

Bestimmung der kritischen Daten von Gold

DIPLOMARBEIT

durchgeführt am
Institut für Experimentalphysik
Technische Universität Graz
1996

von

KONSTANTINOS BOBORIDIS

UB-TU Graz



+F635290X

II 105.625

Universitätsbibliothek

13. FEB. 1957

der Technischen Universität Graz

97 P A654

Meinen Eltern und meinem Bruder gewidmet.

In einem Entladungskreis mit kapazitiver Energiespeicherung werden Golddrähte mit einem Durchmesser von 0.5 mm und einer Länge von etwa 40 mm durch ohmsche Pulsheizung bis in den gasförmigen Zustand erhitzt. Durch die hohe Aufheizrate von ca. 10^8 K/s ist die Zeit bis zum Sieden der Probe so kurz, daß die zylindrische Geometrie nicht durch die Schwerkraft und Instabilitäten zerstört wird. Der „normale“ Siedepunkt wird bei weitem überschritten und die geschmolzene Probe kommt in den Überhitzungsbereich. Es wird angenommen, daß die Spinodale fast erreicht wird, bevor der Phasenübergang flüssig-gasförmig explosionsartig stattfindet. Durch Erhöhung des statisch vorgegebenen Umgebungsdruckes in einem eigens dafür konstruierten Entladungsgefäß wird diese Phasenexplosion kontinuierlich schwächer, bis sie beim kritischen Druck und darüber völlig verschwindet. Die Temperatur und das spezifische Volumen von Gold am kritischen Punkt wurden durch Messungen der Strahlungsintensität der Probenoberfläche mit einem Pyrometer und der radialen Expansion der Drähte mit einer CCD-Kamera sowie des Stroms durch die Probe und der daran abfallenden Spannung bestimmt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	3
2 Van der Waals-Gas.....	4
2.1 Die Zustandsgleichung	4
2.2 Maxwell Konstruktion.....	5
2.3 Der kritische Punkt.....	7
3 Die Obergrenze homogener Aufheizung bei ohmschen Pulsaufheizexperimenten... 	10
4 Erzeugung hoher statischer Drücke - Allgemeines	12
4.1 Das druckübertragende Medium.....	12
4.2 Die Dichtung.....	14
4.2.1 Allgemeines.....	14
4.2.2 Stützringe.....	16
4.2.3 O - Ringe	18
4.3 Wichtige Komponenten einer Hochdruckanlage.....	20
4.3.1 Druckerzeuger.....	20
4.3.2 Ventile	20
4.3.3 Hochdruckrohrleitungen und Rohrverschraubungen.....	22
5 Der verwendete experimentelle Aufbau für die Messungen an Golddrähten.....	24
5.1 Der Entladungskreis	24
5.2 Die Hochdruckanlage	25
5.2.1 Die Hochdruckerzeugung	25
5.2.2 Das Hochdruckgefäß.....	27
5.3 Die Diagnostik	30
5.3.1 Die Strommessung	30
5.3.2 Die Spannungsmessung	30
5.3.3 Die Temperaturmessung.....	30
5.3.4 Die Expansionsmessung	31

6 Die Auswertung der Meßdaten	33
6.1 Die Spannung.....	33
6.2 Die spezifische Enthalpie.....	33
6.3 Die spezifische Wärmekapazität	34
6.4 Die Volumenexpansion, die Dichte und das spezifische Volumen.....	34
6.5 Der spezifische elektrische Widerstand	35
6.6 Die Temperatur.....	35
6.7 Der kritische Druck.....	36
7 Ergebnisse der Messungen an Golddrähten	37
7.1 Der kritische Druck.....	37
7.2 Die Volumenexpansion, die Dichte und das kritische Volumen	43
7.3 Die kritische Temperatur und die kritische Kompressibilität.....	44
8 Fehlerbetrachtung	47
8.1 Die relative Volumenexpansion, die Dichte und das kritische Volumen.....	47
8.2 Der kritische Druck.....	47
8.3 Die kritische Temperatur	47
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	48
10 Literaturverzeichnis.....	49

1 Einleitung und Zielsetzung

Obwohl die Metalle rund drei Viertel der Elemente des Periodensystems darstellen, sind die Kenntnisse über deren thermophysikalische Eigenschaften im flüssigen Zustand sehr gering. Die Ursache dafür liegt in den experimentellen Schwierigkeiten bei den erforderlichen Untersuchungen.

Die ohmsche Pulsaufheizung, oft auch als Drahtexplosionsmethode bezeichnet (weil die untersuchten Proben drahtförmig sind und in der Regel bis zur explosionsartigen Verdampfung erhitzt werden), ist eine dynamische Methode zur Untersuchung solcher Eigenschaften. Einer ihrer Vorteile im Vergleich zu statischen Methoden ist der extreme thermodynamische Bereich - Temperaturen von weit über 10000 K und Drücke in der Größenordnung von 10 kbar - der mit ihr zugänglich ist. Dies macht auch die Ermittlung von kritischen Daten und das Erstellen von Phasendiagrammen von Metallen möglich. Rein theoretische Abschätzungen solcher Daten ergaben bisher für die jeweiligen Metalle sehr unterschiedliche Werte. Das zeigt, daß die theoretischen Modelle für flüssige Metalle noch weiterentwickelt werden müssen. Dazu sind auch experimentell ermittelte Werte notwendig.

Am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz ist in den vergangenen Jahren sehr viel Vorarbeit auf diesem Gebiet geleistet worden. Es stehen zwei Entladungskreise zur Verfügung, mit denen Eigenschaften wie Temperatur, Enthalpie, Expansion und elektrischer Widerstand bis weit in den Überhitzungsbereich der flüssigen Phase bestimmt werden können. Für die Erzeugung hoher statischer Drücke wurde von Pottlacher [Pottlacher, 1987] in Zusammenarbeit mit der Fa. VEW-Hochdrucktechnik (Kapfenberg) ein geeignetes Hochdruckgefäß entwickelt. Mit diesem wurden Drücke bis zu 4700 bar erreicht, wobei ein undichter Stützring ein weiteres Ansteigen des Druckes verhinderte. Metalle wie Blei, Indium [Pottlacher, 1987] und Zink [Otter, 1994] sind in diesem Druckbereich untersucht worden (in einem Vorstadium dieser Diplomarbeit konnte mit diesem Gefäß nur mehr ein Druck von maximal 3700 bar erreicht werden). Um den Meßbereich nach oben zu erweitern, wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Böhler-Hochdrucktechnik (Kapfenberg) ein neues Gefäß entwickelt. Dieses hat viele Ähnlichkeiten mit dem alten Gefäß, um die Kompatibilität mit der vorhandenen Apparatur zu garantieren, verkörpert aber einige wichtige Weiterentwicklungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, dieses neue und für Drücke bis 8000 bar ausgelegte Hochdruckgefäß erstmals in Betrieb zu nehmen. Dabei waren verschiedene Verbesserungen und ein eingehendes Befassen mit der Abdichtung von Hochdruckbauteilen notwendig. Für erste Untersuchungen mit dem neuen Gefäß wurde Gold ausgewählt, ein Material dessen theoretisch vorausgesagter kritische Druck bei 6265 bar liegen sollte [Young und Alder, 1971].

2 Van der Waals-Gas

2.1 Die Zustandsgleichung

Die thermische Zustandsgleichung eines van der Waals-Gases lautet:

$$P = P(T, v) = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.1)$$

(P Druck; T absolute Temperatur, v spezifisches Volumen; k_B Boltzmann-Konstante.; a, b positive Parameter).

Die Absenkung des Druckes um a/v^2 wird durch den attraktiven Teil der Wechselwirkung zwischen den Teilchen verursacht. Der repulsive Anteil der Wechselwirkung, also das Eigenvolumen der Teilchen, führt dazu, daß den Teilchen effektiv nur das Volumen $v - b$ zur Verfügung steht.

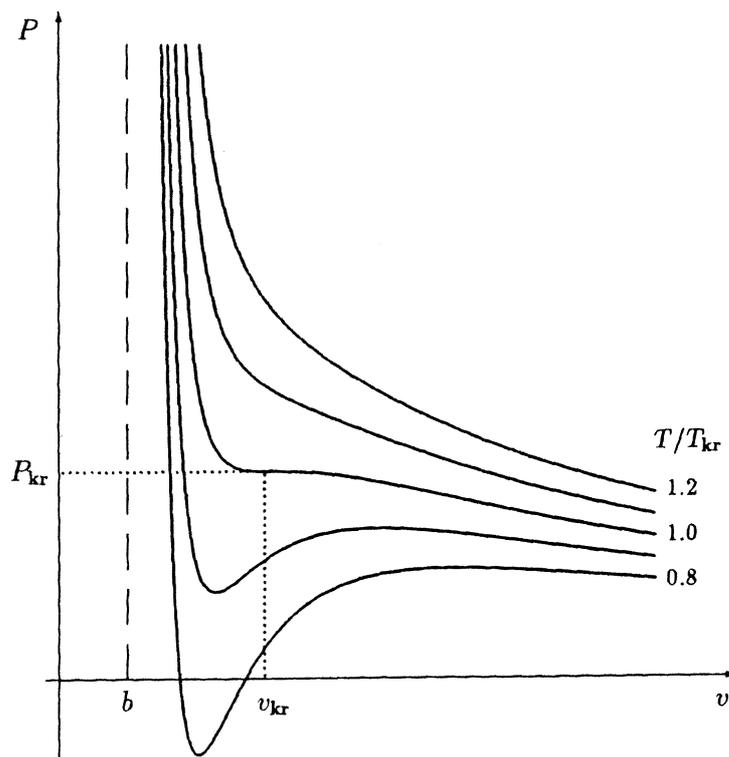


Abb. 2.1: Isothermen des *van der Waals*-Gases (aus [Fließbach, 1995]).

In Abb. 2.1 sind verschiedene Isothermen im P-v-Diagramm dargestellt. Gegenüber dem idealen Gas sind die Isothermen um b nach rechts verschoben, außerdem führt der Term $-a/v^2$ zu einer Absenkung des Druckes. Für hohe Temperaturen ist dieser Term gegenüber $k_B T/(v-b)$ klein, die Verformung der monoton abfallenden Isotherme ist gering. Für niedrige Temperaturen hingegen führt er zu einem Umbiegen der Isotherme bei sinkendem v; die Isotherme hat ein Maximum. Wegen $P \rightarrow \infty$ für $v \rightarrow b$ muß die Isotherme schließlich wieder steigen; zwischen dem Maximum und $v = b$ hat sie daher ein Minimum. Die Temperatur

derjenigen Isotherme, bei der Maximum und Minimum zusammenfallen, wird mit T_{kr} bezeichnet, die Koordinaten des horizontalen Wendepunkts mit P_{kr} und v_{kr} .

Wenn der Druck P und die Temperatur T vorgegeben sind, ergibt sich v als der Schnittpunkt der Isotherme T mit der Isobaren P . Für eine Isotherme $T < T_{kr}$ gibt es drei solche Schnittpunkte, und es stellt sich die Frage, welche dieser drei Lösungen für v im Gleichgewichtszustand tatsächlich vorliegt.

2.2 Maxwell Konstruktion

Alle Isothermenabschnitte mit positiver Steigung sind physikalisch ausgeschlossen. Der Grund dafür ist, daß die Kompressibilität κ_T immer positiv sein muß,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (2.2)$$

(V Volumen).

da es sonst für eine kleine Volumenschwankung keine rücktreibende Kraft gäbe; ein solches System ist mechanisch instabil.

In Abb. 2.2 ist der Bereich mit positiver Steigung gepunktet eingezeichnet. Eine Isobare zwischen Minimum und Maximum hat aber noch immer zwei Schnittpunkte. Die linke Lösung sei mit $v_B(T, P)$, die rechte mit $v_A(T, P)$ bezeichnet. Rechts von v_A unterscheidet sich die Isotherme nur wenig von der eines idealen Gases; dieser Zweig beschreibt daher die gasförmige Phase. Für den linken Zweig gilt $v = O(b)$; dies kennzeichnet die flüssige Phase, weil hier das spezifische Volumen in der Größenordnung des Eigenvolumens liegt.

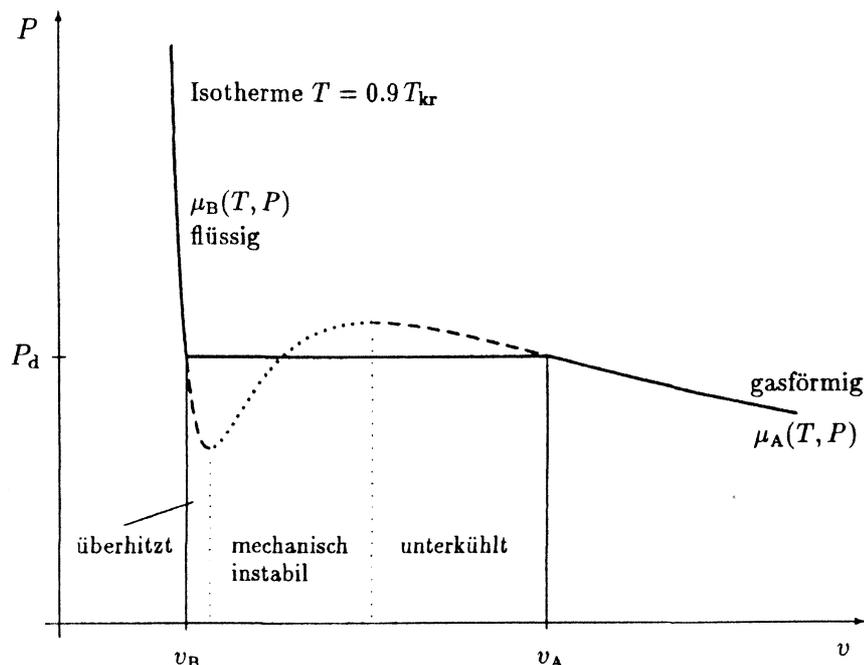


Abb. 2.2: Phasenübergang im *van der Waals*-Modell (aus [Fließbach, 1995]).

Am Übergangspunkt gasförmig-flüssig ist das chemische Potential $\mu_A(T, P)$ des Systems im gasförmigen Zustand gleich dem chemischen Potential $\mu_B(T, P)$ im flüssigen Zustand:

$$\mu_A(T, P_d) = \mu_B(T, P_d) \quad (2.3)$$

Daraus folgt für die freie Energie f pro mol:

$$f_B - f_A = P_d (v_A - v_B) \quad (2.4)$$

Die Differenz $f_B - f_A$ kann durch Integration entlang der Isotherme bestimmt werden:

$$f_B - f_A = f(T, v_B) - f(T, v_A) = \int_{v_A}^{v_B} dv \frac{\partial f(T, v)}{\partial v} = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (2.5)$$

Aus diesen zwei Gleichungen folgt:

$$P_d (v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (2.6)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist in Abb. 2.2 die Rechteckfläche unter der Isobare $P = P_d$, zwischen A und B. Die rechte Seite ist die Fläche unter der Isotherme $P(T, v)$ (gestrichelte und gepunktete Kurve). Damit müssen die beiden Flächenstücke, die die Isotherme mit der Horizontalen einschließt, gleich groß sein. Diese *Maxwellkonstruktion* legt also die Lage der Isobare $P = P_d$ fest; Gl. (2.3) hat nur eine Lösung. Für das Verhalten der chemischen Potentiale in der Umgebung von P_d gilt:

$$\frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial P} = v_A = v_{\text{gas}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial P} = v_B = v_{\text{flüss}} \quad (2.7)$$

Wegen $v_{\text{gas}} > v_{\text{flüss}}$ ist die Steigung von μ_A größer als die von μ_B . Das Verhalten von v folgt aus $\partial v / \partial P < 0$ (Gl. 2.2) und dem Sprung $v_{\text{gas}} - v_{\text{flüss}}$. Beides ist in Abb. 2.3 dargestellt.

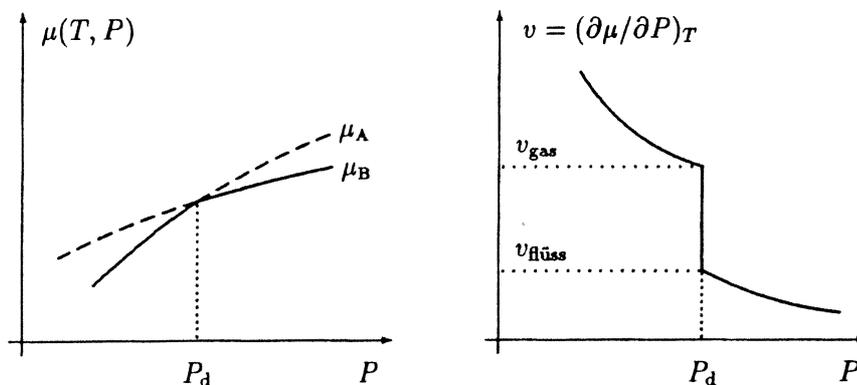


Abb. 2.3: Das Verhalten der chemischen Potentiale und der spezifischen Volumina der beiden Phasen in Abhängigkeit vom Druck. Im Gleichgewicht liegt jeweils die Phase mit dem niedrigeren chemischen Potential vor (aus [Fließbach, 1995]).

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung $\mu(T, P) = \min.$ wird die physikalische Isotherme in Abb. 2.2 festgelegt; es ist die gezeigte, durchgezogene Linie. In der Gasphase bewegt sich das System bei steigendem Druck entlang dem rechten Teil der Isotherme. Genau bei $P = P_d$ sind die beiden Phasen, gasförmig und flüssig, im Gleichgewicht. Eine infinitesimale Änderung des Druckes von $P_d - \epsilon$ zu $P_d + \epsilon$ bewirkt den Übergang von 100% Gas in 100% Flüssigkeit. Die Gleichgewichtszustände, die das System dabei durchläuft, ergeben die eingezeichnete Horizontale. Bei weiterer Druckerhöhung bewegt sich das System entlang dem linken, steilen Teil der Isotherme.

Neben den Abschnitten mit positiver Steigung, fallen also auch Teile mit negativer Steigung weg (gestrichelt in Abb. 2.2), weil sie das jeweils höhere chemische Potential haben. Sie entsprechen damit nicht dem Gleichgewichtszustand, sind also thermodynamisch instabil. Solche Nichtgleichgewichtszustände können unter bestimmten Bedingungen vorübergehend erreicht werden. Diese metastabilen Zustände werden als überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) oder unterkühltes Gas bezeichnet.

Das stationäre Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand wird durch die Binodale beschrieben. Die Kurve, die die metastabilen von den nach Gl. (2.2) mechanisch instabilen Zuständen trennt, heißt Spinodale. Für den Flüssigkeit-Gas-Übergang verbindet sie also die Minima der Isothermen, für den Gas-Flüssigkeit-Übergang die Maxima (s. Abb. 2.4).

2.3 Der kritische Punkt

Für eine Isotherme mit $T < T_{kr}$ ergibt die Maxwellkonstruktion den Druck P_d des Übergangs flüssig-gasförmig, also einen Punkt der Dampfdruckkurve. Bei steigender Temperatur kommen Minimum und Maximum der *van der Waals*-Isotherme näher zusammen; auch die Horizontale in Abb. 2.2 wird kürzer. Für $T = T_{kr}$ fallen Minimum und Maximum zusammen. Daraus folgt:

$$v_{gas} - v_{flüss} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow T_{kr} \quad (T < T_{kr}) \quad (2.8)$$

Der kritische Punkt liegt dort, wo die Extrema zusammenfallen. An dieser Stelle hat die Isotherme einen waagerechten Wendepunkt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T=T_{kr}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T=T_{kr}} = 0 \quad (2.9)$$

Bei $T = T_{kr}$ wird der Phasenübergang 1. Ordnung ($T < T_{kr}$) zu einem Übergang 2. Ordnung. Oberhalb des kritischen Punktes ($T > T_{kr}$ oder $P > P_{kr}$) verschwindet der physikalische Unterschied zwischen den beiden Phasen, d.h. es gibt keinen diskreten Phasenübergang mehr; die Veränderungen in der Struktur hängen stetig von T und P ab. Die Dampfdruckkurve endet bei $T = T_{kr}$.

