



BASE – FORSCHUNGSBERICHTE ZUR
SICHERHEIT DER NUKLEAREN ENTSORGUNG

Entwicklung und Testung eines Standards/ Kalibriernormals für Permeabilitäts- messungen an dichtem Material (LowPerm)

LOS 1

FKZ 4723F00101

AUFTRAGNEHMER:IN

Forschungsinstitut für Glas – Keramik GmbH, Höhr-Grenzhausen
Dynchem Scientific Instruments, Aachen



Entwicklung und Testung eines Standards/ Kalibriernormals für Permeabilitätsmessungen an dichtem Material (LowPerm)

Dieser Band enthält einen Ergebnisbericht eines vom Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung in Auftrag gegebenen Untersuchungsvorhabens. Verantwortlich für den Inhalt sind allein die Autor:innen. Das BASE übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung ganz oder teilweise vervielfältigt werden.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der Auftragnehmer:in wieder und muss nicht mit der des BASE übereinstimmen.

BASE-014/25

Bitte beziehen Sie sich beim Zitieren dieses Dokumentes immer auf folgende URN:
urn:nbn:de:0221-2025112857457

Berlin, November 2025

Impressum

**Bundesamt
für die Sicherheit
der nuklearen Entsorgung
(BASE)**

BASE – FORSCHUNGSBERICHTE ZUR
SICHERHEIT DER NUKLEAREN ENTSORGUNG

Auftragnehmer:in
Forschungsinstitut für Glas – Keramik GmbH, Höhr-Grenzhausen
Dynchem Scientific Instruments, Aachen

030 184321-0
www.base.bund.de

Stand: November 2025

GZ: F 3 – BASE – BASE61200 4723F00101

**Abschlussbericht: „Entwicklung und Testung eines Standards/
Kalibriernormals für Permeabilitätsmessungen an dichtem
Material (Tongestein, Salz)“**



Forschungsinstitut für Glas – Keramik GmbH
Heinrich-Meister-Str. 2, 56203 Höhr-Grenzhausen

DYNCHEM
SCIENTIFIC INSTRUMENTS



Aachen/Höhr-Grenzhausen, 19.11.2025

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	3
1. Ziel dieser Arbeit.....	4
2. Materialbeschreibung.....	4
3. Formgebung.....	5
4. Thermische Behandlung	6
5. Messroutine, Theorie und Ergebnisse der Sorptionsanalytik	12
5.1. Messroutine der Sorptionsanalytik	12
5.2. Theorie	12
5.3. BET-Methode – Spezifische Oberfläche und C-Parameter.....	13
5.4. BJH-Methode – Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich	14
5.5. Ergebnisse der Sorptionsanalytik.....	14
6. Radialdiffusionsanalytik.....	17
6.1. Aufbau und Durchführung der Experimente	17
6.2. Ergebnisse der Radialdiffusionanalytik	19
7. Steady-state Permeabilitätsmessungen	21
7.1. Hintergrund und Theorie.....	21
7.2. Permeabilitätsmessung mit Wasser	23
7.3. Gaspermeabilität und der Klinkenberg-Effekt.....	23
7.4. Herausforderungen bei Gaspermeabilitätsmessungen in sehr dichten Proben.....	24
7.5. Vorteile der Wasserpermeabilitätsmessung bei geringer Permeabilität	25
7.6. Ergebnisse der Steady-state Permeabilitätsmessungen	25
8. Fazit und Empfehlung	26
Literaturverzeichnis.....	28

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Das Diagramm zeigt einen Temperaturverlauf über Zeit, eine sogenannte Entbinderungskurve. Von Raumtemperatur bis 300 Grad Celsius erfolgte der Temperaturanstieg mit 30 Kelvin pro Stunde, blieb für eine Stunde konstant, stieg dann auf 600 Grad Celsius, um dann wieder auf 30 Grad Celsius zu sinken. 7
- Abbildung 2: Das Diagramm zeigt Sinterkurven mit verschiedenen Temperatur- und Zeitverläufen. Die unterschiedlichen Verläufe Sinterung 1 bis Sinterung 7 sind in den unter diesem Diagramm aufgelisteten Abläufen beschrieben. 8
- Abbildung 3: Dieses Balkendiagramm zeigt den Verlauf der berechneten Dichten aus Tabelle 2. Diese zeigen einen kontinuierlichen Anstieg bis zur Probe 1500 Grad Celsius/200 Megapascal, um dann praktisch konstant zu bleiben. 11
- Abbildung 4: Darstellung der spezifischen Oberfläche (BET) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und Druck. Das Diagramm zeigt ein deutliches Abfallen der BET-Oberfläche mit steigender Sintertemperatur, während der Druck nur eine deutlich geringere Rolle spielt. 16
- Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Versuchsaufbaus für RDM. Zu sehen sind zwei Probenzellen (PZ) mit zylindrischen Proben, deren Stirnflächen mit Epoxidharz abgedichtet wurde und die Referenzzelle (RZ). Weiterhin Ventile, die die Komponenten verbinden. 17
- Abbildung 6: RDM-Modellierung der Messdaten von Probe RD6. Das Diagramm zeigt eine Regressionslinie des reziproken Durchschnittsdruckes gegen die scheinbare Permeabilität. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9850 und die scheinbare Permeabilität bei $9,38 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. 20
- Abbildung 7: RDM-Modellierung der Messdaten von Probe RD7. Das Diagramm zeigt eine Regressionslinie des reziproken Durchschnittsdruckes gegen die scheinbare Permeabilität. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9925 und die scheinbare Permeabilität bei $1,83 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. 21
- Abbildung 8: Diese Grafik zeigt eine schematische Darstellung des Steady-state Prinzips. Es wird ein Druckgradient von einem höheren Druck P_1 zu einem niedrigeren Druck P_2 erzeugt, der einen konstanten Fluss bedingen soll. Die zylindrische Probe ist in einen Schlauch, dessen Mantel mit einem Umgebungsdruck P_{conf} beaufschlagt wird. Gleichzeitig wird die Probe axial mit dem Druck P_{axial} zusammengedrückt. Über und unter der Probe befinden sich Sintermetallscheiben, die Verunreinigungen fernhalten sollen und für eine Verteilung des Fluids sorgen sollen. 22
- Abbildung 9: Flussraten (steady-state) über der Zeit mit Wasser an Probe 300 Megapascal und 1400 Grad Celsius. Das Diagramm zeigt einen Zeitraum von ca. 50 Stunden, bei dem die Flussrate im Bereich zwischen 0,04 und 0,1 Milliliter pro Stunde liegt. 25

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Diese Tabelle zeigt die gemessenen Heliumdichten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in Gramm pro Kubikzentimeter. 10
- Tabelle 2: Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit von Temperatur (Grad Celsius) und Druck (in Megapascal) die Höhe sowie den Durchmesser der Proben in Millimeter und das Gewicht in Gramm. Daraus berechnet wurden das Volumen in Kubikzentimeter sowie die Dichte in Gramm. Daraus berechnet wurden das Volumen in Kubikzentimeter sowie die Dichte in Gramm pro Kubikzentimeter. 11
- Tabelle 3: Diese Tabelle führt alle mit der Sorptionsanalytik gemessenen Proben B1 – B11 auf. In den Spalten sind der Druck beim Sintern in Megapascal sowie die Temperatur in Celsius aufgeführt. Weiterhin ist das Bestimmtheitsmaß (BM) der BET-Regression, der durchschnittliche Porendurchmesser (PW in Nanometer) sowie das Porenvolumen pro Gramm (PV in Kubikzentimeter pro Gramm) der BJH-Analyse, der C-Parameter der BET-Analyse und die BET-Oberflächen in Quadratmeter pro Gramm abgetragen. KW bedeutet kein Wert. 15
- Tabelle 4: Durchgeführte Radialdiffusionsmessungen mit Probennummern RD1 bis RD8 sowie zugehörigem Sinterdruck und Sintertemperatur. Weiterhin sind das Messgas, die Anzahl der Messpunkte sowie das Bestimmtheitsmaß der Modellierung (BM) und die scheinbare Permeabilität (SP) aufgeführt. KW bedeutet kein Wert. 19

1. Ziel dieser Arbeit

Der Beweggrund dieses Projektes war die Entwicklung und Produktion keramischer Versuchskörper im Permeabilitätsbereich zwischen 10^{-21} m^2 und 10^{-18} m^2 , die als Referenz bzw. Kalibriernormal für Labore dienen sollen. Der in dem hier beschriebenen Projekt entwickelte Standard soll anschließend in einem Ringversuch getestet werden.

Dabei sollte als Zielgröße eine mittlere Porengröße von ca. 10-20 Nanometer bestimmt werden, die als Proxyparameter für die gewünschte Permeabilität dienen sollte. Die mittlere Porengröße ist für die Permeabilität nur einer der wesentlichen Faktoren, die die Permeabilität eines Materials ausmachen. Neben chemischen Faktoren ist vor allem die Konnektivität der Poren von wesentlicher Bedeutung.

Bei der Wahl der Analytik wurden verschiedenen Methodiken in Betracht gezogen, wie Quecksilberporosimetrie, Nano-CT und Sorptionsmessungen.

Die genaue Bestimmung der mittleren Porosität in einem schmalen Korridor von 10 Nanometer nahe der Auflösungsgrenze mittels Quecksilberporosimetrie oder Nano-CT ist schwierig. Zwar gibt die Quecksilberporosimetrie verlässliche Daten zum Porenvolumen und inneren Oberfläche, bei Porenweitenverteilungen treten aufgrund des „Ink-bottle“ Effekts Probleme auf. Da bei der Quecksilberporosimetrie die größte Verbindung zwischen der Probenoberfläche und der Pore gemessen wird, kann die interne Porengröße (Giesche 2006) nicht exakt erfasst werden. Dies ist der Grund, warum die Quecksilberporosimetrie im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie (REM) kleinere Porengrößen anzeigt. Ein weiterer Punkt ist die problematische Entsorgung von Quecksilber.

Der Bereich 10-20 Nanometer ist unterhalb der realistischen Auflösung von Nano-CT. Moderne Geräte geben zwar eine theoretische Voxelgröße von 15-20 Nanometer an, die Auflösung beginnt aber bei 50 Nanometer, wobei dies auch nur im Idealfall möglich ist.

Da für den Porenraum < 50 Nanometer typischerweise Sorptionsmessungen genutzt werden, fiel die Wahl auf diese Methodik. Da die Sorptionsanalytik nur zum Teil die gewünschten Ergebnisse erbrachte, wurde eine relativ neue Analytik, die Radialdiffusionsanalytik für dieses Projekt herangezogen. Diese Methodik lieferte nach einigen Anpassungen hervorragende Parameter, die im anvisierten Permeabilitätsbereich lagen. Die abschließende Verifizierung durch steady-state Permeabilitätsmessungen verifizierten die Werte und Parameter.

Die praktische Umsetzung und der theoretische Hintergrund werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

2. Materialbeschreibung

Als Werkstoff, aus dem die Versuchskörper entwickelt und gefertigt wurden, kam Aluminiumoxid zum Einsatz. Dieses weist eine Vielzahl von Eigenschaften auf, die ihn in verschiedenen industriellen Anwendungen besonders nützlich machen. Nachfolgend sind einige der relevantesten Eigenschaften von Aluminiumoxid aufgeführt, die es für den Einsatz als Kalibriernormal qualifizieren:

Hohe Härte: Aluminiumoxid zählt zu den härtesten bekannten Keramiken. Diese hohe Härte macht es resistent gegenüber Verschleiß und Abrieb, wodurch es in Anwendungen mit abrasiven Bedingungen eingesetzt werden kann.

Hohe Temperaturbeständigkeit: Aluminiumoxid zeigt eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und kann extremen Temperaturen standhalten, ohne seine strukturellen oder mechanischen Eigenschaften zu verlieren. Dies macht es ideal für Anwendungen in Hochtemperatur(-druck)umgebungen.

