

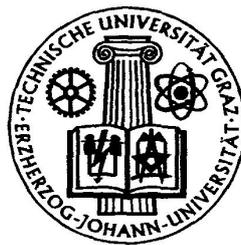
Christian Brunner

Thermophysikalische Daten von pulsgeheiztem Zirkonium und Platin in der festen und flüssigen Phase

Diplomarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades Diplomingenieur der Studienrichtung Technische Physik

durchgeführt am
Institut für Experimentalphysik



Technische Universität Graz

Betreuer:
Ao.Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher

2002

Kurzfassung:

Thermophysikalische Daten von flüssigen Metallen sind von großem Interesse als Eingangsdaten für numerische Simulationsrechnungen bei Gießprozessen. In dieser Arbeit werden Messungen der thermophysikalischen Eigenschaften von festem und flüssigem Zirkonium und Platin präsentiert. Diese Messungen der thermophysikalischen Eigenschaften weit in die flüssige Phase hinein werden mittels ohmscher Pulsheiztechnik durchgeführt, wobei Aufheizraten von bis zu 10^8 K/s erreicht werden, die garantieren, dass sich die Geometrie der Probe trotz der Schwerkraft innerhalb dieser wenigen μ s an Messzeit in der flüssigen Phase nicht ändert. Die Messungen werden an Zirkonium- und Platindrähten mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer mittleren Länge von ca. 50 mm durchgeführt. Durch Messung des Stroms durch die Probe, des Spannungsabfalls entlang der Probe und der Strahlungstemperatur der Drahtoberfläche als Funktion der Zeit kann man die spezifische Enthalpie, die spezifische Wärmekapazität, den spezifischen elektrischen Widerstand, und unter Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes die Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit als Funktion der Temperatur ermitteln. Ein μ s-DOAP kann auch noch das Verhalten des temperaturabhängigen normalen spektralen Emissionskoeffizienten untersuchen, was zu einer genaueren Ermittlung der Temperatur führt, da man die bisherige Annahme eines konstanten normalen spektralen Emissionskoeffizienten in der flüssigen Phase nun nicht mehr benötigt. Die erhaltenen Daten werden diskutiert und mit Werten aus der Literatur verglichen. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb der Unsicherheitsgrenzen.

Abstract:

Thermophysical data of liquid metals are of important interest for input data of numerical simulation at casting. Within this work the measurement of thermophysical properties of solid and liquid Zirconium and Platinum is presented. These measurements of thermophysical properties far into the liquid phase are carried out by an ohmic pulse heating technique reaching heating rates up to 10^8 K/s, which guarantees that the geometry of the sample remains stable within the few μ s of measuring time in the liquid phase in spite of gravity. The measurements are performed on wire shaped Zirconium and Platinum with a diameter of 0,5 mm and an average length of about 50 mm. By measuring the current through the sample, the voltage drop along it and the radiation temperature of its surface as a function of time, one can calculate the specific enthalpy, specific heat capacity, specific electrical resistivity, and using the Wiedemann-Franz law thermal conductivity and thermal diffusivity as a function of temperature. By means of a μ s-DOAP one can also investigate the behaviour of temperature depending normal spectral emissivity, which leads to a more accurate determination of temperature and makes the former assumption of constant normal spectral emissivity in the liquid phase unnecessary. The investigated data are discussed and compared with literature values. They show a good agreement within their limits of uncertainties.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 - Einleitung	5	
Kapitel 2 - Messaufbau des μ s-Pulsheizexperiments.....	7	
2.1 Allgemeines.....	7	
2.2 Elektrischer Aufbau.....	8	
2.3 Durchführung des Experiments.....	9	
2.4 Messgrößen	10	
2.4.1 Strommessung	10	
2.4.2 Spannungsmessung.....	11	
2.4.3 Messung der Strahlungsintensität.....	14	
2.4.4 Messung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten	17	
2.4.4.1 Polarimeter.....	17	
2.4.4.2 Aufbau	17	
Kapitel 3 - Datenauswertung	21	
3.1 Allgemeines.....	21	3.2
Temperatur	22	
3.3 Spezifische Enthalpie	27	
3.4 Spezifische Wärmekapazität	28	
3.5 Spezifischer elektrischer Widerstand	28	
3.6 Wärmeleitfähigkeit.....	30	
3.7 Temperaturleitfähigkeit.....	31	
3.8 Normaler spektraler Emissionskoeffizient	32	
3.8.1 Allgemeines.....	32	
3.8.2 Fresnelkoeffizienten	34	
3.8.3 Polarisiertes Licht	39	
3.8.4 Stokes-Formalismus	42	
Kapitel 4 - Ergebnisse	46	
4.1 Zirkonium.....	46	
4.1.1 Allgemeines	46	
4.1.2 Normaler spektraler Emissionskoeffizient	49	
4.1.3 Spezifische Enthalpie	53	
4.1.4 Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	55	
4.1.5 Spezifischer elektrischer Widerstand ohne Korrektur der Volumszunahme.....	57	
4.1.6 Dichte.....	60	
4.1.7 Korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand.....	61	

4.1.8 Wärmeleitfähigkeit	63	
4.1.9 Temperaturleitfähigkeit	64	
4.2 Platin.....	66	
4.2.1 Allgemeines	66	
4.2.2 Normaler spektraler Emissionskoeffizient	68	
4.2.3 Spezifische Enthalpie	71	
4.2.4 Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	73	
4.2.5 Spezifischer elektrischer Widerstand ohne Korrektur der Volumszunahme.....	73	
4.2.6 Dichte.....	76	
4.2.7 Korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand	77	
4.2.8 Wärmeleitfähigkeit	79	
4.2.9 Temperaturleitfähigkeit	80	
Kapitel 5 - Unsicherheitsbetrachtung	82	
5.1 Allgemeines.....	82	5.2
Statistik.....	85	
5.3 Unsicherheitsanalyse	89	
5.4 Zusammenfassung der relativen Messunsicherheiten	93	
Kapitel 6 - Zusammenfassung und Ausblick	94	
6.1 Allgemeines.....	94	6.2
Zirkonium	94	
6.3 Platin.....	97	
6.4 Verbesserungsvorschläge	98	
Kapitel 7 - Literaturnachweis	100	

Kapitel 1

Einleitung

Dank der rasanten Entwicklung der Computer sind in den letzten Jahren numerische Simulationsprozesse immer wichtiger und interessanter geworden und stellen heutzutage einen wichtigen Faktor bei Gießprozessen in der Metallindustrie dar. Daher herrscht eine gesteigerte Nachfrage an immer noch genaueren thermophysikalischen Daten von Reinmetallen und Metalllegierungen, die als Eingangsdaten für diverse Simulationen benötigt werden.

Mit dem am Institut für Experimentalphysik in Graz aufgebauten schnellen Entladungskreis können thermophysikalische Daten für elektrisch leitende Materialien erhalten werden. Es handelt sich dabei um eine ohmsche Pulsheizanlage, bei der die gewählte drahtförmige Probe mittels Strom von einer Kondensatorbatterie über einen stark gedämpften elektrischen Schwingkreis innerhalb weniger μs weit in die flüssige Phase hinein erhitzt wird. Dabei wird der Strom durch die Probe, der Spannungsabfall entlang der Probe, die Strahlungstemperatur der Drahtoberfläche und im Allgemeinen auch die Volumenexpansion als Funktion der Zeit gemessen. Aus diesen Primärdaten kann dann die spezifische Enthalpie, die spezifische Wärmekapazität, der spezifische elektrische Widerstand und mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit als Funktion der Temperatur errechnet werden. Da auf die Drahtprobe (vertikal eingespannt) stets die Schwerkraft wirkt, muss das Experiment sehr schnell von statten gehen, da sonst der Draht in der flüssigen Phase in sich zusammenfiele bzw. zumindest Ausbuchtungen bekäme, die eine Messung verfälschen würden. Das erfordert eine Zeitskala im μs -Bereich und ein sehr schnelles optisches Pyrometer, mit dem die Strahlungsintensität der Drahtoberfläche ermittelt wird. Zur Ermittlung der Temperatur aus der Strahlungsintensität wird das Plancksche Strahlungsgesetz verwendet. Das setzt jedoch die Annahme voraus, dass der normale spektrale Emissionskoeffizient in der flüssigen Phase konstant ist, das heißt, den Wert, den er am Schmelzübergang hat, auch beibehält. Das kann jedoch zu falschen Temperaturwerten führen, wenn sich eben dieser normale spektrale Emissionskoeffizient in der flüssigen Phase doch ändert.

Um dieses Problem zu beseitigen wurde vor einigen Jahren der Pulsheizanlage ein μs -Division-of-Amplitude-Photopolarimeter hinzugefügt. Damit ist eine direkte Messung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten möglich, und somit eine genauere Ermittlung der Temperatur der Drahtprobe. Der physikalische Hintergrund bei dieser Messung ist die Ermittlung der Änderung des Polarisationszustandes eines primär linear polarisierten Laserstrahls mit einer Wellenlänge von 684,5 nm infolge Reflektion an der erhitzten Oberfläche der Drahtprobe. Auch in diesem Fall muss die Messung infolge der Zeitskala im μs -Bereich ohne bewegte Teile auskommen. Die Auswertung erfolgt über den Stokes-Formalismus.

Vermessen werden Zirkonium- und Platindrahtproben. Die erhaltenen thermophysikalischen Daten werden durch Ergebnisse einer DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetry) ergänzt, die ebenfalls am Institut für Experimentalphysik durchgeführt wird. Schließlich werden die Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen und diskutiert.

Kapitel 2

Messaufbau des μ s-Pulsheizexperiments

2.1. Allgemeines

Die Pulsheizmethode (oder auch Drahtexplosionsmethode) basiert im Wesentlichen auf der ohmschen Aufheizung von Drahtproben durch einen kurzen Stromimpuls. Dabei wird der Strom durch die Probe, der Spannungsabfall über die Probe, die Strahlungstemperatur der Drahtoberfläche und im Allgemeinen auch die Volumenexpansion als Funktion der Zeit gemessen. Für diese Arbeit stand jedoch keine CCD-Kamera zur Verfügung, daher musste auf Literaturwerte für die Expansion zurückgegriffen werden. Abbildung 2.1 zeigt einen typischen Messdatensatz in Abhängigkeit von der Zeit, wie er bei einem Pulsheizexperiment von der 12 Bit AD-Karte geliefert wurde, in diesem Fall für Zirkonium.

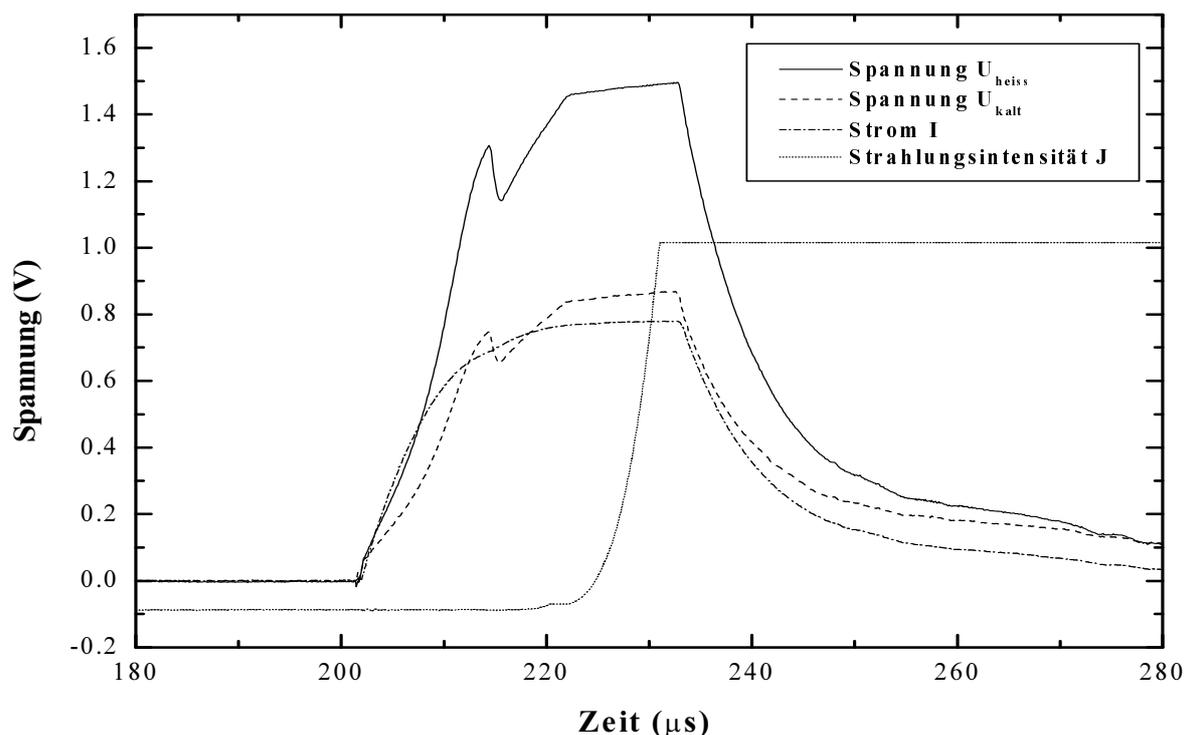


Abbildung 2.1: Messdatensatz für ein einzelnes Pulsheizexperiment mit Zirkonium in

Abhängigkeit von der Zeit.

2.2. Elektrischer Aufbau

Das Schaltbild des verwendeten Entladekreises ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Der zum Aufheizen der Probe notwendige Strompuls mit einer zeitlichen Länge von einigen zehn μs (im Falle von Zirkonium etwa $30 \mu\text{s}$) wird von einem RLC-Entladungskreis erzeugt. Die Energie ist in einer Batterie von parallelgeschalteten Kondensatoren mit einer Gesamtkapazität von $540 \mu\text{F}$ gespeichert. Bei maximaler Ladespannung von 10 kV stehen 27 kJ an elektrischer Energie zur Verfügung. Abhängig vom Material und Probendurchmesser wird die Kondensatorbatterie auf 3 bis 10 kV aufgeladen.

