Auflösungen geöffnet werden. Analoges ist für die Textilpermeabilität literaturbekannt [7].

Um den Effekt durch die Auflösung weiter zu verdeutlichen, wurden ebenfalls Modelle von FKV mit einem FVG von 40 % auf Basis einer primitiven Elementarzelle erstellt. Die Elementarzelle wurde auf verschiedene Auflösungen gebracht. Ein Beispiel dafür ist in BILD 9 zu erkennen.

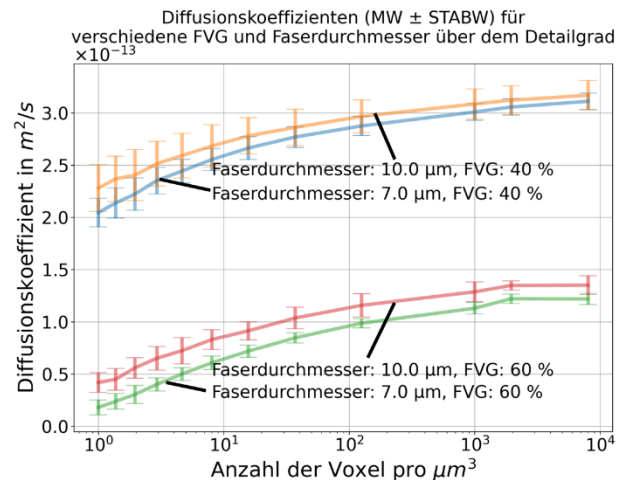


BILD 7: Diffusionskoeffizienten verschiedener Systeme in Abhängigkeit der Anzahl der Voxel pro μm^3

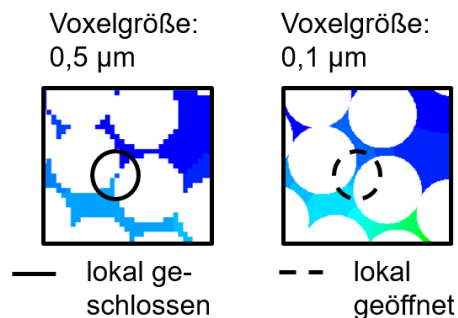


BILD 8: Querschnittsausschnitt aus einem FKV-Modell, eine auflösungsbedingte lokale Barriere wurde dabei eingekreist

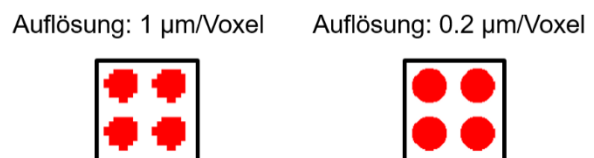


BILD 9: Querschnitte einer primitiven Elementarzelle bei verschiedenen Auflösungen (rot: Fasern, weiß: Matrix)

Die Elementarzelle mit einer Auflösung von 1 $\mu\text{m}/\text{Voxel}$ lieferte einen Wert von $3,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und die Elementarzelle mit der Auflösung von 0,2 $\mu\text{m}/\text{Voxel}$ einen Wert von $3,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Der geringe Unterschied in dem Beispiel mit den Elementarzellen ist darauf zurückzuführen, dass der Abstand zwischen den Fasern größer als die Auflösung von 1 μm ist und somit auch dargestellt werden konnte.

Auf Basis der Ergebnisse wurde mit Hinblick auf die Erstellung von Defekten eine Auflösung von 0.2 $\mu\text{m}/\text{Voxel}$ für weitere Simulationen gewählt. Die

Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Modellgröße an die Simulationsaufgabe und die verfügbaren Rechenkapazitäten angepasst werden kann. Sie wurde, wenn möglich auf mindestens $200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$ gesetzt. Bei Laminaten ist es auch möglich, die Modellgröße in Diffusionsrichtung auch durch die einzelnen Lagendicken zu ersetzen.