Chemische Beständigkeit: Aluminiumoxid ist gegenüber vielen chemischen Substanzen resistent. Es ist unempfindlich gegenüber Säuren und Basen, was es in aggressiven Umgebungen einsetzbar macht.

Mechanische Festigkeit: Aluminiumoxid verfügt über eine gute mechanische Festigkeit, was bedeutet, dass es starken Belastungen widerstehen kann, ohne zu brechen oder zu versagen.

Geringe Wärmeausdehnung: Aluminiumoxid zeigt eine geringe Wärmeausdehnung, was bedeutet, dass es sich bei Temperaturschwankungen nur minimal ausdehnt oder zusammenzieht. Dies ist besonders wichtig in Anwendungen, in denen Maßhaltigkeit entscheidend ist (Kollenberg 2004).

Aluminiumoxid gehört aufgrund dieser Eigenschaften zu den etabliertesten keramischen Werkstoffen, sodass eine Versorgungssicherheit gewährleistet ist. Beim verwendeten Material handelt es sich um ein sprühgetrocknetes Aluminiumoxid (Al_2O_3), das für die direkte Verwendung beim isostatischen und uniaxialen Pressen geeignet ist (Ready-to-Press-Qualität). Es handelt sich um eines der am häufigsten eingesetzten Aluminiumoxide in der Keramikindustrie, wodurch eine gute Verfügbarkeit sowie eine hohe Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften gewährleistet sind.

3. Formgebung

Die Formgebung der Proben erfolgte zunächst über das uniaxiale Pressen mit Hilfe einer Handhebelpresse. Während des Pressvorgangs wurde ein Entlüftungshub bei 50 Prozent des Enddrucks durchgeführt. Das uniaxiale Vorverdichten der Proben mit einer Handhebelpresse bietet mehrere Vorteile für den anschließenden kaltisostatischen Pressvorgang. Durch das Vorpressen erhält das Pulver eine stabile Grünform, die sich leicht handhaben und in die flexible Hülle der Kaltisostatpresse einsetzen lässt, ohne dass es zu Verformungen oder ungleichmäßiger Befüllung kommt. Der beim uniaxialen Pressen durchgeführte Entlüftungshub trägt zudem dazu bei, eingeschlossene Luft zu entfernen und Hohlräume im Material zu minimieren. Dadurch wird eine gleichmäßigere Verdichtung während des nachfolgenden isostatischen Prozesses erreicht. Insgesamt führt das uniaxiale Vorverdichten zu einer verbesserten Maßhaltigkeit, einer höheren Homogenität der Verdichtung sowie zu einer gesteigerten Reproduzierbarkeit der hergestellten Proben.

Bei den Vorversuchen wurde eine Einwaage von 28 Gramm und ein Probendurchmesser von 28 Millimeter vorgegeben. Zunächst wurde mit einem Druck von 60 Megapascal experimentiert. Nach der Evaluierung der Ergebnisse wurde der Enddruck auf 10 Megapascal festgelegt.

Bei den ersten Pressversuchen zeigte sich, dass das Probematerial unabhängig vom gewählten Pressdruck am Pressstempel haften blieb. Dieses Anhaften führte zu ungleichmäßigen Oberflächen der Grünlinge und erschwerte das Entformen erheblich. Um eine reproduzierbare und qualitativ hochwertige Probenoberfläche zu erzielen, wurde daher die Oberfläche des Pressstempels versuchsweise angepasst. Im Rahmen dieser Optimierung wurden verschiedene Trennhilfsmittel getestet, um die Haftung zwischen Pulver und Stempel zu reduzieren. Hierbei kamen sowohl unterschiedliche Trennmittelbeschichtungen als auch der Einsatz von Trennfolien zum Einsatz. Die Untersuchungen zeigten, dass insbesondere der Einsatz von Folien die besten

Ergebnisse lieferte: Das Entformen verlief deutlich gleichmäßiger, und die hergestellten Proben wiesen eine glatte, fehlerfreie Oberfläche auf. Durch diese Anpassungen konnte der Pressprozess stabilisiert und die Reproduzierbarkeit der Probenqualität wesentlich verbessert werden.

Da für unterschiedliche Messverfahren, die im späteren Verlauf beschrieben werden, individuelle Probengeometrien notwendig sind, fanden zudem Versuche zum Einstellen unterschiedlicher Höhen statt, indem die Einwaage variiert wurde.

Kaltisostatisches Nachverdichten: Im Anschluss erfolgte eine kaltisostatische Verdichtung (Cold Isostatic Pressing, CIP) bei Drücken von 100 Megapascal, 200 Megapascal oder 300 Megapascal, abhängig von der jeweiligen Versuchsreihe. Beim kaltisostatischen Nachverdichten werden die vorgeformten Proben in eine flexible Hülle eingebracht und anschließend in einer mit Flüssigkeit gefüllten Druckkammer gleichmäßig von allen Seiten unter hohem Druck verdichtet. Im Gegensatz zum uniaxialen Pressen wirkt der Druck hierbei isostatisch, das heißt, er verteilt sich gleichmäßig über die gesamte Oberfläche des Körpers. Dadurch können innere Poren und Dichteunterschiede, die beim Vorverdichten entstehen, weitgehend ausgeglichen werden. Das Ergebnis ist eine deutlich homogenere Mikrostruktur mit höherer Dichte und geringerer Porosität. Zudem verbessert das kaltisostatische Nachverdichten die Maßhaltigkeit der Proben und reduziert das Risiko von Rissen oder inneren Spannungen, die beim späteren Brennprozess zu Verformungen führen könnten. Insgesamt führt das Verfahren zu einer gleichmäßigeren und reproduzierbareren Materialqualität, was insbesondere bei den hier zu entwickelnden Kalibrierstandards von großem Vorteil ist. Für die CIP-Versuche wurde eine Kaltisostatpresse der Firma EPSI (Belgien) verwendet.

4. Thermische Behandlung

Nach dem Pressvorgang wurden die hergestellten Proben entbindert, um organische Bestandteile aus dem Material zu entfernen und die Keramik auf nachfolgende thermische oder mechanische Prozessschritte vorzubereiten. Beim Entbindern handelt es sich um einen thermischen Behandlungsschritt, bei dem die im Presspulver enthaltenen organischen Hilfsstoffe – wie Bindemittel, Dispergiermittel oder Schmierstoffe – kontrolliert zersetzt und aus der Grünkeramik entfernt werden (siehe Abbildung 1). Dieser Prozess erfolgt in der Regel langsam und stufenweise, um Spannungen und Risse zu vermeiden, die durch zu rasches Entweichen der Zersetzungsprodukte entstehen könnten. Die Entbindererstellung stellt sicher, dass im Material keine organischen Rückstände verbleiben, welche die Gefügebildung oder die Sinteraktivität im anschließenden Prozess beeinträchtigen würden. Die Entbinderungen wurden in einem Umluft-Kammerofen der Firma Nabertherm (Deutschland) durchgeführt.

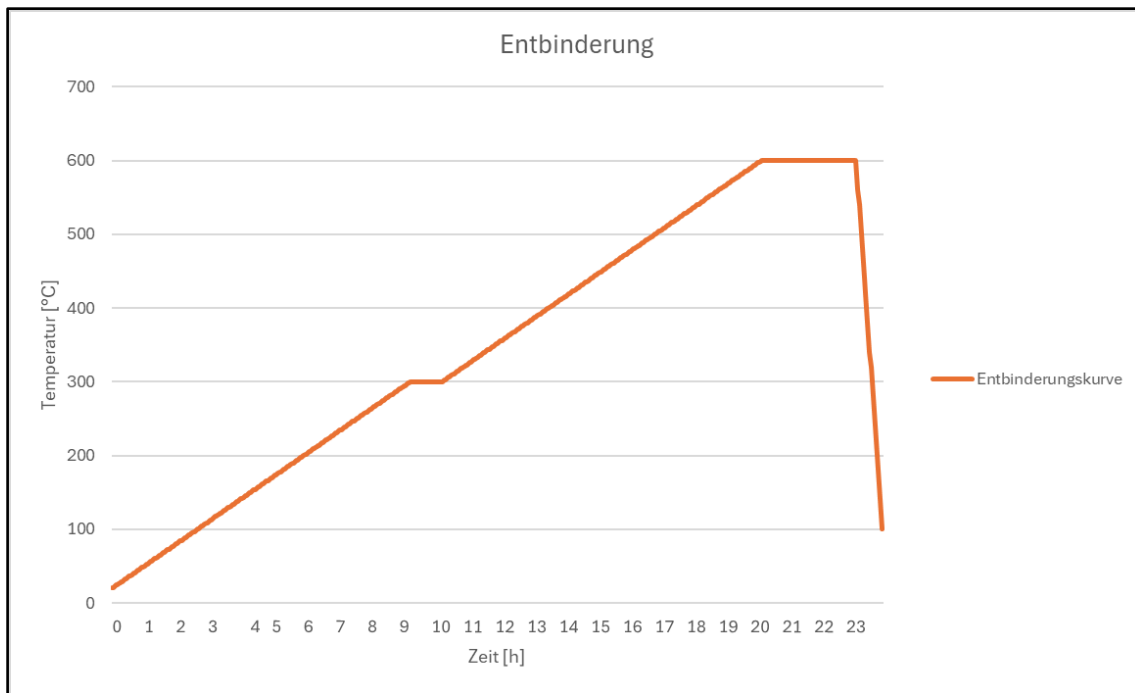


Abbildung 1: Das Diagramm zeigt einen Temperaturverlauf über Zeit, eine sogenannte Entbinderungskurve. Von Raumtemperatur bis 300 Grad Celsius erfolgte der Temperaturanstieg mit 30 Kelvin pro Stunde, blieb für eine Stunde konstant, stieg dann auf 600 Grad Celsius um dann wieder auf 30 Grad Celsius zu sinken.

Im Anschluss daran erfolgte das Sintern, ein ebenfalls thermisch gesteuerter Prozess, der für die Herstellung dichter und mechanisch stabiler Keramiken unerlässlich ist. Dabei werden die keramischen Partikel bei hohen Temperaturen – jedoch unterhalb ihres Schmelzpunktes – durch Diffusionsvorgänge fest miteinander verbunden. Diese Vorgänge führen zur Verringerung der Porosität, zur Erhöhung der Dichte und zur Ausbildung eines festen Gefüges mit verbesserter Festigkeit und Härte. Die Sinterparameter, insbesondere die Temperatur, wurden dabei gezielt variiert, um eine optimale Mikrostruktur und die gewünschten Permeabilitätseigenschaften zu erreichen (siehe Abbildung 2; Salmang & Scholze 1997).

Zusammen bilden Entbindern und Sintern somit zwei aufeinanderfolgende, zentrale Schritte der keramischen Fertigung, die die Umwandlung eines formbaren Grünlings in einen funktionsfähigen und mechanisch belastbaren Keramikkörper mit definierter Porenstruktur ermöglichen.

Die Sinterungen wurden, wie nachfolgend beschrieben in einem Hochtemperaturofen der Firma Ceram-Aix (Deutschland) durchgeführt. Dabei wurden die Proben auf Brennhilfsmitteln positioniert sowie mit Hilfe keramischer Abstandhalter eingekapselt. Dies sorgt für eine gleichmäßige Wärmeverteilung, sodass die zu sinternden Bauteile unabhängig von ihrer Position im Ofenraum homogene Eigenschaften aufweisen. Zur Variation der Sintertemperatur kamen die in Abbildung 2 gezeigten Sinterkurven zum Einsatz.