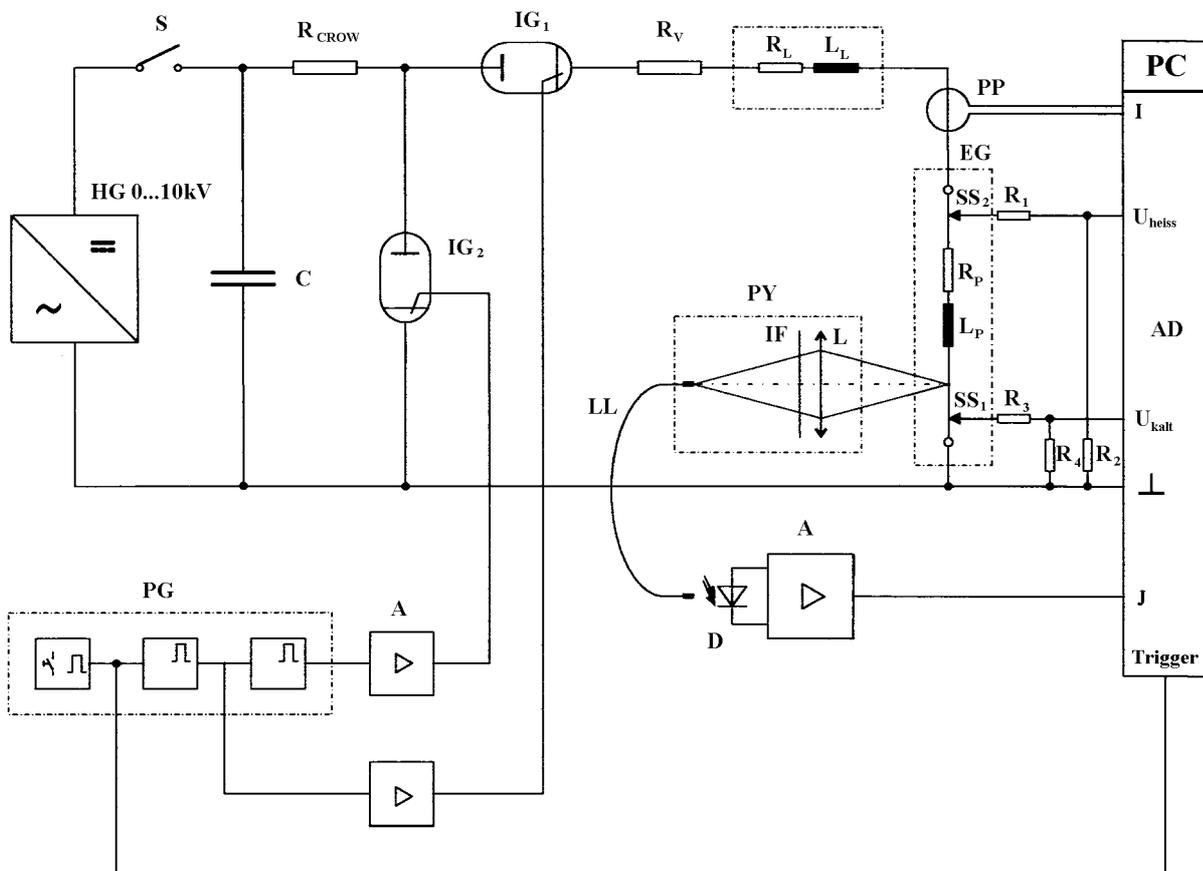


Abbildung 2.2: Schematischer Schaltplan des verwendeten Entladekreises.

HG...Hochspannungsnetzteil; S...Schalter; C... $540 \mu\text{F}$ Kondensatorbank; R_{CROW} ...Crowbarwiderstand (Kurzschlusswiderstand); IG_1 ...Startignitron; IG_2 ...Löschignitron; R_V ...Anpasswiderstand; R_L/L_L ...Widerstand und Induktivität der Leitungen; R_P/L_P ...Widerstand und Induktivität der Probe; R_1 - R_4 ...Spannungsteilerwiderstände; $\text{SS}_{1,2}$...Spannungsschneiden; PP...Pearson-Sonde; EG...Entladegefäß; PY...Pyrometer; L...Linse; IF...Interferenzfilter; LL...Glasfaser-Lichtleiter; D...Photodiode; A...Verstärker; AD...Analog-Digital-Wandler; PC...Computer zur Datenerfassung; PG...Pulsgenerator; I, U_{heiss} , U_{kalt} , J...gemessene Signale des Stroms, der Spannungen und der Strahlungsintensität.

Der durch die Probe fließende Strom erreicht Werte bis maximal 10 kA . Der größte Teil der

elektrischen Energie wird vom Anpasswiderstand ($R_V = 0,25 \Omega$), der geringste Teil von der Probe selbst aufgenommen. Um die Probengeometrie auch in der flüssigen Phase aufrechtzuerhalten, d.h. um ein Verbiegen und Knicken des Drahts und eine damit verbundene Fehlmessung der Strahlungsintensität zu verhindern, sind Aufheizraten in der Größenordnung von 10^8 K/s notwendig. Die Pulsform des Stroms sollte dabei möglichst rechteckig sein, um Stromänderungen und damit verbundene induktive Spannungsanteile während der flüssigen Phase gering zu halten. Um diese Pulsform zu erhalten ist der Entladungskreis stark überdämpft (Kriechfall einer Schwingung). Als Plattform, auf der sämtliche Komponenten der Messgeräte montiert werden können, dient eine große Betonplatte mit einer darauf montierten eloxierten, mit Gewinden versehenen Aluminiumplatte.

2.3. Durchführung des Experiments

Nach dem Laden der Kondensatorbatterie C mit dem Hochspannungsnetzteil HG wird das Experiment manuell mit einem Taster am Pulsgenerator PG gestartet. Der Pulsgenerator liefert bis zu fünf TTL-Impulse, die zu vorgewählten Zeitpunkten die Ignitrons und den AD-Wandler auslösen. Als erstes wird der AD-Wandler zur Datenerfassung im Computer getriggert. Nach $200 \mu\text{s}$ wird das Startignitron IG_1 gezündet. Aufgrund der niedrigen Induktivität des gesamten Kreises erreicht der Strom innerhalb weniger μs seinen maximalen Wert. Die Stromanstiegsgeschwindigkeit beträgt etwa $10^8 - 10^9 \text{ A/s}$. Die Drahtprobe erhitzt sich nun mit einer Temperaturanstiegsrate von 10^8 K/s weit in den flüssigen Bereich hinein. Jenachdem, wie weit der Temperaturanstieg gewünscht ist, wird die Entladung nach ca. $30 \mu\text{s}$ bis $50 \mu\text{s}$ (Experimentierdauer, Triggerzeit) durch Zünden des Löschignitrons IG_2 beendet. Dadurch wird der Stromkreis mit der Drahtprobe kurzgeschlossen und die Restenergie über den Crowbarwiderstand R_{CROW} entladen. Unterliese man das, würde der im Metaldampf zu brennen beginnende Lichtbogen die Probenhalterung beschädigen und das Entladegefäß stark verschmutzen.

Ignitrons sind Quecksilberschalter mit Durchbruchspannungen größer 50 kV , die sehr große Ströme (kA) in extrem kurzer Zeit (200 ns) schalten können. Sie brauchen dazu einen Spannungsimpuls von etwa 3 kV . Näheres zu diesen Ignitronschaltröhren findet sich in [1] und vor allem in [2].

Der ohmsche Widerstand R_{CROW} ist so ausgelegt, dass der Entladungskreis auch bei durchgeschaltetem Ignitron IG_2 so stark gedämpft ist, dass er nicht durchschwingen kann (aperiodischer Grenzfall). Er besteht aus 18 Graphitstäben in Serienschaltung mit einem Gesamtwiderstand von $0,2 \Omega$. Der ohmsche Anpasswiderstand R_V dient zur Formung des Stromimpulses und ist variabel gehalten, um unabhängig vom Probenmaterial und dessen Widerstand einen möglichst rechteckigen Stromimpuls zu erzeugen (siehe Kapitel 2.4.1). Er besteht aus einem mäanderförmig gebogenem Widerstandsdraht und kann je nach Probenmaterial entweder auf $0,25 \Omega$ oder $0,75 \Omega$ eingestellt werden. L_L ist die Induktivität der Zuleitungen zum Entladegefäß. Diese Zuleitungen bestehen aus unisolierten Kupferblechen oder flexiblen Massekabeln, die durch PVC-Schläuche isoliert sind. Das Entladegefäß hat zusammen mit der Probe eine Induktivität L_p . Der Spannungsabfall U wird mit einem ohmschen Spannungsteiler $R_1 - R_4$ und der Strom I mit einer Pearson-Stromsonde, welche nach dem Induktionsprinzip funktioniert, gemessen. Die Ladeeinheit HG der Kondensatorbatterie C ist ein Hoch- und Gleichspannungsnetzgerät. Ein Sicherheitskurzschlussbügel und ein mechanischer Schalter mit Vorwiderstand zum Entladen der Restspannung ergänzen den elektrischen Aufbau des Entladungskreises. Da während der Entladung ein extrem hoher Stromanstieg dI/dt von bis zu 10^8 A/s auftritt, müssen alle Messkabel und Messeinrichtungen abgeschirmt werden, um elektromagnetische Einstreuungen und somit

Fehlerquellen zu vermeiden. Dazu sind alle Messkabel koaxial ausgeführt und zusätzlich in Kupferleitungen verlegt. Die Messdatenerfassung aller Größen erfolgt mit einer Computeranlage, welche in einer geschirmten Messkabine untergebracht ist. Die Kupferleitungen sind an Ausstülpungen dieser Messkabine angelötet. Somit ist der gesamte elektrische Messkreis in einem Faraday-Käfig vor allen Einstreuungen geschützt. Zusätzlich befindet sich auch die Steuerelektronik und die Datenerfassung des Polarimeters in dieser geschirmten Messkabine.

2.4. Messgrößen

Die zeitaufgelösten Messgrößen sind der Strom, der durch den Probendraht (Durchmesser 0,5 mm, durchschnittliche Länge zwischen den Spannungsschneiden ca. 50 mm) fließt, der Spannungsabfall zwischen den Spannungsschneiden am Draht und die Strahlungsintensität der Drahtoberfläche. Mit einem Polarimeter (μ s-DOAP) wird zusätzlich der normale spektrale Emissionskoeffizient bei 684,5 nm gemessen.

Für die Größen Strom, Spannung (zweimal) und Pyrometersignal werden zwei Transientenrecorderboards verwendet, die miteinander synchronisiert sind. Jede der beiden Karten kann zwei Kanäle mit einer Auflösung von 12 Bit und einer maximalen Abtastrate von 10 MHz aufzeichnen. Die Software INSIGHT steuert die beiden Messkarten, liest die Daten aus und ermöglicht ein Abspeichern im ASCII-Format.

Die vier Detektorsignale des Polarimeters werden ebenfalls mit einem Transienten-recorderboard aufgezeichnet, jedoch in einem eigenen Computer, der auch die Software zur Kommunikation mit der Steuerelektronik des Polarimeters enthält. Diese Messkarte hat vier Kanäle mit einer Auflösung von 14 Bit und einer maximalen Abtastrate von 2,5 MHz. Daher kommt der Faktor vier in der Menge der aufgezeichneten Daten der verwendeten Messkarten.

2.4.1. Strommessung

Die Strommessung erfolgt, wie in Abbildung 2.2 angedeutet, mit einer Messspule (Firma Pearson Electronics, Modell 3025), die nach dem Induktionsprinzip arbeitet. Ein RC-Integrationsglied ist bereits in die Sonde eingebaut. Das anfallende Spannungssignal ist daher dem Strom direkt proportional. Um die maximale Eingangsspannung der AD-Wandlerkarte ($U_{\max} = 5 \text{ V}$) nicht zu überschreiten, wird das Signal mit Spannungsteilern, die zugleich als 50Ω Koaxialkabelabschluss dienen um Reflexionen des Messsignals zu verhindern, im Verhältnis von ca. 60:1 beziehungsweise ca. 30:1 geteilt. Zur Ermittlung dieser Gesamtfaktoren K wurde jeweils eine Pearsonsonde zusammen mit einem Spannungsteiler und dem 50Ω Koaxialkabelabschluss von der Firma Pearson Electronics kalibriert. Um nun für jede der beiden Pearsonsonden den Gesamtfaktor K für alle drei in Verwendung stehenden Spannungsteiler zu erhalten, wurde eine Messreihe mit Niob durchgeführt, bei der für jede Pearsonsonde dreimal nur das Stromsignal aufgezeichnet wurde, wobei jeweils immer einer der drei Spannungsteiler eingebaut war. Durch Division dieser Messkurven für den mitkalibrierten und für je einen der beiden nicht mitkalibrierten Spannungsteilerwiderstände und Mittelwertbildung in einem für die Messung geeigneten Zeitintervall, wurden die weiteren vier Gesamtfaktoren K erhalten. Die genauen Werte der

insgesamt drei verwendeten Spannungsteiler sowie die kalibrierten (fett gedruckten) und berechneten (normal gedruckten) Gesamtfaktoren K für die Strommessung finden sich in Tabelle 2.1 wieder.

Tabelle 2.1: Gesamtfaktoren K für die Strommessung der beiden Pearsonsonden mit den einzelnen Spannungsteilern. Die fett gedruckten Werte wurden durch Kalibration direkt erhalten und sind daher mit einer geringeren Messunsicherheit behaftet als die durch Relativmessung ermittelten.

Bezeichnung der Spannungsteiler	genaues Teilungsverhältnis	K (Pearsonsonde 1) [A/V]	K (Pearsonsonde 2) [A/V]
neuer 30:1	30,05 : 1	2432,596797	2473,995182
alter 30:1	31,19 : 1	2448,898167	2492,519888
alter 60:1	60,226 : 1	4790,114087	4868,154158

Die Pearson-Sonde ist zum Schutz vor Einstreuungen zusätzlich mit einem Metallbehälter abgeschirmt. Um Masseverschiebungen, welche im mV-Bereich liegen, vernachlässigen zu können, liegt die Ausgangsspannung im Bereich von 40 bis 250 V. Die Messleitung vom Stromwandler zum Computer ist ein Koaxialkabel mit einem Wellenwiderstand von 50Ω , welches zusätzlich in einem Kupferrohr vor Einstreuungen geschützt ist. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist und wie sich bei der Auswertung mit dem Programm HOTWIRE von Sachsenhofer [3] ergibt, ist die Anfangsflanke des Stroms extrem steil ($10^8 - 10^9$ A/s). Diese wird durch die Induktivität des gesamten Entladungskreises ermittelt. Durch den Anpasswiderstand im Entladungskreis ist die Form des Stromimpulses kaum vom veränderlichen Probenwiderstand abhängig. Zur Berechnung der Abhängigkeit des Stromverlaufs von den Anlagenparametern ohmscher Widerstand, Induktivität und Kapazität wird in erster Näherung von einem idealen seriellen RLC-Entladungskreis ausgegangen. Um nun den gewünschten möglichst rechteckigen Stromverlauf zu erhalten, muss die Induktivität des Kreises gering und der Dämpfungswiderstand relativ groß sein. Simulationen dazu finden sich in [3]. Mit den dort berechneten Gleichungen können sämtliche Anlagenparameter des gesamten Kreises simuliert werden und es zeigt sich, dass der Stromimpuls bei ca. 1Ω Gesamtwiderstand der Rechteckform am nächsten kommt.