Das *van der Waals*-Modell erklärt also die Existenz einer Dampfdruckkurve und eines kritischen Punktes. Der Übergang gasförmig-flüssig wird qualitativ richtig wiedergegeben (2. Ordnung am kritischen Punkt, 1. Ordnung darunter, und kein Phasenübergang darüber). Aus der Abb. 2.1 und der Maxwellkonstruktion läßt sich ablesen, daß bei steigender Temperatur P_d ebenfalls steigt; die Dampfdruckkurve hat also eine positive Steigung. Es gibt jedoch in diesem

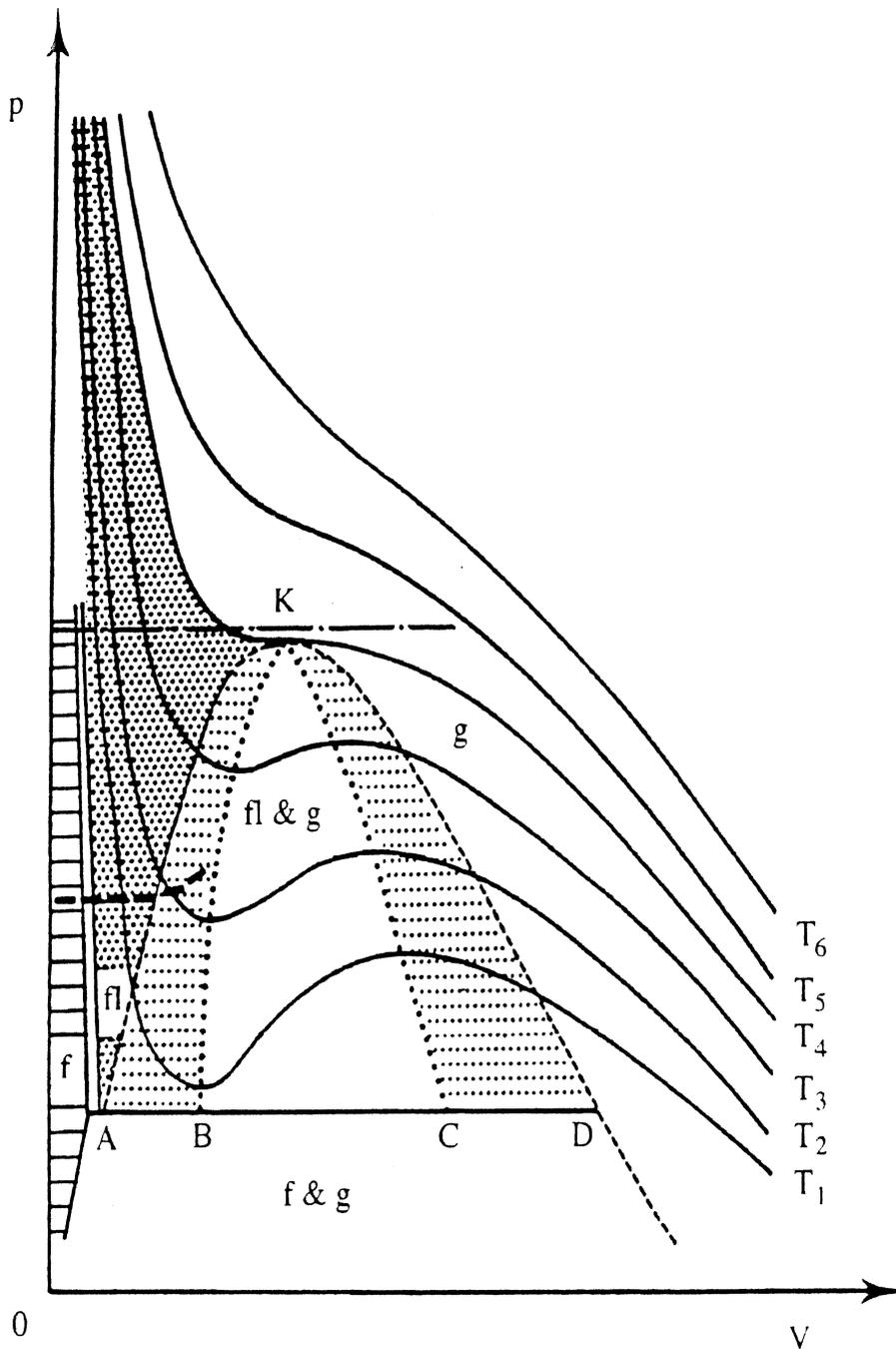


Abb. 2.4: Schematisches Zustandsdiagramm in P - v - Darstellung. A-K-D...Binodale; B-K-C...Spinodale; K...Kritischer Punkt; f...fest; fl...flüssig; g...gasförmig; T_i...Isothermen; ---...Schematischer Weg des Aufheizprozesses (aus [Pottlacher, 1987]).

Modell keine feste Phase; für tiefe Temperaturen hat also die Dampfdruckkurve keine Bedeutung (s. Abb. 2.5).

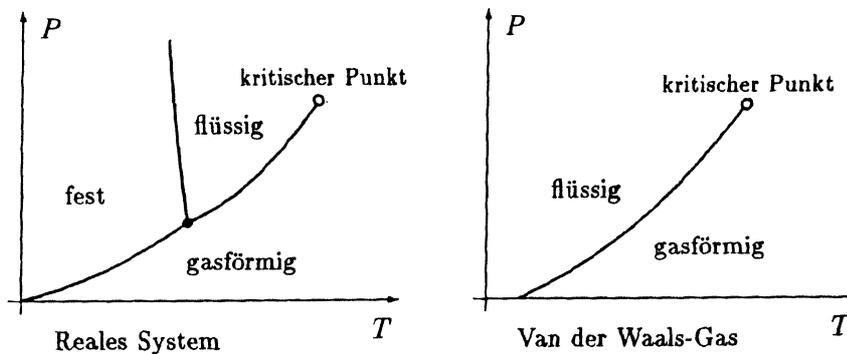


Abb. 2.5: Vergleich des Phasendiagramms eines realen Systems mit dem des *van der Waals-Gases* (aus [Fließbach, 1995]).

Oft werden T , P und v auf die kritischen Größen bezogen,

$$P^* = \frac{P}{P_{kr}}, \quad T^* = \frac{T}{T_{kr}}, \quad v^* = \frac{v}{v_{kr}} \quad (2.10)$$

Gl. (2.1) wird dadurch in eine dimensionslose Form gebracht:

$$P^* + \frac{3}{v^{*2}} = \frac{8T^*}{3v^* - 1} \quad (2.11)$$

Viele Gase weichen von dieser Form der *van der Waals-Gleichung* um weniger als 10% ab. Die Allgemeingültigkeit in der Form der Gl. (2.11) wird auch als *Gesetz der korrespondierenden Zustände* bezeichnet: Relativ zu den kritischen Größen verhalten sich die Zustände verschiedener Systeme ähnlich.

3 Die Obergrenze homogener Aufheizung bei ohmschen Pulsaufheizexperimenten

Der Abbruch des Aufheizprozesses macht sich durch einen starken Widerstandsanstieg, der mit einer drastischen Abnahme der Energieeinkoppelungsrate verbunden ist, bemerkbar. Einschnürungen des Probenquerschnitts durch magneto-hydrodynamische-Instabilitäten können als Ursache hierfür weitgehend ausgeschlossen werden (s. [Seydel et al., 1980]). Die Obergrenze homogener Aufheizung ist daher nur durch den Einsatz des Siedens gegeben. Dabei gibt es mehrere verschiedene Verdampfungsmechanismen:

i) Die Abdampfung von der Oberfläche. Die Zahl I der von der freien Oberfläche pro Flächen- und Zeiteinheit abdampfenden Teilchen wird, im Falle einer hinreichend hohen Energieeinkoppelungsrate, durch die *Hertz-Knudsen-Gleichung* beschrieben (s. [Seydel et al., 1980]):

$$I = \frac{\alpha (p_D - p)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.1)$$

(p_D Sättigungsdampfdruck; p Partialdruck im Dampfraum; m Masse eines Dampfmoleküls; T Temperatur; k_B Boltzmann Konstante; $\alpha \leq 1$ Verdampfungskoeffizient).

Durch das Abdampfen der Teilchen weicht die Phasengrenze mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dr}{dt} = \frac{I}{n_l} \quad (3.2)$$

zurück, wenn n_l die Teilchendichte in der flüssigen Phase ist. Einsetzen von Gl. (3.1) unter Annahme einer konstanten Aufheizrate $\gamma = dT/dt$ führen zu

$$dr = \frac{\alpha (p_D - p)}{\gamma d_l} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} dT \quad (3.3)$$

(d_l Dichte der flüssigen Phase).

Bei Vernachlässigung der Rekondensation erlaubt diese Gleichung eine obere Abschätzung der auf den Verdampfungsmechanismus normierten relativen abgedampften Masse

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta M}{M} = \frac{2}{\alpha} \frac{\Delta r}{r} \quad (3.4)$$

als Funktion der Temperatur. Danach sollte die Verdampfung an der Oberfläche nicht zu einem explosionsartigen Phasenübergang führen.

ii) Die Verdampfung in heterogene Keime. An Inhomogenitäten in der flüssigen Phase können unter verschwindender Aktivierungsenergie Dampfkeime entstehen, die den Siedevorgang im ganzen Volumen einsetzen lassen. Dadurch lassen sich Zustände großer Überhitzung nur schwer erreichen. Man spricht in diesem Fall von heterogener Nukleation. Solche Störungen können z.B. Gaseinschlüsse sein. Allerdings ist ihre Zahl in der Flüssigkeit verhältnismäßig klein.

Auch für diesen Mechanismus läßt sich die pro Zeiteinheit in solche Dampfbläschen verdampfte Masse als Funktion der Temperatur abschätzen. Es zeigt sich, daß auch die Verdampfung in heterogene Keime nicht wesentlich zur Verdampfung beiträgt.

iii) Die homogene Keimbildung. Das chemische Potential einer überhitzten Flüssigkeit liegt höher als das des Dampfes gleicher Temperatur. Trotzdem setzt der Siedevorgang bei mäßiger Überhitzung nicht spontan ein. Der Grund ist, daß Dampfbläschen erst ab einer bestimmten kritischen Größe als Dampfkeime wirken können; kleinere Bläschen verschwinden wieder durch Rekondensation. Die Bildung eines solchen kritischen Keims ist aber mit einer Erhöhung der freien Enthalpie um einen Betrag ΔG_K verbunden, und diese Schwellenergie kann nur bei hinreichender Überhitzung aufgebracht werden.

Die Zahl I der pro Zeit- und Volumeneinheit entstehenden lebensfähigen Keime ist gegeben durch (s. [Seydel et al., 1980]):

$$I = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_K}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

(B nur schwach temperatur- und druckabhängiger Faktor; T Temperatur; k_B Boltzmann Konstante).

Die mit der Bildung eines homogenen Dampfkeims verbundene Erhöhung der freien Enthalpie ΔG_K berechnet sich nach

$$\Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3(d_0 \Lambda_0 \beta)^2} \quad (3.6)$$

(σ Oberflächenspannung; $\beta = (T-T_0)/T_0$ Überhitzung; T_0 normaler Siedepunkt; d_0 Sättigungsdampfdichte bei T_0 ; Λ_0 Verdampfungsenthalpie pro Masseneinheit beim normalen Siedepunkt).

Berechnungen mit Gl. (3.5) führen zu dem Schluß, daß eine überhitzte Flüssigkeit bei 1 bar Umgebungsdruck bis $\tau = T/T_K = 0.88$ (T_K kritische Temperatur) eine beträchtliche Stabilität hinsichtlich homogener Nukleation besitzt. Letztere setzt erst bei $\tau \approx 0.9$ lawinenartig ein. Die Nukleationskurve, welche die Einsatzpunkte der Nukleation bei verschiedenen Drücken verbindet, fällt also sehr eng mit der Spinodalen zusammen. Deshalb werden oft die beiden Kurven als übereinstimmend angesehen.

Nach diesen etwas genaueren Betrachtungen sollte der beobachtete Widerstandsanstieg mit der explosionsartigen Verdampfung in unmittelbarer Nähe der Stabilitätsgrenze der metastabilen Phase (Spinodale) bzw. bei einem überkritischen Umgebungsdruck mit der Kurve des Metall-Nichtmetall-Übergangs korreliert sein.

Der Übergang vom metallischen zum nichtmetallischen Zustand wird durch die Abnahme der Überlappung von Valenz- und Leitfähigkeitsband mit wachsendem Teilchenabstand verursacht. Dieser Übergang findet in Flüssigkeiten stetig statt. In Experimenten mit ohmscher Pulsaufheizung kann die Spinodale nur erreicht werden, wenn die Energieeinkopplung nicht vorzeitig durch so einen Metall-Nichtmetall-Übergang beendet wird.

4 Erzeugung hoher statischer Drücke - Allgemeines

4.1 Das druckübertragende Medium

Hohe Drücke werden für gewöhnlich erzeugt, in dem ein eindimensionaler Schub auf ein räumlich begrenztes, druckübertragendes Medium angewandt wird. Die Aufgabe des druckübertragenden Mediums ist es, diesen eindimensionalen Schub in einen Druck umzuwandeln, der möglichst gleichmäßig auf die zu untersuchende Probe wirken soll. Diese Allseitigkeit und Gleichmäßigkeit des auf die Probe einwirkenden Druckes ist die Hauptforderung an das Medium. Natürlich spielen bei der Wahl des Mediums auch andere Parameter eine Rolle. Zum Beispiel sind bei optischen Experimenten ein hoher Transmissionskoeffizient im interessierenden Spektralbereich und bei elektrischen Experimenten gute Isolatoreigenschaften gefragt. Das ideale druckübertragende Medium sollte:

1. Verschwindende Scherfestigkeit aufweisen,
2. chemisch inert sein,
3. möglichst nicht in das Probenmaterial oder das Material, aus dem die Komponenten der Hochdruckanlage konstruiert sind, eindringen,
4. nicht kompressibel,
5. einfach zu handhaben (nicht toxisch oder feuergefährlich, nicht übelriechend),
6. einfach abzudichten sowie
7. billig und leicht erhältlich sein.

ad 1) Diese Eigenschaft ist für die Umwandlung des druckerzeugenden, eindimensionalen Schubs in einen allseitig und gleichmäßig wirkenden Druck wichtig. Bei einem flüssigen Medium spricht man von einer niedrigen Viskosität, die nie so groß wird, daß sie zu Druckgradienten und damit zu einer Verfälschung der experimentellen Daten führt. Bei großen Druckgradienten ist nämlich erstens eine genaue Druckmessung schwer, da diese meistens in einem gewissen Abstand von der Probe erfolgt, und zweitens kann die Probe verformt oder sogar zerstört werden.

ad 2) Bei einem chemisch aktiven Medium besteht die Gefahr einer Reaktion mit Komponenten der Hochdruckanlage, oder, im Falle einer Reaktion mit der Probe, einer Verfälschung der experimentellen Daten. Besonders kritisch sind deswegen Experimente, bei denen auch hohe Temperaturen nötig sind.

ad 3) Teilweise fällt dieses Kriterium unter den vorherigen Punkt. Es gibt aber auch Fälle eines rein „mechanischen“ Eindringens, ohne einer gleichzeitig stattfindenden chemischen Reaktion. Zum Beispiel dringen bestimmte Öle unter hohem Druck in das Fenstermaterial von Hochdruckgefäßen, das dann beim Ablassen des Drucks zerspringt, wenn der Druck schneller abnimmt, als das Öl die Fenster verlassen kann.

ad 4) Ein nicht, oder nur gering kompressibles druckübertragendes Medium bringt zwei wichtige Vorteile mit sich. Erstens ist nur ein minimaler Hubb des druckerzeugenden Schubs notwendig. Zweitens ist auch bei den höchsten erreichbaren Drücken keine oder nur geringe potentielle Energie im Medium gespeichert, sodaß die Gefahr einer Verletzung beim Auftreten einer undichten Stelle klein ist. Aus diesen Gründen wird hier am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz Wasser als druckübertragendes Medium verwendet.

ad 5) Dieser Punkt kommt meistens nach all den anderen Kriterien.

ad 6) Undichte Stellen in einer Hochdruckanlage sind das am häufigsten auftretende Problem. Das Aufspüren und Abdichten dieser Stellen kann sehr zeitaufwendig sein. Daher ist dieses Kriterium sehr wichtig bei der Auswahl eines geeigneten druckübertragenden Mediums.

ad 7) Damit ist gemeint, daß die Anschaffungskosten die Gesamtkosten des Experiments nicht merklich anheben sollten und, daß die Quelle zuverlässig genug sein sollte um keine großen Verzögerungen zu verursachen.

Druckübertragende Medien gibt es in allen drei Aggregatzuständen. In der folgenden Tabelle sind ihre Eigenschaften, ganz allgemein nach den obigen Kriterien, beurteilt.

Tab. 4.1: Beurteilung von gasförmigen, flüssigen und festen druckübertragenden Medien nach ganz allgemeinen Kriterien (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

	Scherfestigkeit	chemisch inert	Eindringen	Kompressibilität	einfache Handhabung	einfache Abdichtung	Kosten, einfach erhältlich
Gasförmig	praktisch perfekt	?	kann schlecht sein	sehr schlecht	einigermaßen gut	kann schlecht sein	?
Flüssig	sehr gut	?	meistens gut	gut	gut	meistens gut	meistens gut
Fest	schlecht	?	sehr gut	sehr gut	sehr gut	meistens sehr gut	meistens gut
		(aber besser als entsprechendes Gas oder Flüssigkeit)					

Gase: Ihr größter Vorteil ist ihre geringe Viskosität. Dieser Vorteil geht natürlich bei genügend hohen Drücken verloren, wenn das Gas erstarrt. Die am häufigsten verwendeten Gase sind Stickstoff, Helium und Argon. Helium hat den Vorteil, daß man es bis zu sehr tiefen Temperaturen einsetzen kann. Es ist aber sehr kompressibel, flüchtet sehr leicht durch undichte Stellen, die für andere Gase vernachlässigbar klein wären und zeigt eine Tendenz in feste Materialien einzudiffundieren, was möglicherweise zu einer Änderung ihrer mechanischen Eigenschaften führt. Wenn also keine tiefen Temperaturen erforderlich sind, wird man ein anderes Gas bevorzugen.

Flüssigkeiten: Hochdruckanlagen mit einer Flüssigkeit als druckübertragendes Medium sind kompakter, weniger komplex, zuverlässiger und sicherer als solche mit einem gasförmigen Medium. Die relative Volumsänderung, die notwendig ist um den gewünschten Druck zu erreichen, ist viel kleiner, sodaß weniger Pumpzyklen notwendig sind. Es gibt eine große Auswahl an Flüssigkeiten, meist organische Verbindungen, mit denen bei Zimmertemperatur Drücke von mehr als 20 kbar erreichbar sind, bevor der Erstarrungsprozeß eintritt.

Feste Stoffe: Sie werden wegen ihrer kleinen Kompressibilität bei Anlagen eingesetzt, wo nur kleine Volumsverringerungen möglich sind. Auch bei extrem tiefen Temperaturen stehen nur feste Stoffe zur Verfügung. Wegen der schlechten Druckübertragung muß man dabei die auftretenden Druckinhomogenitäten in Kauf nehmen. Oft ist aber die Probe selbst auch fest. Dann wird der Druck im Inneren der Probe sowieso von einem festen Medium übertragen und es reicht, wenn das ausgewählte druckübertragende Medium den Druck besser übertragen kann als die Probe. Ein anderer Weg Druckinhomogenitäten zu verringern ist, die Hochdruckkammer mit zwei verschiedenen Materialien auszufüllen. Das weniger kompressible davon, das auch die größere Scherfestigkeit besitzt, umschließt das andere, das zwar kompressibler ist, aber den Druck homogener übertragen kann.

4.2 Die Dichtung

4.2.1 Allgemeines

Da die einfachste geometrische Form, die maschinell hergestellt werden kann, die zylindrische ist, sind Hochdruckkammern fast immer zylindrisch und die dazu notwendigen Dichtungen auch.

Allen existierenden Arten von Dichtungen liegt das gleiche Prinzip zugrunde. Die Abdichtung erfolgt, indem ein Ring des Dichtungsmaterials immer unter einem größeren Druck gehalten wird, als der des druckübertragenden Mediums ist. Es gibt zwei Möglichkeiten das zu erreichen:

- 1) Der Druck im Dichtungsmaterial wird von außen erzeugt.
- 2) Der Druck des Druckmediums wird auf eine bestimmte Weise im Inneren der Dichtung verstärkt.