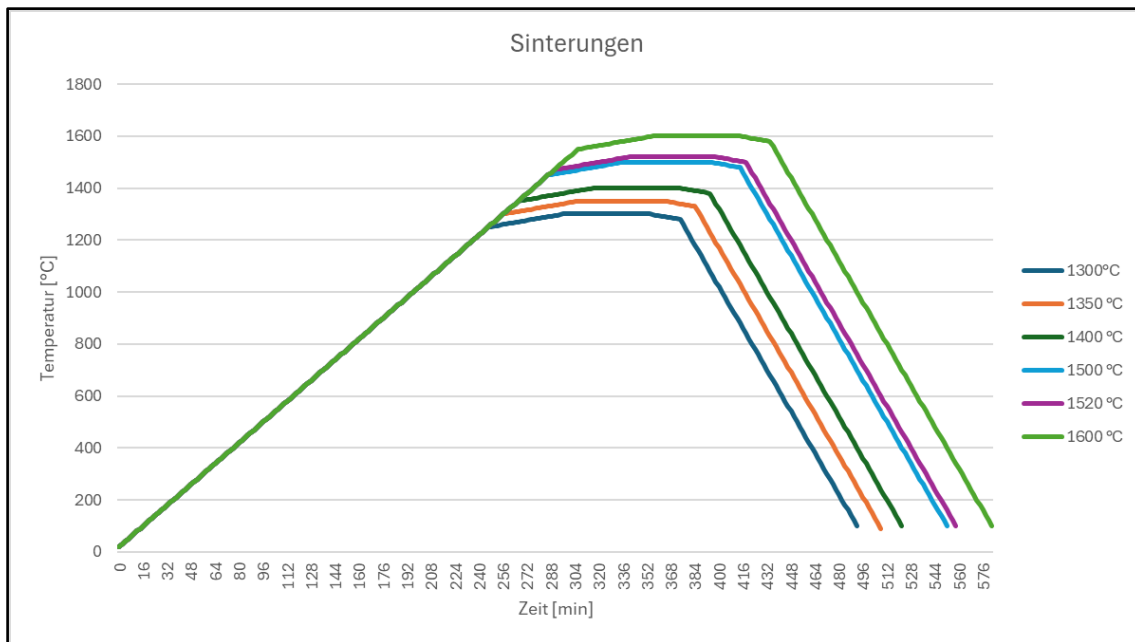


Abbildung 2: Das Diagramm zeigt Sinterkurven mit verschiedenen Temperatur- und Zeitverläufen. Die unterschiedlichen Verläufe Sinterung 1 bis Sinterung 7 sind in den unter diesem Diagramm aufgelisteten Abläufen beschrieben.

Sinterung Nr. 1

Raumtemperatur – 1550 Grad Celsius	→	300 K/h
1550 Grad Celsius – 1600 Grad Celsius	→	60 K/h
1600 Grad Celsius	→	1 h
1600 Grad Celsius – 1580 Grad Celsius	→	60 K/h
1580 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 2

Raumtemperatur – 1450 Grad Celsius	→	300 K/h
1450 Grad Celsius – 1500 Grad Celsius	→	60 K/h
1500 Grad Celsius	→	1 h
1500 Grad Celsius – 1480 Grad Celsius	→	60 K/h
1480 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 3

Raumtemperatur – 1350 Grad Celsius	→	300 K/h
1350 Grad Celsius – 1400 Grad Celsius	→	60 K/h

1400 Grad Celsius	→	1 h
1400 Grad Celsius – 1380 Grad Celsius	→	60 K/h
1380 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 4

Raumtemperatur – 1470 Grad Celsius	→	300 K/h
1470 Grad Celsius – 1520 Grad Celsius	→	60 K/h
1520 Grad Celsius	→	1 h
1520 Grad Celsius – 1500 Grad Celsius	→	60 K/h
1500 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 5

Raumtemperatur – 1250 Grad Celsius	→	300 K/h
1250 Grad Celsius – 1300 Grad Celsius	→	60 K/h
1300 Grad Celsius	→	1 h
1300 Grad Celsius – 1280 Grad Celsius	→	60 K/h
1280 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 6

Raumtemperatur – 1300 Grad Celsius	→	300 K/h
1300 Grad Celsius – 1350 Grad Celsius	→	60 K/h
1350 Grad Celsius	→	1 h
1350 Grad Celsius – 1330 Grad Celsius	→	60 K/h
1330 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Sinterung Nr. 7

Raumtemperatur – 1350 Grad Celsius	→	300 K/h
1350 Grad Celsius – 1400 Grad Celsius	→	60 K/h
1400 Grad Celsius	→	1 h
1600 Grad Celsius – 1580 Grad Celsius	→	60 K/h
1580 Grad Celsius – Raumtemperatur	→	600 K/h

Nach der erfolgten thermischen Behandlung wurden die Proben zunächst mechanisch zerkleinert und anschließend mittels Heliumpyknometrie auf ihre Dichte hin untersucht. Zum Einsatz kam ein Gerät der Firma Micromeritics (AccuPyc II 1345). Bei dieser Messmethode wird das Verdrängungsprinzip mit Heliumgas genutzt, um das wahre Volumen eines Festkörpers sehr präzise zu bestimmen. Helium eignet sich hierfür besonders gut, da es aufgrund seiner geringen Molekülgröße auch kleinste, offene Poren im Materialvolumen durchdringen kann. Aus der bekannten Masse der Probe und dem durch Gasverdrängung bestimmten Volumen wird anschließend die Dichte berechnet. Im Gegensatz zu geometrischen oder flüssigkeitsbasierten Messverfahren erlaubt die Heliumpyknometrie eine sehr genaue Erfassung des Feststoffvolumens, unabhängig von der äußeren Form der Probe.

Obwohl für jede Probenserie zehn Messungen durchgeführt wurden, zeigen die Ergebnisse einen unerwarteten Trend: Mit steigender Sintertemperatur nahm die gemessene Dichte nicht – wie zu erwarten wäre – zu, sondern zeigte teilweise sogar einen gegenläufigen Effekt (siehe Tabelle 1). Dieses Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich während des Sinterns Porenstrukturen verändern. Bei niedrigeren Temperaturen können größere, miteinander verbundene Poren entstehen, die so groß sind, dass sie vom Messsystem nicht mehr als Poren erfasst werden, was zu einer rechnerisch höheren scheinbaren Dichte führt. Mit zunehmender Temperatur können sich diese Poren teilweise schließen oder isolieren, was den Messwerten eine niedrigere Dichte vortäuschen kann, obwohl tatsächlich eine Verdichtung des Werkstoffs stattfindet.

Tabelle 1: Diese Tabelle zeigt die gemessenen Heliumdichten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in Gramm pro Kubikzentimeter.

	100 Megapascal	200 Megapascal	300 Megapascal
1300 Grad Celsius	4,0662 g/cm ³	4,0597 g/cm ³	4,0376 g/cm ³
1400 Grad Celsius	3,9770 g/cm ³	3,9681 g/cm ³	3,9653 g/cm ³
1500 Grad Celsius	3,8817 g/cm ³	3,8487 g/cm ³	3,8591 g/cm ³
1520 Grad Celsius	3,8618 g/cm ³	3,8859 g/cm ³	3,9030 g/cm ³
1600 Grad Celsius	3,8887 g/cm ³	3,9246 g/cm ³	3,9199 g/cm ³

Aus der Bestimmung der Probenmaße und der anschließenden Berechnung der geometrischen Dichte lassen sich erwartbare Werte für die Verdichtung der keramischen Proben ableiten. Diese Methode basiert auf der Ermittlung von Masse und Volumen der gesinterten Körper und ermöglicht eine direkte Einschätzung des Verdichtungsgrades. Dabei zeigt sich, dass sowohl mit zunehmender Sintertemperatur als auch mit steigendem Pressdruck – bis zu einem materialabhängigen Grenzwert – die Dichtewerte kontinuierlich ansteigen (siehe Tabelle 2 sowie Abbildung 3). Im Vergleich dazu erwies sich die Heliumpyknometrie in diesem Fall als nicht zielführend, da die Messergebnisse keine klare Abhängigkeit zwischen Sintertemperatur und Dichte zeigten. Die geometrische Dichtebestimmung liefert dagegen ein konsistentes und nachvollziehbares Bild des Verdichtungsverhaltens und ermöglicht eine verlässliche Beurteilung der Gefügedichte der hergestellten Keramiken. Dieser Zusammenhang verdeutlicht, dass durch eine gezielte Anpassung der Prozessparameter die Dichte und damit auch die Porosität der

Proben in feinen Abstufungen für nachfolgende Permeabilitätsmessungen eingestellt werden kann.

Tabelle 2: Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit von Temperatur (Grad Celsius) und Druck (in Megapascal) die Höhe sowie den Durchmesser der Proben in Millimeter und das Gewicht in Gramm. Daraus berechnet wurden das Volumen in Kubikzentimeter sowie die Dichte in Gramm pro Kubikzentimeter.

Temperatur °C	Druck MPa	Höhe mm	Durchmesser mm	Gewicht g	Volumen cm ³	Dichte g/cm ³
1300	100	9,55	35,15	27,50	9,27	2,97
1300	200	9,45	34,92	28,00	9,05	3,09
1300	300	9,44	34,78	28,00	8,97	3,12
1350	300	23,15	33,61	68,41	20,54	3,33
1350	300	18,90	17,35	14,73	4,47	3,30
1400	100	9,13	33,45	28,00	8,02	3,49
1400	200	9,13	33,23	28,00	7,92	3,54
1400	300	9,10	33,18	28,00	7,87	3,56
1500	100	8,89	32,40	28,00	7,33	3,82
1500	200	8,86	32,28	28,00	7,25	3,86
1500	300	8,83	32,28	28,00	7,23	3,87
1520	100	8,74	32,36	28,00	7,19	3,90
1520	200	8,75	32,26	28,00	7,15	3,91
1520	300	8,75	32,23	28,00	7,14	3,92
1600	100	8,81	32,21	28,00	7,18	3,90
1600	200	8,83	32,05	28,00	7,12	3,93
1600	300	8,85	32,08	28,00	7,15	3,91

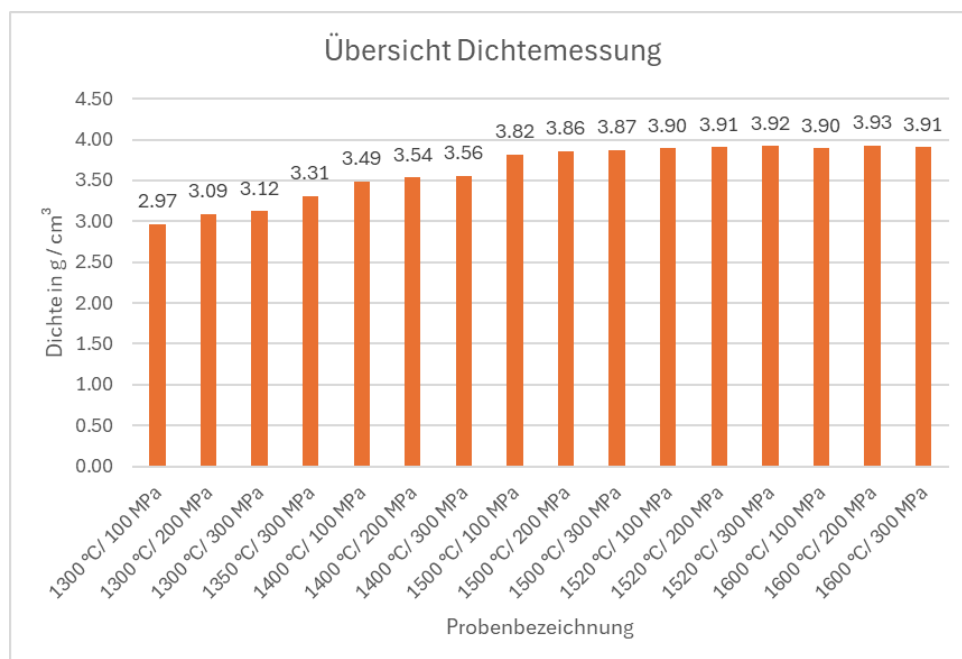


Abbildung 3: Dieses Balkendiagramm zeigt den Verlauf der berechneten Dichten aus Tabelle 2. Diese zeigen einen kontinuierlichen Anstieg bis zur Probe 1500 Grad Celsius/200 Megapascal, um dann praktisch konstant zu bleiben.