4. VERGLEICH VON SIMULATION UND EXPERIMENTELLEN WERTE

Ein Vergleich zwischen Simulationen mit experimentellen Werten von Laminaten von Condé-Wolter et al. und Flanagan et al. wurde für PA6-CF, PPA-CF-C, sowie für die PEEK-CF durchgeführt [2], [3]. Die jeweils angegebenen Faservolumenanteile (FVG), Schichtdicken und Diffusionskoeffizienten der reinen Matrixwerkstoffe wurden für diese Simulationen mit Modellauflösungen von $0,2 \mu\text{m}/\text{Voxel}$ den Publikationen übernommen. Zur Einsparung von Rechenressourcen bei der gewählten Auflösung wurden ebenfalls Querschnittsmodelle von einzelnen Lagen modelliert. BILD 10 und BILD 11 zeigen eine Gegenüberstellung aus den simulierten Diffusionskoeffizienten mit den Werten aus [6] sowie [9], in denen FKV-Lamine experimentell geprüft wurden.

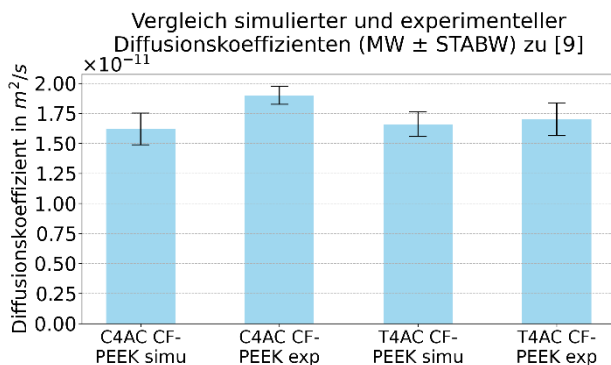


BILD 10: Vergleich simulierter Diffusionskoeffizienten mit den experimentellen Werten von Flanagan et. al

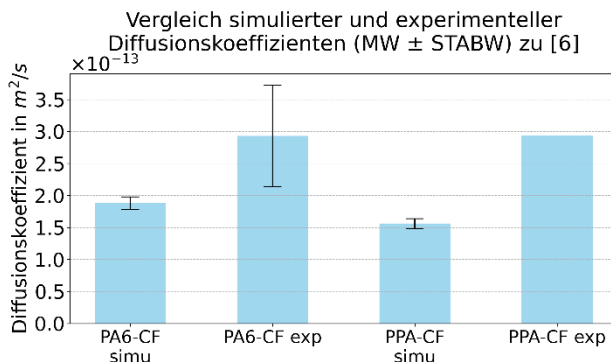


BILD 11: Vergleich simulierter Diffusionskoeffizienten mit den experimentellen Werten von Condé-Wolter et. al

Die simulierten Diffusionskoeffizienten für Kohlenstofffaser-verstärktes PA6, PEEK, PA6 und PPA sind in allen Fällen geringer als die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten. Die Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit den

experimentellen Werten aus [9]. Die Mittelwerte der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten waren dabei für das CF-PEEK C4AC um 17 % größer als die simulierten Werte, beim CF-T4AC waren die experimentellen Werte 2 % größer. Der Porengehalt wurde bei den Prüfkörpern mit $< 1 \%$ angegeben und es wurden zu diesen Probekörpern keine Defekte beobachtet [9].

Die experimentellen Werte von Condé-Wolter et al. lagen für verstärktes PA6 um 56 % und für PPA um 89 % über den Simulationen. Bei dem verstärkten PA6 wurden bei den experimentellen Werten die Standardabweichungen aus drei Versuchen angegeben [6]. Zum verstärkten PPA wurde ein Versuch durchgeführt [6]. Dennoch liegen die Werte auch in diesem Fall in der gleichen Größenordnung. Der Unterschied kommt wahrscheinlich durch matrixreiche Zonen, Poren oder Risse zustande, die auch aus einem Schliiffbild aus dem PA6-CF in BILD 12 erkennbar sind.