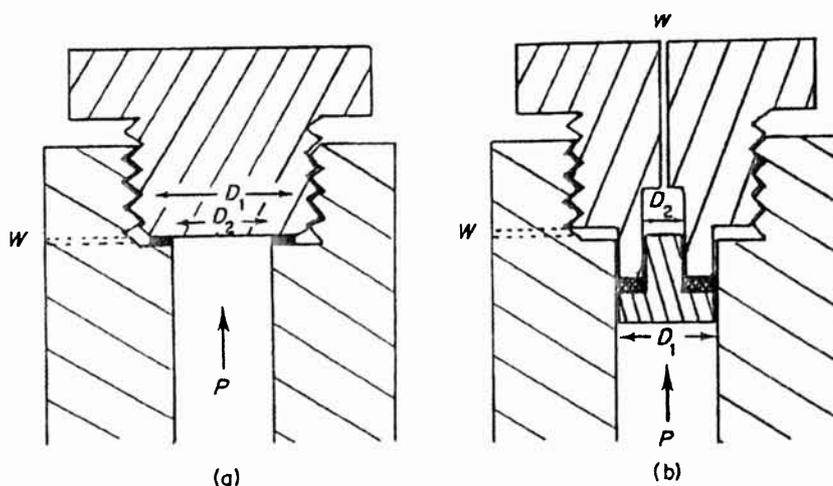


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der zwei wichtigsten Dichtungsarten. Das dichtende Element ist gerastert gezeichnet (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

In Abb. 4.1 b ist ein charakteristisches und sehr wichtiges Merkmal jeder bei Hochdruckanlagen eingesetzten, zerlegbaren dichtenden Konstruktion zu erkennen, nämlich die sogenannte Schwitzbohrung. Sie soll im Falle eines Lecks verhindern, daß sich hinter dem

dichtenden Ring ein hoher Druck aufbaut, der dann auf die ganze, und verhältnismäßig große, Endfläche der Verschlußschraube wirkt. Die dadurch zustandegekommene Kraft könnte möglicherweise die Festigkeit des Gewindes überschreiten und damit die Verschlußschraube herausschleudern. Obwohl der Hauptgrund für eine Schwitzbohrung also die größere Sicherheit ist, ist die wichtigste Anwendung die leichte und frühe Erkennung von undichten Stellen.

ad 1) Die äußere Kraft soll so groß sein, daß auch wenn der Enddruck P_M im Gefäß erreicht worden ist, der Druck im Dichtungsmaterial um mindestens 20% größer ist:

$$F = \frac{\pi \cdot D_2^2}{4} \cdot P_M + \frac{\pi \cdot (D_1^2 - D_2^2)}{4} \cdot P_M \cdot 1.2 = \frac{\pi \cdot P_M}{4} \cdot (1.2 \cdot D_1^2 - 0.2 \cdot D_2^2) \quad (4.1)$$

Der Druck in der Dichtung erreicht seinen Maximalwert $P_{S,0}$ wenn im Hochdruckgefäß kein Druck ist:

$$F = \frac{\pi \cdot P_M}{4} \cdot (1.2 \cdot D_1^2 - 0.2 \cdot D_2^2) = \frac{\pi \cdot (D_1^2 - D_2^2)}{4} \cdot P_{S,0} \left. \vphantom{F} \right\} \Rightarrow P_{S,0} = 1.53 \cdot P_M \quad (4.2)$$

$$D_1 = 2 \cdot D_2$$

Dabei wurde angenommen, daß der Außendurchmesser D_2 der Dichtung doppelt so groß ist, wie der Innendurchmesser D_1 des Gefäßes. Auf diese Weise können Drücke bis zu ca. 15 kbar zuverlässig abgedichtet werden. Die Dichtung besteht meistens aus einer dünnen Schicht Kupfer oder Silber am Ende der Verschlußschraube. Nachteilig bei dieser Konstruktion ist die hohe Dauerbelastung der Bauteile mit Drücken, die erheblich höher sein können als der erreichbare Arbeitsdruck P_M (beim konkret gerechneten Beispiel 1.53 mal höher).

Am häufigsten findet man Dichtungen dieses Typs bei Nadelventilen und Rohrverbindungen (s. Kap. 4.3.2, 4.3.3).

ad 2) Die Dichtung in Abb. 4.1 b ist die einfachste Form einer sogenannten *Bridgman*-Dichtung. Wie schon erwähnt, wird hier der Druck des druckübertragenden Mediums ausgenutzt, um im dichtenden Material einen höheren Druck zu erzeugen. Im Kräftegleichgewicht gilt:

$$\frac{\pi \cdot D_1^2}{4} \cdot P = \frac{\pi \cdot (D_1^2 - D_2^2)}{4} \cdot P_S \Rightarrow P_S = \frac{D_1^2}{D_1^2 - D_2^2} \cdot P \quad (4.3)$$

Dabei ist P der im Gefäß herrschende Druck und P_S der Druck im Dichtungsmaterial. Man sieht, daß letzterer um einen Faktor, der von den Dimensionen des pilzförmigen Stöpsels abhängt, höher als der Innendruck P ist. Für den Überdruck in der Dichtung folgt:

$$\frac{P_S - P}{P} = \frac{D_2^2}{D_1^2 - D_2^2} \quad (4.4)$$

Er ist gleich dem Verhältnis der Fläche, die auf der dem Gefäßinneren abgewandten Seite nicht gestützt wird, zur Fläche des Dichtungsringes, die vom Verschlußstopfen gestützt wird. Die Effektivität dieser Dichtungsart steigt mit dem Druck im Experimentiergefäß.

4.2.2 Stützringe

In Abb. 4.2 ist ein Schnitt durch einen zylindersymmetrischen, statischen, keilförmigen Stützring dargestellt. Es handelt sich im Prinzip um eine *Bridgman*-Dichtung, wie sie in Kap. 4.2.1 vorgestellt wurde. Der Ring dichtet, wenn sowohl P_1 als auch P_2 beträchtlich größer als P sind.

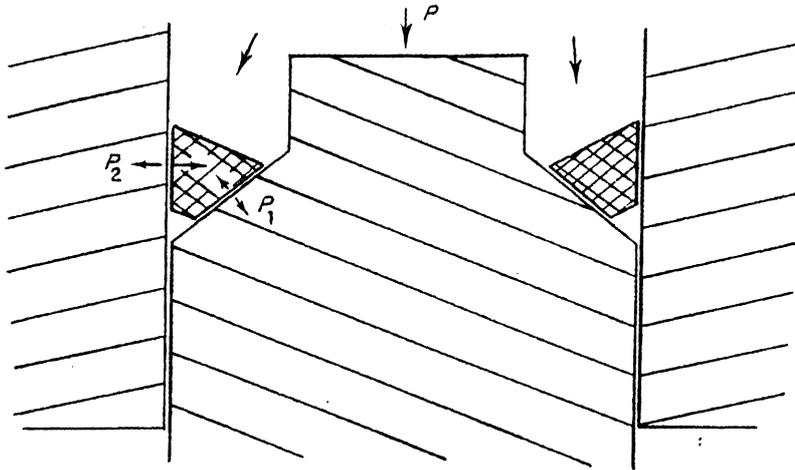


Abb. 4.2: Schematische Darstellung eines keilförmigen Stützringes auf einem Verschlußstopfen (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

In Abb. 4.3 sei $AB = l_1$, $DC = l_2$ und $AD = BC = l_3$. Der Winkel zwischen der Gefäßwand und der Schrägkante des Verschlußstopfens sei gleich α . Damit sind die Winkel BAD und CBA beide gleich $(90^\circ - \alpha/2)$.

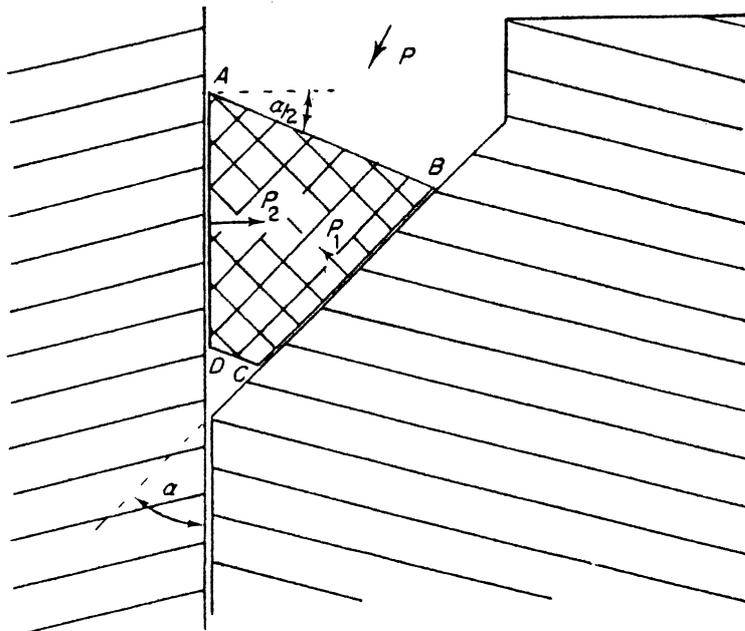


Abb. 4.3: Vergrößerter Schnitt durch den in Abb. 4.2 dargestellten Stützring (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

Vernachlässigt man die Reibung, die Expansion des Gefäßes und nimmt man eine gleichmäßige Spannungsverteilung im Ring an, so ergibt sich im Kräftegleichgewicht:

$$P_1 = P_2 = P' \quad \text{mit} \quad P' = P \cdot \left\{ 1 + \frac{l_2}{2l_3 \sin(\alpha/2)} \right\} = P \cdot \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right) \quad (4.5)$$

Dabei wurde eine herausgeschnittene Scheibe homogener Dicke betrachtet, was nur dann berechtigt ist, wenn der Ringdurchmesser groß genug im Vergleich zu den Dimensionen seines Querschnittes ist. In Wirklichkeit wird das oft nicht der Fall sein, sodaß man, anstelle der planparallelen Scheibe, eher einen dünnen Ringsektor mit einem eingeschlossenen Winkel $\delta\theta$ betrachten sollte. Dann wirkt P_1 auf eine kleinere Fläche als P_2 und somit verlangt das Kräftegleichgewicht, daß P_1 größer als P_2 ist. Eine realistischere Rechnung müßte auch die Expansion des Druckgefäßes berücksichtigen. Diese muß gleichzeitig zu einer radialen Expansion des Stützringes führen, da sonst P_2 kleiner als P wird und der Ring nicht mehr dichtet. Im Ring treten Spannungen auf, die gegen P und P_1 wirken und daher P_2 reduzieren. Wenn der Ring expandiert, ohne auf der Schrägkante nach unten zu gleiten, dann muß auch P_1 kleiner werden. Wenn der Ring nach unten gleitet, oder es zumindest versucht, dann wirkt die Reibung diesem Gleiten entgegen und führt so zu einer Herabsetzung von P_1 und P_2 . Schließlich kann man auch die bei steigendem Druck P stattfindende Kompression des Ringes berücksichtigen. Dabei versucht AB sich schneller zu ändern als DC, obwohl ein Hinuntergleiten in den keilförmigen Raum zwischen Gefäß und Verschlußstopfen nur eine gleichgroße Änderung von AB und DC verlangt. Dadurch wird der Druck im engeren Teil des Rings größer als im breiteren. P_1 und P_2 können nicht mehr als konstant entlang BC und AD betrachtet werden.

Diese Überlegungen geben einen ersten Einblick in die Konstruktion von Stützringen. Der letzte Punkt war, daß die Drücke P_1 und P_2 in Richtung C und D zunehmen, sodaß der Ring am ehesten in der Umgebung von C und D dichtet. Dieser Effekt verstärkt sich umso mehr, je kleiner die Länge CD wird. Aus Gl. (4.5) ist ersichtlich, daß, um einen genügend hohen Überdruck P' im Ring zu erhalten, gleichzeitig auch AD kleiner werden muß. In der Praxis wird man also versuchen, Ringe mit einem möglichst kleinen Querschnitt einzusetzen. Die unterste Grenze ist durch die Bedingung vorgegeben, daß die Länge $DC \cos(\alpha/2)$ nicht kleiner werden darf, als das beim maximal erreichbaren Druck auftretende Spiel zwischen dem Gefäß und dem Verschlußstopfen.

Rechnerisch kann man die Reibung zwischen dem Ring und der Gefäßwand, sowie zwischen dem Ring und dem Verschlußstopfen durch Einführung eines Reibungskoeffizienten μ berücksichtigen. Die Expansion des Systems Ring - Gefäß wird mittels der Elastizitätsmodule E_V , E_R für das Gefäß bzw. den Ring in Betracht gezogen. Man gelangt damit zu folgenden Ergebnissen, wobei mit t die „effektive“ Dicke des Stützringes (gleich der Dicke eines Stützringes mit rechteckigem Querschnitt und gleicher Festigkeit) und mit r sein Durchmesser gemeint sind:

$$\frac{P_1}{P} = \frac{l_1}{2l_3 \{ \sin(\alpha/2) + \mu \cos(\alpha/2) \}} + \frac{E_R}{E_V} \frac{t}{r} \left(\frac{1}{1 - \mu \tan(\alpha/2)} - \frac{1}{1 + \mu \cot(\alpha/2)} \right) \quad (4.6)$$

$$\frac{P_2}{P} = \frac{l_1}{2l_3 \{ \sin(\alpha/2) + \mu \cos(\alpha/2) \}} - \frac{E_R}{E_V} \frac{t}{r} \left(\frac{1}{1 + \mu \cot(\alpha/2)} \right) \quad (4.7)$$

Der erste Term in diesen Gleichungen kommt aus der Berücksichtigung der Reibung, der zweite aus der Berücksichtigung der Expansion von Ring und Gefäß und der damit verbundenen Spannungen im Ring.

Im allgemeinen wird man bei der Konstruktion von Stützringen versuchen $t \ll r$ zu halten, damit der zweite Term in Gl. (4.7) P_2 nicht allzu sehr herabsetzt und damit die Dichtungseigenschaften verschlechtert. Diese Forderung ist mit den schon aufgeführten qualitativen Überlegungen (über einen möglichst kleinen Ringquerschnitt) im Einklang. Weiters sollte der Reibungskoeffizient μ klein sein, damit im Stützring ein großer Überdruck im Vergleich zum abzudichtenden Arbeitsdruck P herrscht. Die Auswahl des Materials sollte so getroffen werden, daß es beim Enddruck bis zu einem gewissen Maß fließt, ohne aber in den Spalt zwischen Wand und Verschlußstopfen zu fließen. Um gute Dichtungseigenschaften auch bei den niedrigeren Anfangsdrücken zu erreichen, werden Stützringe oft mit einem weicheren Material beschichtet, das schon bei diesen Drücken fließt und dichtmacht, und zusätzlich auch noch die Reibung reduziert. Auch Kombinationen mit O-Ringen (s. Kap. 4.2.3) sind häufig zu finden. Natürlich ist eine sehr genaue Herstellung mit gut polierten Oberflächen und fest sitzenden Ringen außerordentlich wichtig.

4.2.3 O - Ringe

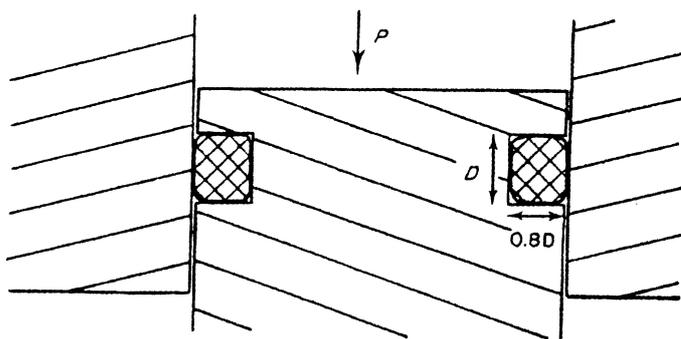


Abb. 4.4: Einfacher O-Ring für Anwendungen bis zu ca. 1 kbar. Der Ring wird dadurch vorgepreßt, daß die Tiefe der Nut, in der der Ring sitzt, nur $0,8D$ beträgt, wobei D der Durchmesser des Ringes ist. Die Fixierung des Verschlußstopfens ist hier nicht eingezeichnet (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

O-Ringe sind in der Vakuumtechnik, wo sie mit großem Erfolg eingesetzt werden, sehr bekannt. Aber auch in der Hochdrucktechnik sind sie sehr zuverlässig. Drücke bis zu 1 kbar können allein mit O-Ringen abgedichtet werden, wenn man für eine Vorspannung im Ring sorgt. Dies könnte zum Beispiel wie in Abb. 4.4 dargestellt geschehen.

Beim O-Ring handelt es sich auch um eine *Bridgman*-Dichtung, wie sie ganz allgemein in Kap. 4.2.1 vorgestellt wurde. Die Fläche, die dem Druck im Gefäß ausgesetzt ist, ist immer größer als die Fläche, die auf der anderen Seite gestützt wird (s. Abb. 4.5), auch wenn bei hohen Drücken nur der Spalt zwischen Gefäßwand und Verschlußstopfen diese Differenz ausmacht. Genau dadurch entsteht im Ring ein Überdruck - das Prinzip einer jeden Dichtung. Dieser Spalt, der vom O-Ring abgedichtet werden soll, ist auch die kritische Stelle. Der Ring kann nämlich in diesen Spalt ausweichen und zerstört werden. Ein einfacher Weg dies zu verhindern, ist es hier einen unterstützenden Teflon-Ring einzusetzen. So können Drücke bis zu ca. 3 kbar erreicht werden.

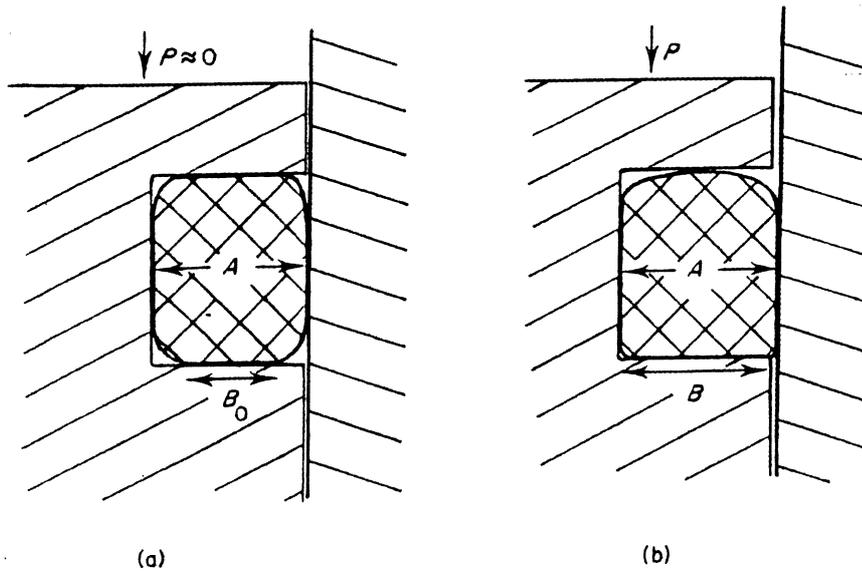


Abb. 4.5: Funktionsweise eines O - Ringes. Man erkennt das Prinzip einer *Bridgman*-Dichtung. (a) ohne, (b) mit Druck im Gefäß (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

Die wertvollste Eigenschaft eines O-Ringes ist seine Zuverlässigkeit bei niedrigen Drücken. So werden solche Ringe häufig in Kombination mit Stützringen eingesetzt. Bei diesem System (s. Abb. 4.6) dichtet der O-Ring bis zu ca. 1 kbar; dann übernimmt der Stützring die Dichtungsfunktion.

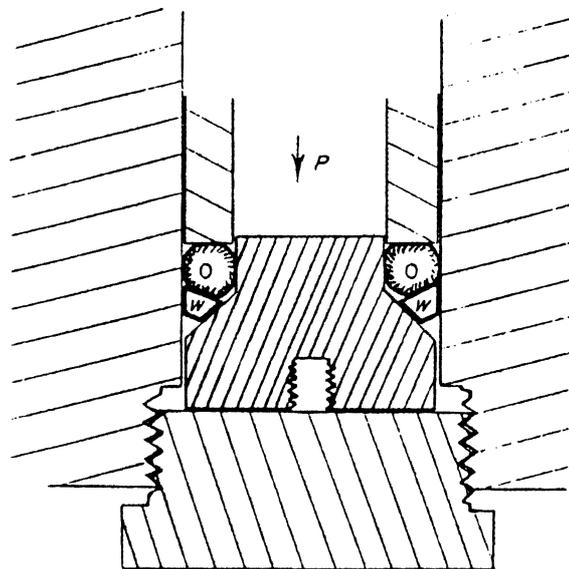


Abb. 4.6: Kombination von einem Stützring (W) mit einem O-Ring (O). Letzterer übernimmt die Dichtungsfunktion bei den niedrigen Anfangsdrücken. Der O-Ring wird durch einen Hohlzylinder im Hochdruckgefäß vorgepreßt (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

4.3 Wichtige Komponenten einer Hochdruckanlage

Obwohl es unzählige Ausführungen von Hochdruckanlagen gibt, findet man bei den meisten einen ähnlichen Aufbau vor. Ein Teil der Apparatur ist für die Druckerzeugung zuständig, ein anderer für die Durchführung des Experiments. Die Grenze der Anwendbarkeit eines solchen Aufbaus liegt allgemein bei 15 kbar, in Spezialfällen bei 25 kbar. Diese Grenze wird durch die bei dieser Geometrie notwendigen Hochdruckleitungen, Ventile und Verbindungsstücke gesetzt.