5. Messroutine, Theorie und Ergebnisse der Sorptionsanalytik

5.1. Messroutine der Sorptionsanalytik

Die im Sinterungsprozess hergestellten zylindrische Körper wurden zunächst mittels einer hydraulischen Presse in gröbere Bruchstücke (ca. 10-15 mm) zerkleinert. Anschließend wurden diese Bruchstücke gemörst und durch ein 400 μm und dann durch ein 250 μm Sieb getrennt, so dass eine relativ homogene Partikelgrößenverteilung erreicht werden konnte. Die resultierende Partikelgröße (250-400 μm) wurde so gewählt, dass einerseits eine repräsentative und isotrope Porenstruktur gewährleistet ist und man andererseits akzeptable Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung erwarten konnte.

Vor jedem Messdurchgang wurden die Proben bei 200 Grad Celsius und 3 Pascal für 24 Stunden ausgeheizt.

- Aufnahme der Isothermen:

Die Messungen wurden mit einem Micromeritics Gemini 2390t durchgeführt. Die Aufnahme der Isothermen lässt sich programmieren und wird dann immer wieder nach demselben Schema durchgeführt.

Für den Adsorptionszyklus wurden 63 Adsorptionspunkte ab einem Relativdruckbereich von 0,001 bis 1 programmiert. Die untere Grenze von 0,001 entspricht einer Porengröße von 0,4 Nanometer. Diese Porenweite ist die untere Grenze, die von N_2 Molekülen bei 77 Kelvin noch penetriert werden kann.

Für den Desorptionszyklus wurden 37 Punkte in einem Relativdruckbereich von 1 bis 0,25 programmiert. $R = 0,25$ entspricht dem unteren Ende der Gültigkeit der Kelvin-Gleichung. Siehe nachfolgende Kapitel zur BJH- (Porengrößenverteilungen) und BET-Gleichung (Innere Oberfläche).

Die Gleichgewichtszeit wurde mit 3x15 Sekunden eingestellt. Die durchschnittliche Laufzeit der kompletten Isotherme betrug ca. 20 Stunden.

Alle Isothermen wurden hinsichtlich des Totvolumens der Probenzelle korrigiert, das aus der Helium-Kalibrierung ermittelt worden war, und – sofern erforderlich – um Abweichungen vom idealen Gasverhalten bei höheren Drücken bereinigt. Die finalen Adsorptions-Desorptions-Kurven dienen als Grundlage für die weitere Auswertung der spezifischen Oberfläche (z. B. nach BET) sowie der Mesoporengrößen- und -volumenverteilungen nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

5.2. Theorie

Poröse Materialien besitzen typischerweise ein Netzwerk aus Poren, das maßgeblich bestimmt, wie Gase und Flüssigkeiten mit ihnen interagieren. Für viele Anwendungen – etwa Adsorption, Katalyse, Gas- und Flüssigkeitstransport, CO_2 -Speicherung oder Gastransport in Kohlen – sind insbesondere drei Größen wichtig: die spezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen.

Zwei der am weitesten verbreiteten Methoden zur Beschreibung dieser Eigenschaften sind:

- die BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

– die BJH-Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich

Beide basieren auf Stickstoffadsorption bei 77 Kelvin. Aus der Form der Adsorptions- und Desorptionsisothermen lassen sich zentrale strukturelle Kennwerte ableiten. Studien an Steinkohlen haben gezeigt, dass die Analyse von meso- und makroporösen Strukturen sehr gut mit anderen Methodiken wie Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) korreliert (Prinz et al. 2004).

5.3. BET-Methode – Spezifische Oberfläche und C-Parameter

Die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) ist das Standardverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Feststoffes. Sie baut auf der klassischen Langmuir-Theorie auf, erweitert diese aber um die Möglichkeit, dass sich mehrere Adsorptionsschichten bilden. Während Langmuir nur eine Monolage annimmt, geht das BET-Modell davon aus, dass nach der ersten Schicht weitere Stickstoffmoleküle weitere Schichten bilden können (Brunauer et al. 1938).

Bei Messungen mit Stickstoff bei 77 Kelvin bildet sich bei niedrigen Relativdrücken zunächst eine Monolage aus. Ab einem bestimmten Druckbereich werden anschließend weitere Schichten aufgebaut. Im moderaten Relativdruckbereich zwischen etwa 0,05 und 0,35 des Sättigungsdrucks zeigt die Adsorptionsisotherme ein vergleichsweise einfaches, gut auswertbares Verhalten: Die Monolage ist im Wesentlichen vollständig, und die Multilagenadsorption läuft geordnet an, ohne dass Kapillarkondensation in Poren bereits dominiert (Gregg & Sing 1982). Aus diesem Bereich wird die Monolagenkapazität und daraus die spezifische Oberfläche berechnet.

Eine zentrale Rolle spielt hierbei, neben der spezifischen Oberfläche, der BET-C-Parameter (C-Wert). Er wird aus der linearen Auftragung der BET-Gleichung bestimmt und beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen Stickstoff und der Feststoffoberfläche:

– Hohe C-Werte (typisch deutlich über 100) weisen auf eine starke Wechselwirkung hin. Die Gasmoleküle werden bevorzugt an die feste Oberfläche gebunden, die Monolage ist klar ausgeprägt, und die BET-Auswertung ist meist sehr zuverlässig.

– Niedrige C-Werte (z. B. unter 20) deuten auf eine eher schwache Wechselwirkung hin. Die Gasmoleküle „sehen“ die Oberfläche nicht viel attraktiver als bereits adsorbierte Moleküle. In solchen Fällen ist die Trennung zwischen Monolage und Multilagenadsorption unschärfer, und die Oberfläche muss mit besonderer Sorgfalt interpretiert werden (Rouquerol et al. 2013).

Der C-Parameter ist dimensionslos, weil er kein Maß für eine konkrete physikalische Größe wie Energie, Masse oder Fläche ist, sondern ein Verhältnis zweier Adsorptionsenergien beschreibt: zum einen die Energie, mit der ein Molekül direkt an der Festkörperoberfläche adsorbiert, und zum anderen jene Energie, die bei der Anlagerung eines Moleküls an eine bereits vorhandene Adsorptionsschicht frei wird. Da es sich um ein Verhältnis handelt, kürzen sich alle Einheiten heraus. Der C-Wert ist ein Faktor, der angibt, wie viel „attraktiver“ die nackte Festkörperoberfläche im Vergleich zur schon gebildeten Flüssigkeits- oder Multilagenschicht ist. Seine Dimensionslosigkeit macht ihn zu einem universellen Vergleichsparameter für unterschiedliche Material-Gas-Systeme.

Die BET-Methode liefert besonders zuverlässige Ergebnisse bei Materialien mit überwiegend Meso- und Makroporen und moderat heterogenen Oberflächen.

5.4. BJH-Methode – Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich

Die BJH-Methode (Barrett–Joyner–Halenda) ist das klassische Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich, also für Poren mit Durchmessern von grob 2 bis 50 Nanometern (Barrett et al. 1951). Während die BET-Methode vor allem die Gesamtoberfläche erfasst, nutzt die BJH-Methode einen anderen physikalischen Aspekt: die Kapillarkondensation und -verdampfung von Stickstoff in Poren.

Bei Stickstoff-Adsorptionsmessungen bei 77 Kelvin kann sich in engen Poren schon bei Drücken unterhalb des Sättigungsdrucks eine flüssige Stickstoffphase ausbilden. In diesen Poren liegt ein gekrümmter Flüssigkeitsmeniskus vor, über dem ein niedrigerer Dampfdruck herrscht als über einer ebenen Oberfläche. Mit zunehmendem Druck füllen sich daher zuerst größere, dann kleinere Poren mit flüssigem Stickstoff. Beim anschließenden Druckabbau (Desorption) entleeren sich die Poren umgekehrt: Zuerst verlässt der Stickstoff die größten Poren, dann die mittleren und schließlich die kleineren.

Die BJH-Methode wertet gezielt den Desorptionsast der Isotherme aus, weil der Entleerungsprozess meist stabiler und reproduzierbarer ist als der Füllprozess (Lowell et al. 2004). Der relevante Relativdruckbereich für die BJH-Auswertung liegt typischerweise zwischen etwa 0.40 und knapp unter dem Sättigungsdruck von Stickstoff. In diesem Bereich erfolgt die Entleerung der Mesoporen systematisch, ohne dass Messrauschen oder Restkondensation den Verlauf dominieren (Thommes et al. 2015). Aus der Zuordnung von Druckbereichen zu bestimmten Porendurchmessern ergibt sich eine Verteilungskurve der Porengrößen und des zugehörigen Porenvolumens.

Theoretisch setzt die BJH-Methode relativ einfache Annahmen voraus: Die Poren werden häufig als zylindrisch oder kapillarartig betrachtet, und es wird unterstellt, dass die Poren von außen frei zugänglich sind. In realen Materialien sind Porenräume aber oft komplexer vernetzt. Insbesondere sogenannte „Tintenfassporen“ oder „bottle neck“- enge Hälse mit dahinterliegenden größeren Hohlräumen – können zu Fehlinterpretationen führen: Die Entleerung wird dann durch den engen Hals bestimmt, sodass die BJH-Auswertung eher die Halsgeometrie widerspiegelt als die tatsächliche Größe des Porenraums.

Klar begrenzt ist die BJH-Methode im Mikroporenbereich unterhalb von etwa 2 Nanometern. Hier stößt Stickstoff bei 77 Kelvin an energetische Barrieren, die den Zugang zu ultrafeinen Poren stark einschränken. Untersuchungen an Kohlen zeigen, dass Stickstoff dort nur Teile des Mikro- und Mesoporenraums sondiert, während ultrafeine Poren unberücksichtigt bleiben (Prinz et al. 2004). In solchen Fällen bildet die BJH-Auswertung zwar den Mesoporenanteil sinnvoll ab, erfasst die vollständige Porosität des Materials aber nicht.

Innerhalb dieser Grenzen ist die BJH-Methode eine nützliche Analytik, wenn sie im passenden Anwendungsfenster eingesetzt wird: bei mesoporösen Materialien, mit qualitativ hochwertigen Isothermen und einem Bewusstsein für die zugrunde liegende Porengeometrie. In Kombination mit der BET-Methode – BET für die spezifische Oberfläche, BJH für die Verteilung der Mesoporen – ergibt sich ein umfassendes und praxisnahes Bild der Porenstruktur poröser Feststoffe.

5.5. Ergebnisse der Sorptionsanalytik

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der BJH- und BET-Analysen aufgezeigt und beschrieben. Alle wesentlichen Parameter der beiden Modellierungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Diese Tabelle führt alle mit der Sorptionsanalytik gemessenen Proben B1 – B11 auf. In den Spalten sind der Druck beim Sintern in Megapascal sowie die Temperatur in Grad Celsius aufgeführt. Weiterhin ist das Bestimmtheitsmaß (BM) der BET-Regression, der durchschnittliche Porendurchmesser (PW in Nanometer) sowie das Porenvolumen pro Gramm (PV in Kubikzentimeter pro Gramm) der BJH-Analyse, der C-Parameter der BET-Analyse und die BET-Oberflächen in Quadratmeter pro Gramm abgetragen. KW bedeutet kein Wert.