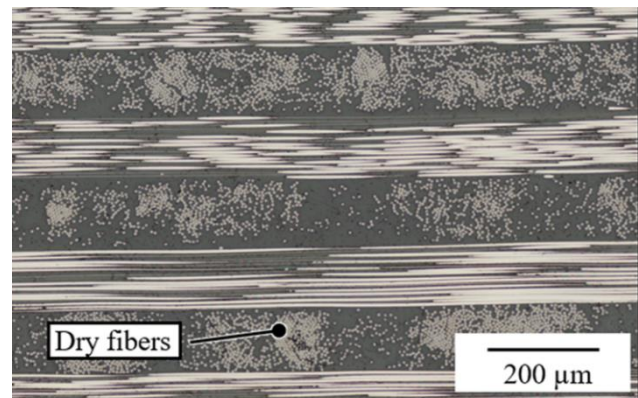


BILD 12: Ausschnitt eines Schliiffbildes aus der Probe PA6-CF aus [6]

Daher wurde weitere Simulationen an einzelnen Lagen zu dem PA6-CF mit 48 % FVG und möglichen Defekten durchgeführt.

5. MODELIERUNG VON MATRIXANSAMMLUNGEN

FKV mit simulierten matrixreichen Bereichen wurden an Modellen mit Platzhaltern simuliert. Die Platzhalter wurden als Boxen in und quer zur Diffusionsrichtung sowie als verteilte Zylinder in veränderlichen Volumenanteilen im Mikromodell eingebracht. Um Überschneidungen mit der Faserstruktur zu vermeiden, werden diese Platzhalter vor den Fasern modelliert. Der FVG wurde konstant gehalten. Beispiele für die so erzeugten Modelle sind in BILD 13 zu finden.

Die Diffusionskoeffizienten von Modellen mit matrixreichen Zonen sind in BILD 14 dargestellt. Dabei sind die Einflüsse unterschiedlich davon in welcher Art die Matrixanhäufungen im FKV vorliegen. Bei matrixreichen Zonen in Diffusionsrichtungen von Ein- bis Auslass erhöhen sich die Diffusionskoeffizienten mit steigendem Volumenanteil. Bei den anderen

geprüften Anordnungen sinken die Diffusionskoeffizienten mit steigendem Volumenanteil. Wesentliche Änderungen in der Standardabweichung sind nicht zu beobachten.

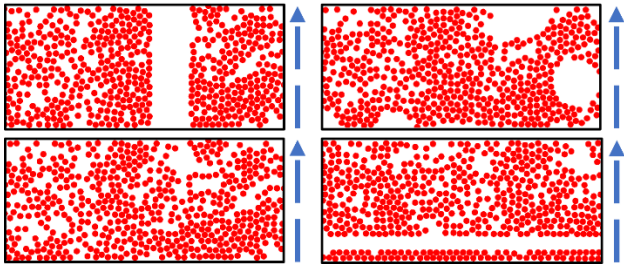


BILD 13: Querschnitte simulierter FKV-Modelle mit Matrixakkumulation (rot: Fasern, weiß: Matrix), die Pfeile zeigen die Diffusionsrichtung an

Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten bei einer matrixreichen Zone zwischen Ein- und Auslass hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Diffusion hauptsächlich durch diese Zone stattfindet, und diese aufgrund nicht notwendiger Umwege um Fasern eine deutlich kürzere Strecke von Ein- zu Auslass darstellt. Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten bei den anderen beiden Anordnungen hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Fasern in anderen Bereichen des Modells zum Erreichen des gleichen Faservolumengehalts dichter gepackt sind. Bei den Matrixansammlungen, die quer zur Diffusionsrichtung oder verteilt in Modellen liegen, müssen auch Diffusionspfade durch die dichter gepackten Fasern genutzt werden.

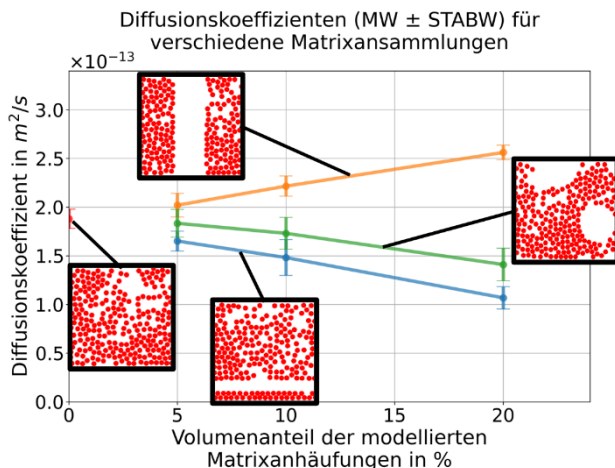


BILD 14: Diffusionskoeffizient von Modellen mit eingebrachten matrixreichen Zonen in verschiedenen Volumenanteilen, die Diffusionsrichtung ist in den Schaubildern angegeben