2.4.2. Spannungsmessung

Um nur den Spannungsabfall entlang des Probendrahts, und nicht auch die Spannungen an den diversen Übergangswiderständen zu messen, wird die Spannung zwischen zwei Spannungsschneiden ermittelt. Dabei wird jeweils die Spannung zwischen Spannungsschneide 1 und Erde, bzw. zwischen Spannungsschneide 2 und Erde gemessen. Die Spannungsabfälle an den Übergangswiderständen kompensieren sich bei der Differenzbildung. Das verwendete Entladegefäß wurde von Seifter [4] entworfen. Die Konstruktion ist ähnlich der eines koaxialen Zylinders. Die Drahtprobe ist der innere Leiter, wobei der Strom über das Gehäuse zurückfließt. Eine Darstellung des Entladegefäßes nach Seifter [4] findet sich in Abbildung 2.3.

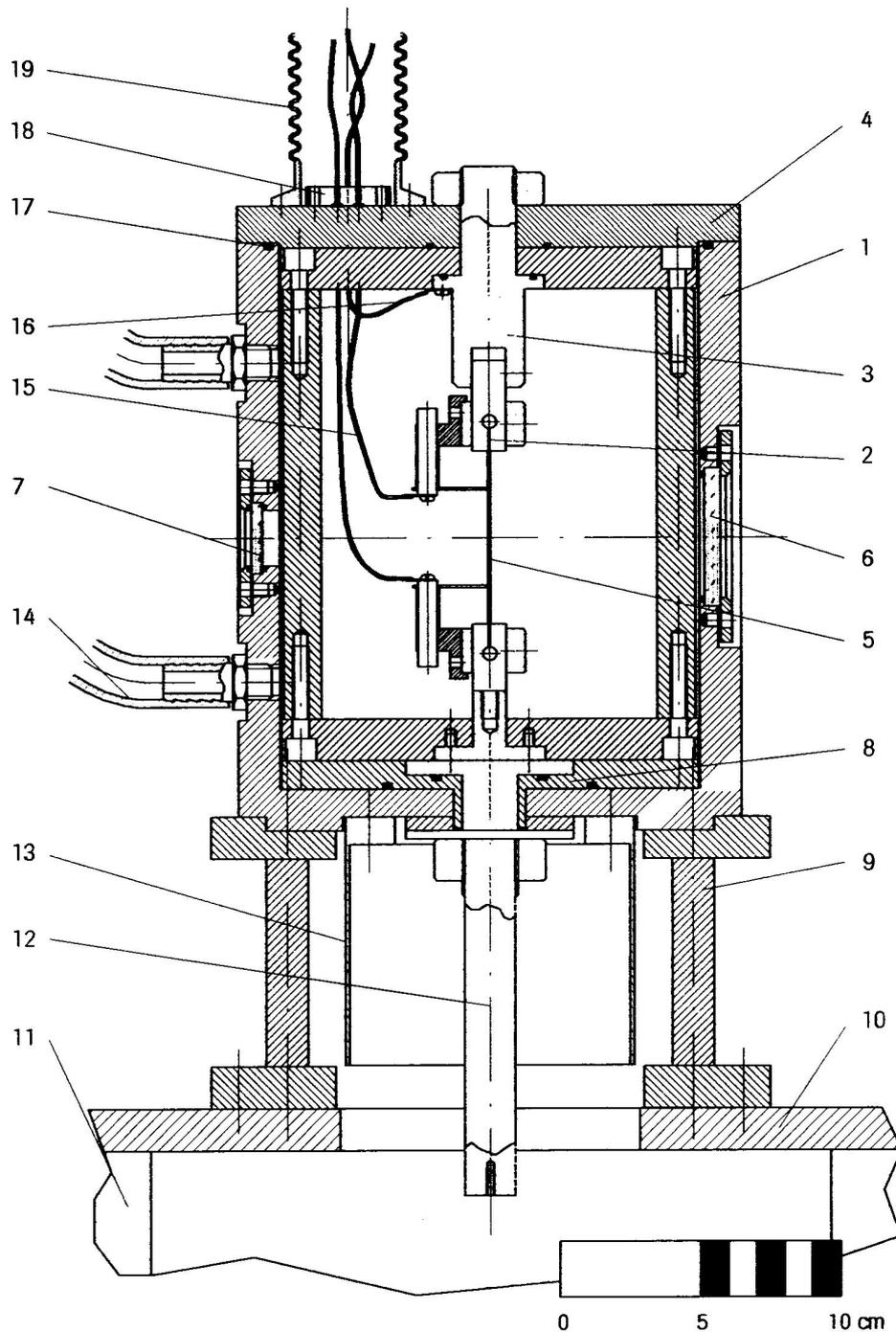


Abbildung 2.3: Das Entladegefäß.

1...Gehäuse aus Aluminium, 2...Drahtklemmung, 3...Spannvorrichtung für Drahtprobe, 4...Aluminiumdeckel, 5...Drahtprobe, 6...Glasfenster für Pyrometer, 7...Fenster aus spannungsfreiem Glas für Polarimeter, 8...Troidur-Isolierung für Stromdurchführung, 9...Halterung, 10...Aluminiumplatte, 11...Betontisch, 12...Stromzuführung, 13...Stromabführung, 14...Schlauch zum Spülen mit Schutzgas (N₂), 15...Messdrähte zur Spannungsmessung, 16...Erddpotential für Spannungsmessung, 17...O-Ring, 18...Messingscheibe, 19...flexibler Balg aus der Vakuumtechnik zur elektromagnetischen Abschirmung zusammen mit den beiden BNC-Steckern zur Spannungsmessung (Darstellung nach Seifert [4])

Als Spannungsschneiden wurden Tantalblättchen (ca. 4 mm x 40 mm) (hoher Schmelzpunkt

von 3269 K und gute mechanische Festigkeit) mit einem V-förmigen Einschnitt verwendet, um einen optimalen Halt auf dem Draht zu finden. Die Spannungsschneiden werden mit Spanschrauben auf dem Draht aufgesetzt. Details finden sich wiederum in [4]. Der Abstand dieser beiden Schneiden und somit die für die Spannungsmessung entscheidende Länge der Probe kann mit Hilfe eines Meßkathetometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm ermittelt werden. Wichtig für die Reproduzierbarkeit der Daten ist, dass die Drahtlänge jeweils immer dieselbe ist und somit immer dieselbe Masse aufgeheizt wird, wodurch ein möglicher systematischer Fehler von vornherein vermieden wird.

Das gesamte Entladungsgefäß wird nach jedem Experiment vom Labortisch entfernt und muss gereinigt werden. Es besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Gehäuse mit den Fenstern und den Stromanschlüssen am unteren Ende und einer Einheit, bestehend aus dem Deckel und den Klemmvorrichtungen für den Probendraht. Nach dem Wechsel der Fenster wird das Gehäuse auf die Halterung (siehe 9 in Abbildung 2.3) gesteckt und so gedreht, bis der vom Polarization-State-Generator (PSG) kommende Laserstrahl vom Eintrittsfenster in sich selbst reflektiert wird. Dann wird es mit einem Schlauchbinder auf die koaxial ausgeführte Stromleitung geklemmt und mit der Zu- und Ableitung für das Schutzgas (N_2) verbunden. Der Draht wird im anderen Teil des Gefäßes montiert und die Spannungsschneiden, welche ebenfalls bei jedem Experiment erneuert werden müssen, mit dem Draht in Kontakt gebracht. Danach wird dieser Teil mit dem Gehäuse verschraubt und mit den BNC-Steckern zur Spannungsmessung verbunden.

Durch den induktiven Spannungssprung kommt der steile Anstieg zu Beginn der Spannungskurven in Abbildung 2.1 zustande. Der „Knick“ in den beiden Spannungsverläufen, sowie im Stromverlauf bei etwa $232 \mu s$ entspricht dem Zünden des Löschignitrons. Von da an wird die Probe über den Crowbarwiderstand kurzgeschlossen. Es zeigt sich ein exponentieller Strom- und Spannungsabfall. Die Differenz dieser beiden Spannungsmessungen ergibt den eigentlichen Spannungsabfall am Probendraht, wobei das jeweilige Spannungsteilungsverhältnis zu berücksichtigen ist:

$$\begin{aligned} \text{Spannungsteiler für } U_{\text{heiss}} &: 1033,61 : 1 \\ \text{Spannungsteiler für } U_{\text{kalt}} &: 307,42 : 1 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den Spannungsabfall U_0 zwischen den beiden Spannungsschneiden ohne Korrektur des induktiven Anteils:

$$U_0 = 1033,61 \cdot U_{\text{heiss}} - 307,42 \cdot U_{\text{kalt}} \quad (2.1)$$

Dieser Spannungsabfall U_0 in Abhängigkeit von der Zeit t setzt sich aus drei Termen zusammen, wobei $I(t)$ der Strom durch die Probe, $R_p(t)$ der ohmsche Widerstand der Probe, L_L die Induktivität des Messkreises und L_p die Induktivität der Probe ist:

$$U_0(t) = I(t) \cdot R_p(t) + [L_L + L_p] \cdot \frac{dI(t)}{dt} + I(t) \cdot \frac{dL_p(t)}{dt} \quad (2.2)$$

Der erste Term ist der gesuchte ohmsche Spannungsabfall entlang der Probe. Der zweite Term,

welcher rechnerisch kompensiert werden kann, stellt den induktiven Spannungsanteil dar, der durch die Induktivität des Messkreises und des Probedrahts im Zusammenhang mit der zeitlichen Stromänderung auftritt. Der dritte Term berücksichtigt die Änderung der Induktivität, welche durch die Durchmesserzunahme des Probedrahts zustande kommt. Eine Abschätzung von Hosaeus [1] zeigt, dass dieser Term vernachlässigt werden kann. Da der Verlauf der zeitlichen Stromänderung $\frac{dI(t)}{dt}$ bekannt ist, kann aus dem Spannungssprung am Anfang mit dem mittleren Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.2) die Induktivität $L_L + L_P$ berechnet werden. Damit kann wiederum mit Gleichung (2.2) der wahre Spannungsabfall an der Drahtprobe durch Subtraktion des induktiven Anteils ermittelt werden. Diese Berechnungen werden im Programm HOTWIRE [3] ausgeführt.

2.4.3. Messung der Strahlungsintensität

Die Temperatur der pulsgeheizten Drähte wird durch die Messung der Strahlungsintensität ihrer Oberfläche ermittelt. Alle Messungen an Zirkonium und Platin wurden mit dem Pyrometer 1 durchgeführt. Die dazu gehörende Photodiode weist bei einer Wellenlänge von 850 nm die höchste relative spektrale Empfindlichkeit auf (siehe Abbildung 2.4).

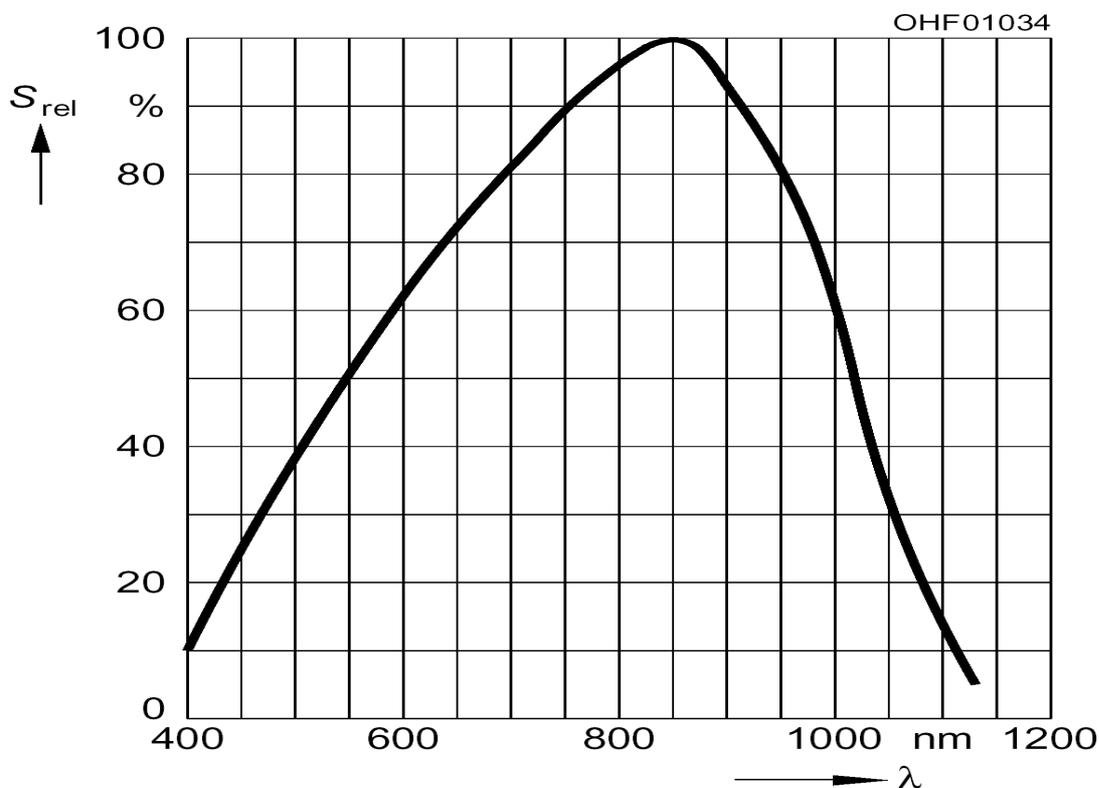


Abbildung 2.4: Relative spektrale Empfindlichkeit S_{rel} der Photodiode SFH 213 in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ laut Osram-Datenblatt im Pyrometer 1.

Das im Pyrometer 1 eingebaute Interferenzfilter hat laut Datenblatt (siehe Abbildung 2.5) eine Zentrumswellenlänge von 649,7 nm und eine Halbwertsbreite von 37,2 nm. Für niedriger schmelzende Materialien gibt es noch ein weiteres Pyrometer mit einem eingebauten Interferenzfilter mit einer Zentrumswellenlänge 1569,7 nm und einer Halbwertsbreite von 83,6 nm.