Probe	Druck	Temperatur	BM	PW	PV	C	BET
Nr.	MPa	Celsius	R ²	nm	cm ³ /g		m ² /g
B1	100	1300	0,999962	26,03	0,0120	118,81	2,344
B2	100	1400	0,999850	38,67	0,0286	190,98	0,922
B3	100	1600	0,998569	33,06	0,0002	-115,62	0,027
B4	200	1300	0,999850	36,22	0,0159	172,48	2,236
B5	200	1400	0,999869	33,70	0,0051	165,80	0,796
B6	200	1500	KW	KW	KW	KW	KW
B7	200	1600	KW	KW	KW	KW	KW
B8	300	1300	0,999885	31,73	0,0143	189,19	2,3192
B9	300	1400	0,999859	31,64	0,0044	196,03	0,7505
B10	300	1500	0,997853	28,10	0,0013	47,37	0,2420
B11	300	1600	KW	KW	KW	KW	KW

Die adsorbierten Stoffmengen an Stickstoff bei 77 Kelvin in der jeweiligen Probe sind in Abbildung 4 zur leichteren Veranschaulichung als innere Oberfläche der Proben dargestellt. Abbildung 4 zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberflächen, wohingegen der Einfluss des Sinterdruckes gering ist. Bei 1300 Grad Celsius liegen die Oberflächen für alle drei Sinterdrücke (100, 200 und 300 Megapascal) im Bereich von 2,3 m² pro Gramm. Bei 1400 Grad Celsius ist ein leichter Abfall mit steigender Temperatur von 0,91 auf 0,80 und 0,75 m² pro Gramm zu sehen. Ab 1500 Grad Celsius können die Oberflächen nicht mehr oder kaum noch ausgewertet werden und spiegeln wahrscheinlich nur noch die äußere Oberfläche der Partikel wieder.

Die berechneten Porenverteilungskurven zeigen durchschnittliche Porengrößen, die deutlich über den anvisierten 10 Nanometer liegen. Diese liegen im Bereich 26-39 Nanometer (siehe Tabelle 3) und zeigen keine Tendenz in Abhängigkeit von Sinterdruck und Temperatur. Eine mögliche Erklärung besteht in der Annahme des Adsorptionsmodells einer zylindrischen Pore. Weiterhin ist nicht klar, wie sich die Geometrien der Porenstruktur mit der Veränderung von Druck und Temperatur ändern.

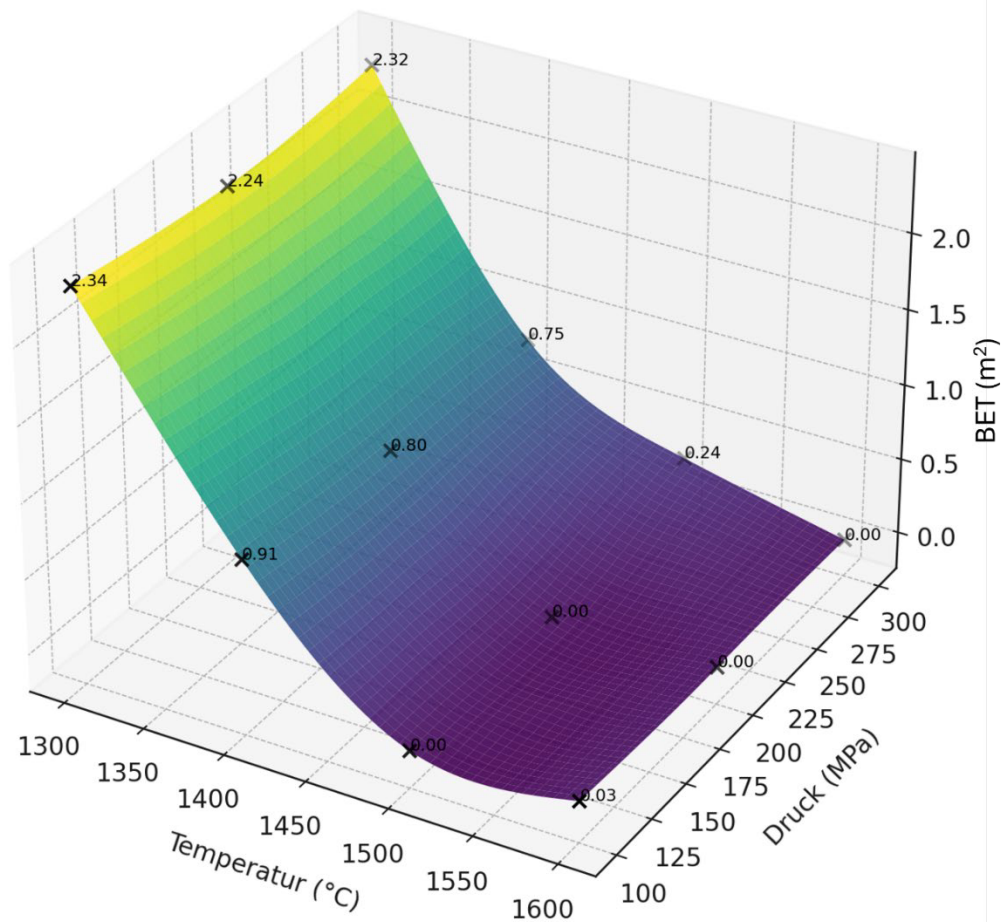


Abbildung 4: Darstellung der spezifischen Oberfläche (BET) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und Druck. Das Diagramm zeigt ein deutliches Abfallen der BET-Oberfläche mit steigender Sintertemperatur, während der Druck eine deutlich geringere Rolle spielt.

Absolut gesehen, liegen die adsorbierten Stoffmengen auf einem niedrigen Niveau. Warum das so ist, lässt sich abschließend nicht erklären. Materialien mit Porengrößen unter einem Nanometer wie Zeolithe oder Steinkohlen zeigen eine deutlich bessere Auswertbarkeit mit Stickstoff bei 77 Kelvin als die hier verwendeten Keramiken. Bei den folgenden Radialdiffusionsmessungen wurden für die Probe mit einem Sinterdruck von 300 Megapascal und Temperaturen von 1400 Grad Celsius und 1350 Grad Celsius eine Porosität von 39 Prozent und 38 Prozent gemessen. Dies entspricht den Messungen von Nolte (2021), der an ähnlichen Keramiken Messungen durchgeführt hat. Warum die hier gemessenen inneren Oberflächen beziehungsweise Volumina der verwendeten Keramikproben unter den erwarteten Werten blieb, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die Ergebnisse der Temperatur- und Druckabhängigkeit aus den Sorptionsmessungen waren wiederum sehr hilfreich bei der Auswahl der Proben bei den weiterführenden Radialdiffusionsmessungen.

Die so präparierten Proben werden in eine speziell ausgelegte Radialdiffusionszelle eingesetzt. Aufgrund der Größe des Probenzylinders ist die Verwendung von Quetschverbindungen nicht möglich. Daher wurde eine Zelle entwickelt, die über spezielle O-Ringe und eine angepasste Quetschgeometrie eine entsprechende Gasdichtigkeit ermöglicht. Weiterhin wurde das Totvolumen durch 2 Millimeter Stahlkugeln verringert, was eine deutliche Verbesserung des Messsignals ermöglichte.

Die Probenzelle wird gasdicht verschlossen und an ein Messsystem angeschlossen, das die Druckentwicklung in der zentralen Kammer zeitaufgelöst erfassen kann. Anschließend wird die Probenzelle mit dem zu untersuchenden Gas auf einen definierten Startdruck gebracht. Dazu wird eine definierte Stoffmenge über die Referenzzelle berechnet und in die Probenzelle eingeleitet. In vielen Anwendungen erfolgt dies bei erhöhten Drücken (hier zwischen 30 und 40 Megapascal), um reservoirnahe Bedingungen nachzubilden (Li et al. 2006). Nach Erreichen des gewünschten Anfangsdrucks wird die Verbindung zur Gasversorgung geschlossen, sodass die weitere Druckentwicklung ausschließlich durch Diffusion des Gases in die umgebende Probe Nanometermatrix bestimmt ist.

Sobald das Gas über die Mantelfläche in die Probe eindiffundiert, verringert sich der Druck in der Probenzelle. Dieser Druckabfall wird über die Messdauer kontinuierlich oder in definierten Zeitintervallen aufgezeichnet. Zur Minimierung temperaturbedingter Dichte- und Druckschwankungen wird die gesamte Diffusionszelle in einer thermostatisierten Umgebung betrieben. Das Gesamtgasvolumen der Probenzelle und der angeschlossenen Leitungen wird in einer separaten Kalibrierung mit Messgas bestimmt. Auf dieser Grundlage kann aus dem gemessenen Druckverlauf die zeitabhängige Gasmenge im System berechnet werden.

Die Messungen werden so lange fortgeführt, bis der Druckverlauf einen deutlich abgeschwächten bzw. asymptotischen Charakter aufweist oder ein vorab definiertes Messzeitfenster erreicht ist. Häufig wird der Versuch beendet, wenn der diffusionsbedingte Druckabfall im Vergleich zur Messgenauigkeit vernachlässigbar wird oder ein quasi stationäres Gleichgewicht zwischen Gasphase und Probe angenommen werden kann. Der resultierende zeitabhängige Druck- bzw. Massenverlust der zentralen Kammer stellt das Primärsignal der Radialdiffusionsmessung dar.

Für die Auswertung wird der gemessene Druckverlauf mit einem geeigneten Transportmodell für radiale Diffusion in zylindrischer Geometrie verglichen. Dieses Modell berücksichtigt typischerweise die Zellgeometrie, das effektive Porenvolumen der Probe sowie den angenommenen Diffusionsmechanismus (z. B. effektive Fick'sche Diffusion in einem kontinuierlichen Porennetzwerk). Durch Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten an den experimentell beobachteten Druck- bzw. Massenverlauf kann ein repräsentativer Wert für den effektiven Gasdiffusionskoeffizienten der untersuchten Probe bestimmt werden (Novakowski & van der Kamp 1996; Li et al. 2006; Kim & Gostick 2019). Solche Modellansätze sind sowohl für wasser- bzw. laugengesättigte Gesteine als auch für technisch hergestellte poröse Medien mit radialer Geometrie etabliert (Li et al. 2006; Kim & Gostick 2019).

Die Radialdiffusionsmethodik erlaubt damit die Bestimmung von Diffusionsparametern unter Bedingungen, bei denen kein makroskopischer Durchfluss auftritt und der Transport ausschließlich oder überwiegend diffusionskontrolliert ist. Dies ist insbesondere für dichte oder wassergesättigte Gesteine, Kohlen und andere poröse Medien von Bedeutung, bei denen klassische Durchströmungsmethoden an ihre experimentellen Grenzen stoßen (van der Kamp et al. 1996; Novakowski & van der Kamp 1996).

6.2. Ergebnisse der Radialdiffusionanalytik

Tabelle 4: Durchgeführte Radialdiffusionsmessungen (RDM) mit Probennummern RD1 bis RD8 sowie zugehörigem Sinterdruck und Sintertemperatur. Weiterhin sind das Messgas, die Anzahl der Messpunkte sowie das Bestimmtheitsmaß der Modellierung (BM) und die scheinbare Permeabilität (SP) aufgeführt. KW bedeutet kein Wert.

Probe Nr.	Druck MPa	Temperatur Celsius	Messgas	Messpunkte Anzahl	BM R^2	SP m^2
RD1	100	1300	Stickstoff	10	0,638	$5,10 \times 10^{-14}$
RD2	200	1300	Stickstoff	16	KW	KW
RD3	300	1300	Stickstoff	3	0,7831	$3,06 \times 10^{-14}$
RD4	100	1400	Stickstoff	9	0,5074	$3,57 \times 10^{-15}$
RD5	300	1300	Stickstoff	9	0,9916	$1,46 \times 10^{-17}$
RD6	300	1350	Stickstoff	13	0,9850	$9,38 \times 10^{-18}$
RD7	300	1400	Stickstoff	7	0,9925	$1,83 \times 10^{-20}$
RD8	300	1400	Helium	8	0,9955	$1,28 \times 10^{-20}$

Dass die Radialdiffusionsmessungen noch keine etablierte Analytik ist, zeigte sich bei den ersten Messungen (Proben RD1 bis RD4), die entweder eine schlechte Korrelation mit dem Modell (Probe RD1, RD3, RD4) hatten oder überhaupt nicht auswertbar waren (Probe RD2). Durch eine Reihe von Anpassungen und Verbesserungen (Reduktion des Totvolumens, Anpassung des O-Rings der Probenzelle, Änderung der Equilibrierungszeiten etc.) konnte eine signifikante Verbesserung der Datenqualität hergestellt werden.