4.3.1 Druckerzeuger

Im Prinzip wird der Druck durch Kompression einer bestimmten Menge des druckübertragenden Mediums erzeugt. Die Arbeitsweise eines Kompressors ist in Abb. 4.7 erkennbar. Zu Beginn eines Arbeitszyklus befindet sich der Kolben bei A, das Auslaßventil ist geschlossen. Der Kolben beginnt sich nach unten zu bewegen, das Einlaßventil wird geöffnet, wenn der Druck im Zylinder den Druck auf der Niederdruckseite des Kompressors unterschreitet. Am unteren Ende der Strecke, also bei B, wird das Einlaßventil geschlossen, danach bewegt sich der Kolben aufwärts. Wenn der Druck im Zylinder denjenigen auf der Hochdruckseite überschreitet, wird das Auslaßventil geöffnet, der Kolben bewegt sich weiter aufwärts, bis er wieder bei A ist und erhöht dabei den Druck auf der Hochdruckseite. Das Auslaßventil wird geschlossen und ein neuer Zyklus kann beginnen.

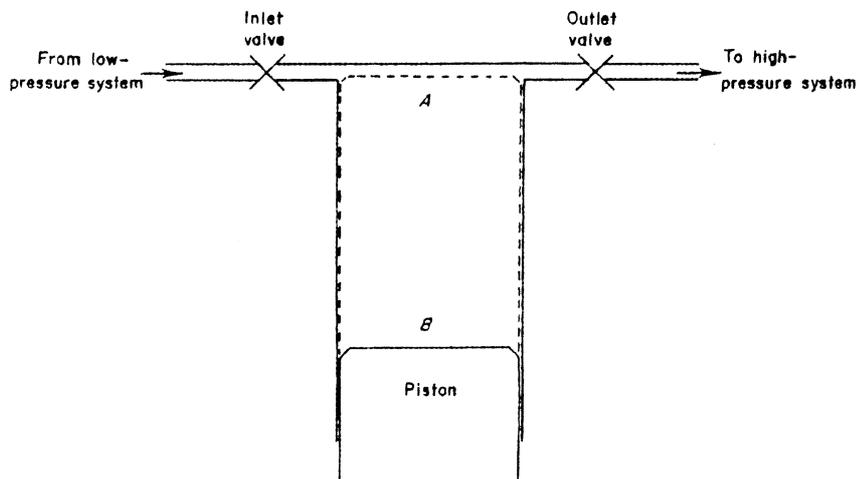


Abb. 4.7: Arbeitsweise eines Kompressors (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

4.3.2 Ventile

Ein Ventil hat meistens zwei Öffnungen, die Einlaß- und die Auslaßöffnung. Die Aufgabe des Ventils ist es, im „offenen“ Zustand den Durchfluß des druckübertragenden Mediums von der einen zur anderen Öffnung zu erlauben und im „geschlossenen“ Zustand diesen Durchfluß zu sperren, wenn zwischen den beiden Ventilstreben nicht mehr als die maximal erlaubte Druckdifferenz herrscht. Im Prinzip kann man die Funktion eines Ventils mit der eines gewöhnlichen Wasserhahns vergleichen. Im folgenden werden drei sehr häufig verwendete Ventilbauweisen vorgestellt.

Nadelventile: Das Schema eines einfachen Nadelventils ist in Abb. 4.8 dargestellt. Modern konstruierte Nadelventile sind so ausgeführt, daß der Nadelschaft senkrecht zu dem vom Experimentator zu betätigendem Schaft stehen. Damit wird das Risiko einer Verletzung wegen einer 'herausfliegenden' Nadel erheblich reduziert. Zusätzlich befindet sich das Ventil oft hinter einem Schutzschirm.

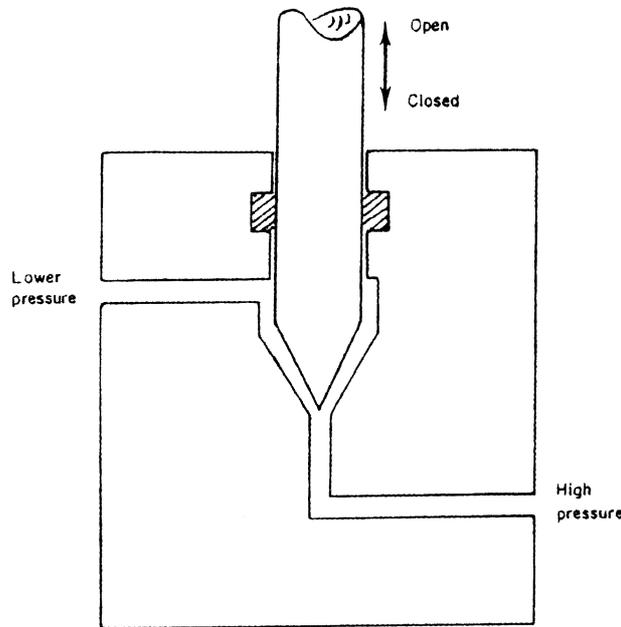


Abb. 4.8: Schematische Darstellung eines Nadelventils. Die Nadel wird in die Öffnung gedrückt, NICHT gedreht. Der Hochdruck 'sieht' die Nadelspitze, die Dichtung am Schaft braucht nur für die auf der Niederdruckseite auftretenden Drücke ausgelegt zu sein (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

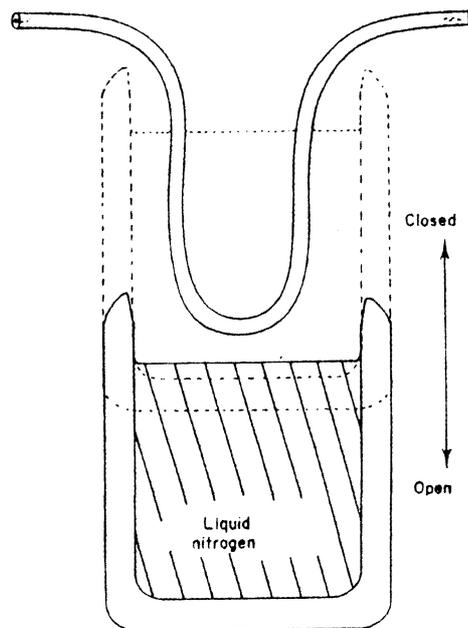


Abb. 4.9: Schematische Darstellung eines „blocked-tubing“-Ventils (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

Blocked-tubing-Ventile: Ihre Funktionsweise basiert darauf, daß das druckübertragende Medium bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff fest ist (s. Abb. 4.9). Der Druckgradient in einem festen Medium ist so groß, daß der Druck nach einer Länge von sieben- bis zehnmals dem Durchmesser auf Null abfällt. Sicherheitshalber wird meistens eine Länge von ca. hundertmal dem Innendurchmesser gekühlt. Ventile dieser Art sind, trotz ihres einfachen Prinzips, sehr zuverlässig und haben den Vorteil, daß sie keine beweglichen Teile und keine empfindlichen Dichtungen brauchen.

Einwegventile (Hochdruckdioden): Sie erlauben den Durchfluß nur in einer Richtung und arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie ein Reifenventil. Für Drücke bis ca. 2 kbar sind solche Ventile im Handel leicht erhältlich. Für den darüberliegenden Druckbereich ist das Angebot etwas ärmer. In diesem Bereich sind Hochdruckdioden nämlich sehr empfindlich gegen Verschmutzung - schon sehr wenig Schmutz reicht, um sie unbrauchbar zu machen. Trotzdem sind sie überall dort, wo mehrere Pumpzyklen zum Erreichen des Enddrucks erforderlich sind, unersetzlich. Sie sollten aber an leicht zugängliche Stellen montiert sein, da es diejenigen Komponenten einer Hochdruckanlage sind, wo am häufigsten Probleme auftreten.

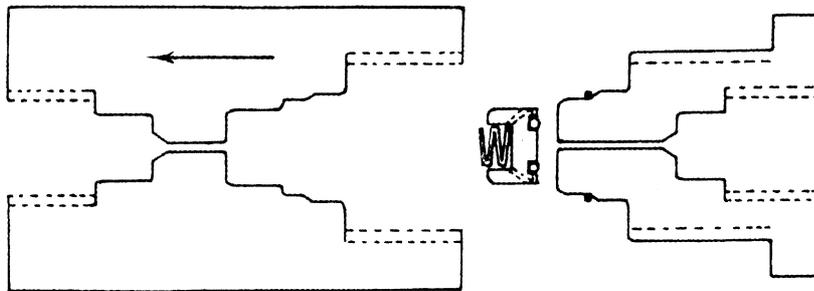


Abb. 4.10: Schematische Darstellung einer Hochdruckdiode. Der Durchfluß ist nur in Pfeilrichtung möglich (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

4.3.3 Hochdruckrohrleitungen und Rohrverschraubungen

Es gibt eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Hochdruckleitungen. Sie müssen alle folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Hochdruckleitungen müssen aus Materialien hoher Qualität und Festigkeit konstruiert sein.
2. Das Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser muß entsprechend dem maximalen Betriebsdruck gewählt werden.
3. Im Inneren der Rohrleitung muß die Oberfläche sehr glatt sein, da bei Unebenheiten die elastische Grenze des Materials stellenweise überschritten werden kann.
4. Schwachpunkt einer jeden Hochdruckleitung ist das Gewinde am Ende der Rohrleitung. Es sollte daher mit größter Sorgfalt geschnitten sein.

In Abb. 4.11 ist die Standardbauweise einer Hochdruckrohrverschraubung dargestellt. Dabei fallen einige charakteristische Merkmale auf. Da die Verschraubung erst dicht ist, wenn die Rohrleitung fest genug in den Sockel gedrückt wird, kann es zu einer Überschreitung der elastischen Grenze des Leitungsmaterials und damit zu einer Deformation am Ende der Rohrleitung kommen. Um ein Engwerden der Innenbohrung zu verhindern, ist das Ende der Rohrleitung nicht eben, sondern konusförmig, mit einem typischen Öffnungswinkel zwischen

150 und 160°, ausgeführt. Daher dieser charakteristische 'Doppelkonus'. Der am meisten belastete Bereich der Rohrleitung, die Schnittlinie der beiden Konusse, wird auf diese Weise durch das nichtbelastete Ende unterstützt und kann der Belastung leichter standhalten. Ein weiteres Merkmal dieser Konstruktion ist das verkehrte Gewinde auf dem Druckring am Ende der Rohrleitung, im Gegensatz zum normalen Gewinde auf der Druckschraube. Damit wird verhindert, daß beim Festschrauben der Verbindung der Druckring herausgeschraubt und somit das Rohrende aus dem Sockel 'herausgedrückt' wird, was zu einer Verschlechterung der Dichtheit führen würde. Schließlich ist wie bei jeder zerlegbaren Hochdruckverschraubung eine Schwitzbohrung vorhanden, aus Gründen die schon in Kap. 4.2.1 beschrieben wurden.

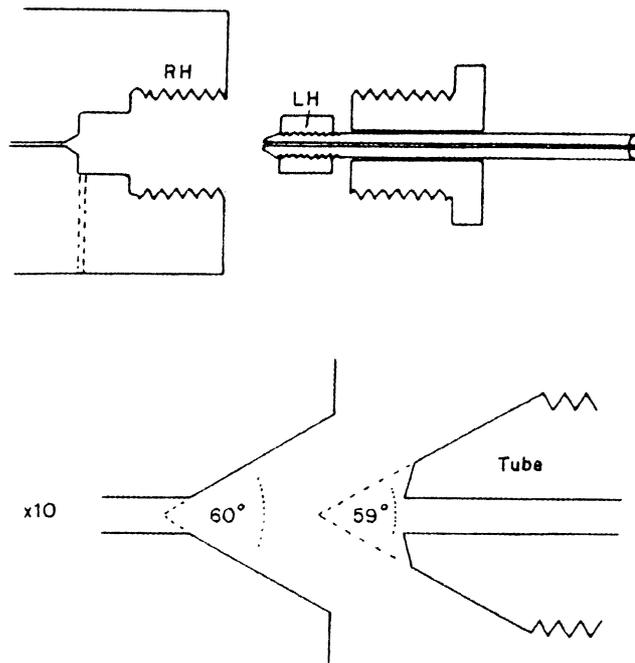


Abb. 4.11: Schematische Darstellung einer Hochdruck Rohrverschraubung (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]).

5 Der verwendete experimentelle Aufbau für die Messungen an Golddrähten

5.1 Der Entladungskreis

Der verwendete Entladungskreis, zum ohmschen Aufheizen leitfähiger Proben, wurde von Kaschnitz [Kaschnitz, 1992] aufgebaut. Es handelt sich dabei um einen RCL-Entladungskreis mit kapazitiver Energiespeicherung, der annähernd rechteckförmige Strompulse wählbarer Zeitdauer im Mikrosekundenbereich erzeugt. In Abb. 5.1 ist der Kreis schematisch dargestellt.

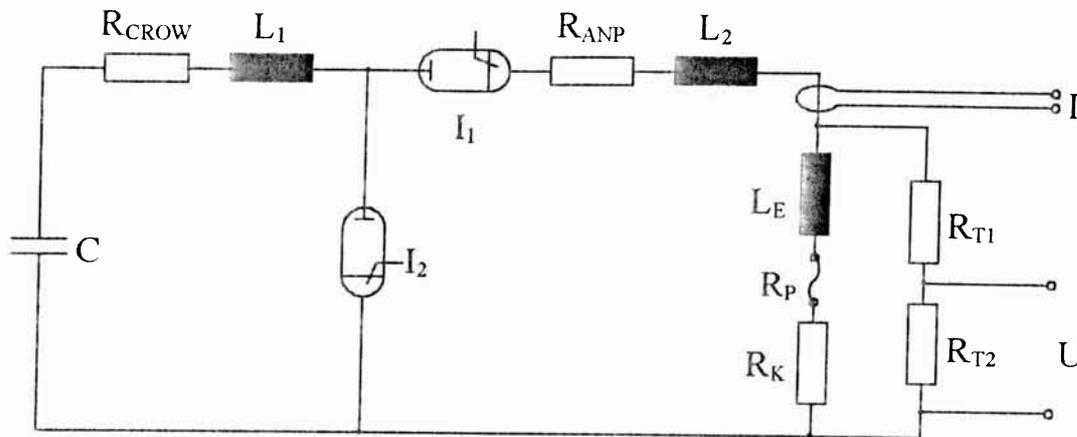


Abb. 5.1: Schaltplan des Entladungskreises. C...Kondensatorbank mit $500 \mu\text{F}$, R_{CROW} ...Widerstand 0.2Ω ; L_1 , L_2 ...Leitungsinduktivitäten (ca. $1 \mu\text{H}$); I_1 ...Schaltignitron; I_2 ...Crowbarignitron; R_{ANP} ...Anpassungswiderstand $0 - 1.5 \Omega$; L_E ...Induktivität der Probe und des Entladungsgefäßes ca. 200 nH ; R_P ...Widerstand der Probe; R_K ...Kontaktwiderstände der Probenhalter; R_{T1} , R_{T2} ...ohmscher Spannungsteiler $50 \text{ k}\Omega : 50 \Omega$ (aus [Kaschnitz, 1992]).

Die Kondensatorbatterie mit einer Kapazität von $500 \mu\text{F}$ kann bis auf 10 kV aufgeladen werden. Bei maximaler Ladespannung stehen 25 kJ an elektrischer Energie zur Verfügung. Um die gewünschte Strompulsform zu erhalten, ist der Entladungskreis stark überdämpft, sodaß der größte Teil der elektrischen Energie (einige kJ) von den Anpassungswiderständen und nur ein kleiner Teil (unter 100 J) von der Probe selbst aufgenommen wird. Zur Formung des Strompulses dient der ohmsche Widerstand R_{ANP} , der variiert werden kann, um unabhängig vom Probenmaterial und dessen Widerstand einen möglichst rechteckigen Strompuls zu erzeugen.

Die Entladung wird durch eine Ignitronschaltröhre I_1 gezündet. Durch ein Ignitron I_2 des gleichen Typs, dem sogenannten Crowbarignitron, kann nach einer gewünschten Zeit jener Teil des Entladungskreises, der die Probe enthält, kurzgeschlossen werden, um weiteres Aufheizen zu verhindern.

Die zeitliche Steuerung der Entladung und aller damit verbundenen Vorgänge erfolgt durch einen TTL-Pulsgenerator. Er hat vier Verzögerungsstufen, die in Schritten von 100 ns vorgegeben werden können. Die Unsicherheit in der zeitlichen Steuerung ist im Vergleich zu den Zündzeiten der beiden Ignitrons (jeweils 200 ns) vernachlässigbar klein, sodaß die Dauer der Strompulse auf 400 ns genau vorgegeben werden kann.

Der ganze Entladungskreis ist koaxial aufgebaut, um die Induktivität so klein wie möglich zu halten und damit einen schnellen Stromanstieg zu ermöglichen.

5.2 Die Hochdruckanlage

5.2.1 Die Hochdruckerzeugung

Als druckübertragendes Medium wird destilliertes Wasser verwendet, da dieses billig und ungefährlich zu handhaben ist. Die verwendete Anlage zur Druckerzeugung ist in Abb. 5.2 schematisch dargestellt. Zentrales Element dieser Anlage ist eine von der Fa. Dunze-Hochdrucktechnik (Deutschland) gelieferte elektromotorgetriebene Spindelpumpe der Baureihe 625. Sie basiert auf der handgetriebenen Spindelpumpe der Serie 621, welche früher am Institut verwendet wurde und jetzt als Reserve dient. Die das Wasser berührenden Teile sind aus rostfreiem Edelstahl gefertigt. Die Pumpe ist mit selbstnachstellenden Teflon-Dichtungen ausgestattet. Eine lange Lebensdauer dieser Dichtungen wird durch die drehfreie Spindel ermöglicht. Mittels induktiver Endschalter wird der Motor in der jeweiligen Endlage ab- und umgeschaltet. Die elektronische Steuerung dafür wurde von der Elektronikabteilung des Institutes entwickelt. Mit dieser Pumpe ist ein Arbeitsdruck von 7000 bar erreichbar, das Hubvolumen beträgt 3 cm^3 . Der Elektromotor wird mittels einer von Otter [Otter, 1994] gebauten Wasserkühlung gekühlt.

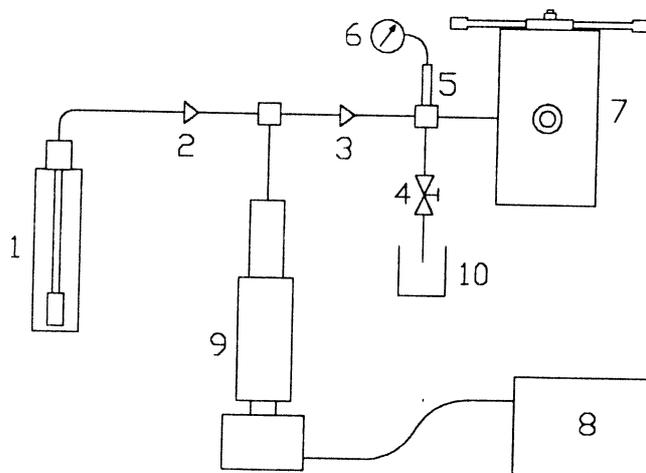


Abb. 5.2: Die Hochdruckanlage schematisch dargestellt. 1...Handpumpe; 2, 3...Einweg-Ventile; 4...Ablaßventil; 5...Druckaufnehmer; 6...Druckanzeige; 7...Experimentiergefäß; 8...Steuerung für den Pumpenantrieb; 9...Spindelpumpe; 10...Überlaufgefäß.

Um den gewünschten Arbeitsdruck schneller zu erreichen, wird vor jedem Hub der Spindelpumpe ein Vordruck von ca. 1000-1100 bar mittels einer Handpumpe aufgebaut. Es handelt sich um eine von der Fa. Teledyne Sprague Engineering (USA) gelieferte Pumpe, Modell S-525-300-SS. Auch sie ist aus rostfreiem Edelstahl gefertigt und kann mit Wasser oder Öl arbeiten. Mit Hilfe des 61 cm-langen Hebels ist bei einer Last von 33 kg ein Druck von 1200 bar erreichbar. Die Pumpe muß tiefer als die Flüssigkeitsquelle montiert sein.

Die Druckmessung erfolgt piezoelektrisch. Der Druckaufnehmer (Typ 504-100-2, Klasse 0.25%, Fa. Dunze) kann Drücke bis 10000 bar messen. Er ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und gegen Umwelteinflüsse abgedichtet.