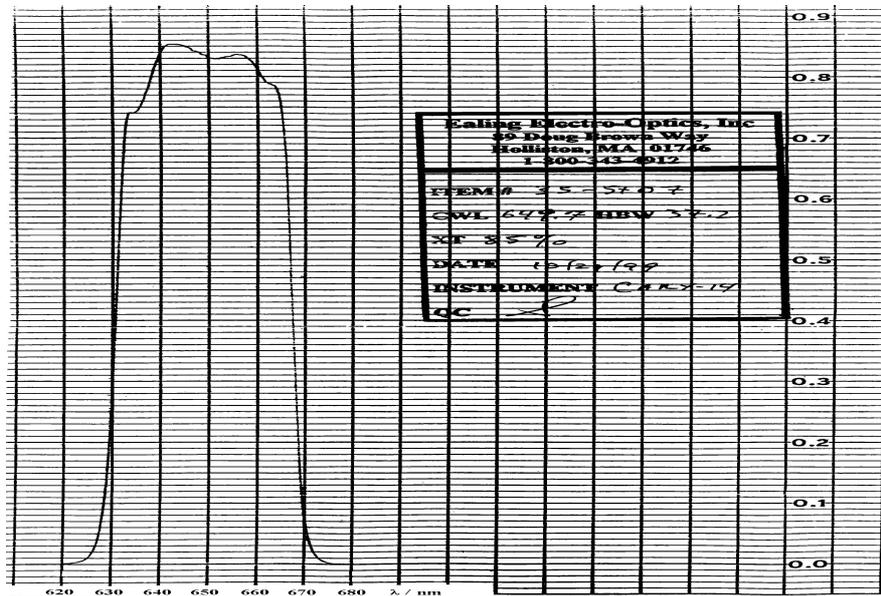


Abbildung 2.5: Transmission des verwendeten 649,7 nm-Interferenzfilters im Pyrometer 1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ laut Firmendatenblatt.

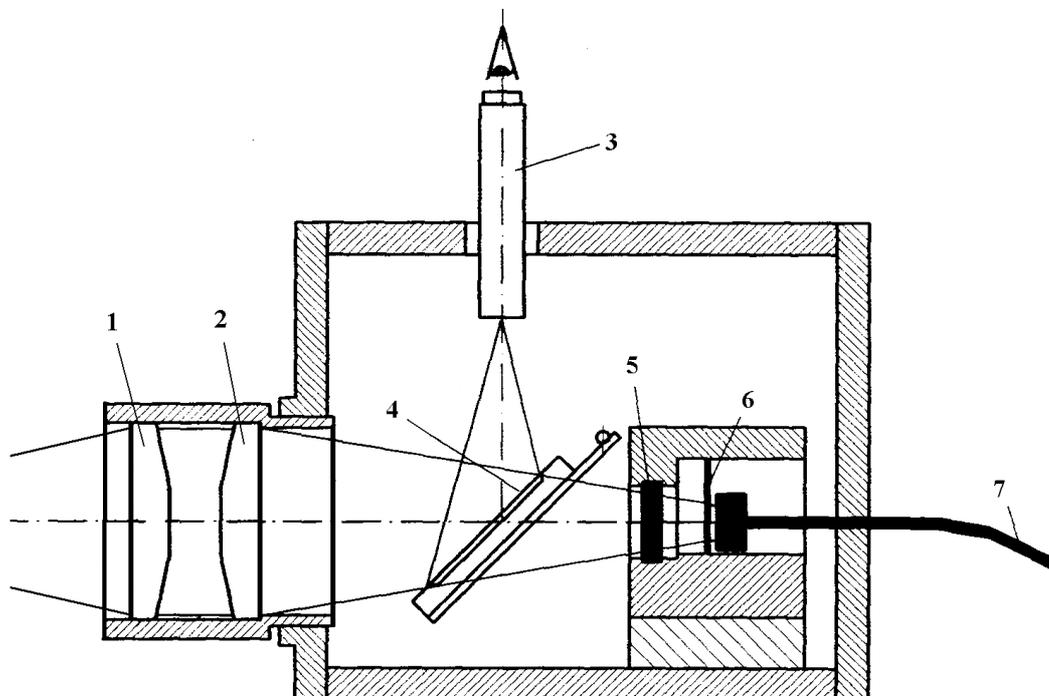


Abbildung 2.6: Aufbau des Pyrometers.

1...achromatische Linse 1, 2...achromatische Linse 2, 3...Messmikroskop, 4...klappbarer Spiegel, 5...Interferenzfilter, 6...Spalt, 7...Lichtleiter (Darstellung nach Rupprecher [5])

In Abbildung 2.6 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus der beiden Pyrometer gezeigt. Der Draht wird durch zwei Linsen gleicher Brennweite auf eine Spaltblende (0,17 mm x 9,86 mm) abgebildet, hinter welcher der Lichtleiter positioniert ist, der die Strahlungsintensität zur Photodiode weiterleitet. Diese befindet sich ebenfalls zur Abschirmung vor elektromagnetischen Einstrahlungen zusammen mit der Stromversorgung und der Verstärkerelektronik in einem Metallgehäuse. Die Blende dient der Gesichtsfeldbegrenzung. Da der Draht und die Blende jeweils im Brennpunkt der jeweiligen Linse justiert sind, liegt eine 1:1-Abbildung vor. Kurz vor der Blende befindet sich im Strahlengang noch das Interferenzfilter (siehe Abbildung 2.5). Zum Justieren der ganzen Einrichtung kann in den Strahlengang zwischen Linse 2 und Interferenzfilter ein Spiegel durch einen Drehhebel eingebracht werden. Der Spiegel ist so justiert, dass das Bild des Drahts (im Brennpunkt der Linse 2) mit einem Mikroskop betrachtet werden kann. Da die Entfernung der Linse 2 zur Blende bzw. Mikroskop gleich sind, kann über Scharfstellen des Bildes im Mikroskop die Entfernung der Linse 1 zum Draht justiert werden, so dass eine scharfe 1:1-Abbildung vorliegt. In Abbildung 2.1 ist bei ca. 220 μs das Schmelzplateau zu erkennen, das zur Kalibrierung der Temperaturmessung herangezogen wird (Schmelzpunkt 2125 K für Zirkonium). Nach ca. 232 μs wird das Experiment durch Zünden des Löschignitrons unterbrochen. Vorher schon, bei ca. 230 μs , geht die Verstärker-Schaltung des Pyrometers in die Sättigung und das Intensitätssignal bleibt konstant. Der mit dem Pyrometer gemessene Intensitätsverlauf ermöglicht es laut Kapitel 3.2, die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit zu ermitteln. Details zum Pyrometer finden sich in [5].

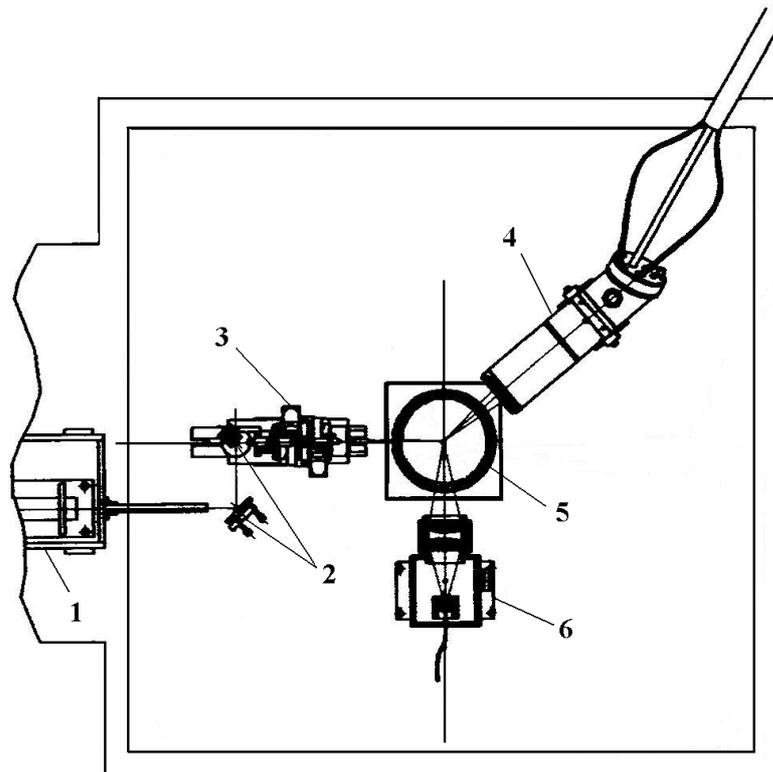


Abbildung 2.7: Messgeräte-Komponenten für Strahlungsintensitäts- und Emissionskoeffizientenmessung (von oben).

1...Diodenlaser, 2...Einkoppelungsspiegel, 3...Polarization-State-Generator (PSG), 4...Polarization-State-Detector (PSD), 5...Entladegefäß, 6...Pyrometer (Darstellung nach Seifert [4])

Wichtige Anforderungen an die Verstärkerelektronik sowie an den Strahlungsdetektor sind:
a.) Hohe Empfindlichkeit um eine geringe Einsatztemperatur zu gewährleisten.

- b.) Möglichst große Bandbreite wegen der Kürze des Experiments.
- c.) Geringes Rauschen um eine hohe Temporauflösung zu erzielen.
- d.) Linearität über den gesamten Bereich um das Pyrometer kalibrieren zu können.
- e.) Hohe thermische und zeitliche Stabilität der Schaltungsparameter, da sonst das Pyrometer vor jeder Messung kalibriert werden müsste.

2.4.4. Messung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten

2.4.4.1. Polarimeter

Ein Polarimeter zur Ermittlung der optischen Konstanten muss aufgrund der extrem kurzen Dauer eines Pulsheizexperiments ohne bewegliche Teile gebaut sein. Dazu verwendet man ein sogenanntes μs -Division of Amplitude Photopolarimeter (μs -DOAP). Der Polarization-State-Detector (PSD) stellt das Kernstück des Polarimeters dar. In diesem Detektor wird der von der Drahtprobe reflektierte Strahl mittels eines speziell beschichteten Strahlteilers in zwei Teilstrahlen zerlegt, welche wiederum mittels zweier Glan-Thompson Linearpolarisatoren in zwei zueinander senkrecht linear polarisierte Komponenten aufgespaltet werden - daher der Name. Diese vier Teilstrahlen werden zur Intensitätsermittlung auf Photodetektoren fokussiert und mittels Lock-In Technik verstärkt. Die Signale werden mit Glasfaseroptik in die geschirmte Messkabine geführt. Der Strahlteiler und die Prismen sind dabei so angeordnet, dass aus den vier gemessenen Intensitäten der Polarisationszustand und daraus der normale spektrale Emissionskoeffizient bei 684,5 nm ermittelt werden kann (siehe Kapitel 3.8).

2.4.4.2. Aufbau

Das μs -Division of Amplitude Photopolarimeter (μs -DOAP) besteht insgesamt aus sechs Komponenten: Dem Polarization-State-Generator (PSG), einer modulierten (8 MHz) Laserdiode als Lichtquelle (684,5 nm), dem Referenzdetektor zur Kalibration, dem Polarization-State-Detector (PSD), der Verstärkerelektronik und einem Computer zur Datenerfassung bzw. zur Steuerung der Kalibration.

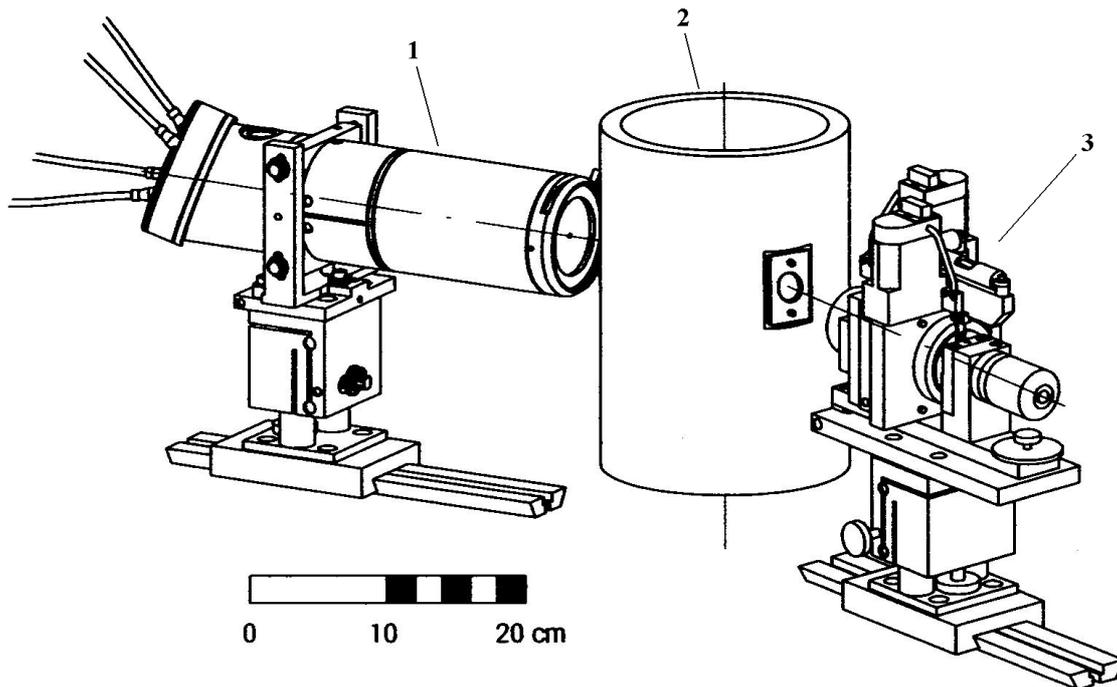


Abbildung 2.8: Aufbau des μ s-DOAP.

1...Polarization-State-Detector (PSD), 2...Entladegefäß, 3...Polarization-State-Generator (PSG) (Darstellung nach Seiffter [4])

Abbildung 2.8 zeigt die optischen Komponenten des Polarimeters sowie das Entladegefäß in der Messposition. Abbildung 2.7 zeigt den Messaufbau für die Messung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten und der Strahlungsintensität.

Der Polarization-State-Generator (PSG) besteht im Wesentlichen aus einem drehbar montierten $\lambda/4$ -Plättchen und einem ebenfalls drehbar montierten Linearpolarisator (Glan-Thompson-Prisma). Mit diesen beiden optischen Bauteilen kann jeder beliebige Polarisationszustand erzeugt werden (durch Schrittmotoren).

Als Lichtquelle dient ein Diodenlaser. Dieser Laser arbeitet bei einer Wellenlänge von 684,5 nm und wird im Konstantstrommodus betrieben. Die Versorgungsspannung beträgt 12 V, zur Modulation wird ein externes TTL-Signal verwendet. Die maximale Modulationsfrequenz beträgt 20 MHz, in unserem Fall wird der Laser mit 8 MHz betrieben. Dieser Laser befindet sich zur elektromagnetischen Abschirmung in einer Metallbox unmittelbar vor dem PSG. Da der PSG bei der Justierung auf den Probedraht seitlich verschoben werden muss, wird der Laserstrahl über zwei Spiegel in den PSG eingekoppelt. Um elektromagnetische Einstrahlungen in die Box zu verhindern, wird der Laserstrahl durch ein dünnes Kupferrohr aus der Box geführt. Die Kabel zur Spannungsversorgung des Lasers und der Elektronik, sowie das Kabel mit dem Modulationssignal werden ebenfalls durch ein Kupferrohr von der Messkabine zur Box geführt. Da die Wellenlänge des Lasermoduls etwas temperaturabhängig ist, wurde sowohl eine Heizung als auch eine Peltierkühlung eingebaut.