Da man aus den Sorptionsmessungen ablesen konnte, dass hohe Temperaturen zu Strukturen führen, die unzugänglich für Stickstoffmoleküle sind, wurde beschlossen, zunächst mit niedrigen Temperaturen zu experimentieren.

Probe RD5 war mit 1300 Grad Celsius an der unteren Temperaturgrenze, die eine noch hinreichende mechanische Festigkeit ermöglichte. Durch die durchgeführten Verbesserungen des Versuchsaufbaus der Analytik konnte eine sehr gute Korrelation zwischen Messung und Modell hergestellt werden (0,9916). Die resultierende Permeabilität war mit $1,45 \times 10^{-17} m^2$ bereits in der Nähe des gewünschten Bereiches (10^{-19} bis $10^{-21} m^2$). Die Porosität der Probe lag bei 39 Prozent.

Probe RD 6 wurde mit einer 50 Grad Celsius höheren Sintertemperatur hergestellt. Das Ergebnis der Radialdiffusionsmessung ist in der Abbildung 6 dargestellt. Dabei wurden 12 Datenpunkte aufgenommen und eine Regressionslinie mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,985$ durch die Punkte gelegt. Der y-Achsenabschnitt, der die scheinbare Permeabilität wiedergibt, wurde, mit $9,38 \times 10^{-18} m^2$ bestimmt. Die Porosität der Probe lag bei 38 Prozent.

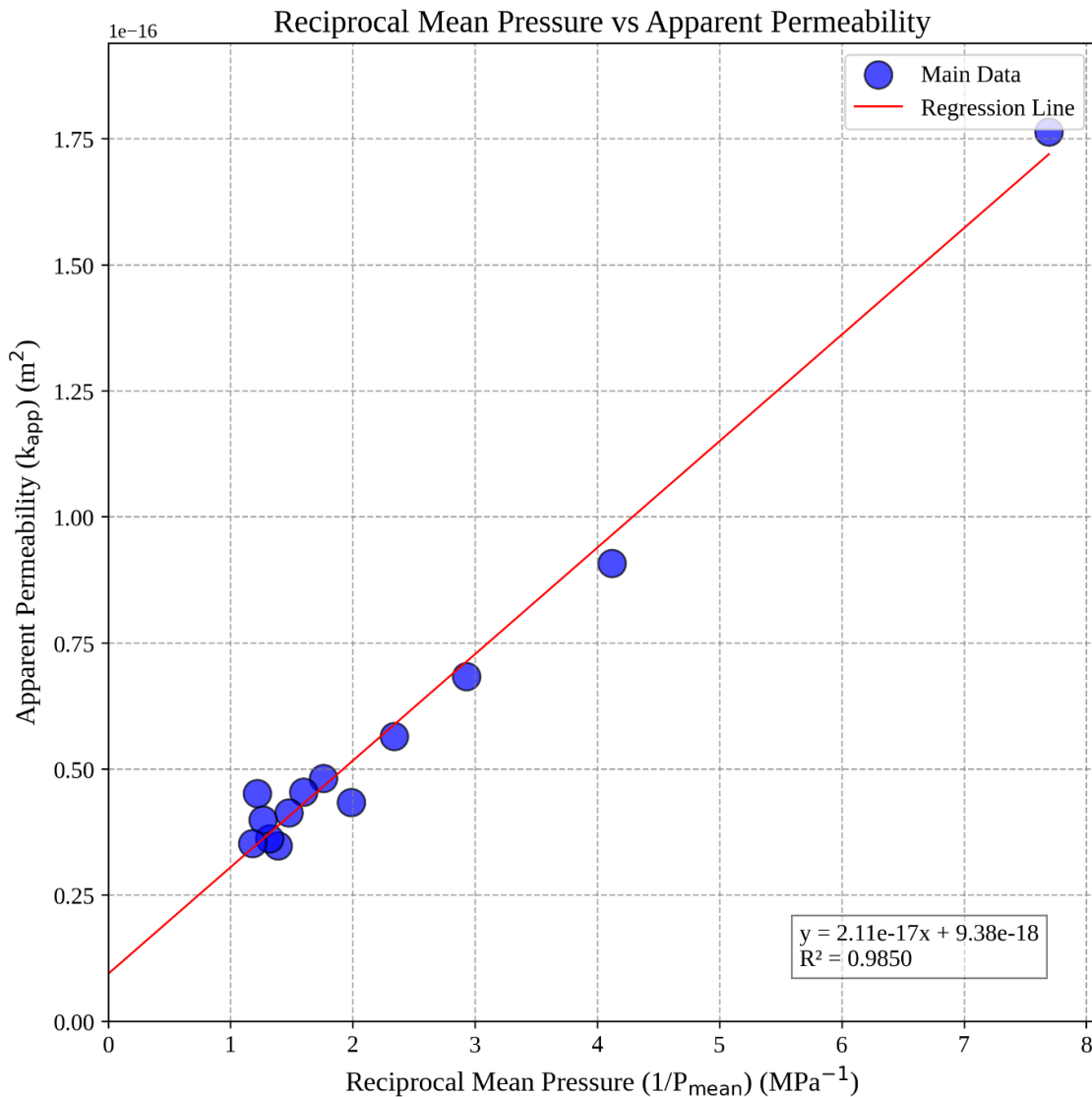


Abbildung 6: RDM-Modellierung der Messdaten von Probe RD6. Das Diagramm zeigt eine Regressionslinie des reziproken Durchschnittsdruckes gegen die scheinbare Permeabilität. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9850 und die scheinbare Permeabilität bei $9,38 \times 10^{-18} m^2$.

Dieser Diffusionswert zeigte, dass wie erwartet, die Erhöhung der Sinter Temperatur die Permeabilität in die Richtung des Zielbereiches verschob. Daraufhin wurde nach dem gleichen Muster wie oben beschrieben Keramiken mit geringfügig höherer Temperatur (1400 Grad Celsius) hergestellt (Proben RD7 und RD8), Dabei wurden 8 Datenpunkte aufgenommen und eine Regressionslinie mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9925$ durch die Punkte gelegt. Der y-Achsenabschnitt, der die scheinbare Permeabilität wiedergibt, wurde, mit $1,83 \times 10^{-20} m^2$ bestimmt. Damit befand sich der gemessene Diffusionswert exakt im gewünschten Bereich. Die Porosität der Probe lag bei 32 Prozent. Die Modellierung ist in Abbildung 7 dargestellt.

Zur Validierung der Ergebnisse wurde eine Keramikprobe, die unter den gleichen Bedingungen wie Probe RD7 hergestellt worden ist, mit Helium gemessen (Probe RD8). Der resultierende Diffusionskoeffizient aus der Messung mit Helium war in der gleichen Größenordnung ($10^{-20} m^2$) wie der mit Stickstoff gemessene und belegte, dass die angewendete

Druck/Temperaturkombination der Proben RD7 und RD8 für die Überprüfung mit der Steady-state Analytik geeignet ist.

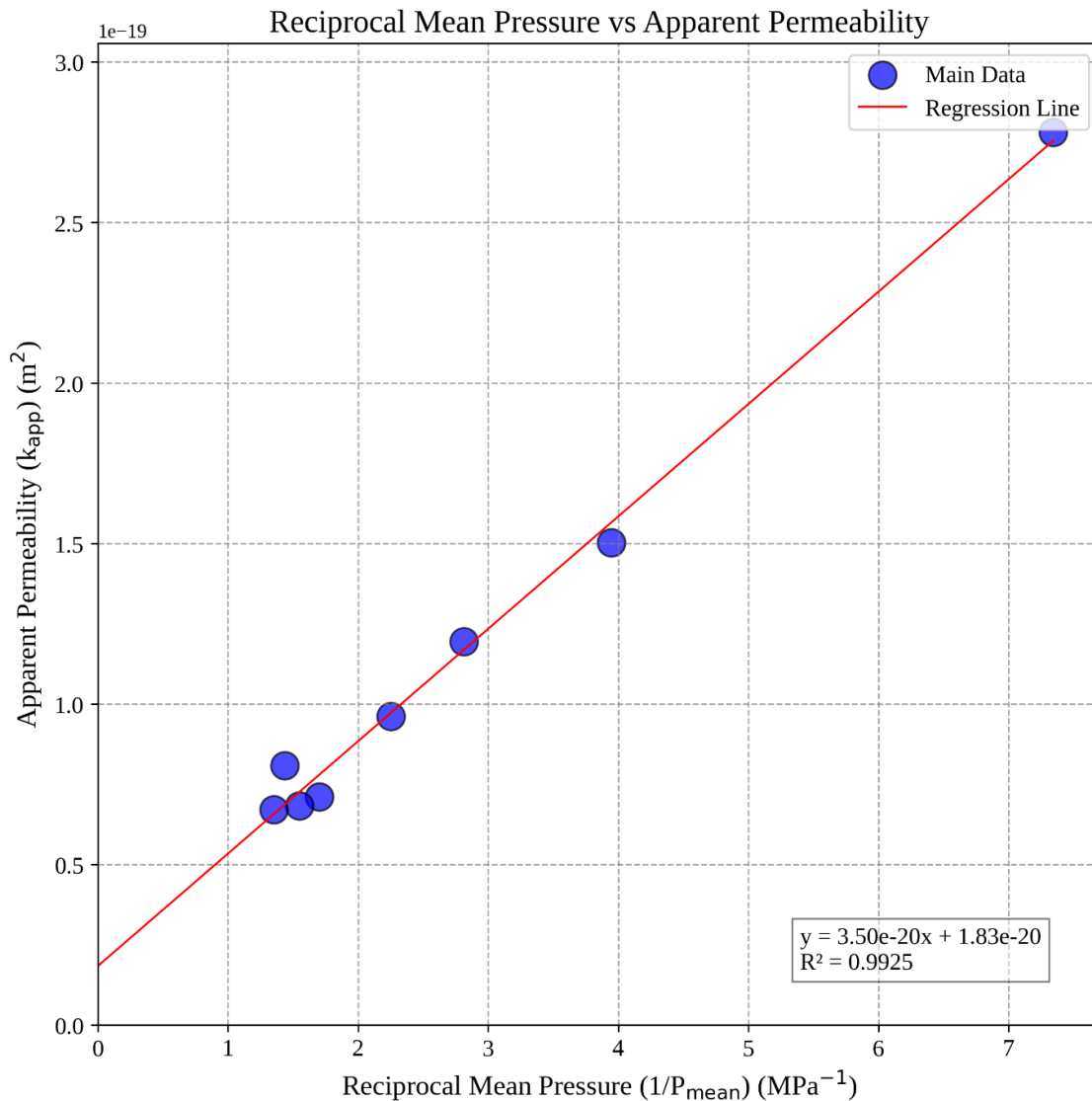


Abbildung 7: RDM-Modellierung der Messdaten von Probe RD7. Das Diagramm zeigt eine Regressionslinie des reziproken Durchschnittsdruckes gegen die scheinbare Permeabilität. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9925 und die scheinbare Permeabilität bei $1,83 \times 10^{-20} m^2$.

7. Steady-state Permeabilitätsmessungen

7.1. Hintergrund und Theorie

Die Steady-State-Permeabilitätsmessung ist eine grundlegende Methode, um festzustellen, wie gut ein poröses Material von Flüssigkeiten oder Gasen durchströmt werden kann. Poröse Materialien besitzen eine Vielzahl kleiner, miteinander verbundener Hohlräume. Zu solchen Materialien gehören unter anderem Aktivkohlen, Keramiken, technische Filter oder geologische Proben.

Die Methode basiert auf einem einfachen physikalischen Prinzip: Ein Fluid – also ein Gas oder eine Flüssigkeit – wird mit einem definierten Druck durch eine zylindrische Probe geleitet (siehe

Abbildung 8). Es wird ein Druckgradient von einem höheren Druck P_1 zu einem niedrigeren Druck P_2 erzeugt, der einen konstanten Fluss bedingen soll. Die zylindrische Probe ist in einen Schlauch, dessen Mantel mit einem Umgebungsdruck P_{conf} beaufschlagt wird. Gleichzeitig wird die Probe axial mit dem Druck P_{axial} zusammengedrückt. Über und unter der Probe befinden sich Sintermetallscheiben, die Verunreinigungen fernhalten sollen und für eine Verteilung des Fluids sorgen sollen.