In Abb. 5.3 ist das Phasendiagramm von Wasser dargestellt. Darin sieht man, daß Wasser bei 20 °C und ca. 7500 bar erstarzt. Um in diesem Druckbereich noch arbeiten zu können, müßte man dem Wasser Frostschutzmittel zufügen.

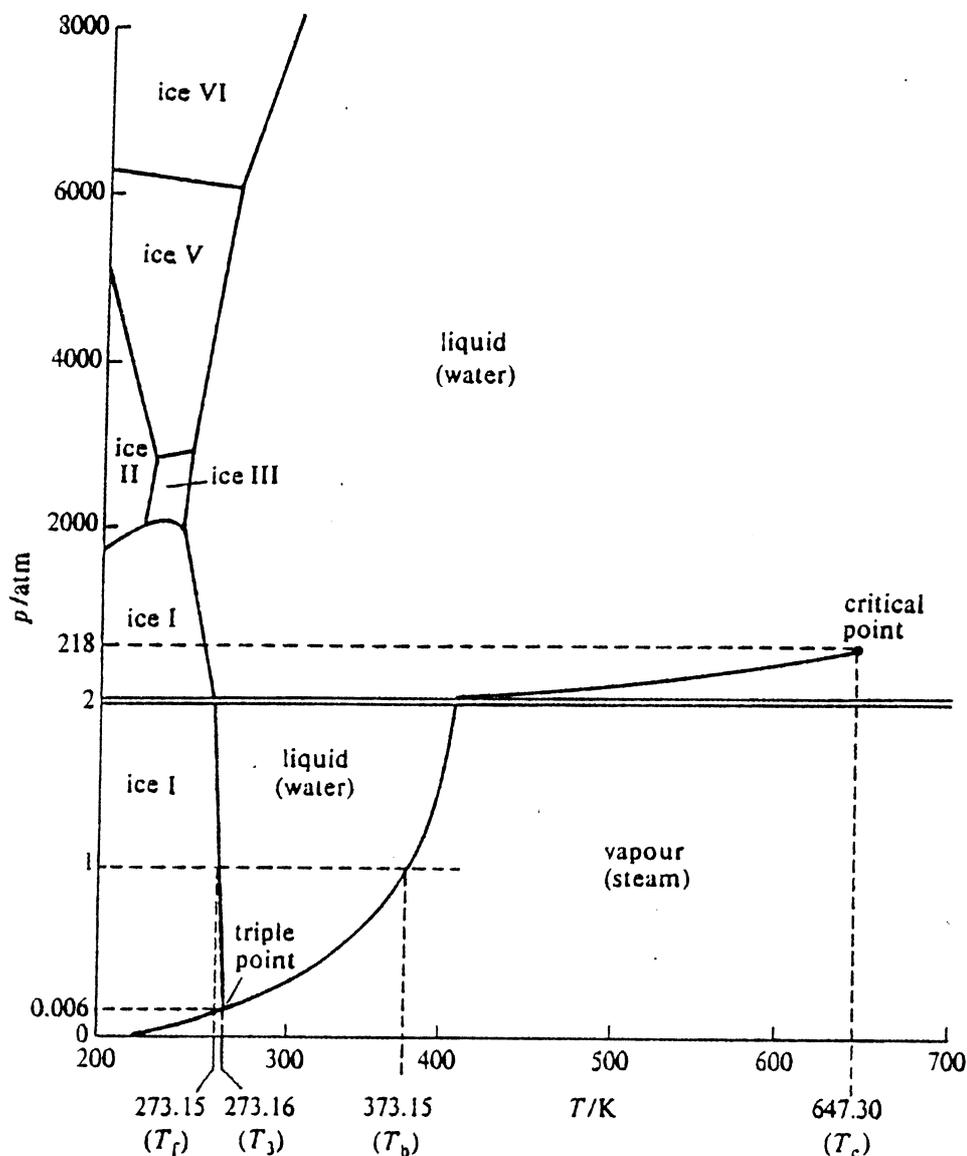


Abb. 5.3: Das Phasendiagramm von Wasser (aus [Atkins, 1982]).

Die beschriebene Hochdruckanlage ist sehr zuverlässig und erfordert wenig Wartung. Am empfindlichsten sind die Hochdruckdioden (Fa. Nova Swiss, Nova 520 3433 I, 7000 bar) die manchmal gereinigt werden müssen. Nach dem Wiedereinbau dieser Ventile muß allerdings die Anlage auf ihre Dichtheit geprüft werden. Zu diesem Zwecke wird die Rohrleitung zum Experimentiergefäß durch einen Blindstopfen ersetzt. Das Volumen, in dem der Druck aufgebaut werden muß, ist jetzt durch das äußerst geringe Innenvolumen der Rohrleitungen gegeben. Dadurch ist weniger als ein Hub mit der Spindelpumpe notwendig, um den maximalen Betriebsdruck zu erreichen. Selbst kleinste undichte Stellen fallen durch einen schnellen Druckabfall auf und können mit Hilfe der Schwitzbohrungen, die alle Komponenten von Hochdruckanlagen besitzen (s. Kap. 4.2.1), einfach aufgespürt werden.

Nach erfolgtem Experiment wird der Druck mittels eines Nadelventils (Fa. Dunze, Typ 402-70-2, 7000 bar) abgelassen.

5.2.2 Das Hochdruckgefäß

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein neues und für Drücke bis 8000 bar ausgelegtes Hochdruckgefäß (s. Abb. 5.4) erstmals in Betrieb zu nehmen. Dieses von Pottlacher in Zusammenarbeit mit der Fa. Böhler-Hochdrucktechnik (Kapfenberg) entwickelte Gefäß weist größtenteils die gleiche Geometrie wie sein Vorgänger auf (s. [Pottlacher, 1987]), sodaß es hundertprozentig kompatibel mit der vorhandenen Anlage ist.

Neben den, wegen des erhöhten Arbeitsdruckes, geänderten Dimensionen, konzentrieren sich die vorgenommenen Veränderungen im Bereich der Fensterhalterungen. Die Fenster selbst (18) sind weiters aus Saphir gefertigt, ein Material das oft für optische Untersuchungen bei hohen Drücken verwendet wird, da es stark belastbar und im Bereich von 0.2 bis 6.0 μm optisch durchlässig ist (aus [Sherman und Stadtmüller, 1987]). Sie werden aber jetzt mittels Gewinding (19) gehalten und können beim Öffnen des oberen Verschlußstopfens, durch den dabei oft entstehenden Unterdruck, nicht mehr ins Gefäßinnere hineingezogen werden. Gleichzeitig wird mit diesem Ring eine leichte Vorspannung der O-Ringe (23) und dadurch eine bessere Anfangsdichtheit, zwischen Gefäß und Fensterstopfen, erreicht. Die Dichtung zwischen den Gläsern und den Stopfen erfolgt nach dem *Bridgman*-Prinzip (s. Kap 4.2.1). Da der Fensterdurchmesser unverändert bei 30 mm geblieben ist, der Öffnungsdurchmesser der Stopfen aber wegen des höheren Enddruckes von 18 auf 10 mm reduziert wurde, beträgt nach Gl. (4.4) der Überdruck in der verbleibenden Ringfläche nur mehr 12.5 statt 56.25% (relativ zum Innendruck). Der aus Aluminiumfolie geschnittene Dichtungsring ist daher etwas später, und zwar erst ab ca. 300-400 bar effektiv. Dieser Druck wird aber mit der Vorpumpe (s. Kap. 5.2.1) rasch erreicht. Der neue Öffnungsdurchmesser bedeutet auch, daß die effektive Fensterfläche auf ca. 30% der ursprünglichen verkleinert wurde. Das Experiment hat aber gezeigt, daß noch genügend viel Lichtintensität für pyrometrische Messungen durchkommt.

Die drahtförmige Probe wird in einem Probenhalter (6, 7, 25) mit Messingelektroden gehalten. Diese Halterung garantiert, daß der zu untersuchende Draht in der Symmetrieachse bleibt. Die Probenlänge kann zwischen 20 und 50 mm variiert werden, indem verschieden lange Elektroden eingesetzt werden. In der Regel lag die Länge der bei der vorliegenden Arbeit verwendeten Drahtproben bei ca. 45 mm. Der Durchmesser kann auch variiert werden, er betrug aber immer 0.5 mm. Der Verschleiß der Elektroden ist relativ hoch; sie müssen nach ca. jedem zehnten bis zwanzigsten Versuch durch Neue ersetzt werden.

Die elektrischen Zuleitungen von der Kondensatorbank, von unten her kommend, sind koaxial aufgebaut. Der Innenleiter (10) führt durch verschiedene Zwischenstücke zur unteren Elektrode. Die obere Elektrode ist mit dem oberen Stopfen und dieser wieder mit der Gefäßwand in gut leitendem Kontakt. Die auf Erdpotential liegende Gefäßwand ist gleichzeitig der Außenleiter dieser koaxialen Geometrie.

Das Gefäß ist aus einem rostfreien Stahl gefertigt. Die beiden Verschlußstopfen dagegen sind rostanfällig und müssen sorgfältig gewartet werden. Der obere wird vor jedem Experiment reichlich mit Vaseline und Schmiermetall geschmiert, am Ende jedes Tages an dem Versuche durchgeführt wurden, muß er in seine Einzelteile zerlegt und gereinigt werden. Diese Vorgehensweise gilt auch für den unteren Stopfen und die Fensterstopfen, immer wenn sie abmontiert werden. Sämtliche Gewindestopfen sind mit nur geringem Kraftaufwand in die Endposition zu bringen. Beim Arbeiten mit diesem Hochdruckgefäß muß besonders genau darauf geachtet werden, daß keine Metallteile in die Gewindegänge kommen, weil dann große Gefahr besteht, daß das Gewinde 'verreißt'. Auch sonst dürfen die präzise ausgearbeiteten Gewindegänge nicht beschädigt werden

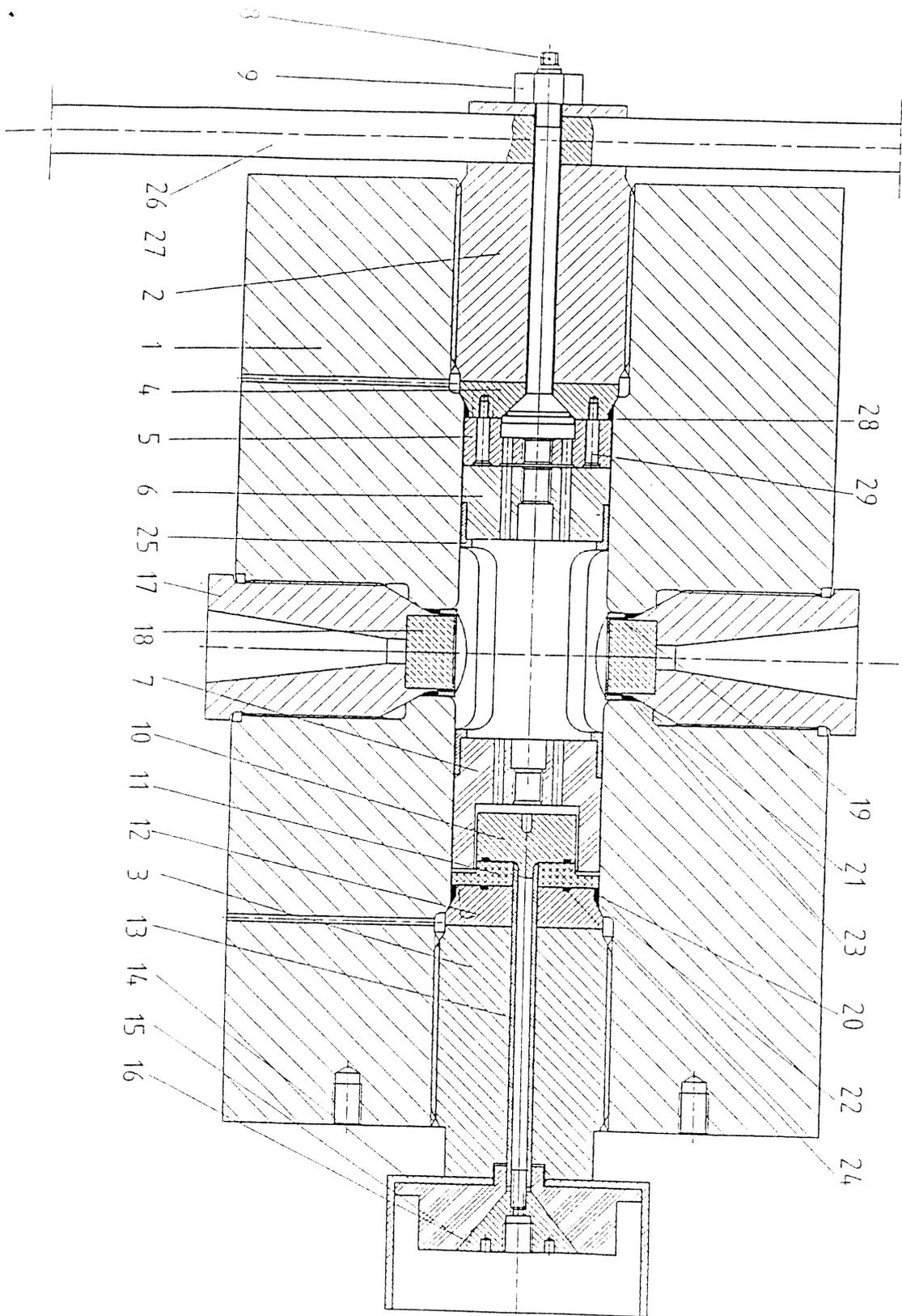


Abb. 5.4: Das Hochdruckentladungsgefäß. 1...Gefäß; 2...Stopfen oben; 3...Stopfen unten; 4...Platte oben; 5...Distanzplatte; 6...isolierende Deckelscheibe; 7...isolierende Bodenscheibe; 8...Entlüftungrohr; 9...Sechskantmutter; 10...Stromzufuhr innen; 11...Isolationsschicht; 12...Platte unten; 13...Isolationsrohr; 14...Stromzufuhr außen; 15...Bodenisolation; 16...Mutter; 17...Fensterstopfen; 18...Saphirfenster; 19...Gewindingring; 20, 23, 24, 28...O-ringe; 21, 22...Stützringe; 25...Zylinder; 26...Stange; 29...Schraube.

Im Bereich der Stützringe werden auch Schmiermittel eingesetzt. Diese verringern die Reibung und verbessern die Dichtungseigenschaften, da sich die Ringe auf diese Weise leichter 'in Position' bringen können (vgl. auch Kap. 4.2.2).

Im Laufe dieser Arbeit gab es Probleme den gewünschten Arbeitsdruck zu erreichen. Zur Lösung dieser Probleme wurden die in Abb. 5.4 eingezeichneten Platten (4, 12) geringfügig verändert. Die Veränderung ist in Abb. 5.5 am Beispiel der unteren Platte zu erkennen. Das neue Element ist eine Nut, die sehr knapp am Rande der Platte verläuft und dazu führt, daß bei hohen Drücken dieser Rand nach außen gedrückt wird. Da der Stützring auf der Schrägkante dieser Platte sitzt, wird er dadurch fester zwischen der Gefäßwand und der Platte gepreßt; Zwischenräume werden effektiver zugemacht und die Dichtungseigenschaften verbessern sich erheblich. Wichtig dabei ist das abgerundete Ende der Nut, das eine gleichmäßigere Spannungsverteilung in diesem Bereich ermöglicht und das Entstehen von Rissen verhindert.

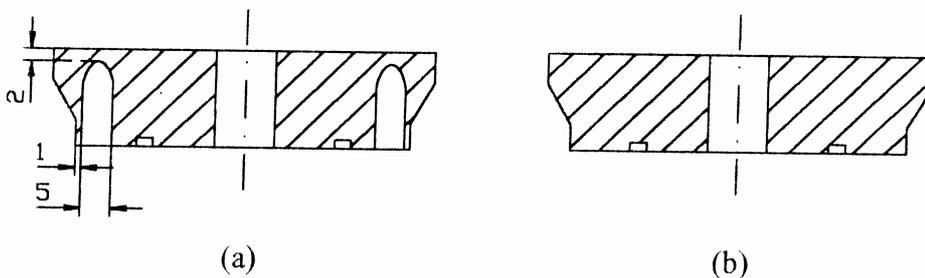


Abb. 5.5: Platte unten. a...verbessert; b...ursprünglich.

Weiters erwies sich als vorteilhaft, die vorhandenen Stützringe etwas zu verändern. Die in Abb. 5.6 erkennbare Veränderung bestand darin, die Spitze der Stützringe abzdrehen. Dadurch erhöht sich die Pressung im Stützring relativ zum Gefäßinnendruck und die Dichtung wird besser (vgl. *Bridgman*-Dichtung, Kap. 4.2.1). Auf diese Weise konnten in manchen Fällen mit Stützringen, die ursprünglich sehr früh undicht waren, ca. 1000 bar mehr erreicht werden.

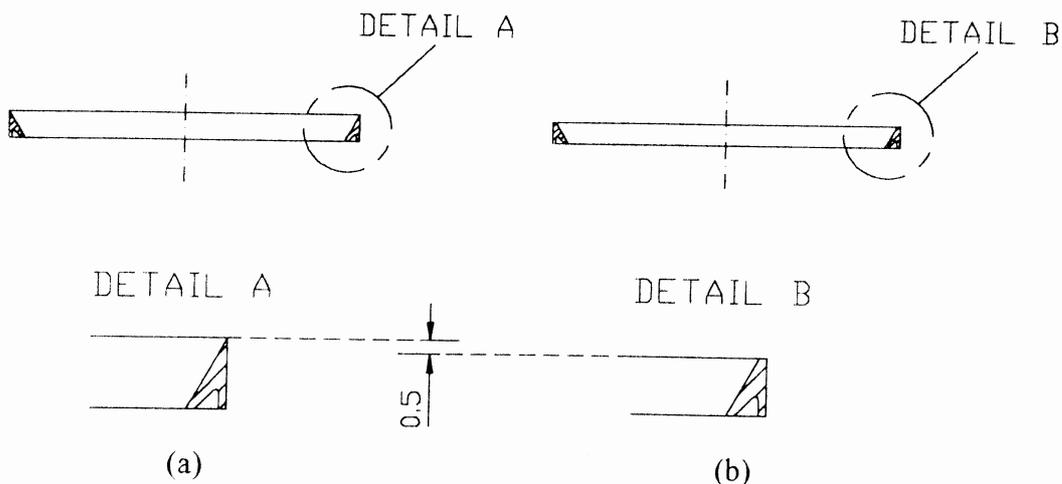


Abb. 5.6: Stützring. a...ursprünglich; b...verbessert.

5.3 Die Diagnostik

Zur Aufzeichnung der Strom-, Spannungs- und Temperatursignale stehen insgesamt vier Eingänge von zwei schnellen Digitaloszilloskopen (Type 2430A der Fa. Tektronix, USA) zur Verfügung. Diese sind in einer geschirmten Meßkabine (Fa. Siemens, Deutschland) untergebracht, um Einstreuungen der Entladung auf die Signale zu verhindern. Alle in diese Kabine führenden Meßleitungen sind Koaxialkabel die, zum Schutz vor Einstreuungen, in Kupferrohren der Wandstärke 1 mm geführt werden. Nach dem Experiment werden die Daten zwecks Auswertung via GPIB-Datenbus und mit Hilfe eines Softwarepaketes (LabWindows der Fa. National Instruments, USA) in einen PC eingelesen.

5.3.1 Die Strommessung

Die Strommessung erfolgt mit einer ringförmigen Stromsonde (Type 3025 der Fa. Pearson Electronics, USA). Sie erzeugt ein dem durch ihre Meßöffnung fließenden Strom direkt proportionales Spannungssignal. Der Eichfaktor der werksseitig kalibrierten Sonde beträgt 79.6 A/V, die Genauigkeit wird mit $\pm 0.5\%$ angegeben. Zum Schutz vor Einstreuungen ist die Sonde doppelt geschirmt. Da das Ausgangssignal im Bereich von 40 bis 250 V liegt, das Digitaloszilloskop aber auf maximal 50 V Eingangsspannung ausgelegt ist, wird ein Spannungsteiler zwischengeschaltet. Das Teilverhältnis beträgt $50 \Omega : 5 \Omega$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1\%$.

5.3.2 Die Spannungsmessung

Der ohmsche und induktive Spannungsabfall über der Probe und dem Entladungsgefäß wird mit einem koaxial aufgebauten ohmschen Spannungsteiler gemessen [Kaschnitz 1992]. Der Primärteil hat einen Widerstand von $50 \text{ k}\Omega$. Als Sekundärteil wirkt ein 50Ω Abschlußwiderstand, der die Spannungsmeßleitung am Digitaloszilloskop abschließt. Damit beträgt das Teilverhältnis 1000:1.