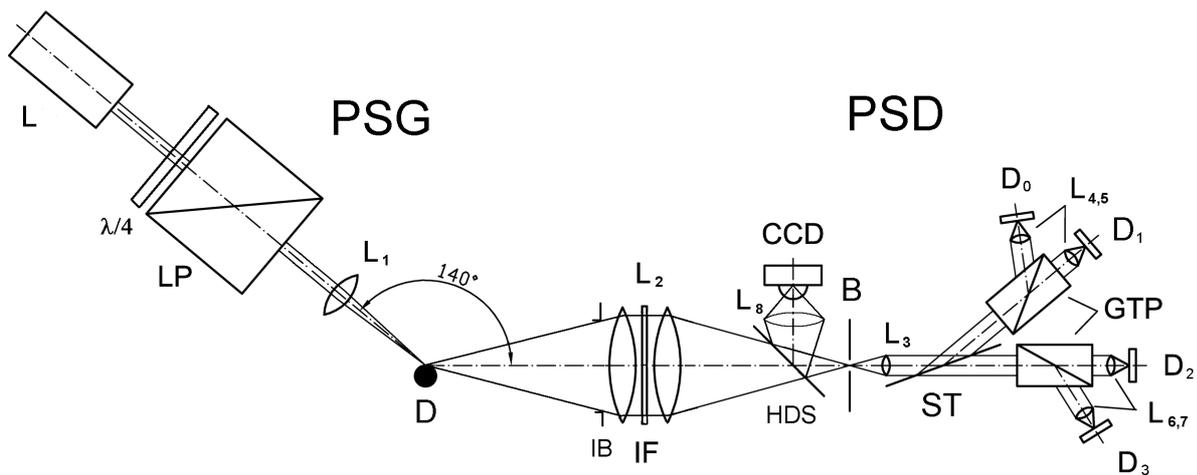


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau des μs -DOAP.

PSG...Polarization-State-Generator, PSD...Polarization-State-Detector, L...Diodenlaser mit 684,5 nm, $\lambda/4$... $\lambda/4$ -Plättchen, LP...Linearpolarisator, L_1 ...Linse des PSG, D...Drahtprobe, IB...Irisblende des PSD, L_2 ...Linsenpaar mit dazwischen befindlichen Interferenzfilter IF, HDS...halbdurchlässiger Spiegel, CCD...CCD-Kamera mit angeschlossenen Monitor, B...Lochblende, L_3 ...Linse im PSD, ST...Strahlteiler, GTP...Glan-Thomson.Prismen, L_4 - L_7 ...Linsen vor den Lichtleitern, D_0 - D_3 ...vier Lichtleiter mit angeschlossenen Photodioden, L_8 ...Linse für CCD-Kamera

Der Polarization-State-Detector (PSD) stellt das eigentliche Kernstück des Polarimeters dar. Er misst den Polarisationszustand des reflektierten Laserstrahls nach einem von Azzam entwickelten Prinzip [6]. Der reflektierte Strahl wird mittels eines Strahlteilers ST in zwei Teilstrahlen zerlegt und von diesen Teilstrahlen werden die Intensitäten zweier zueinander senkrechter Komponenten ermittelt. Der optische Aufbau des PSD ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Der von der Probe reflektierte Strahl wird durch ein Linsenpaar L_2 mit einem dazwischen befindlichen Interferenzfilter IF mit einer sehr geringen Halbwertsbreite von nur 2,7 nm zum Eliminieren der Temperaturstrahlung von der Oberfläche des heißen Probedrahts auf eine Lochblende B mit einem Durchmesser von 1 mm fokussiert. Danach wird der Strahl mit einer weiteren Linse L_3 kollimiert und mittels eines Strahlteilers ST in zwei Teilstrahlen zerlegt. Diese beiden Teilstrahlen werden jeweils mit einem Glan-Thompson Linearpolarisator GTP in zwei zueinander senkrechte linear polarisierte Komponenten aufgespaltet. Die vier so erhaltenen Teilstrahlen werden mit Linsen (L_4 bis L_7) auf jeweils einen Lichtleiter fokussiert. Diese leiten das Licht in die abgeschirmte Messkabine, wo die Intensitäten (I_0, I_1, I_2, I_3) mittels Photodioden (D_0 bis D_3) gemessen werden.

Der Strahlteiler ST ist ein Plättchen aus Zinksulfid, welches mit einer dünnen Schicht Magnesiumfluorid beschichtet ist. Die Dicke dieser Schicht, sowie der Winkel unter dem der Strahlteiler im Strahlengang steht, wurden so gewählt, dass zwischen dem reflektierten und dem transmittierten Strahl eine Phasenverschiebung von ungefähr $\lambda/2$ hervorgerufen wird. Als Phasenverschiebung wird hier eine Änderung der Phasendifferenz der n- und der p- Komponente des reflektierten und des transmittierten Strahls verstanden.

Beim Justieren des PSD muss darauf geachtet werden, dass der reflektierte Laserstrahl sowohl durch das Zentrum der Eintrittsblende IB geht, als auch die Lochblende B zentral trifft. Ist letzteres nicht der Fall, wird ein Teil des Strahls abgeschnitten und es herrschen nicht die gleichen Bedingungen wie bei der Kalibration, was eine große Messunsicherheit zur Folge hat. Um zu

gewährleisten, dass der Strahl tatsächlich zentrisch durch die Blende im Inneren des Detektors geht, ist der PSD mit einer CCD-Kamera (mit angeschlossenem Monitor) ausgestattet, welche über einen halbdurchlässigen Spiegel HDS die direkte Beobachtung der Blende ermöglicht. Die Steckverbindungen für die vier Lichtleiter befinden sich ebenso wie die BNC-Buchse für das Videosignal und der Stecker für die Spannungsversorgung der CCD-Kamera auf der Rückseite des PSD.

Während des Experiments wird die Drahtprobe auf eine Temperatur von einigen tausend K erhitzt. Dabei gelangt trotz des schmalbandigen Interferenzfilters IF Hintergrundstrahlung in den Detektor. Um diese vom eigentlichen Signal zu trennen verwendet man Lock-In Technik zur Verstärkung der erhaltenen Signale. Dafür wird der Laser mit einer Frequenz von 8 MHz mit einem externen TTL-Signal moduliert. Während der „on“-Phase wird der Laser im Konstantstrommodus betrieben. Die Datenaufzeichnung erfolgt schließlich mit 2,5 MHz.

Die vier Intensitäten werden mit Lichtleitern in die abgeschirmte Messkabine geführt, wo sie in der Elektronikbox mittels Silizium-Photodetektoren in elektrische Signale umgewandelt werden. Der Rechner zur Datenerfassung ist mit zwei Einschubkarten zur Datenerfassung ausgestattet. Die schnellere Karte mit vier Kanälen hat eine maximale Sampling-Rate von 2,5 MHz und eine Auflösung von 14 Bit. Diese Karte dient zur Erfassung der vier Kanäle des Polarimeters. Eine weitere Messkarte mit 16 Bit Auflösung und einer Sampling-Rate von 200 kHz dient zur Erfassung des Signals des Referenzdetektors und zur Ansteuerung der Schrittmotorsteuerung des Polarization-State-Generators während der Kalibration. Prinzipiell bräuchte die Gerätematrix nur einmal ermittelt zu werden, es hat sich jedoch gezeigt, dass sich diese, wenn auch nur geringfügig, im Laufe der Zeit ändern. Daher macht es Sinn, von Zeit zu Zeit eine Kalibration durchzuführen.

Zur Konstruktion des Entladungsgefäßes wäre noch zu sagen, dass die beiden Fenster (siehe Abbildung 2.3), durch die der Laserstrahl zur Messung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten durchgeht, aus Spezialglas sein müssen, das nicht doppelbrechend ist, da eine doppelbrechende Scheibe den Polarisationszustand des Laserlichts unberechenbar verändern würde. Zu rasches Abkühlen bei der Produktion von Glasscheiben führt nämlich zu Spannungsdoppelbrechung. Auch müssen sie so eingebaut werden, dass keine mechanischen Spannungen auftreten, die ebenfalls Doppelbrechung verursachen können. Details dazu finden sich in [4]. Da die Fenster durch den heißen Metaldampf beschichtet werden – die Stärke der Verunreinigung hängt sehr stark vom untersuchten Metall ab, etwa beschichtet Platin wesentlich mehr als Zirkonium – müssen sie nach jedem Versuch ausgetauscht werden.

Detailinformationen zum gesamten μ s-DOAP-System finden sich in [3], [4] und [7].

Kapitel 3

Datenauswertung

3.1. Allgemeines

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Auswertung der durch die Emissionskoeffizienten-, Strahlungs-, Spannungs- und Strommessung erhaltenen Datenmenge zur Ermittlung der thermophysikalischen Daten der Metalle. Im Rahmen dieser Arbeit stand jedoch keine CCD-Kamera zur Verfügung, daher musste für die Dichte als Funktion der Temperatur auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. Die Rohdaten der zeitabhängigen Messwerte für Strom, Spannung und Oberflächenstrahlungsintensität liegen als ASCII-Dateien vor. Die Auswertung des Datensatzes erfolgte zunächst unter Zuhilfenahme des von Sachsenhofer [3] entwickelten, auf MATLAB basierenden Auswerteprogramms HOTWIRE. Die weitere Auswertung erfolgte schließlich unter Origin 6.1.

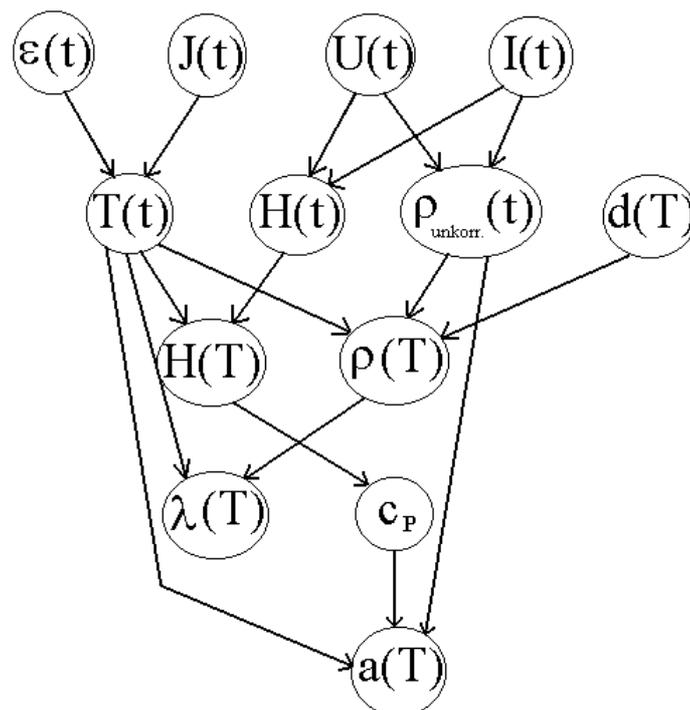


Abbildung 3.1: Schema der Datenauswertung.

Abbildung 3.1 zeigt das Schema der Datenauswertung. Die darin vorkommenden gemessenen Werte (oberste Zeile) und daraus berechnete thermophysikalischen Größen sind:

t	Zeit
ε	normaler spektraler Emissionskoeffizient ($\mu\text{s-DOAP}$)
J	Oberflächenstrahlungsintensität (Pyrometer)
U	korrigierte Spannung entlang der Drahtprobe zwischen den Spannungsschneiden
I	Strom durch die Drahtprobe (Pearsonsonde)
T	Temperatur der Drahtprobe
H	spezifische Enthalpie
$\rho_{\text{unkorr.}}$	unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand
d	Dichte des Drahts (Literaturwerte)
ρ	korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand
λ	Wärmeleitfähigkeit
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
a	Temperaturleitfähigkeit

3.2. Temperatur

Infolge der hohen Temperaturen bei ohmschen Pulsheizexperimenten und der extrem kurzen Experimentierdauer von nur wenigen μs kann die Proben­temperatur ausschließlich mit optischen Methoden ermittelt werden. Aus diesem Grund wird die Strahlungsintensität mittels schneller Pyrometer zeitaufgelöst ermittelt.

Die von einer beliebigen Oberfläche mit der thermodynamischen Temperatur T emittierte elektromagnetische Strahlung bezeichnet man als Temperaturstrahlung. Sie hängt einerseits von der Temperatur ab, andererseits aber auch von der Wellenlänge, der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der strahlenden Oberfläche und von der Richtung der Strahlung. Zur Beschreibung der Strahlungscharakteristik von solchen realen Oberflächen bedient man sich des Konzepts des Schwarzen Körpers. Es handelt sich dabei um eine Idealisierung einer Oberfläche mit folgenden Eigenschaften:

- Ein Schwarzer Körper absorbiert alle auf ihn auftreffende Strahlung unabhängig von deren Richtung und Wellenlänge und umgekehrt lässt er auch alle von innen an die Oberfläche gelangende Strahlung heraus.
- Die Emission von Strahlungsenergie ist bei einem Schwarzen Körper in jede Richtung gleich groß.
- Es gibt keine Oberfläche, die bei gegebener Temperatur und Wellenlänge mehr thermische Strahlung emittieren kann als ein Schwarzer Körper.