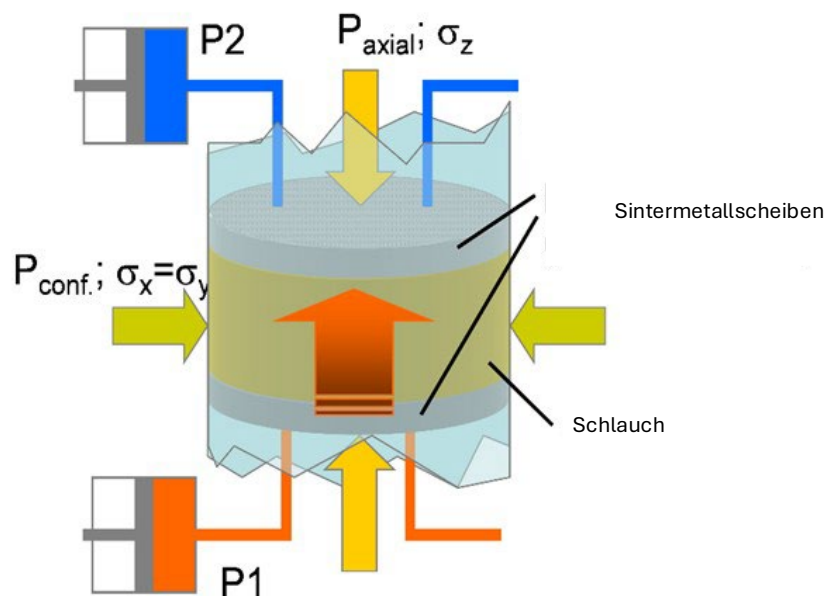


Abbildung 8: Diese Grafik zeigt eine schematische Darstellung des Steady-state Prinzips. Es wird ein Druckgradient von einem höheren Druck P_1 zu einem niedrigeren Druck P_2 erzeugt, der einen konstanten Fluss bedingen soll. Die zylindrische Probe ist in einen Schlauch, dessen Mantel mit einem Umgebungsdruck P_{conf} beaufschlagt wird. Gleichzeitig wird die Probe axial mit dem Druck P_{axial} zusammengedrückt. Über und unter der Probe befinden sich Sintermetallscheiben, die Verunreinigungen fernhalten sollen und für eine Verteilung des Fluids sorgen sollen (nach Amann et al. 2015).

Anschließend wird gemessen, wie viel Fluid die Probe pro Zeitspanne durchfließt. Dieser Durchfluss wird allerdings erst dann ausgewertet, wenn sich ein sogenannter stationärer Zustand eingestellt hat. Ein stationärer Zustand bedeutet, dass sich die gemessenen Werte für Druck, Temperatur und Volumenstrom über einen längeren Zeitraum nicht mehr verändern. Erst dann kann die Permeabilität zuverlässig bestimmt werden, da keine Übergangseffekte mehr auftreten.

Die Steady-state Methode wird seit Jahrzehnten in vielen wissenschaftlichen und technischen Bereichen eingesetzt (Jones 1972). Zu diesen Bereichen gehören:

- Erdöl- und Erdgasindustrie: Bestimmung der Durchlässigkeit von Reservoirgesteinen.
- Hydrogeologie: Beschreibung des Grundwasserflusses in Gesteinen und Sedimenten.
- Geotechnik: Bewertung der Dichtheit von Tonen, Dämmen und Abdichtungssystemen.
- Materialwissenschaft: Charakterisierung technischer Porenwerkstoffe und Filter.

Einer der Hauptvorteile der Methode ist ihre Robustheit. Da die Messung im Gleichgewicht erfolgt, basieren die Ergebnisse auf stabilen, reproduzierbaren Strömungswerten und nicht auf kurzzeitig auftretenden Effekten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Methode ein gutes Verständnis des Strömungsverhaltens vermittelt. Durch Messungen bei verschiedenen Drücken und mit unterschiedlichen Fluiden können wichtige Rückschlüsse auf die Porenstruktur gezogen werden, zum Beispiel auf die Porengröße oder die Vernetzung der Hohlräume.

Gleichzeitig hat die Methode auch Grenzen, insbesondere bei Proben mit sehr geringer Permeabilität. Hier kann es sehr lange dauern, bis ein stationärer Zustand erreicht wird, und die Wahl des Fluids spielt eine entscheidende Rolle. Diese Aspekte werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

7.2. Permeabilitätsmessung mit Wasser

Wenn Wasser durch die Probe geleitet wird, entspricht die gemessene Permeabilität direkt der intrinsischen Permeabilität, also der wahren Durchlässigkeit des Materials. Das liegt daran, dass Wasser eine praktisch inkompressible Flüssigkeit ist. Sein Volumen ändert sich bei Druck- oder Temperaturschwankungen kaum.

Der entscheidende Vorteil von Wasser liegt im Fehlen von Slip-Effekten. Die Wassermoleküle haften gut an den Porenwänden und folgen der Kontur der Porenkanäle. Es bildet sich eine Kontinuumsströmung aus (typischerweise eine parabolische Poiseuille-Strömung), bei der die Geschwindigkeit an der Wand Null ist. Dadurch entsteht kein zusätzlicher Schlupf, der den Strömungswiderstand künstlich verringern würde. Wasserpermeabilitätsmessungen benötigen daher keine Klinkenberg-Korrektur (Klinkenberg 1941) und liefern die Permeabilität als reine Eigenschaft des Porenraums.

Damit die Messung zuverlässig ist, muss die Probe vollständig wassergesättigt und frei von eingeschlossener Luft sein. Bleiben Luftblasen in der Probe, können sie Strömungswege blockieren und zu einer scheinbar geringeren Permeabilität führen. Kritisch zu beachten ist zudem, dass bei tonhaltigen oder polymeren Proben die Sättigung mit Wasser zu Quellungsphänomenen führen kann, die die Porenstruktur und damit die Permeabilität verändern.

7.3. Gaspermeabilität und der Klinkenberg-Effekt

Gase verhalten sich grundlegend anders als Flüssigkeiten. Sie sind kompressibel und haften nicht vollständig an den Porenwänden. Besonders bei kleinen Poren und niedrigen Drücken entsteht ein sogenannter Slip-Effekt.

Der Klinkenberg-Effekt wird physikalisch relevant, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle – also die durchschnittliche Strecke zwischen zwei Stößen – in die Größenordnung des Porendurchmessers gelangt. Während bei einer Flüssigkeit die Geschwindigkeit an der Porenwand aufgrund der Haftbedingung Null ist, „gleitet“ ein Gas unter Klinkenberg-Bedingungen an der Wand. Die Geschwindigkeit an der Wand ist nicht mehr Null. Dies führt zu einem flacheren Strömungsprofil und damit zu einem effektiv geringeren Strömungswiderstand und einem höheren gemessenen Fluss (Klinkenberg 1941).

Dadurch können Gase leichter durch die Probe strömen, als es der tatsächlichen Permeabilität entspricht. Die mit Gas gemessene Permeabilität ist daher zunächst nur eine scheinbare Permeabilität.

Der Klinkenberg-Effekt tritt besonders stark auf:

- bei kleinen Poren,
- bei niedrigen Drücken,
- bei Edelgasen wie Helium,
- in dichten Gesteinen oder technischen Kleinstporenanomaterialien (Li & Horne 2006; Civan 2010).

Um die intrinsische Permeabilität zu bestimmen, werden Gaspermeabilitätsmessungen bei mehreren unterschiedlichen Mitteldrücken durchgeführt. Die scheinbaren Gaspermeabilitäten werden anschließend auf denjenigen Wert extrapoliert, der ohne Slip-Effekt bei unendlich hohem Druck vorliegen würde. Dieses Vorgehen ist heute Standard (Jones 1972) und nähert sich dem „wahren“ Wert an, den man mit einer inkompressiblen Flüssigkeit direkt misst.

7.4. Herausforderungen bei Gaspermeabilitätsmessungen in sehr dichten Proben

Wenn die Permeabilität einer Probe sehr gering ist – typischerweise unterhalb von etwa 10^{-18} m^2 –, wird die Gaspermeabilitätsmessung mit der Steady-State-Methode zunehmend unzuverlässig und oft praktisch nicht mehr durchführbar (Brace et al. 1968).

Dafür gibt es mehrere grundlegende Gründe:

- Unterschreitung der Detektionsgrenze

Der Gasvolumenstrom ist so gering, dass er unterhalb der Erfassungsgrenze moderner Durchflussmessgeräte liegt. Die Messung wird anfällig für Rauschen und Drift der Sensoren.

- Lange Messzeiten

Es kann Tage oder sogar Wochen dauern, bis ein stabiler stationärer Zustand erreicht wird. Über diesen Zeitraum sind Drucksysteme und Temperaturumgebungen kaum perfekt stabil zu halten.

- Dominanz von Störeffekten durch Kompressibilität

Gase reagieren empfindlich auf Temperaturänderungen. Geringste Schwankungen führen zu Volumenänderungen, die größer sein können als der reale Gasstrom durch die Probe und diesen maskieren.

- Extrem ausgeprägter Klinkenberg-Effekt

Der Slip-Effekt wird bei sehr engen Poren so dominant, dass der scheinbare Gasfluss deutlich höher ist als der tatsächliche. Die notwendige Extrapolation zur Korrektur wird aufgrund der Streuung der Messpunkte bei sehr niedrigen Drücken äußerst unsicher (Civan 2010).

- Kritische Anfälligkeit für Leckagen

Bereits kleinste Undichtigkeiten im Messaufbau erzeugen sekundäre Gasflüsse, die den tatsächlichen Fluss durch die Probe bei weitem übersteigen und das Messergebnis verfälschen.

7.5. Vorteile der Wasserpermeabilitätsmessung bei geringer Permeabilität

Für niedrig permeable Materialien ist die Messung mit Wasser nicht nur eine Alternative, sondern oft die einzige physikalisch sinnvolle Methode, um die intrinsische Permeabilität zu bestimmen. Die Vorteile liegen in der systematischen Vermeidung der gas-spezifischen Artefakte:

- Direkte Messung: Es entfällt die fehleranfällige Klinkenberg-Extrapolation. Der gemessene Wert ist die intrinsische Permeabilität.
- Messtechnische Robustheit: Geringe, aber messbare Flüssigkeitsflüsse können über gravimetrische (Waage) oder volumetrische Methoden (Kapillaren, Büretten) präzise erfasst werden.
- Schnelleres Erreichen des stationären Zustands: Aufgrund der fehlenden Kompressibilität stellt sich der stationäre Zustand oft deutlich schneller ein.
- Geringere Störanfälligkeit: Das System ist unempfindlicher gegenüber Temperaturschwankungen. Leckagen sind visuell oder durch Tropfenverlust bzw. Volumenänderungen leichter erkennbar.

Aus diesen Gründen sind Wasserpermeabilitätsmessungen in der Hydrogeologie, Petrographie und Materialwissenschaft häufig die Referenzmethode für sehr dichte Materialien.

7.6. Ergebnisse der Steady-state Permeabilitätsmessungen

Zur Verifizierung der Werte aus den Radialdiffusionsmessungen wurden Steady-state Permeabilitätsmessungen mit Wasser und Gas (Stickstoff) durchgeführt. Die Wassermessungen fanden am Lyell-Centre der Heriot-Watt University in Edinburgh (Schottland) statt. Die Probe wurde mit einem Umschließungsdruck von 10 Megapascal eingespannt. Der upstream Druck wurde konstant auf 7 Megapascal gehalten, was einem durchschnittlichen Porendruck von 3,5 Megapascal entspricht und gegen Atmosphäre entlastet. Ausgeführt wurden die Messungen bei einer Temperatur von 25 Grad Celsius. Die Ergebnisse der Messung sind in der folgenden Abbildung 9 dargestellt.