6. MODELIERUNG VON POREN

Poren wurden durch Sphären mit Durchmessern zwischen 5 und 20 μm bei Volumenanteilen zwischen 0,1 und 2 % modelliert. Diese wurden nach der Faserstruktur erstellt, wobei Überlappungen mit bestehenden Strukturen und untereinander zulässig

waren. Überlappungen von Poren mit Fasern wurde der Faserwerkstoff zugewiesen. Um einen Kompromiss zwischen Recheneffizienz und Detailgrad zu erzielen wurden hier Simulationen mit einer Auflösung von 0,2 $\mu m/Voxel$, aber mit verkleinertem Modell durchgeführt. Weil die Berechnung mit dem LIR-Solver und den gegebenen Parametern zu Schwierigkeiten im Solver geführt haben, wurden auf alle Kontaktflächen zu Poren Übergangsschichten mit einer Dicke von 3 Voxeln modelliert. Die Dicke wurde so gewählt, dass keine Unterbrechungen in der Schicht durch die Voxelstruktur entstehen. Den Poren wurde der Diffusionskoeffizient von $1,051 \cdot 10^{-5} m^2/s$ für Luft zugewiesen [10]. Der Zwischenschicht bei den Poren wurde ein festgelegter Wert $5 \cdot 10^{-9} m^2/s$, der zwischen dem Diffusionskoeffizienten der Luft und dem von PA6 liegen soll, zugewiesen. Ein Beispiel für das resultierende Modell mit Poren ist in BILD 15 dargestellt.

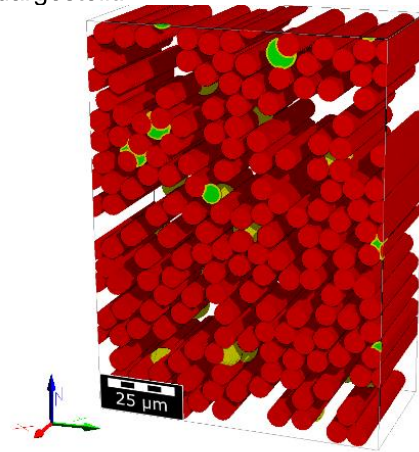


BILD 15: Modell eines porenhaltigen Faser-Kunststoffverbunds (rot: Faser, transparent: Matrix, grün: Pore, gelb: Zwischenschicht).

Die Schwierigkeiten in der Berechnung wurden in Zahl der Überschneidungen gesehen. In einer Vorstudie mit einem Modell mit einem FVG von 10 % und Poren gab es bei der Berechnung keine Probleme. Es kommt der Umstand hinzu, dass die Unterschiede in den zugewiesenen Diffusionskoeffizienten (PA6 und Luft) sich über acht Größenordnungen erstrecken.

In BILD 16 sind Diffusionskoeffizienten von FKV-Modellen auf der Mikroebene, in welche Poren modelliert wurden dargestellt. Aufgrund der hohen Berechnungsdauer von bis zu 9,4 h für eine Diffusionssimulation wurden nur drei bis vier Simulationen durchgeführt. Außerdem wurden Simulationen, die bereits vor dem Abbruchkriterium abgebrochen sind, oder Simulationen, die negative Werte ergaben nicht berücksichtigt. Dabei nehmen die Diffusionskoeffizienten mit steigenden Porenvolumengehalt von 1,8 auf $2,2 \cdot 10^{-13} m^2/s$ zu. Mit veränderter Größe der einzelnen Poren ändern sich die Diffusionskoeffizienten mit Ausnahme der Wertes bei einem Porendurchmesser von 10 μm und

einem Volumenanteil von 0,5 % nicht. Diese Ausnahme geht durch die große Standardabweichung wahrscheinlich auf zufällige Effekte zurück.