5.3.3 Die Temperaturmessung

Die Temperatur der stoßaufgeheizten Drähte wird durch Messung der Strahlungsintensität ihrer Oberfläche bestimmt. Dazu wurde ein von Obendrauf [Obendrauf, 1991] gebautes und von Kaschnitz [Kaschnitz, 1992] teilweise verbessertes Pyrometer verwendet. Der optische Aufbau ist in Abb. 5.7 schematisch dargestellt.

Der Draht wird auf den rechteckigen Spalt des Lichtleiters abgebildet und zwar so, daß Intensitätsanteile die vom Drahttrand stammen ausgeblendet werden. Die von der Drahtmitte ausgestrahlten und erfaßten Anteile werden annähernd senkrecht ausgestrahlt. Damit werden Abweichungen vom *Lambertschen* Gesetz vermieden. Der Lichtleiter führt die Strahlung in ein Metallgehäuse, wo mit einem Interferenzfilter (Halbwertsbreite 20 nm) die gewünschte Wellenlänge selektiert wird und der Draht auf den Halbleiterdetektor abgebildet wird. Mit einem dreistufigen Verstärker wird der erzeugte Photostrom in ein Spannungssignal

umgewandelt und verstärkt. Es stehen zwei Halbleiterdetektoren mit den dazugehörigen Filtern zur Verfügung. Eine Silizium - Photodiode die bei 850 nm empfindlich ist, kann das Schmelzen von Nickel bei etwa 1700 K noch gut detektieren. Für tiefer liegende Temperaturen (bis etwa 1300 K) wird eine Gallium - Arsenid - Photodiode mit einer maximalen Empfindlichkeit bei 1500 nm eingesetzt.

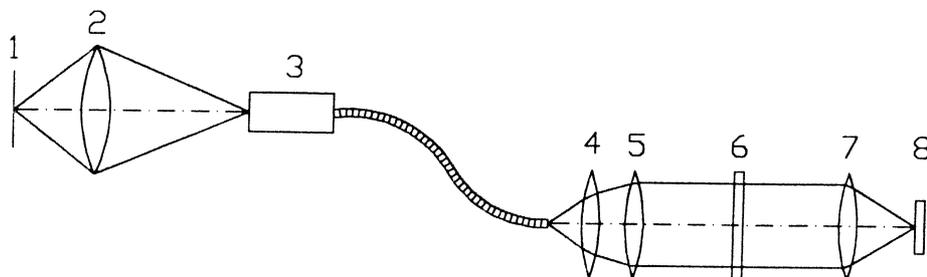


Abb. 5.7: Schema des optischen Aufbaus des Pyrometers. 1...Probe; 2...Linse; 3...Lichtleiter mit rechteckigem Eintrittsspalt; 4...Linse ($f = 12.5 \text{ mm}$); 5...Linse ($f = 25 \text{ mm}$); 6...Interferenzfilter; 7...Linse ($f = 30 \text{ mm}$); 8...Photodiode.

5.3.4 Die Expansionsmessung

Die Volumexpansion infolge der Erhitzung wird aus der radialen Expansion unter Berücksichtigung der zylindrischen Probengeometrie erhalten. Die Messung der radialen Expansion erfolgt mit Hilfe einer CCD - Kamera (Fa. PCO Computer Optics, Deutschland). Dabei wird ein sogenanntes Slow - Scan - Aufnahmeverfahren eingesetzt. Die Besonderheit dieses Verfahrens liegt darin, daß gegenüber normaler Videotechnik das Flächenarray des Video - Chips mit einer viel geringeren Frequenz betrieben wird und somit das Auslesen der durch Photonen gebildeten Ladungen langsamer und wesentlich genauer erfolgt. Hierfür ist es notwendig den CCD - Chip größtenteils abzudecken. Dabei bleibt am oberen Rand ein Streifen von 32×384 Pixel frei. Nur dieses 32 Zeilen hohe Fenster wird belichtet, der abgedeckte Bereich dient als Speicherzone. Insgesamt haben auf dem Chip 18 solche Streifen Platz - es können also 18 Bilder aufgenommen werden. Nach jeder Belichtung des freistehenden Fensters wird der Inhalt elektronisch in die Speicherzone geschoben, erst dann kann erneut belichtet werden. Dieser Shiftvorgang ist sehr schnell - er dauert nur $8.53 \mu\text{s}$. Eine Ausnahme bildet der Shiftvorgang nach der neunten Belichtung der, bedingt durch die Elektronik, $8.93 \mu\text{s}$ dauert. Bei diesem Verfahren wird der langsame Auslesevorgang der gesamten gespeicherten Information nach Beendigung des Experiments gestartet. Auch kann man damit während eines Experiments mit einer typischen Dauer von $90 \mu\text{s}$ mehrere Bilder aufnehmen, d.h. die Volumexpansion zeitlich aufgelöst messen. Der Kompromiß den man dabei eingehen muß ist, daß nur ein kleiner Teil des Drahtes auf die Belichtungszone abgebildet werden kann. Somit ist dieses Verfahren für Stabilitätsuntersuchungen, wie sie mit einer Kerrzellenkamera durchgeführt werden können (s. [Jäger, 1970]), ungeeignet.

Als Verschluß dieser elektronischen Kamera dient ein vorgeschalteter Bildverstärker, dessen Verstärkung und Öffnungszeit mittels einer Steuerelektronik einstellbar sind. Meist wurde eine Öffnungszeit von $1.6 \mu\text{s}$ vorgegeben, sodaß die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern insgesamt $10.13 \mu\text{s}$ betrug. Die Aufnahme wird durch den schon erwähnten Verzögerungspulsgenerator getriggert. Die aufgenommenen Bilder werden nach erfolgtem Experiment über einen 12-bit Analog - Digital -Wandler in einen Personalcomputer eingelesen

und gespeichert. Dort können sie dann mit einem von der Fa. Theta - System (München) entwickelten Softwarepaket ausgewertet werden.

Das vorhandene Bildaufnahmesystem wurde erstmals von Nußbaumer [Nußbaumer, 1993] in Betrieb genommen. Auch die Steuerelektronik wurde von ihm entworfen und gebaut.

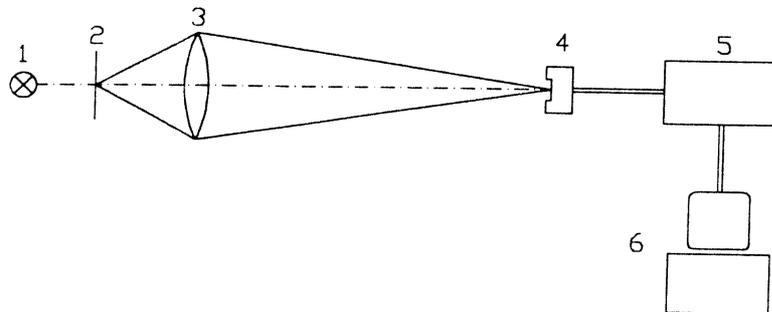


Abb. 5.8: Schema des experimentellen Aufbaus zur Expansionsmessung. 1...Hintergrundlichtquelle (Blitzlampe); 2...Drahtprobe; 3...Sammellinse; 4...CCD-Kamera; 5...Kamerasteuerung; 6...Computer.

6 Die Auswertung der Meßdaten

6.1 Die Spannung

Die gemessene Spannung in Abhängigkeit von der Zeit t setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$U(t) = I(t) [R_p(t) + R_K] + \frac{d}{dt} \{ [L_E + L_P(t)] I(t) \}$$
$$U(t) = I(t) R_p(t) + I(t) R_K + [L_E + L_P(t)] \frac{dI(t)}{dt} + I(t) \frac{dL_P(t)}{dt} \quad (6.1)$$

(I Strom, R_p Probenwiderstand, L_E Induktivität des Entladungskreises, L_P Induktivität der Probe, R_K Kontaktwiderstand der Probenhalter).

Gesucht ist der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (6.1), nämlich der ohmsche Spannungsabfall über der Probe. Der zweite Term berücksichtigt den Kontaktwiderstand der Probenhalter. Dieser kann näherungsweise ermittelt werden, sodaß mit Hilfe des bekannten Stromverlaufs eine numerische Korrektur möglich ist.

Der vierte Term von Gl. (6.1) wird durch die Expansion der Probe und die damit verknüpfte Änderung ihrer Induktivität verursacht. Dieser Anteil des Spannungssignals kann nach [Kaschnitz, 1992] vernachlässigt werden.

Am Anfang jeder Messung beobachtet man immer einen induktiven Spannungssprung, der durch den dritten Term von Gl. (6.1) verursacht wird. Zur Zeit $t = 0$ gilt:

$$U(0) = I(0) R_p(0) + I(0) R_K + [L_E + L_P(0)] \left. \frac{dI(t)}{dt} \right|_{t=0} \quad (6.2)$$

Da zu dieser Zeit $I(0) = 0$ ist, kann aus dem Spannungssprung und der anfänglichen Stromänderung die Gesamtinduktivität von Gefäß und Probe berechnet werden. Dieser Wert wird für die numerische Korrektur des Spannungssignals verwendet. Die Zeitabhängigkeit der Probeninduktivität kann auch hier vernachlässigt werden, da sich zu Beginn der Messung die Probengeometrie kaum ändert (feste Phase) und nachher der Strom annähernd konstant ist (rechteckiges Stromsignal).

6.2 Die spezifische Enthalpie

Aus der Definition der Enthalpie H

$$H = E + P V \quad (6.3)$$

und dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für quasistatische Prozesse

$$dE = \delta Q - P dV \quad (6.4)$$

folgt

$$dH = \delta Q + V dP \quad (6.5)$$

(E innere Energie; V Volumen; P Druck; Q dem System zugeführte Wärme).

Für einen isobaren Prozess, $dP = 0$, ist also die Zunahme der Enthalpie gleich der dem System zugeführten Wärme. Im Falle eines stromdurchflossenen Leiters kann diese Wärme gleich der *Joule*'schen Wärme gesetzt werden. Integration über die Dauer des Experiments und Division durch die Masse der Probe ergibt die spezifische Enthalpie:

$$\Delta h = h(t) - h_0 = \frac{1}{m} \int_0^t U(t') I(t') dt' \quad (6.6)$$

wobei h_0 die spezifische Enthalpie bei Raumtemperatur 298 K und 1 bar ist. Die Masse wird aus der Dichte, der mit einer Schiebelehre gemessenen Länge und dem Anfangsdurchmesser der Drahtprobe errechnet.

Da die Enthalpie die genaueste der berechneten Größen ist, werden meistens die anderen ermittelten Größen auf sie bezogen. Dadurch wird die Zeitabhängigkeit eliminiert und Daten, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhalten wurden, sind über die Enthalpie miteinander vergleichbar.

6.3 Die spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck wird durch Ableitung der spezifischen Enthalpie h nach der Temperatur T erhalten:

$$c_p = \left(\frac{\partial h(T)}{\partial T} \right)_{P=\text{const.}} \quad (6.7)$$

6.4 Die Volumenexpansion, die Dichte und das spezifische Volumen

Für die relative Volumenexpansion V / V_0 gilt:

$$\frac{V(t)}{V_0} = \frac{r(t)^2}{r_0^2} \quad (6.8)$$

(r Radius der Probe; r_0 Probenradius im kalten Zustand), da sich in der kurzen Zeit der Aufheizung die Drahtprobe nur radial ausdehnt.

Infolge der Expansion der Probe ändert sich auch ihre Dichte d :

$$d(t) = \frac{d_0 r_0^2}{r(t)^2} = \frac{d_0 V_0}{V(t)} \quad (6.9)$$

(d_0 Dichte im kalten Zustand).

Schließlich gilt für das spezifische Volumen v :

$$v(t) = \frac{1}{d(t)} \quad (6.10)$$

6.5 Der spezifische elektrische Widerstand

Aus dem Stromverlauf $I(t)$ und dem Spannungsverlauf $U(t)$ wird unter Berücksichtigung der zylindrischen Probengeometrie der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho_0(t)$ berechnet:

$$\rho_0(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \frac{\pi r_0^2}{l} \quad (6.11)$$

(r_0 Probenradius im kalten Zustand; l Länge der Probe).

Unter Berücksichtigung der radialen Expansion der Probe kann der spezifische elektrische Widerstand korrigiert werden:

$$\rho_K(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \frac{\pi r(t)^2}{l} = \rho_0(t) \frac{r(t)^2}{r_0^2} \quad (6.12)$$

(ρ_K korrigierter elektrischer spezifischer Widerstand; r Probenradius).

6.6 Die Temperatur

Die Temperatur wird aus der gemessenen Strahlungsintensität der Probenoberfläche bestimmt (s. [Kaschnitz, 1992]). Eine Verbindung zwischen beiden Größen ist durch das *Planksche* Strahlungsgesetz gegeben. Als Eichpunkt dient die Intensität am Schmelzübergang:

$$T(t) = \frac{c_2}{\lambda \ln \left[1 + \frac{I_s}{I(t)} \frac{\varepsilon(\lambda, T)}{\varepsilon(\lambda, T_s)} \left(\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T_s}\right) - 1 \right) \right]} \quad (6.13)$$

(t Zeit; T Temperatur; c_2 zweite *Planksche* Konstante; λ Wellenlänge; ε spektraler Emissionskoeffizient; I gemessene Intensität; Index S bezeichnet die Größen am Schmelzpunkt).

Die Emissionskoeffizienten von flüssigen Metallen sind weitgehend unbekannt. Daher wird der am Schmelzübergang vorhandene spektrale Emissionskoeffizient für den gesamten erfassten Bereich der flüssigen Phase als konstant angenommen. Der Fehler durch diese

Vereinfachung dürfte sich in Grenzen halten, da keine sprunghafte Änderung zu erwarten ist, und T logarithmisch von ϵ abhängt (s.[Seifert, 1996]).

6.7 Der kritische Druck

Die Vorgänge während des Aufheizprozesses lassen sich anschaulich an Hand einer schematischen Darstellung im P-v-Diagramm deuten (s. Abb. 2.4). Die Probe wird isobar erhitzt. Sie schmilzt und kommt wegen der hohen Aufheizrate weit in den Bereich der Überhitzung. Die heftige Zunahme der Zahl der Dampfkeime an der Nukleationskurve, die sehr eng an der Spinodale liegt (vgl. Kap. 3), führt zu einem explosiven Zerfall der überhitzten Flüssigkeit in ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Zwei-Phasen-System. Dieser Vorgang wird als Phasenexplosion bezeichnet.

Bei Beginn der Explosion tritt eine starke Zunahme der radialen Expansionsgeschwindigkeit auf. Diese wird mit der CCD-Kamera beobachtet. Mit steigendem statischen Umgebungsdruck wird die Zunahme der Expansionsgeschwindigkeit am Spinodalenübergang schwächer. Wenn sie nicht mehr auftritt, ist das ein Zeichen, daß der kritische Druck erreicht wurde. Dann sind nämlich die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Gas gleich.

Weiters ist die Phasenexplosion, sofern noch metallische Leitfähigkeit vorliegt, mit einem starken Anstieg des elektrischen Widerstandes verbunden, weil die Zahl der Streuzentren zu- und der effektive, dem Strom zur Verfügung stehende Querschnitt abnimmt, bis schließlich in axialer Richtung kein zusammenhängender Pfad metallischer Leitfähigkeit mehr existiert. Die Induktivität des Entladungskreises wirkt dem Stromabfall entgegen; es kommt zu einer induktiven Spannungsspitze. Auch diese wird bei steigendem Umgebungsdruck kleiner, muß aber bei überkritischen Übergängen nicht völlig verschwinden. Der Metall-Nichtmetall-Übergang kann nämlich in so kurzer Zeit überschritten werden, daß durch den Stromabfall eine ausreichende elektromotorische Kraft induziert wird.

7 Ergebnisse der Messungen an Golddrähten

Zur Bestimmung der kritischen Daten von Gold wurde Golddraht von 0.5 mm Durchmesser und etwa 41 mm Länge verwendet. Die Reinheit der Proben (Fa. Goodfellow, England) war mit 99.999 % angegeben.

7.1 Der kritische Druck

Die Bestimmung des kritischen Druckes erfolgte, wie bereits in Kap. 6.7 beschrieben, durch die zeitaufgelöste Messung der Volumenexpansion bei verschiedenen Umgebungsdrücken. Ein Ausbleiben der Phasenexplosion bedeutet, daß der kritische Druck erreicht oder überschritten wurde. Einige der erhaltenen Aufnahmen sind in den Abbildungen 7.2 bis 7.6 zu sehen.

Jede Aufnahme besteht aus achtzehn Einzelbildern, welche als Streifen erkennbar sind. Der zeitliche Abstand dieser Streifen beträgt $10.13 \mu\text{s}$ (s. Kap. 5.3.4). Zur Kontrolle der Justierung des optischen Aufbaus wird jedoch vor Beginn jedes Experimentes ein aus neun Einzelbildern bestehendes 'Kaltbild' aufgenommen, sodaß in den folgenden Abbildungen erst der zehnte Streifen dem Nullpunkt auf der Zeitskala entspricht.

Der auf diesem Wege erhaltene Wert für den kritischen Druck von Gold beträgt (s. Abb. 7.5):

$$P_{kr} = 5300 \text{ bar.}$$

Wie schon in Kap. 6.7 erwähnt, ist die Phasenexplosion mit einem starken Widerstandsanstieg korreliert, welcher bei gleichbleibender Ladespannung der Kondensatoren und steigendem Umgebungsdruck immer später beobachtet wird. Beim Überschreiten des oben erwähnten Wertes von 5300 bar wurde jedoch eine ungewöhnlich große Verschiebung dieses Anstiegs zu späteren Zeitpunkten registriert (s. Abb. 7.1). Dies kann als ein weiteres Indiz für das Erreichen des kritischen Druckes interpretiert werden.

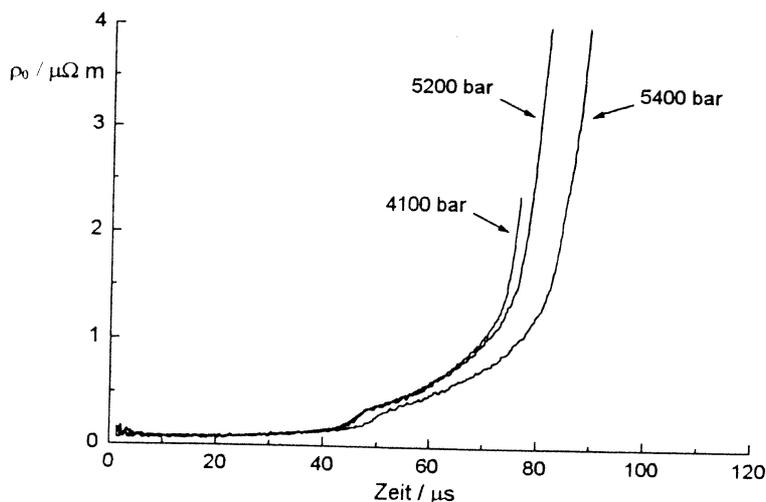


Abb. 7.1: Der zeitliche Verlauf des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstandes ρ_0 von Gold bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

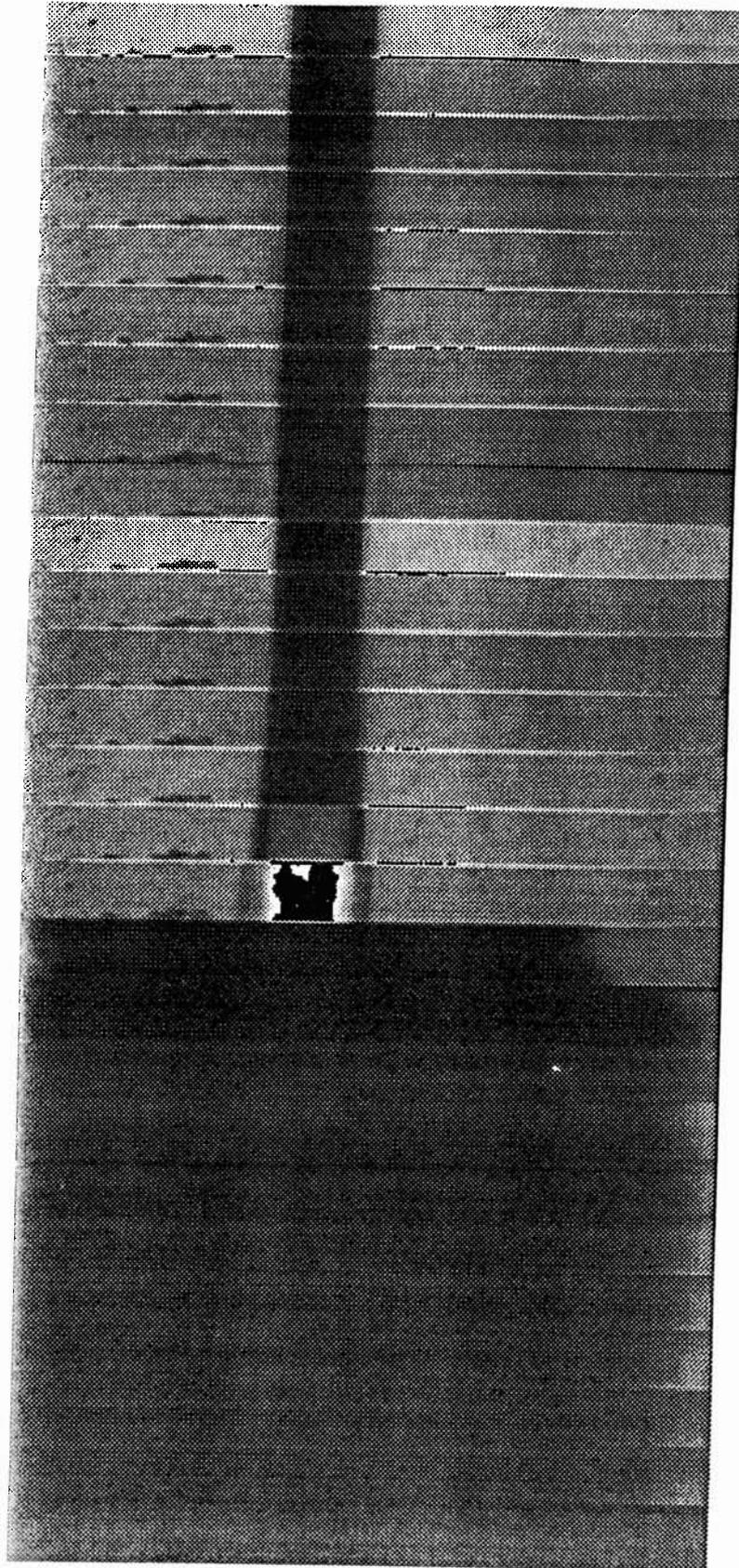


Abb. 7.2: Aufnahme des expandierenden Golddrahtes bei einem statischen Umgebungsdruck von 1010 bar. Die Phasenexplosion ist im siebzehnten Streifen erkennbar.