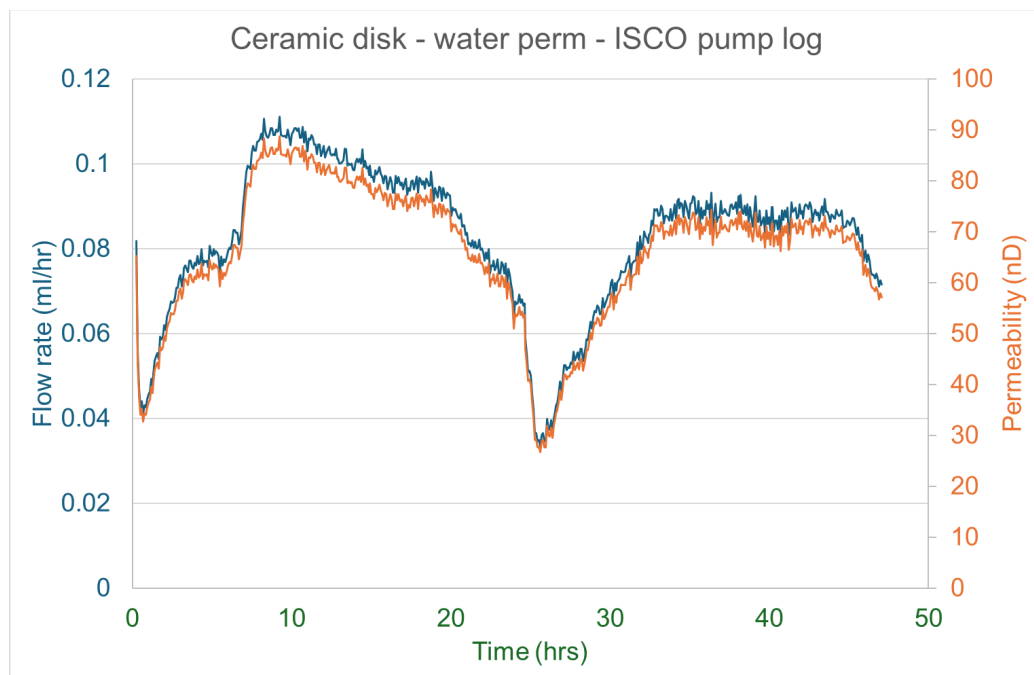


Abbildung 9: Flussraten (Steady-state) über der Zeit mit Wasser an Probe 300 Megapascal und 1400 Grad Celsius. Das Diagramm zeigte einen Zeitraum von ca. 50 Stunden bei dem die Flussrate im Bereich zwischen 0,04 und 0,1 Milliliter pro Stunde liegt.

Die gemessenen Flussraten bewegen sich über einen Zeitraum von ca. 50 Stunden im Bereich zwischen 0,04 und 0,1 Milliliter pro Stunde, was einer Permeabilität von 30 bis 90 nD entspricht. Im Mittel liegt der gemessene Bereich bei 66 nD, was einer (intrinsischen) Permeabilität von $6,51 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ entspricht. Damit konnte durch die Steady-state Permeabilitätsmessung die durch die Radialdiffusionsmessung bestimmten Diffusionswert bestätigt werden. Der leichte Einbruch bei ca. Stunde 25 ist wahrscheinlich dem Tagesgang geschuldet. Die Anlage selbst ist in einem Wärmeschrank eingebaut, der aber über die Kaltstellenkompensation mit der Umgebung verbunden ist. Da diese niemals zu 100 Prozent korrekt arbeitet, werden Außentemperaturen in den Regelkreislauf eingebracht und induzieren Temperaturschwankungen im Wärmeschrank.

Weiterhin wurden an der RWTH Aachen Steady-state Gas-Diffusionsmessungen mit Stickstoff durchgeführt. Diese fanden unter isothermalen Bedingungen bei 34,2 Grad Celsius statt. Die Probe mit einer Länge von 22 Millimeter und einem Durchmesser von 25,4 Millimeter wurde dabei in einem Kernhalter mit einem Umschließungsdruck von 32 Megapascal eingespannt. Der upstream Druck war 7,7 Megapascal und es wurde gegen Atmosphäre entlastet. Auffällig war die Zeitspanne von ca. 24 Stunden, bis sich eine konstante Strömung einstellte. Die Werte wurden mit einer Messbürette aufgenommen, da es bisher keinen MFM (Mass Flow Meter) gibt, der solch geringe Stoffmengen auswerten kann. Es wurden 10 Messungen durchgeführt, die alle im Bereich von 70 Sekunden pro 1 Milliliter lagen (+/- 5 Sekunden). Der daraus resultierende k-Wert liegt bei $1,65 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. Eine zweite Messung bei einem upstream-Druck von 6,5 Megapascal und ca. 70 Sekunden pro 1 Milliliter ergab einen k-Wert von $1,71 \times 10^{-18} \text{ m}^2$.

Aus diesen beiden Werten ließ sich über die Klinkenberg-Korrektur eine intrinsische Permeabilität von $1,2 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ berechnen. Der Wert liegt etwas höher als der mit Wasser gemessene Wert, was typisch für Gas/Wassermessungen ist. Es wirft auch die Frage auf, ob Steady-state Permeabilitätsmessungen hinsichtlich der oben beschriebenen Limitierungen das geeignete Mittel zur Bestimmung der intrinsischen Permeabilität mit Gasen bei $k \lesssim 10^{-18} \text{ m}^2$ ist. Zwar liefern die Radialdiffusionsmessungen nur eine scheinbare Permeabilität, die Messungen sind aus den oben genannten Gründen aber robuster. Die tatsächliche intrinsische Permeabilität sollte mit Wasser gemessen werden. Eine weiterführende Untersuchung zur intrinsischen Permeabilität mit Gasen mit dem Vergleich Radialdiffusionsmessungen/Steady-state Messungen wäre begrüßenswert.

Im Dezember 2025 sollen weitere Diffusionsmessungen (Steady-state) mit Stickstoff am Lyell-Centre in Edinburgh durchgeführt werden, was eine Verifizierung dieser Werte ermöglichen soll. Weiterhin sind im selben Zeitraum Steady-state Permeabilitätsmessungen mit Wasser an der RWTH Aachen geplant, was auch Vergleiche hinsichtlich des Versuchsaufbaus zwischen Laboren ermöglicht.

8. Fazit und Empfehlung

Der iterative Ansatz der hier genutzten Analytik ermöglichte zunächst eine Eingrenzung der Temperaturen durch die Sorptionsmessungen. Auch wenn die ermittelten Porenverteilungen nicht die gewünschten Bereiche um 9-12 Nanometer wiedergaben, konnten durch die Eingrenzung des Temperaturbereiches wichtige Erkenntnisse erzielt und mittels der Radialdiffusionsanalytik das gewünschte Permeabilitätsfenster ermittelt werden. Die Probe mit den Sinterparametern 1400 Grad Celsius und 300 Megapascal brachte die anvisierte Größenordnung hinsichtlich des k-Parameters von 10^{-20} m^2 . Dieser Wert konnte durch die Steady-

state Messung mit Wasser am Lyell Centre der Heriot-Watt Universität in Edinburgh bestätigt werden.

Die Gas-Diffusionsmessungen an der RWTH Aachen bei Upstream-Drücken von 7,7 und 6,5 Megapascal ergaben k-Werte von $1,65 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ und $1,71 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. Nach der Klinkenberg-Korrektur ergab sich daraus eine intrinsische Permeabilität von $1,2 \times 10^{-18} \text{ m}^2$.

Es wird aus den in Teil 7 genannten Gründen empfohlen, den Ringversuch mit den in diesem Projekt entwickelten Keramiken mit Steady-state-Messungen mit Wasser durchzuführen. Bei den Messungen mit Gas gibt es neben den erwähnten Limitierungen noch das Problem, dass nicht jedes Labor über die Fähigkeiten einer korrekten Ausführung dieser Versuche verfügt. Deshalb wäre die Empfehlung für den Ringversuch, die Messungen mit Wasser durchzuführen. Der Umschließungsdruck sollte hoch sein (z.B. 35 Megapascal), da die Keramik keine druckinduzierte Anisotropie erwarten lässt. Die Temperaturen sollten moderat (z.B. 308,15 Kelvin bzw. 35 Grad Celsius) sein, da höhere Temperaturen Auswirkungen auf Druckaufnehmer oder andere Elektronikkomponenten haben können. Der Upstream-Druck wäre mit 5-7 Megapascal ausreichend. Da nicht jedes Labor über Anlagen verfügt, die einen kontrollierten downstream-Druck ermöglichen, wäre die Entlastung gegen Atmosphäre eine gute Option. Weiterhin ist keine Klinkenberg-Korrektur erforderlich.

Literaturverzeichnis

Amann-Hildenbrand, A., Hoder, T., Scheele, F., Hiller, R., Klitzsch, N., Schleifer, N., & Krooss, B. M. (2015).

Effective Gas Permeability Measurements at Different Water Saturations in Tight Sandstones – Differentiation between Slip Flow and Capillary Controlled Flow Regimes.

In: Poromechanics VI – Proceedings of the Sixth Biot Conference on Poromechanics, ASCE, Paris, France, 2015, pp. 1398–1405.

Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951).

The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.

Journal of the American Chemical Society, 73(1), 373–380.

Brace, W. F., Walsh, J. B., & Frangos, W. T. (1968).

Permeability of Granite and Basalt.

Journal of Geophysical Research.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938).

Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.

Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319.

Civan, F. (2010).

Effective Permeability of Tight and Shale Gas Reservoirs.

SPE Journal.

Giesche, H. (2006).

Special Issue: Analysis of Meso- and Macroporous Systems – Mercury Porosimetry, Capillary Pressure Analysis, Permporometry.

Particle, 23(11).

Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982).

Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd ed.).

Academic Press. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.). London: Academic Press. ISBN 0-12-300956-1, 303 pp.

Jones, S. C. (1972)

A Rapid Accurate Unsteady-State Klinkenberg Permeameter. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 12(5), 383–397.

Kim, Y., & Gostick, J. T. (2019).

Measuring effective diffusivity in porous media with a gasket-free, radial arrangement.

International Journal of Heat and Mass Transfer, 129, 1023–1030.

Klinkenberg, L. (1941).

The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases.

API Drilling and Production Practice.

Kollenberg, W., (2004).

Technische Keramik – Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik. Essen: Vulkan-Verlag. ISBN 3-8027-2953-6.

- Li, K., & Horne, R. N. (2006).
Gas Permeability Measurements in Tight Rocks: Steady-State and Transient Methods.
Transport in Porous Media.
- Li, Z., Dong, M., Li, S., & Dai, L. (2006).
A new method for gas effective diffusion coefficient measurement in water-saturated porous rocks under high pressures.
Journal of Porous Media, 9(5), 445–461.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004).
Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Nolte S., Fink R. ,Krooss B.M., Amann-Hildenbrand, A. (2021).
Experimental investigation of gas dynamic effects using nanoporous synthetic materials as tight rock analogues - Transport in Porous Media, Springer, 519-553.
- Novakowski, K. S., & van der Kamp, G. (1996).
The Radial Diffusion Method. 2. A semianalytical model for the determination of effective diffusion coefficients, porosity, and adsorption.
Water Resources Research, 32(6), 1823–1830.
- Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W., & Littke, R. (2004).
Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analysed with small-angle neutron scattering and adsorption experiments.
Fuel, 83, 547–556.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2013).
Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications (2nd ed.).
Academic Press.
- Salmang, H. und Scholze, H. (1997)
Keramik. Berlin/Heidelberg: Springer. ISBN 978-3-540-63273-3.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015).
Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution.
Pure and Applied Chemistry, 87(9–10), 1051–1069.
- van der Kamp, G., van Stempvoort, D. R., & Wassenaar, L. I. (1996).
The Radial Diffusion Method. 1. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry, and effective porosities for groundwater in aquitards.
Water Resources Research, 32(6), 1815–1822.