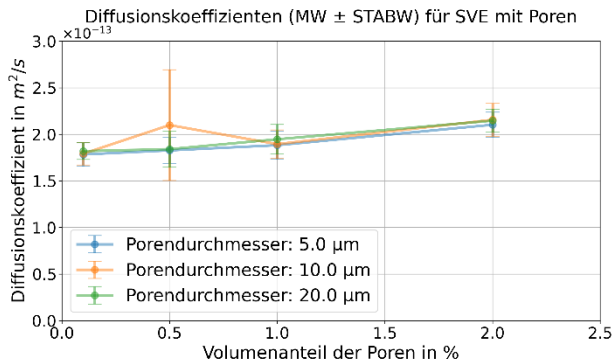


BILD 16: simulierte Diffusionskoeffizienten von Modellen mit sphärischen Poren bei verschiedenen Porendurchmessern und Porenvolumenanteilen

7. MODELIERUNG VON TRANSVERSALEN RISSEN

Risse wurden mit einem Pythonskript unter Spezifikation der Start- und Endpunkte und einer Zielverwundenheit als Polygonzug dargestellt, siehe BILD 17. Um Überschneidungen mit Fasern zu vermeiden werden die Risse vor diesen erstellt. Als Randbedingung bei der Risserstellung wurde ein maximaler Winkel von 60° zwischen zwei Segmenten des Polygonzugs verwendet. Die Segmente wurden variiert, bis die Zielverwundenheit unter Einhaltung der Randbedingung erreicht wurde.

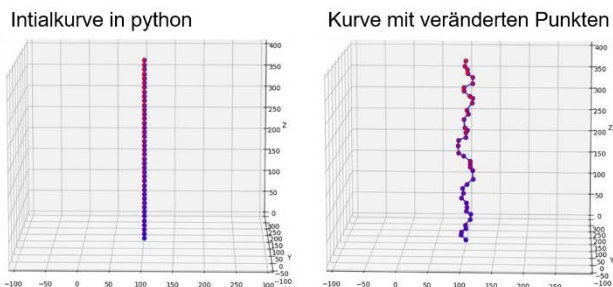


BILD 17: Erstellung der Mittellinie in python, links: initiale Kurve, rechts: Kurve mit verschobenen Punkten

Die Koordinaten der Stützpunkte wurden in GadGeo zur Modellierung einer Kurve in GeoDict übernommen, und die Geometrie durch Annahme einer konstanten, elliptischen Querschnittsfläche vervollständigt. Nach der Erstellung der Rissobjekte wurden die Fasern nach dem bereits beschriebenen Verfahren in das Volumen gelegt. BILD 18 zeigt beispielhaft ein entsprechendes Modell.

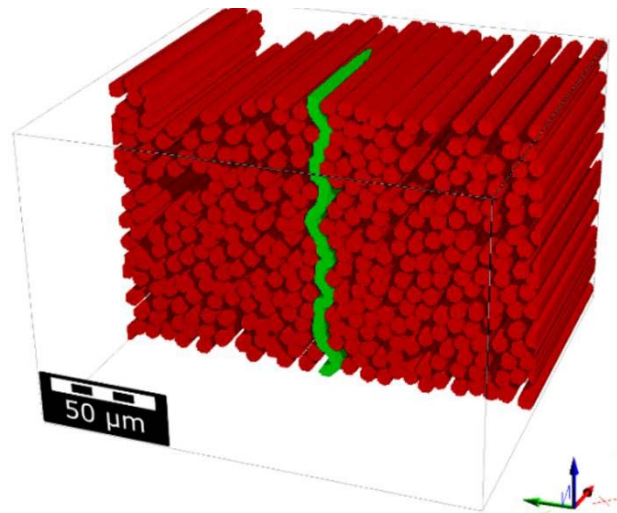


BILD 18: Modell eines Faser-Kunststoffverbunds mit transparent modellierter Matrix und einem transversalen Riss (rot: Faser, transparent: Matrix, grün: Luft)

Die Risse wurden mit Tortuositäten von 1,0 bis 1,4, mit Abständen der Rissflanken von 1 bis 10 µm und mit Rissausdehnungen in Fasersichtung von 1 bis 100 µm variiert. Speziell wurden die zwei Fälle untersucht, in denen Risse Ein- und Auslass verbinden oder wenige Voxel vor Ein- und Auslass enden. Allen Rissen wurde der Diffusionskoeffizient von Luft zugewiesen.