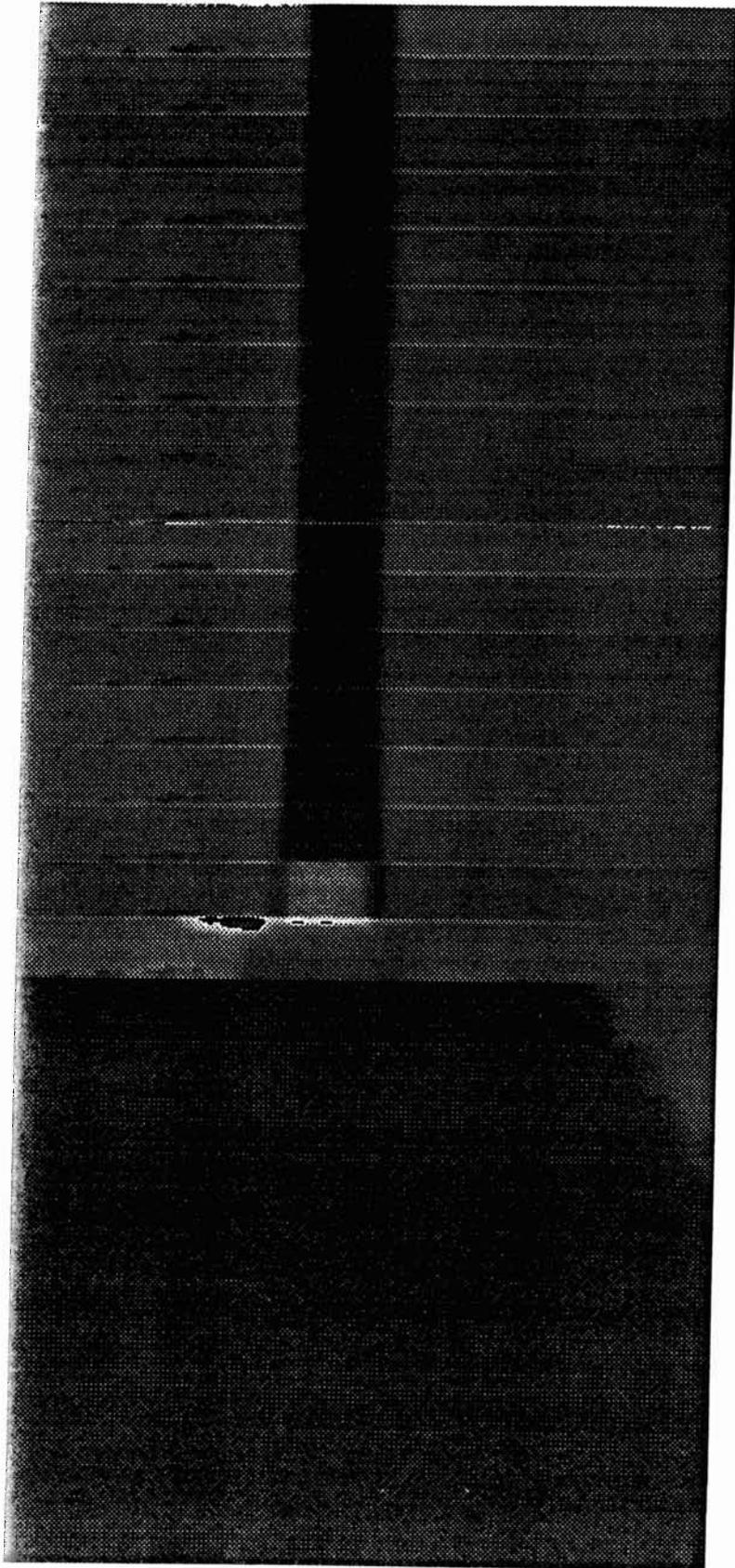


Abb. 7.3: Aufnahme des expandierenden Golddrahtes bei einem statischen Umgebungsdruck von 1575 bar.

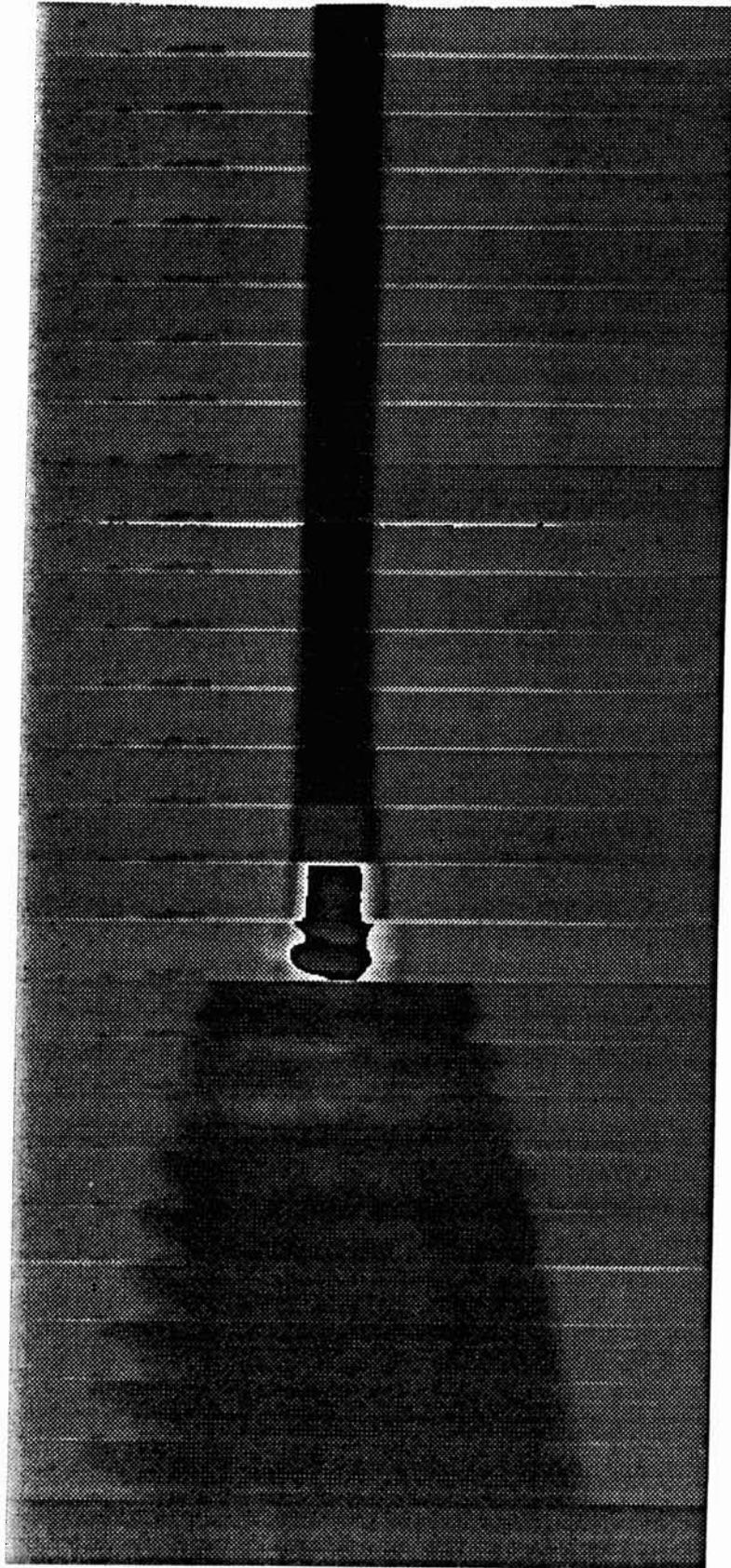


Abb. 7.4: Aufnahme des expandierenden Golddrahtes bei einem statischen Umgebungsdruck von 4050 bar.

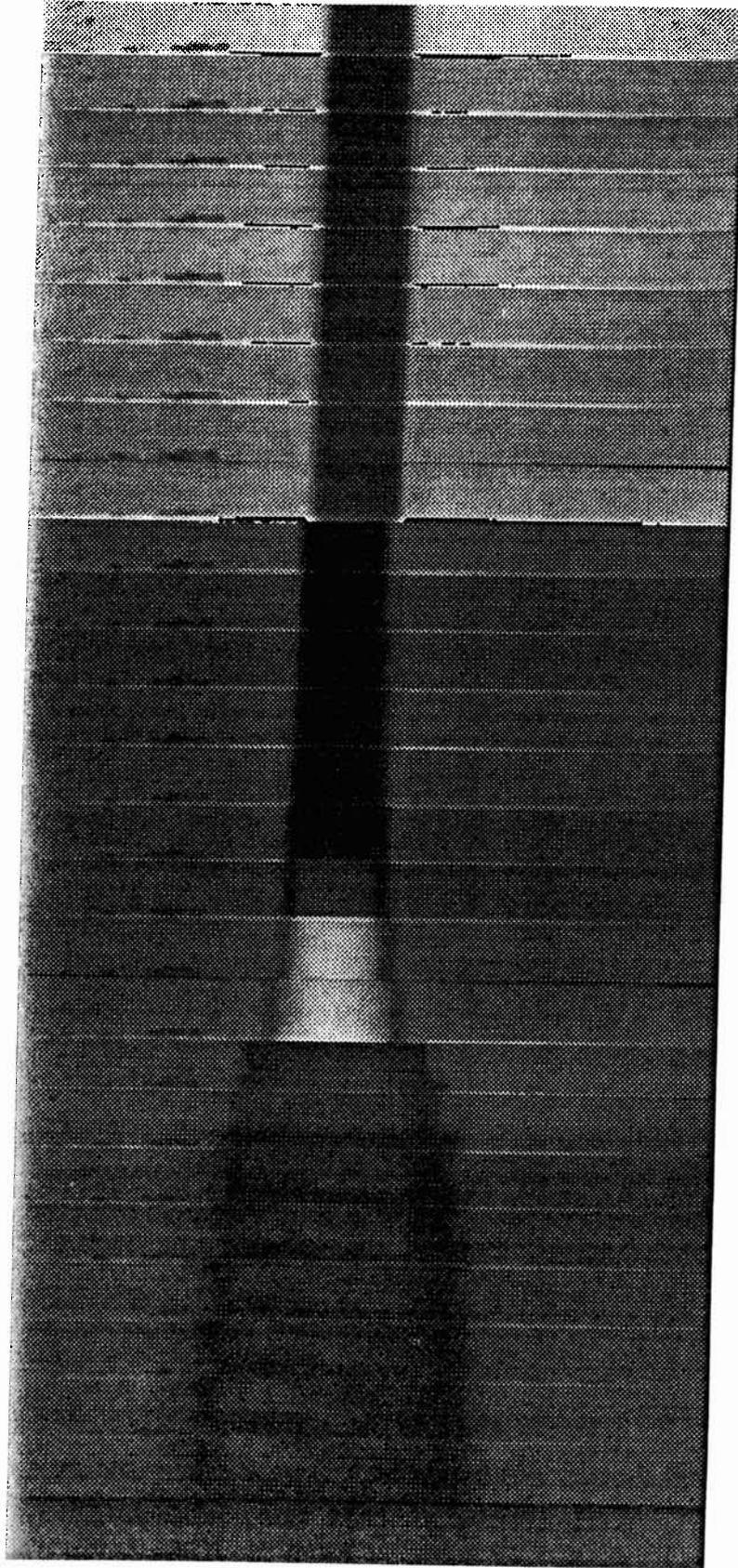


Abb. 7.5: Aufnahme des expandierenden Golddrahtes bei einem statischen Umgebungsdruck von 5312 bar.

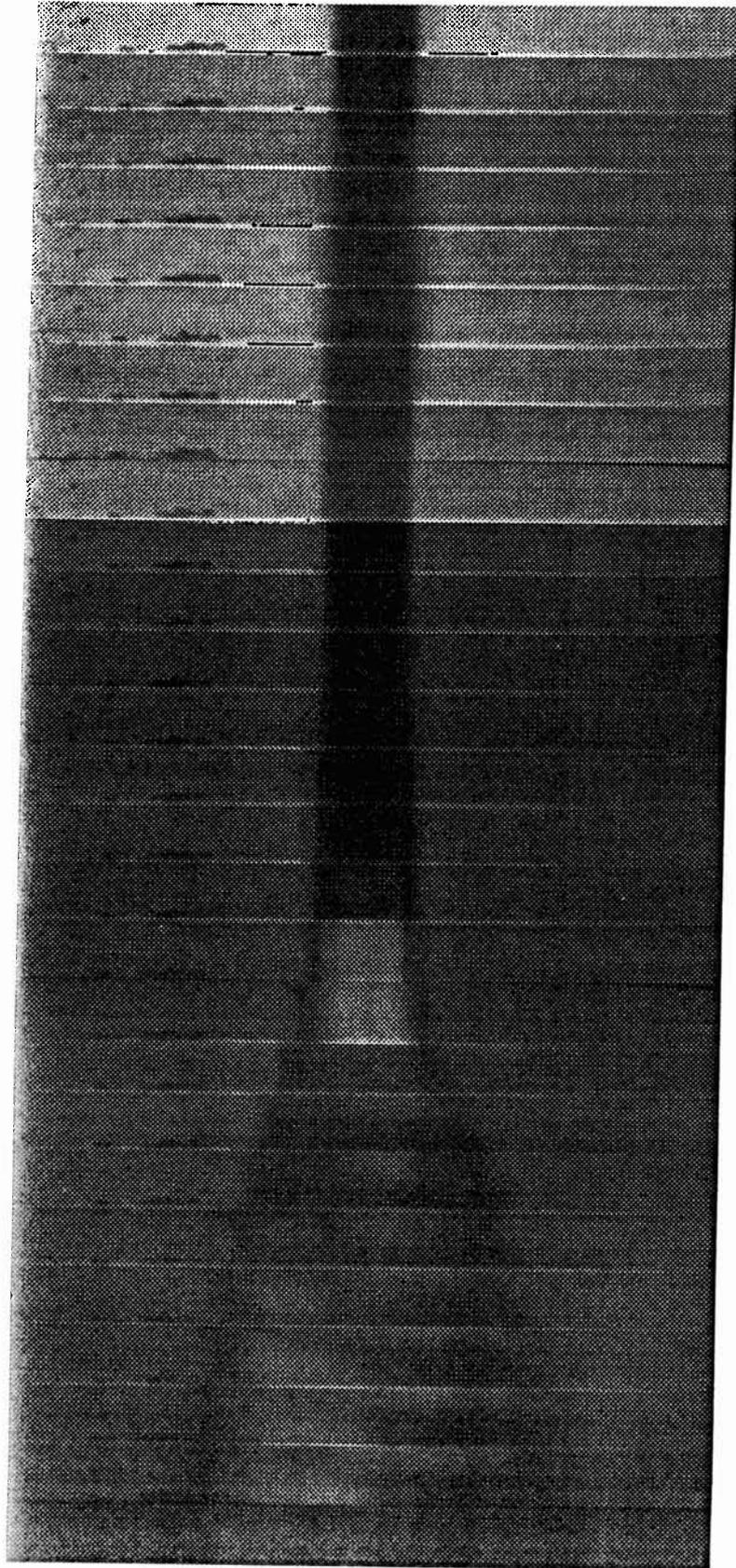


Abb. 7.6: Aufnahme des expandierenden Golddrahtes bei einem statischen Umgebungsdruck von 5610 bar.

7.2 Die Volumenexpansion, die Dichte und das kritische Volumen

Aus der gemessenen radialen Expansion kann mit Gl. (6.8) die relative Volumenexpansion und mit Gl. (6.9) der Dichteverlauf berechnet werden. Beide Verläufe zeigen eine ausgeprägte Druckabhängigkeit.

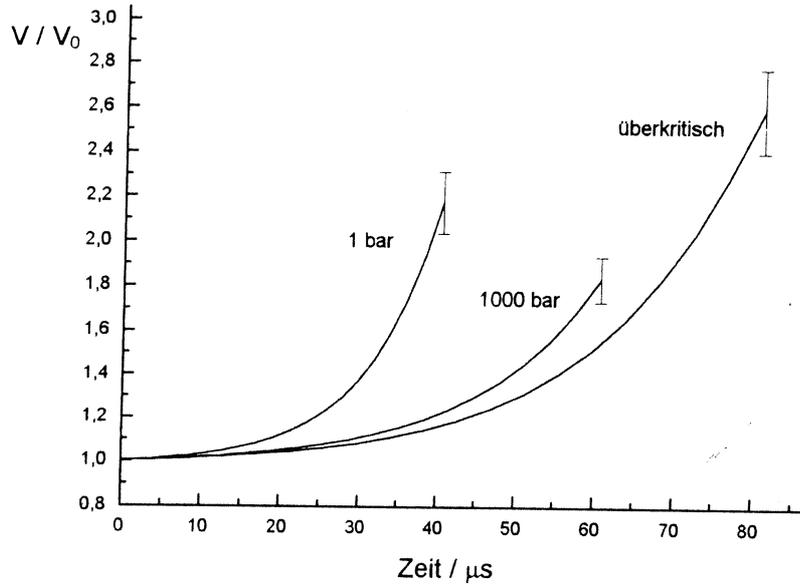


Abb. 7.7: Der zeitliche Verlauf der relativen Volumenexpansion V/V_0 von Gold bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

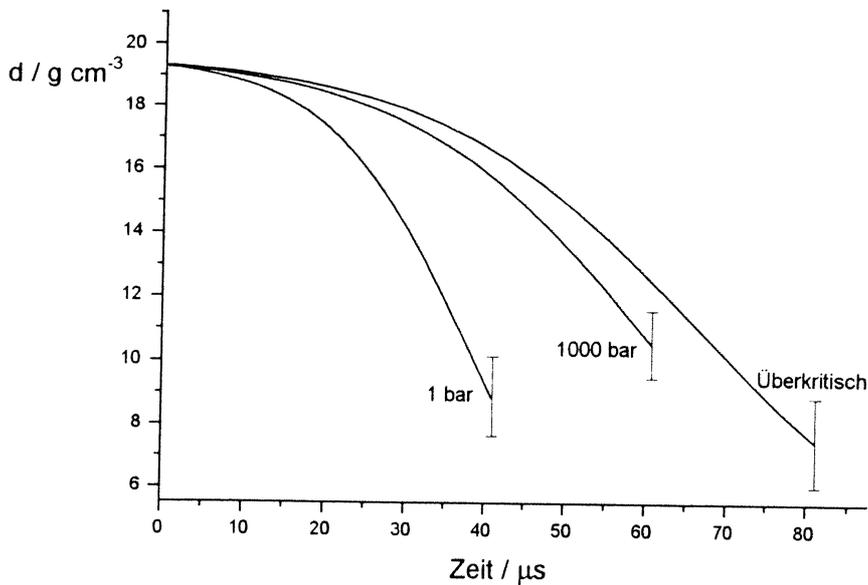


Abb. 7.8: Der zeitliche Verlauf der Dichte d von Gold bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

Für das kritische Volumen (spezifisches Volumen am kritischen Punkt) ergaben die Messungen:

$$v_{\text{krit}} = 26 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

7.3 Die kritische Temperatur und die kritische Kompressibilität

Die Temperatur der pulsaufgeheizten Proben wird durch Messung der Strahlungsintensität ihrer Oberfläche bestimmt (s. Kap. 6.6). Als Eichpunkt dient die Intensität am Schmelzübergang, welcher durch ein Intensitätsplateau leicht erkennbar ist. Die zugehörige Temperatur ist Tabellen entnehmbar.