Für die spektrale Strahldichte $L_{\lambda,SK}$ eines Schwarzen Strahlers in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Wellenlänge λ gilt das Plancksche Strahlungsgesetz:

$$L_{\lambda,SK}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \left[e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right]^{-1} \quad (3.1)$$

Bei c_1 und c_2 handelt es sich um die erste und zweite Plancksche Strahlungskonstante (siehe auch [8]). Für sie gilt folgender Zusammenhang mit den Naturkonstanten Plancksches Wirkungsquantum h , Vakuumlichtgeschwindigkeit c und Boltzmann-Konstante k :

$$c_1 = 2 \cdot h \cdot c^2 = 1,191042722 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1} \pm 7,8 \cdot 10^{-8} \% \quad (3.2)$$

$$c_2 = h \cdot c \cdot k^{-1} = 1,4387752 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m} \pm 1,7 \cdot 10^{-6} \% \quad (3.3)$$

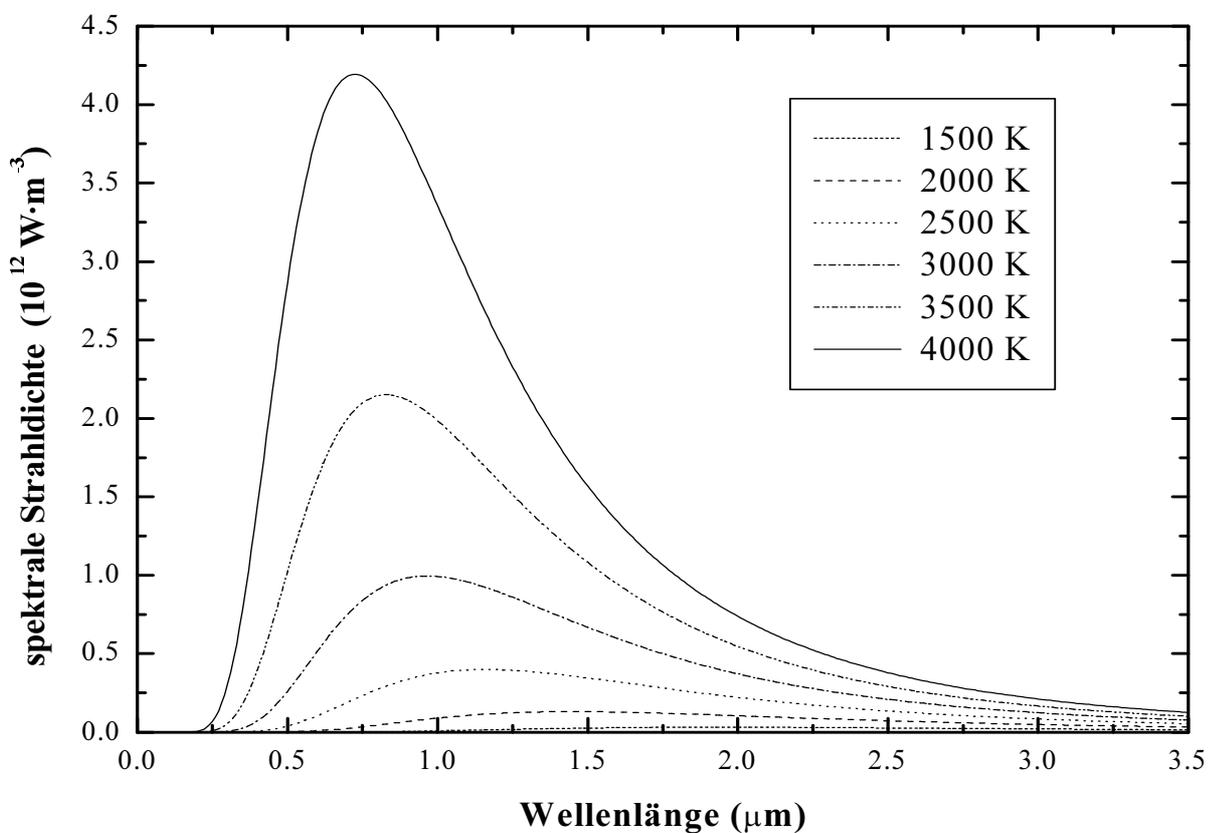


Abbildung 3.2: Das Plancksche Strahlungsgesetz nach Gleichung (3.1).

Unter der spektralen Strahlendichte $L_{\lambda,SK}$ eines Schwarzen Strahlers versteht man jene Energie, die bei den verschiedenen Wellenlängen jeweils innerhalb eines Spektralbereichs der Wellenlängeneinheit pro Zeiteinheit senkrecht zur Oberfläche des Strahlers pro Flächeneinheit in die Raumwinkeleinheit (1 Steradian) ausgestrahlt wird. Ihre SI-Einheit ist daher W/m^3 .

Die spektrale Strahlendichte eines Schwarzen Körpers hängt also nur von der Temperatur und der Wellenlänge, nicht aber von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Oberfläche ab. Bei einer gegebenen Temperatur T strahlt ein Schwarzer Körper ein Maximum an spektraler Strahlendichte $L_{\lambda,SK}$ ab, jeder reale Strahler hat bei gleicher Temperatur eine geringere spektrale

Strahldichte L_λ . Dieser Unterschied wird durch den (im Allgemeinen richtungsabhängigen) spektralen Emissionskoeffizienten ε_λ berücksichtigt:

$$L_\lambda(\lambda, T) = \varepsilon_\lambda(\lambda, T) \cdot L_{\lambda, SK}(\lambda, T) \quad (3.4)$$

Da in weiterer Folge dieser Arbeit nur der normale spektrale Emissionskoeffizient $\varepsilon_{\lambda, \perp}$ eine Rolle spielt - dies ist der spektrale richtungsabhängige Emissionskoeffizient für die Richtung senkrecht zur Oberfläche - und auch nur dieser mit dem Polarimeter gemessen werden kann, wird er der Einfachheit halber mit ε bezeichnet und es folgt aus dem oben Gesagten:

$$0 \leq \varepsilon \leq 1 \quad (3.5)$$

Hat man ein strahlendes Objekt, das sich nicht wie ein Schwarzer Körper verhält, so kann man die (wahre) Temperatur T des Objektes mit einem Pyrometer alleine nicht ermitteln. Man misst lediglich die Strahlungstemperatur T_{rad} . Das ist jene Temperatur, die ein Schwarzer Körper haben muss um die gleiche spektrale Strahldichte auszusenden wie der reale Körper, dessen Temperatur man wissen will. Für den Zusammenhang der spektralen Strahldichten von realem Körper L_λ und Schwarzen Körper $L_{\lambda, SK}$ gilt also mit Gleichung (3.4):

$$L_\lambda(\lambda, T) = L_{\lambda, SK}(\lambda, T_{rad}) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot L_{\lambda, SK}(\lambda, T) \quad (3.6)$$

Mit dem Planckschen Strahlungsgesetz (Gleichung (3.1)) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Strahlungstemperatur T_{rad} und der (wahren) Temperatur T :

$$T = \frac{c_2}{\lambda} \cdot \left\{ \ln \left[\varepsilon \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{rad}}} - 1 \right) + 1 \right] \right\}^{-1} \quad (3.7)$$

Aus Gleichung (3.5) und (3.7) folgt, dass die Strahlungstemperatur nie größer als die (wahre) Temperatur eines realen Körpers sein kann. Mit Gleichung (3.7) kann man bei geeichtem Pyrometer und der Kenntnis des zeitlichen Verlaufes des Emissionskoeffizienten den zeitlichen Temperaturverlauf ermitteln (siehe μ s-DOAP-Modus in der HOTWIRE-Auswertung).

Integriert man nun Gleichung (3.4) über den gesamten Raumwinkel und alle Wellenlängen ergibt sich die gesamte Strahlungsleistung pro Flächeneinheit der Probe. Der Pyrometerdetektor empfängt aber nur die Strahlungsleistung I eines kleinen Teils des Raumwinkels von nur einem kleinen Teil der Oberfläche der Probe. Diesem Umstand trägt der Geometriefaktor G Rechnung. Der Faktor T_s berücksichtigt den spektralen Transmissionsgrad der gesamten optischen Anordnung von der Probenoberfläche bis zum Photodetektor mit einer spektralen Empfindlichkeit S (siehe Abbildung 2.4). Diese letzten drei Faktoren bleiben während einer Messung konstant. Der Detektor sieht also folgendes Signal:

$$I(\lambda, T) = G \cdot \int_0^{\infty} L(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot T_S(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.8)$$

Da der Wellenlängenbereich durch das Interferenzfilter im Pyrometer mit der Zentrumswellenlänge λ_0 und der Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ sehr stark eingengt wird, kann man das Integral vereinfachen zu:

$$I(\lambda_0, T) = G \cdot L(\lambda_0, T) \cdot \varepsilon(\lambda_0, T) \cdot T_S(\lambda_0) \cdot S(\lambda_0) \cdot \Delta\lambda \quad (3.9)$$

Aus dieser Gleichung ließe sich theoretisch, wenn die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit all dieser Faktoren explizit bekannt wäre, der zeitliche Verlauf der spektralen Strahldichte und daraus der Temperaturverlauf ermitteln. In der Regel ist dies aber nicht der Fall und man benötigt daher eine Vergleichsmessung. Dazu ordnet man der Strahlungsintensität der Drahtprobe I_m am Schmelzübergang die Schmelztemperatur T_m aus der Literatur zu und vergleicht diese Strahlungsintensität mit der gemessenen Intensität zu einem beliebigen Zeitpunkt t . Es ergibt sich für das Verhältnis der Intensitäten:

$$\frac{I(t)}{I_m} = \frac{\varepsilon(\lambda_0, T) \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda_0 \cdot T_m}} - 1 \right)}{\varepsilon_m(\lambda_0, T_m) \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda_0 \cdot T(t)}} - 1 \right)} \quad (3.10)$$

Der Index m bezeichnet die Größen am Schmelzpunkt. Wie man sieht, fallen bei dieser Verhältnisbildung sämtliche schwer zu erfassenden Faktoren G , T_S und S , sowie $\Delta\lambda$ heraus und man kann ohne das Pyrometer zu kalibrieren die Temperatur der Probe ermitteln. Löst man diese Gleichung nun nach T auf ergibt, so ergibt sich schließlich für das Temperatursignal:

$$T(t) = \frac{c_2}{\lambda_0} \cdot \left\{ \ln \left[\frac{\varepsilon(\lambda_0, T)}{\varepsilon(\lambda_0, T_m)} \cdot \frac{I_m}{I(t)} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda_0 \cdot T_m}} - 1 \right) + 1 \right] \right\}^{-1} \quad (3.11)$$

In diese Gleichung geht neben dem zeitlichen Verlauf der Strahlungsintensität auch das Verhältnis $\varepsilon(T)/\varepsilon(T_m)$ der Emissionskoeffizienten ein. Diese Methode setzt aber auch voraus, dass das Pyrometersignal ein schönes Schmelzplateau liefert, das keine allzu große Steigung aufweist, damit eine Temperaturzuordnung überhaupt erst möglich ist.

Liegen keine Messdaten über den Emissionskoeffizienten durch eine separate μ s-DOAP-Messung vor, so trifft man üblicherweise die Annahme, dass der normale spektrale Emissionskoeffizient in der flüssigen Phase der gleiche wie am Schmelzübergang ist:

$$\frac{\varepsilon(\lambda_0, T)}{\varepsilon_m(\lambda_0, T_m)} = 1 \quad (3.12)$$

Diese Annahme ist jedoch etwas gewagt und gehört für die jeweilige Probensubstanz überprüft, da Messungen des normalen spektralen Emissionskoeffizienten diverser Metalle und Legierungen zeigten (siehe [9] und [10]), dass dieser im Allgemeinen in der flüssigen Phase nicht konstant bleibt. Wie Seifert [11] mit einer Simulation zeigte, ist dieser Unterschied aber erst bei höheren Temperaturen, d.h. einige 100 K oberhalb des Schmelzübergangs, signifikant.

Um die Temperatur mit einem kalibrierten Pyrometer absolut messen zu können - was für Metalle und Legierungen, deren Schmelzübergang pyrometrisch nicht aufgelöst werden kann, notwendig ist - benötigt man die Kenntnis des Verlaufs $\varepsilon(\lambda_0, T)$.

Ist der Schmelzpunkt einer Substanz nicht genau bekannt muss das Pyrometer selbst kalibriert werden. Dies geschieht an einer Oberfläche (Wolframbandlampe) deren Strahlungstemperatur bei der entsprechenden Wellenlänge λ_0 des Pyrometers genau bekannt ist. Dazu ist die Kenntnis des normalen spektralen Emissionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der (wahren) Temperatur erforderlich (siehe Abbildung 3.3), denn damit lässt sich aus der bekannten Strahlungstemperatur der Wolframbandlampe die wahre Temperatur mittels Gleichung (3.7) errechnen.

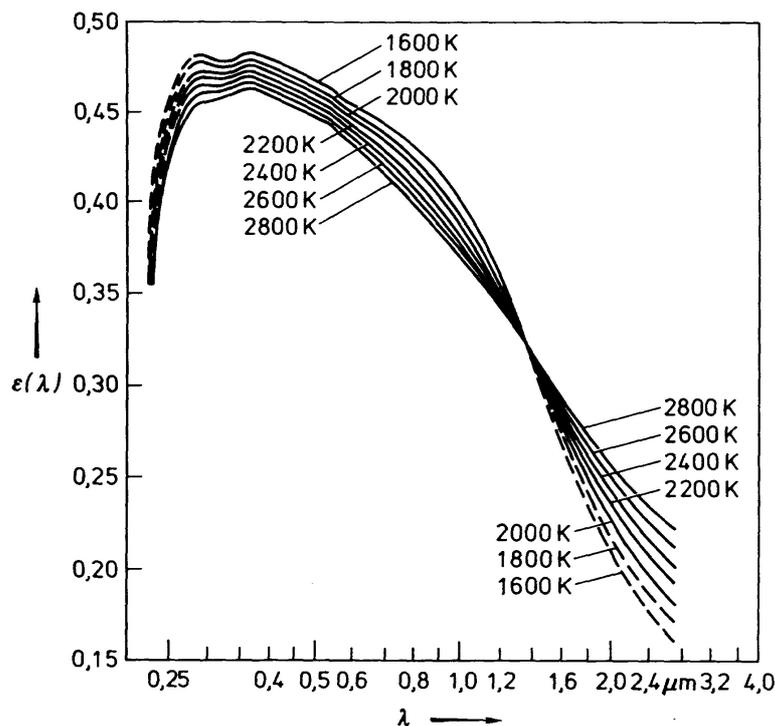


Abbildung 3.3: Spektraler Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda)$ von Wolfram nach [12].

Bei einer solchen Kalibration erhält man einen Faktor K , der die direkte Ermittlung der Strahlungstemperatur aus dem Pyrometersignal mittels Gleichung (3.13) erlaubt.

$$T_{rad} = c_2 \cdot \left[\lambda \cdot \ln \left(\frac{K}{S} + 1 \right) \right]^{-1} \quad (3.13)$$

S ist das Spannungssignal am Ausgang des Pyrometerverstärkers. Es ergibt sich durch Multiplikation der Strahlungsleistung I , die der Detektor sieht, aus Gleichung (3.8) mit der Empfindlichkeit V der elektronischen Schaltung (in Volt/Watt). Die Ermittlung der (wahren) Temperatur erfolgt dann schließlich wieder mit Gleichung (3.7). Ausführliche Details zur Temperaturmessung mittels Pyrometer finden sich in [7].