Die simulierten Diffusionskoeffizienten von FKV-Modellen auf Mikroebene sind in BILD 19 über der Rissbreite dargestellt bei konstanter Risslänge von 100 µm dargestellt. Gegenüberstellt sind dabei Risse mit unterschiedlichen Tortuositäten und die Fälle, dass Risse Ein- und Auslass verbinden oder nicht.

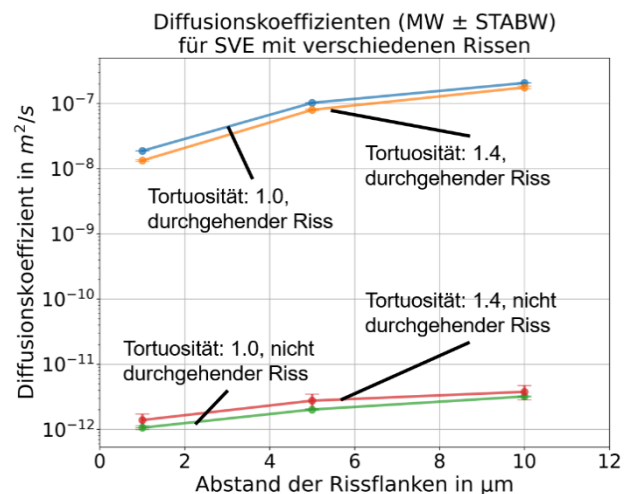


BILD 19: simulierte Diffusionskoeffizienten von FKV-Mikromodellen mit verschiedenen transversalen Rissen in Abhängigkeit der Rissbreite und bei konstanter Risslänge

Risse mit dem Rissflankenabstand von 1 µm und einer Risslänge von 100 µm bei einer Modellgröße von 200x200x136 µm³ und somit einem Volumenanteil von 0,18 % führen hier bereits zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten um fünf

Größenordnungen im Vergleich zum defektfreien Material. Mit steigendem Volumengehalt des Risses steigt der Diffusionskoeffizient weiter an, der Anstieg ist im Vergleich zum Vorhandensein eines durchgehenden Risses allerdings klein.

Bei der Variante, bei der Ein- und Auslass nicht direkt durch den Riss verbunden werden, steigt der Diffusionskoeffizient im Vergleich zum unbeschädigten Material um eine Größenordnung an. Die Simulationen implizieren demnach, dass Rissstopper als Mittel zur Verhinderung von Leckage genutzt werden können, solange sichergestellt werden kann, dass diese zuverlässig funktionieren.

Im Vergleich zu denen in 6 simulierten Poren führt auch ein nicht durchgehender Riss zu größeren Diffusionskoeffizienten. So hatte beispielsweise der Riss mit einer Rissbreite von 5 µm, der Risslänge von 100 µm und der Tortuosität von 1,0 in dem Modell ebenfalls einen Volumengehalt von 1 %. Das liegt wahrscheinlich in der deutlich größeren Ausdehnung des Risses in Diffusionsrichtung in Vergleich zu den einzelnen Poren begründet.

Eine Erhöhung der Tortuosität führt bei durchgehenden Rissen zu niedrigeren Diffusionskoeffizienten. Bei dem nicht durchgehenden Riss wurde hingegen eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten beobachtet.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit untersucht den Einfluss der Modellparameter und -struktur auf die Diffusionskoeffizienten in FKV-Mikromodellen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modellauflösung wesentlichen Einfluss auf die simulierten Diffusionskoeffizienten hatte. Niedrigere Auflösungen führten zu geringeren Diffusionskoeffizienten aufgrund von Blockade-Artefakten. Um die Genauigkeit der Simulation zu verbessern, wurde eine Auflösung von 0,2 µm/Voxel gewählt. Der Vergleich mit experimentellen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Flanagan et al., aber deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen von Condé-Wolter et al.