Eine direkte Messung der kritischen Temperatur ist mit dem vorhandenen Pyrometer aus zwei Gründen nicht möglich. Erstens ist es, bedingt durch den linearen Verstärker, unmöglich einen so großen Intensitätsbereich zu registrieren, daß sowohl das Schmelzplateau, als auch die Temperatur bei der Phasenexplosion darin erfaßt sind. Zweitens liegt der Schmelzpunkt von Gold (1337.5 K) so tief, daß der Schmelzübergang nur mit der bei 1500 nm empfindlichen Photodiode detektierbar ist (s. Kap. 5.3.3). Die hohen Umgebungsdrücke werden aber in Wasser erzeugt, welches bei dieser Wellenlänge stark absorbiert.

Es sind daher Intensitätsmessungen sowohl in Luft bei Normaldruck mit der Wellenlänge 1500 nm (mit Schmelzplateau), als auch in Wasser beim kritischen Druck und mit der Wellenlänge 850 nm (ohne Schmelzplateau) erforderlich. Eine Verknüpfung zwischen diesen weit auseinanderliegenden Bereichen wird durch die spezifische Enthalpie geschaffen. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit dieser Größe benötigt, welche durch die Messungen in Luft bestimmt wird. In der flüssigen Phase zeigt die spezifische Enthalpie einen linearen Temperaturverlauf. Die Steigung dieser Geraden ist gleich der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck und Gl. (6.7) nimmt eine einfachere Form an:

$$\Delta T = \frac{1}{c_p} \Delta h \quad (7.1)$$

Unter der Annahme, daß sich das c_p bei höheren Umgebungsdrücken nicht wesentlich ändert, kann damit auch bei diesen Drücken aus der Enthalpie die zugehörige Proben temperatur in der flüssigen Phase berechnet werden. Auf diese Weise werden die Intensitätsverläufe, die kein Schmelzplateau enthalten, geeicht.

Schließlich ist noch ein zusätzliches Problem zu erwähnen, welches von der großen Leitfähigkeit des in dieser Arbeit untersuchten Materials herrührt und die Spannungsmessung betrifft. Das gemessene Spannungssignal setzt sich nämlich aus zwei Anteilen zusammen; der ohmsche Anteil beinhaltet den Spannungsabfall über der Probe und über den Kontaktwiderständen (s. Kap. 6.1). Die Kontaktwiderstände sind mit 3 - 5 m Ω näherungsweise bekannt, sodaß der Spannungsverlauf rechnerisch korrigiert werden kann. Allerdings beträgt der spezifische Widerstand von Gold bei 20 °C 2.2 $\mu\Omega\text{cm}$, sodaß ein Golddraht mit einem Durchmesser von 0.5 mm und einer Länge von 4.1 mm einen elektrischen Widerstand von nur 4.6 m Ω besitzt. Sogar bei Schmelzanfang ergibt ein spezifischer Widerstand von 14.9 $\mu\Omega\text{cm}$ ([Kaschnitz, 1992]) einen Probenwiderstand von ca. 31 m Ω . Bei so kleinen Werten führt die große Unsicherheit, mit der die Kontaktwiderstände bekannt sind, zu Fehlern in der Spannungsmessung, zumindest bis die Probe geschmolzen ist. Diese Fehler werden durch die Integralbildung bei der Berechnung der spezifischen Enthalpie aufsummiert, sodaß die erhaltenen Enthalpiewerte sehr ungenau sind. Für die Bestimmung der kritischen Temperatur sind aber die Enthalpiewerte ohnehin nicht von Bedeutung. Wichtig ist nur, daß die Enthalpieverläufe reproduzierbar sind, um eine Verknüpfung mit der Temperatur zu ermöglichen.

Für die Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abb. 7.9) in der flüssigen Phase ergab sich folgende Geradengleichung:

Temperaturbereich: $1337 \text{ K} \leq T \leq 3400 \text{ K}$	Least-Square-Fit (h in J/kg): $h(T) = 194537 + 156 T$
---	---

Der Wert für die spezifische Wärmekapazität c_p stimmt mit den Literaturwerten überraschend gut überein. Das zeigt, daß in der flüssigen Phase der Probenwiderstand genügend hohe Werte erreicht hat, um eine genauere Spannungsmessung zu erlauben.

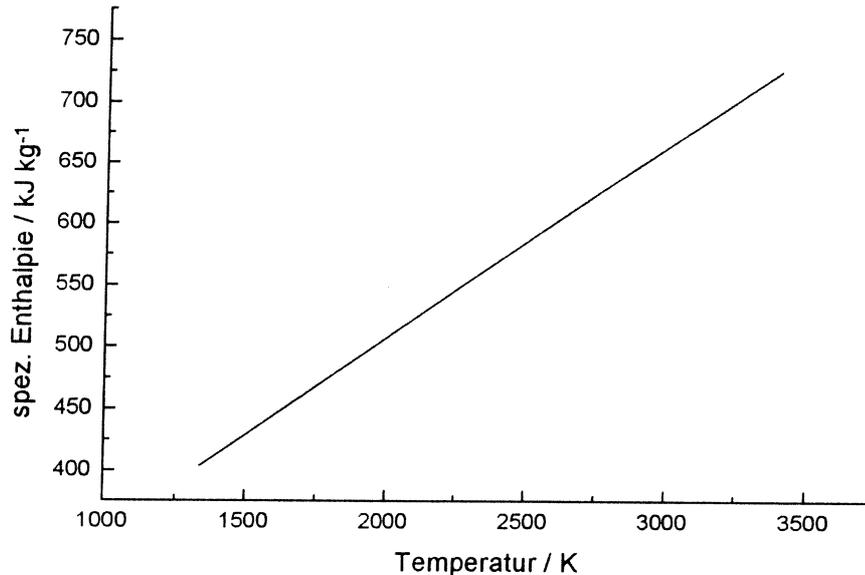


Abb. 7.9: Die spezifische Enthalpie h in Abhängigkeit von der Temperatur für Gold in der flüssigen Phase. Wegen der ungenauen Spannungsmessung (s. oben) ist die hier dargestellte Gerade zu höheren Enthalpiewerten verschoben.

Die kritische Temperatur ergab sich aus dem Temperaturverlauf bei einem Umgebungsdruck von 5400 bar (s. Abb. 7.11) zu:

$$T_{kr} = 7400 \text{ K}$$



Der Zeitpunkt zu dem die kritische Temperatur erreicht wird, wurde mit Hilfe des entsprechenden Spannungsverlaufs (s. Abb. 7.10) erhalten.

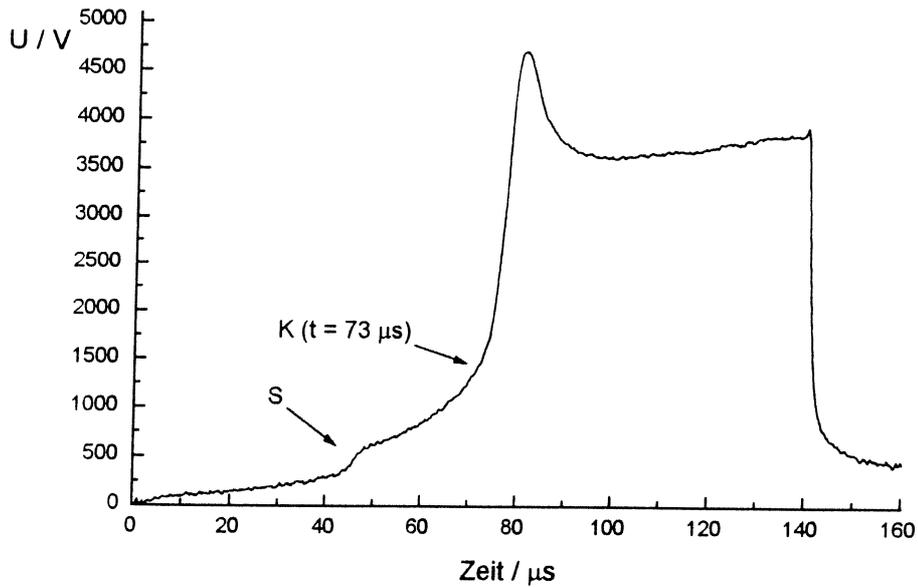


Abb. 7.10: Der Spannungsabfall U über der Goldprobe zeitlich aufgelöst. Die Ladespannung betrug 6 kV, der Umgebungsdruck 5400 bar. S bezeichnet den Schmelzübergang, K das Erreichen des kritischen Punktes.

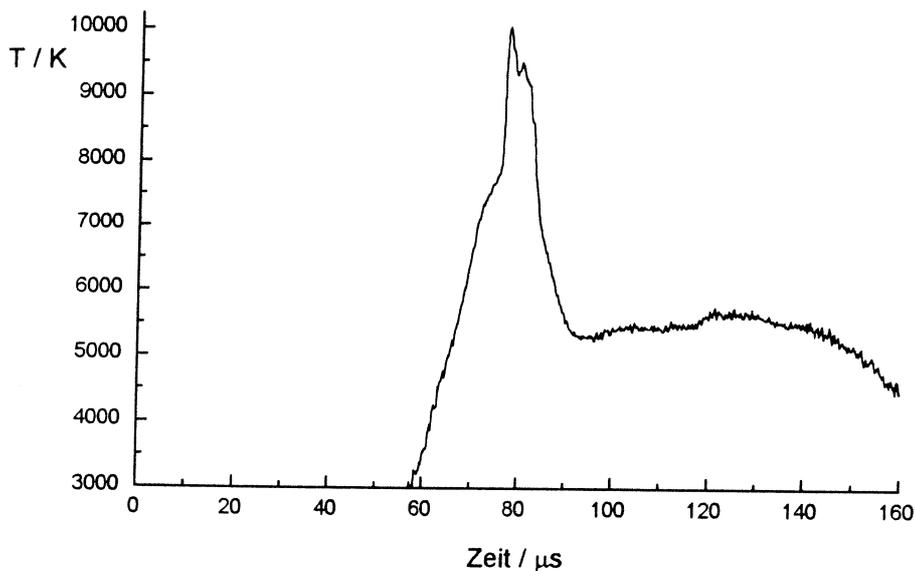


Abb. 7.11: Die Probentemperatur T zeitlich aufgelöst. Die Ladespannung betrug 6 kV, der Umgebungsdruck 5400 bar.

Die kritischen Daten (Druck P_{kr} , spezifisches Volumen v_{kr} , Temperatur T_{kr}) können zu einer charakteristischen Größe zusammengefaßt werden, der kritischen Kompressibilität z_{kr} :

$$z_{kr} = \frac{P_{kr} \cdot v_{kr}}{R \cdot T_{kr}} \quad (7.2)$$

(R Gaskonstante)

Für Gold ergibt sich daraus ein Wert von:

$$z_{kr} = 0.22$$

8 Fehlerbetrachtung

8.1 Die relative Volumenexpansion, die Dichte und das kritische Volumen

Die Position der Drahtkante kann am Bildschirm auf 1 Pixel genau bestimmt werden. Der Abstand der zwei Drahtkanten ist gleich dem Probendurchmesser, welcher somit auf 2 Pixel genau bestimmt wird. Diese Unsicherheit ergibt bei der gewählten Drahtvergrößerung einen Fehler für den Probendurchmesser von etwa 4 %. Kurz vor der Phasenexplosion verdoppelt sich die Unsicherheit bei der Bestimmung der Drahtkantenposition. Durch die radiale Expansion ist aber auch der Probendurchmesser erheblich größer, sodaß sich der entsprechende relative Fehler nur auf 6 % erhöht.

Die Volumenexpansion und die Dichte hängen quadratisch vom Probendurchmesser ab. Ihr relativer Fehler ist demnach doppelt so groß und beträgt etwa 8 % bzw. 12 %.

Das spezifische Volumen ist gleich der reziproken Dichte, sodaß es mit einem gleich großen Fehler behaftet ist. Für das kritische Volumen wird allerdings ein größerer Fehler von 20 % angenommen. Der Grund dafür ist, daß das zeitliche Auflösungsvermögen des Bildaufnahmesystems etwa 10 μs beträgt und damit die Expansion nicht beliebig nahe der Spinodale gemessen werden kann.

8.2 Der kritische Druck

Die Druckmessung berücksichtigt nur den statisch vorgegebenen Umgebungsdruck. Zusätzliche Druckkomponenten treten durch den Expansionsdruck, den Verdampfungsdruck und den Pinchdruck auf. Insgesamt dürften aber diese Anteile 100 bar nicht überschreiten (s. auch [Kaschnitz, 1992]). Zusammen mit dem systematischen Fehler aufgrund der Kalibrierung des Piezoquarzes sollte der Gesamtfehler weniger als 200 bar betragen. Wegen der guten Reproduzierbarkeit der Messungen wird dieser Wert auch für den Fehler des kritischen Druckes angenommen.

8.3 Die kritische Temperatur

Die Temperaturmessung wird vor allem durch die Annahme eines bei der Aufheizung der flüssigen Phase konstanten Emissionskoeffizienten verfälscht. Bei Annahme einer Änderung dieser Größe um 20 % ergeben sich dadurch, nach einer Rechnung von [Seifter, 1996], Fehler von 8 % bei einer Temperatur von 7000 K.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Unsicherheit von ca. $\pm 2 \mu\text{s}$ in der Bestimmung des Zeitpunkts, in dem der kritische Punkt erreicht wird. Dadurch ergibt sich im Bereich der kritischen Temperatur ein Fehler von etwa 4 %.

Schließlich wurde bei der Eichung der bei höheren Umgebungsdrücken angenommenen Intensitätskurven eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität c_p bei diesen Drücken vernachlässigt. Dadurch erhöht sich der Gesamtfehler; er wird mit 15 % abgeschätzt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden mit Pulsaufheizexperimenten die kritischen Daten von Gold ermittelt. Zur Erzeugung des kritischen Druckes wurde ein neues Hochdruckgefäß erstmals in Betrieb genommen und im Bereich der Dichtung geringfügig weiterentwickelt. Zur Bestimmung des kritischen Volumens wurde die Volumenexpansion der stoßaufgeheizten Drahtproben mit einer CCD - Kamera gemessen. Die kritische Temperatur konnte durch eine Kombination pyrometrischer Messungen, in Luft bei Normaldruck und in Wasser beim kritischen Druck, ermittelt werden. In Tab. 9.1 ist ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Daten anderer Autoren zusammengestellt (aus [Ohse und Tippelskirch, 1977]):

Tabelle 9.1: Kritische Daten von Gold im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren.

T_{kr} ...kritische Temperatur; P_{kr} ...kritischer Druck; v_{kr} ...kritisches Volumen.

*...theoretisch ermittelte Werte.

T_{kr} (K)	P_{kr} (bar)	v_{kr} (cm ³ mol ⁻¹)	Autor (Jahr)
7400 ± 1100	5300 ± 200	26 ± 5	diese Arbeit
5557	376	358	Gates et al (1960)*
9500			Grosse (1962)*
8100	4620	45	Morris (1964)*
8267	6265	40	Young und Alder (1971)*
4820			Martynyuk et al (1974)

Bei Versuchen auch den kritischen Druck von Silber zu bestimmen, konnte ein Maximaldruck von etwa 5700 bar erreicht werden. Wie das Experiment gezeigt hat, wären dazu aber, entgegen den Aussagen der Theorie (ca. 5000 bar), etwa 6000 - 6500 bar notwendig gewesen. Es sind also weitere Dichtungsverbesserungen beim Hochdruckgefäß durchzuführen. Eine mögliche Lösung wäre die Konstruktion neuer Stützringe aus einem anderen Material oder eine Kombination zweier Stützringe aus verschiedenen Materialien. Durch die gleichzeitige Verwendung zweier Pumpen würden kleine Undichtheiten an Bedeutung verlieren, weil dann in der Zeit, in der eine Pumpkolben zurückfährt, die andere Pumpe weiterpumpen könnte.

Ein absolut messendes Pyrometer würde die Bestimmung der kritischen Temperatur dadurch vereinfachen, daß eine Kalibrierung der Intensitätssignale durch das Schmelzplateau nicht mehr notwendig wäre. Eine Bestimmung des Emissionskoeffizienten, etwa durch Ellipsometrie, würde die Genauigkeit der Messung bei diesen hohen Temperaturen erheblich verbessern.

Schließlich hat sich gezeigt, daß bei elektrisch sehr gut leitenden Materialien im Hochdruckgefäß die Bestimmung thermophysikalischer Daten, wie die Enthalpie und der spezifische elektrische Widerstand, sehr ungenau ist. Für solche Fälle wäre eine Spannungsmessung mittels Meßschneiden, wie sie beim Niederdruckgefäß durchgeführt wird (s. [Seifter, 1996]), vermutlich geeigneter.

10 Literaturverzeichnis

ATKINS P. W.: *Physical Chemistry, Second Edition*, Oxford University Press, 1982

FLIESSBACH T.: *Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 2. Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag - Heidelberg; Berlin; Oxford, 1995

JÄGER H.: *Die physikalischen Vorgänge bei elektrischen Drahtexplosionen*, Habilitationsschrift, Universität Kiel, 1970

KASCHNITZ E.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten verschiedener Metalle bei ohmscher Pulsaufheizung im Mikrosekundenbereich*, Dissertation, Technische Universität Graz, 1992

NUSSBAUMER G.: *Weiterentwicklung der zeitaufgelösten Expansions- und Spannungsmessung bei Mikrosekunden - Pulsheizexperimenten*, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 1993

OBENDRAUF W.: *Strahlungsmessung an stossaufgeheizten Drahtproben*, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 1991

OHSE R. W., TIPPELSKIRCH H.: *The critical constants of the elements and of some refractory materials with high critical temperatures (A review)*, High Temp. - High Press., vol. 9, 367, 1977

OTTER C.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Zink im Überhitzungsbereich der flüssigen Phase bis zum kritischen Punkt*, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 1994

POTTLACHER G.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Metallen bis in den Überhitzungsbereich der flüssigen Phase*, Dissertation, Technische Universität Graz, 1987

SEIFTER A.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen - Nickel - Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsaufheizung*, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 1996

SEYDEL U., FUCKE W., WADLE H.: *Die Bestimmung thermophysikalischer Daten flüssiger hochschmelzender Metalle mit schnellen Pulsheizexperimenten*, Verlag Dr. Peter Mannhold, Düsseldorf, 1980

SHERMAN W. F., STADTMULLER A. A.: *Experimental Techniques in High - Pressure Research*, John Wiley & Sons Ltd., 1987

YOUNG D. A., ALDER B. J.: *Critical Point of Metals from the van der Waals Model*, Phys. Rev. A, vol. 3(1), 364, 1971

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Jäger am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz durchgeführt. Ihm sei für sein Entgegenkommen, die Bereitstellung der apparativen Mittel und die kritische Durchsicht der Arbeit herzlichst gedankt.

Ich danke Herrn Ass.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher für seine Unterstützung und Beratung in einer besonders freundschaftlichen Atmosphäre. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Dipl.-Ing. Achim Seifert und Dr. Wolodimir Didouch, die neben ihrer kompetenten Hilfeleistung, weiters dafür sorgten, daß im Labor ein besonders angenehmes Arbeitsklima herrschte.

Herzlichst bedanke ich mich beim Herrn Dr. Erhard Kaschnitz für seine immerwährende Gesprächsbereitschaft und Beratung im Laufe dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Herren Rupert Maierhofer von der Institutswerkstätte und Ing. Josef Pichler die, wann immer es nötig war, die Zeit fanden mir zu helfen, sowie allen ungenannten Mitgliedern dieses Institutes.

Schließlich bin dem Herrn Ing. Moser von der Fa. Böhler Hochdrucktechnik zu Dank verpflichtet, der mir bei der Weiterentwicklung einiger Teile des Hochdruckgefäßes mit seinen Vorschlägen sehr geholfen hat. Leider ist Herr Ing. Moser vor kurzem bei einem Autounfall ums Leben gekommen.

TU GRAZ
II
125.625