3.3. Spezifische Enthalpie

Die Definition der thermodynamischen Zustandsgröße Enthalpie H als Funktion der ebenfalls thermodynamischen Zustandsgröße Inneren Energie U , des Drucks p und des Volumens V lautet:

$$H = U + p \cdot V \quad (3.14)$$

In differentieller Form ergibt sich:

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (3.15)$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik (mit der differentiellen Wärme δQ):

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \quad (3.16)$$

Aus Gleichung (3.15) und (3.16) folgt somit:

$$dH = \delta Q + V \cdot dp \quad (3.17)$$

Handelt es sich - wie in dieser Arbeit - um einen isobaren Prozess ($dp = 0$), so ist die Zunahme der Enthalpie gleich der dem System zugeführten Wärme. Im Falle eines stromdurchflossenen Leiters kann diese Wärme gleich der Jouleschen Wärme gesetzt werden. Die Wärmeabstrahlung in der kurzen Zeit (μs) des Experiments wird dabei vernachlässigt. Da die einzelnen Experimente jeweils bei Raumtemperatur (ca. 298 K) und unter Normaldruck (ca. 1 atm) beginnen, erweist es sich als überaus zweckmäßig, diesen Normalzustand als (willkürlichen) Nullpunkt der Enthalpie zu wählen. Integriert man nun über die Dauer des Experiments, so ergibt sich für die spezifische Enthalpie (= Enthalpie pro Masseneinheit in $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), die der Einfachheit halber in weiterer Folge ebenfalls mit H bezeichnet wird, folgender Ausdruck:

$$H = \frac{1}{m} \cdot \int U_{\text{kor}} \cdot I \cdot dt \quad (3.18)$$

m bezeichnet die während der Messung konstante Masse der Probe, U_{kor} den korrigierten Spannungsabfall entlang der Probe und I den Strom durch die Probe. Die Masse der Probe errechnet sich aus der Dichte d_0 bei Raumtemperatur (Literaturwert oder Herstellerangabe), der mit Länge l des Drahts zwischen den Spannungsschneiden und dem Anfangsdurchmessers D_0 des Drahts (Herstellerangabe) mittels:

$$m = d_0 \cdot \frac{D_0^2 \cdot \pi}{4} \cdot l \quad (3.19)$$

Die Länge des Drahts zwischen den Spannungsschneiden wird mit einem Messkathetometer gemessen, wobei der Abstand der Schneiden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm ermittelt werden kann.

3.4. Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p (in $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) bei konstantem Druck erhält man durch die Ableitung der spezifischen Enthalpie H nach der Temperatur T :

$$c_p = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_{p=\text{const.}} \quad (3.20)$$

Das heißt, man kann die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck aus der Steigung der Kurve $H(T)$ ermitteln. Umgekehrt lässt sich bei bekannter Wärmekapazität, zum Beispiel aus einer DSC-Messung, die spezifische Enthalpie ermitteln:

$$H(T) = \int_{298\text{K}}^T c_p(T) \cdot dT \quad (3.21)$$

3.5. Spezifischer elektrischer Widerstand

Ausgehend vom Ohmschen Gesetz ergibt sich für den elektrischen Widerstand R eines vom Strom I durchflossenen Leiters in Abhängigkeit von der Spannung U am Leiter folgender fundamentaler Zusammenhang:

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.22)$$

Für einen homogenen Körper der Länge l mit der konstanten Querschnittsfläche A ergibt sich ein spezifischer elektrischer Widerstand ρ (in $\Omega \cdot \text{m}$) von:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (3.23)$$

Im Allgemeinen dehnt sich ein Metalldraht beim Erhitzen aus. Verzichtet man in erster Näherung auf eine Korrektur der Zunahme des Probenquerschnitts infolge der thermischen Ausdehnung oder stehen keine diesbezüglichen Daten weder aus der Literatur noch aus einem eigenen Experiment zu Verfügung, so muss man sich mit dem sogenannten unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{\text{unkorr.}}$ zufrieden geben. Diese Daten sind insofern auch von Bedeutung, da in der Literatur vielfach nur unkorrigierte Werte angegeben werden. Aus Gleichung (3.22) und (3.23) folgt für eine zylindrische Drahtprobe mit der Länge l und dem Radius r_0 bei Raumtemperatur ($T_0 = 298 \text{ K}$) in Abhängigkeit von der Zeit t :

$$\rho_{\text{unkorr.}}(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{r_0^2 \cdot \pi}{l} \quad (3.24)$$

Die Längenausdehnung wird vernachlässigt, da das Experiment extrem schnell abläuft, so dass der Draht nicht in der Lage ist, axial zu expandieren.

Stehen jedoch Daten zur thermischen Ausdehnung zur Verfügung - in der Literatur werden gerne Dichtepolynome $d(T)$ angegeben - so kann man damit eine relative Volumenzunahme mit der Temperatur und in weiterer Folge, unter der Vernachlässigung der axialen Expansion, näherungsweise die temperaturabhängige Querschnittszunahme des Drahts ermitteln. Der Index null bezeichnet die jeweiligen Größen bei Raumtemperatur:

$$\frac{d_0}{d(T)} = \frac{V(T)}{V_0} \cong \frac{r^2(T)}{r_0^2} \quad (3.25)$$

Mit Gleichung (3.23) und (3.24) kann man den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ als Funktion der Temperatur T errechnen:

$$\rho(T) = \rho_{\text{unkorr.}}(T) \cdot \frac{r^2(T)}{r_0^2} = \rho_{\text{unkorr.}}(T) \cdot \frac{V(T)}{V_0} \quad (3.26)$$

Die Berechnung der Größen $T(t)$, $H(t)$, $\rho_{\text{unkorr.}}(t)$, $H(T)$ sowie $\rho_{\text{unkorr.}}(T)$ erfolgte mit dem Auswerteprogramm HOTWIRE von Sachsenhofer [3]. Die weitere Auswertung erfolgte mit dem Datenanalyseprogramm Origin 6.1.

3.6. Wärmeleitfähigkeit

Unter der Wärmeleitfähigkeit λ versteht man zunächst den Proportionalitätsfaktor zwischen der Wärmestromdichte \vec{q} (in W/m^2) und dem Temperaturgradienten im Grundgesetz der Wärmeleitung nach Fourier:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \text{grad}T \quad (3.27)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern kann in einen Phononenanteil und einen elektronischen Anteil zerteilt werden. Bei Metallen ist der elektronische Anteil der Wärmeleitung dominierend. Die Erfahrung, dass gute elektrische Leiter auch gute Wärmeleiter sind, spiegelt das Wiedemann-Franz Gesetz wieder, denn für das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit λ (in $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) zu elektrischer Leitfähigkeit σ (in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ergibt sich nach [13] in der Näherung freier Elektronen:

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e} \right)^2 := L \quad (3.28)$$

T ist die Temperatur, k die Boltzmann-Konstante und e die Elementarladung des Elektrons. Der konstante Term auf der rechten Seite von Gleichung (3.28) wird als die Lorentz-Zahl L zusammengefasst. In Wahrheit ist die Lorentz-Zahl aber nicht konstant, sondern material- und temperaturabhängig (siehe [8], [13] und [14]). In dieser Arbeit wird jedoch mit dem temperaturunabhängigen theoretisch konstanten Wert aus Gleichung (3.28) nach [13] gerechnet: $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$. Somit ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit folgende Gleichung:

$$\lambda(T) = \frac{L \cdot T}{\rho(T)} \quad (3.29)$$

Wie man sieht, geht in Gleichung (3.29) der korrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ ein, d.h. man benötigt eine Expansionsmessung des Drahts oder zumindest einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Radius (siehe Gleichung (3.25)).

Das Wiedemann-Franz Gesetz ist gut erfüllt, wenn der Gitteranteil des spezifischen elektrischen Widerstands klein gegenüber dem Elektronenanteil des spezifischen elektrischen Widerstands, und der Phononenanteil der Wärmeleitfähigkeit klein gegenüber dem Elektronenanteil der spezifischen Wärmeleitfähigkeit ist. Trotz einiger vereinfachender Annahmen bei der Herleitung des Wiedemann-Franz Gesetzes, erweist sich dieses als sehr leistungsfähig, besonders bei höheren Temperaturen ($T > 250 K$), sodass damit die Wärmeleitfähigkeit λ und daraus wiederum die Temperaturleitfähigkeit a (siehe Kapitel 3.7.) aus dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ abgeschätzt werden kann. Natürlich ist in der Unsicherheitsbetrachtung darauf zu achten, dass die Lorentzzahl L im Allgemeinen aber nicht konstant ist.

3.7. Temperaturleitfähigkeit

Betrachtet man die Wärmeleitungsgleichung für ein Volumenelement ohne innere Wärmequelle, so ergibt sich für die zeitliche Änderung der Temperatur T folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \cdot d} \cdot \Delta T \quad (3.30)$$

Δ ist der Laplace-Operator. Die Wärmeleitfähigkeit λ , die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck und die Dicht d lassen sich zu einer neuen Größe zusammenfassen, der Temperaturleitfähigkeit a (in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$):

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot d} \quad (3.31)$$

Setzt man nun Gleichung (3.25), (3.26) und (3.29) in Gleichung (3.31) ein, so erhält man Gleichung (3.32), aus der ersichtlich ist, dass die Temperaturleitfähigkeit keine Funktion der Volumsausdehnung ist, ein wesentlicher Aspekt für die Unsicherheitsbetrachtung in Kapitel 5:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot d} = \frac{\frac{L \cdot T}{\rho_{\text{unkorr.}} \cdot (V/V_0)}}{c_p \cdot \frac{d_0}{(V/V_0)}} = \frac{L \cdot T}{\rho_{\text{unkorr.}} \cdot c_p \cdot d_0} \neq a \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (3.32)$$

Diese Größe a ist in der Thermophysik von großer Bedeutung, da bei vielen Experimenten zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit nur die Temperaturleitfähigkeit direkt ermittelt werden kann, und daher für diese Größe mehr Literaturwerte zur Verfügung stehen. Die Wärmeleitungsgleichung hat für den Fall, dass keine Wärmequellen im Inneren des Volumens vorhanden sind, eine große

Ähnlichkeit mit dem 1. Fickschen Gesetz, welches die Diffusion beschreibt. Aus diesem Grund wird die Temperaturleitfähigkeit a im Englischen auch thermal diffusivity genannt. Als Analogon zur Temperaturleitfähigkeit a kann man dabei die Diffusionskonstante D betrachten, die auch dieselbe Einheit ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) hat.

3.8. Normaler spektraler Emissionskoeffizient

3.8.1. Allgemeines

Transversale elektromagnetische Wellen, wie zum Beispiel Licht, werden durch die Maxwell-Gleichungen in ihren Welleneigenschaften vollständig beschrieben,

$$\text{rot } \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j} \quad (3.33)$$

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.34)$$

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (3.35)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (3.36)$$

wobei \vec{H} die magnetische Feldstärke, \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{B} die magnetische Flussdichte (Induktion), \vec{D} die dielektrische Verschiebung, ρ die Raumladungsdichte, \vec{j} die Stromdichte und t die Zeit ist. Materie im elektromagnetischen Feld wird noch durch die sogenannten Materialgleichungen beschrieben:

$$\vec{j} = \vec{j}^{(e)} + \sigma \cdot \vec{E} \quad (3.37)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \vec{E} \quad (3.38)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu \cdot \vec{H} \quad (3.39)$$

$\vec{j}^{(e)}$ ist die eingeprägte Stromdichte (vom Magnetfeld und elektrischem Feld unabhängige, fix vorgegebene Stromdichte), σ die elektrische Leitfähigkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante, μ_0 die Permeabilität des Vakuums (Induktionskonstante) und μ die relative Permeabilität. Diese sieben Gleichungen stellen das grundlegende Postulat der Elektrodynamik dar. Aus ihnen lässt sich zum Beispiel die Wellengleichung für das elektrische Feld ableiten und damit die Ausbreitung von Licht in einem linearen Medium mit $\sigma \neq 0$ und $\mu \approx 1$ (Metall) beschreiben:

$$\Delta E(x, y, z, t) = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \mu_0 \cdot \mu \cdot \frac{\partial^2 E(x, y, z, t)}{\partial t^2} + \mu_0 \cdot \mu \cdot \sigma \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.40)$$

Δ ist der Laplace-Operator, (x, y, z) sind die drei Raumrichtungen. Als Lösungen dieser Gleichung kann man fortlaufende harmonische monochromatische Wellen mit dem Wellenzahlvektor \vec{k} und der Kreisfrequenz ω ansetzen:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)} \quad (3.41)$$

\vec{E}_0 ist die Amplitude von \vec{E} und \vec{r} der Ortsvektor. Einsetzen liefert als Dispersionsrelation zwischen der komplexen Wellenzahl k und der Kreisfrequenz ω :

$$k = \frac{\omega}{c} \cdot \left(\epsilon - i \cdot \frac{\sigma}{\omega \cdot \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.42)$$

Da eine nichtverschwindende Leitfähigkeit σ immer mit der Bildung von Joulescher Wärme verbunden ist, wird bei der Wellenausbreitung in einem Leiter Energie irreversibel in Wärme umgewandelt, die Welle wird absorbiert: Metalle sind im sichtbaren Spektralbereich praktisch undurchsichtig. Dies ist mit einem hohen Reflexionsvermögen verbunden, was sich die Optik in Form von Spiegeln zu Nutzen macht. Die allgemeinen Lösungen von Gleichung (3.40) für elektromagnetische Wellen im Inneren des Festkörpers sind somit gedämpfte Wellen. Für den komplexen Brechungsindex n' gilt formal:

$$n' := n - i \cdot \kappa = \frac{k \cdot c}{\omega} = \left(\epsilon - i \cdot \frac{\sigma}{\omega \cdot \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.43)$$

n ist der reelle Brechungsindex, κ Absorptionsindex und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Diese Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen den optischen Materialgrößen n und κ und

den elektrischen Stoffparametern ε und σ her. Durch Vergleich von Real- und Imaginärteil und Auflösung nach n und κ ergibt sich:

$$n^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[\varepsilon \pm \left(\varepsilon^2 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \cdot \varepsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.44)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[-\varepsilon \pm \left(\varepsilon^2 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \cdot \varepsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.45)$$

Damit sind für $\mu \approx 1$ die optischen Größen Brechungs- und Absorptionsindex vollständig auf die relative Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit zurückgeführt. Der Absorptionskoeffizient η ist der Bruchteil der Intensität, der beim Durchlaufen einer Längeneinheit in einem betrachteten Stoff absorbiert wird. Für ihn gilt:

$$\eta = 2 \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \kappa \quad (3.46)$$

3.8.2. Fresnelkoeffizienten

Trifft Licht auf die Grenzfläche zweier Dielektrika ($n_1, n_2, \sigma_1 = \sigma_2 = 0$), so wird ein Teil der Lichtstrahlen reflektiert und ein Teil dringt in das Medium ein. Aus den Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche folgt das Brechungsgesetz (siehe Abbildung 3.4), welches den Winkel des gebrochenen Θ_t bzw. des reflektierten Θ_r Strahls als Funktion des Einfallswinkels Θ_i und der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in beiden Medien c_1 und c_2 angibt:

$$\Theta_r = \Theta_i \quad (3.47)$$

$$\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_t} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.48)$$

Zur Berechnung der reflektierten und durchgelassenen Lichtintensitäten für beliebige Polarisierungen und Einfallswinkel siehe auch [4], [7] und [13]. Abbildung 3.4 zeigt die Zerlegung des linear polarisierten Lichts bei Reflexion und Brechung in einfallenden (Index i), reflektierten (Index r) und

gebrochenen Strahl (Index t). Eine ebene Grenzfläche trennt zwei Medien (Luft (1) – Dielektrikum (2)) mit den reellen Brechungsindizes n und n_2 .