Daher wurde der Einfluss von Defekten auf die Permeationseigenschaften simulativ untersucht. Defekte wie Poren und Risse führen zu erhöhten Diffusionskoeffizienten, wobei insbesondere transversale Risse die Diffusion signifikant erhöhen. Außerdem hat die räumliche Anordnung von Inhomogenitäten einen deutlichen Einfluss auf die Wirkung dieser auf die Diffusionskoeffizienten.

Mit Hinblick auf die zur genauen Berechnung von Diffusionskoeffizienten notwendige Auflösung der Mikromodelle sind vollaufgelöste Modelle von größeren Werkstoffabschnitten nur unter großem rechnerischem Aufwand simulierbar. Es liegt daher

nahe, Ergebnisse in einem Modell für die Mesoebene zusammenzufassen. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse darauf hin, dass eine präzise Modellierung von Defekten notwendig ist, um deren Effekte erfassen zu können. Die Übertragung der Mikromodellergebnisse auf ein Mesomodell stellt eine Herausforderung dar, insbesondere hinsichtlich der Berücksichtigung von Mikrorissen und anderen Defekten. Für eine umfassende Validierung sind absehbare weiterhin ergänzende Permeationsmessungen und µCT-Scans erforderlich, um die Genauigkeit der Simulationsmodelle und -verfahren weiter zu verbessern.

QUELLENANGABEN

- [1] M. J. Wolf u. a., „Wasserstoff-Verflüssigung, Speicherung, Transport und Anwendung von flüssigem Wasserstoff“, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2023. doi: 10.5445/IR/1000155199.
- [2] V. T. Bechel, M. B. Fredin, S. L. Donaldson, R. Y. Kim, und J. D. Camping, „Effect of stacking sequence on micro-cracking in a cryogenically cycled carbon/bismaleimide composite“, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, Bd. 34, Nr. 7, S. 663–672, Juli 2003, doi: 10.1016/S1359-835X(03)00054-X.
- [3] Y. Davit u. a., „Homogenization via formal multiscale asymptotics and volume averaging: How do the two techniques compare?“, *Adv. Water Resour.*, Bd. 62, S. 178–206, Dez. 2013, doi: 10.1016/j.advwatres.2013.09.006.
- [4] L. Holzer, P. Marmet, M. Fingerle, A. Wiegmann, M. Neumann, und V. Schmidt, *Tortuosity and Microstructure Effects in Porous Media: Classical Theories, Empirical Data and Modern Methods*, Bd. 333. in Springer Series in Materials Science, vol. 333. Cham: Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1007/978-3-031-30477-4.
- [5] S. Linden, A. Wiegmann, und H. Hagen, „The LIR space partitioning system applied to the Stokes equations“, *Graph. Models*, Bd. 82, S. 58–66, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.gmod.2015.06.003.
- [6] J. Condé-Wolter u. a., „Hydrogen permeability of thermoplastic composites and liner systems for future mobility applications“, Apr. 2023, [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107446>
- [7] O. Rimmel und D. May, „Modeling transverse micro flow in dry fiber placement preforms“, *J. Compos. Mater.*, Bd. 54, Nr. 13, S. 1691–1703, Juni 2020, doi: 10.1177/0021998319884612.
- [8] T. Schmidt und D. May, „GUIDELINE DEVELOPMENT FOR STRUCTURAL MODELING OF TEXTILE-BASED COMPOSITES FOR THE NUMERICAL PERMEABILITY PREDICTION“, 2024.
- [9] M. Flanagan u. a., „Permeability of carbon fibre PEEK composites for cryogenic storage tanks of future space launchers“, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, Bd. 101, S. 173–184, Okt. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.06.013.
- [10] Math2Market GmbH, *GeoDict User Guide*. DE: Math2Market GmbH, 2023. Zugegriffen: 16. September 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.30423/userguide.geodict>