Die Amplituden der drei Wellen werden zweckmäßigerweise in Komponenten (linear polarisierte Teilwellen) normal (Index n) und parallel (Index p) zur Einfallsebene zerlegt. Der einfallenden Lichtstrahl sei mit A_p als komplexe Amplitude, \vec{r} als Ortsvektor und \vec{s}_i als Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Lichtstrahls:

$$E_p^i = A_p \cdot \exp\left[-i \cdot \omega \cdot \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}_i}{c_1}\right)\right] = A_p \cdot \exp\left[-i \cdot \omega \cdot \left(t - \frac{x \cdot \sin(\Theta_i) + z \cdot \cos(\Theta_i)}{c_1}\right)\right] \quad (3.49)$$

$$E_n^i = A_n \cdot \exp\left[-i \cdot \omega \cdot \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}_i}{c_1}\right)\right] \quad (3.50)$$

$$H_p^i = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{\mu_0 \cdot \mu}} \cdot A_n \cdot \exp\left[-i \cdot \omega \cdot \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}_i}{c_1}\right)\right] \quad (3.51)$$

$$H_n^i = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{\mu_0 \cdot \mu}} \cdot A_p \cdot \exp\left[-i \cdot \omega \cdot \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}_i}{c_1}\right)\right] \quad (3.52)$$

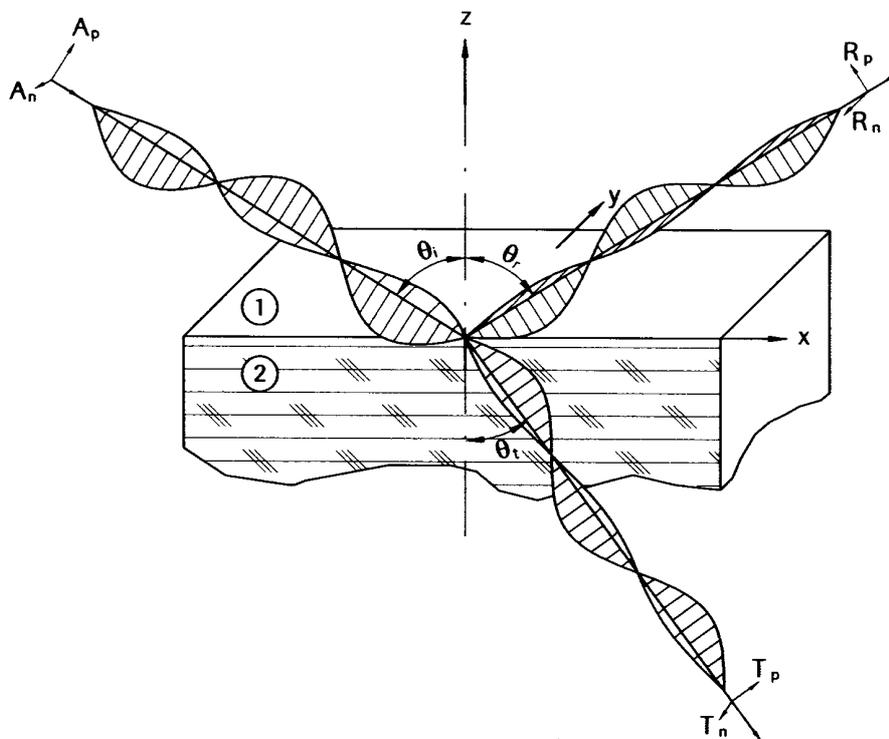


Abbildung 3.4: Licht an der Grenzfläche 1-2 zweier Dielektrika.

Θ_i ...Winkel zwischen einfallender Welle und der Flächennormalen

Θ_r ...Winkel zwischen reflektierter Welle und der Flächennormalen

Θ_t ...Winkel zwischen gebrochener Welle und der Flächennormalen

A_n / A_p ...Amplitude der einfallenden normalen / parallelen elektrischen Feldstärke

R_n / R_p ...Amplitude der reflektierten normalen / parallelen elektrischen Feldstärke

T_n / T_p ...Amplitude der gebrochenen normalen / parallelen elektrischen Feldstärke

(Darstellung nach Seifert [4])

Die Amplituden werden ebenfalls komplex angeschrieben, da in ihnen die Information über die Phase der Welle steckt. Dies ist erforderlich, da aus den Fresnelschen Gleichungen (3.61) und (3.62) auch eine Aussage über die Phasenänderung gemacht werden kann. Aus einfachen geometrischen Betrachtungen lassen sich dann die Komponenten der elektrischen Feldstärke parallel zur x-, y- und z-Achse als Funktionen dieser linear polarisierten Teilwellen darstellen:

$$\vec{E}^i = \begin{pmatrix} -A_p \cdot \cos(\Theta_i) \\ A_n \\ A_p \cdot \sin(\Theta_i) \end{pmatrix} \cdot \exp\left\{i \cdot \left[\frac{\omega}{c} \cdot n_1 \cdot (\vec{r} \cdot \vec{s}_i) - \omega \cdot t \right]\right\} \quad (3.53)$$

$$\vec{E}^t = \begin{pmatrix} -T_p \cdot \cos(\Theta_t) \\ -T_n \\ T_p \cdot \sin(\Theta_t) \end{pmatrix} \cdot \exp\left\{i \cdot \left[\frac{\omega}{c} \cdot n_2 \cdot (\vec{r} \cdot \vec{s}_t) - \omega \cdot t \right]\right\} \quad (3.54)$$

$$\vec{E}^r = \begin{pmatrix} -R_p \cdot \cos(\Theta_r) \\ R_n \\ R_p \cdot \sin(\Theta_r) \end{pmatrix} \cdot \exp\left\{i \cdot \left[\frac{\omega}{c} \cdot n_1 \cdot (\vec{r} \cdot \vec{s}_r) - \omega \cdot t \right]\right\} \quad (3.55)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.56), wobei \vec{s}_0 der Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung ist,

$$\vec{H} = \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n' \cdot (\vec{s}_0 \times \vec{E}) \quad (3.56)$$

erhält man die entsprechenden Gleichungen für die magnetischen Feldstärken \vec{H}^i , \vec{H}^t und \vec{H}^r . Die Anschlussbedingungen zwischen diesen Wellen in der Ebene $z = 0$ verlangen nun, dass:

$$E_x^i + E_x^r = E_x^t \quad (3.57)$$

$$E_y^i + E_y^r = E_y^t \quad (3.58)$$

$$H_x^i + H_x^r = H_x^t \quad (3.59)$$

$$H_y^i + H_y^r = H_y^t \quad (3.60)$$

erfüllt ist, da die Tangentialkomponenten beider Feldstärken stetig sein müssen. Da bei reellem Brechungsindex kein Phasensprung auftritt, müssen diese Bedingungen auch für die Amplituden gelten. So folgt für die Amplitudenverhältnisse r_p und r_n reflektierten Welle (Fresnelkoeffizienten, Reflektionskoeffizienten):

$$r_p \equiv \frac{R_p}{A_p} = \frac{n_2 \cdot \cos \Theta_i - n_1 \cdot \cos \Theta_t}{n_2 \cdot \cos \Theta_i + n_1 \cdot \cos \Theta_t} \quad (3.61)$$

$$r_n \equiv \frac{R_n}{A_n} = \frac{n_1 \cdot \cos \Theta_i - n_2 \cdot \cos \Theta_t}{n_1 \cdot \cos \Theta_i + n_2 \cdot \cos \Theta_t} \quad (3.62)$$

Diese wichtigen Beziehungen können auch für ein absorbierendes Medium 2 ($\kappa \neq 0$, Metall) benutzt werden, nur hat man dann den komplexen Brechungsindex n'_2 einzusetzen. Als Reflexionsvermögen \mathfrak{R} wird das Verhältnis der Energie des reflektierten Strahls zur Energie des einfallenden Strahls bezeichnet. Da die Energie proportional dem Quadrat der Amplitude ist, gilt:

$$\mathfrak{R}_p = r_p^2 \quad (3.63)$$

$$\mathfrak{R}_n = r_n^2 \quad (3.64)$$

Wenn eine Welle auf eine Oberfläche trifft, wird sie zu einem gewissen Teil reflektiert, zu einem gewissen Teil absorbiert und der restliche Teil wird den Festkörper wieder verlassen. Dafür gilt der Energiesatz, wobei \mathfrak{R} das Reflexions-, A das Absorptions- und T das Transmissionsvermögen ist:

$$\mathfrak{R} + A + T = 1 \quad (3.65)$$

Für undurchsichtige (opake) Medien ist das Transmissionsvermögen null, obige Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\mathfrak{R} + A = 1 \quad (3.66)$$

Für Schwarzkörperstrahler im thermischen Gleichgewicht ist das Absorptionsvermögen wie das Emissionsvermögen ε für alle Wellenlängen und Raumrichtungen 1. Für reale Körper ist ε immer kleiner 1. Aus Gleichgewichtsüberlegungen folgt, dass die Gleichheit des Emissionsvermögens mit dem Absorptionsvermögen auch für reale Körper gelten muss (Kirchhoffsches Gesetz), wobei aber in diesem Fall eine Richtungsabhängigkeit (Winkel Θ und Φ) vorliegt:

$$\varepsilon(\Theta, \Phi) = A(\Theta, \Phi) \quad (3.67)$$

Die bedeutet aber, dass der normale spektrale Emissionskoeffizient $\varepsilon_{\lambda,\perp} \equiv \varepsilon$ (siehe Kapitel 3.2.) aus dem normalen spektralen Reflexionsvermögen $\mathfrak{R}_{\lambda,n}$ ermittelt werden kann:

$$\varepsilon = 1 - \mathfrak{R}_{\lambda,n} \quad (3.68)$$

Für normalen Einfall ergibt sich für das Reflexionsvermögen $\mathfrak{R}_{\lambda,n} \equiv \mathfrak{R}$ kein Unterschied zwischen den beiden Richtungen normal bzw. parallel zur Einfallsebene und es gilt:

$$\mathfrak{R} = \left| \frac{n'_2 - n_1}{n'_2 + n_1} \right|^2 = \left| \frac{(n_2 - n_1) - i \cdot \kappa_2}{(n_2 + n_1) - i \cdot \kappa_2} \right|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + \kappa_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2} \quad (3.69)$$

Schließlich ergibt sich für den normalen spektralen Emissionskoeffizienten ε mit Gleichung (3.68) und (3.69) als Funktion der optischen Parameter n und κ :

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2} \quad (3.70)$$

Bei der Ermittlung der optischen Eigenschaften von Metallen spielt das gebrochene Licht kaum eine Rolle, daher wurden die dazugehörigen Fresnelkoeffizienten nicht explizit oben dargestellt. Die Materialeigenschaften können vollständig aus den Parametern des reflektierten Lichtstrahls ermittelt werden. Die Reflexionskoeffizienten r_p und r_n sind nun komplex und bei der Reflexion an der Metalloberfläche tritt neben der Änderung der Amplituden auch ein Phasensprung Φ auf. Die Reflexionskoeffizienten werden daher in folgender Form angeschrieben, wobei ρ_p und ρ_n der Betrag des komplexen Reflexionskoeffizienten und Φ_p und Φ_n die Phasenänderungen sind:

$$r_p = \rho_p \cdot e^{i\Phi_p} \quad (3.71)$$

$$r_n = \rho_n \cdot e^{i\Phi_n} \quad (3.72)$$

Diese beiden Gleichungen können noch mit $\tan \Psi = \frac{\rho_p}{\rho_n}$ und $\Delta = \Phi_p - \Phi_n$ zusammengefasst werden:

$$\tilde{\rho} \equiv \frac{r_p}{r_n} = \frac{\rho_p}{\rho_n} \cdot e^{i(\Phi_p - \Phi_n)} \equiv \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.73)$$

Die Parameter Ψ und Δ werden ellipsometrische Parameter genannt, denn sie beschreiben die Änderung des Polarisationszustandes bei einer Reflexion vollständig. Mit einem Polarimeter werden die Änderungen des Polarisationszustandes gemessen. Daher ist der Zusammenhang zwischen den ellipsometrische Parameter Ψ und Δ und den optischen Materialgrößen n und κ des Metalls von Interesse. Aus den Gleichungen (3.61), (3.62) und (3.73) folgt für $\tilde{\rho}$:

$$\tilde{\rho} = \frac{n'_2 \cdot \cos \Theta_i - n_1 \cdot \cos \Theta_t}{n'_2 \cdot \cos \Theta_i + n_1 \cdot \cos \Theta_t} \cdot \frac{n_1 \cdot \cos \Theta_i + n'_2 \cdot \cos \Theta_t}{n_1 \cdot \cos \Theta_i - n'_2 \cdot \cos \Theta_t} \quad (3.74)$$

Nur wenn das Medium 1 als verlustfrei (n_1 reell) angenommen wird, hat eine Aufspaltung in Real- und Imaginärteil physikalisch überhaupt einen Sinn, da sonst von keinem Einfallswinkel Θ_i gesprochen werden kann, weil die elektromagnetische Welle in einem leitenden Medium inhomogen ist. Ersetzt man den Brechungswinkel Θ_t durch den Einfallswinkel Θ_i aus Gleichung (3.48), so folgt:

$$\tilde{\rho} = \frac{n_1 \cdot \sin^2 \Theta_i - \cos \Theta_i \cdot \sqrt{n_2'^2 - n_1^2 \cdot \sin^2 \Theta_i}}{n_1 \cdot \sin^2 \Theta_i + \cos \Theta_i \cdot \sqrt{n_2'^2 - n_1^2 \cdot \sin^2 \Theta_i}} \quad (3.75)$$

Oder aufgelöst nach n_2' :

$$n_2' = n_2 - i \cdot \kappa_2 = n_1 \cdot \tan \Theta_i \cdot \sqrt{1 - \frac{4 \cdot \tilde{\rho} \cdot \sin^2 \Theta_i}{(1 + \tilde{\rho})^2}} \quad (3.76)$$

Diese Gleichung wird die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie genannt.

3.8.3. Polarisiertes Licht

Natürliches Licht wie das Sonnenlicht oder die Strahlung einer heißen Oberfläche besteht aus Wellenzügen, deren Polarisationsrichtungen im Raum statistisch verteilt sind. Aufgrund der großen Anzahl dieser Wellenzüge ist solches Licht unpolarisiert. Erst durch Wechselwirkung mit Materie werden gewisse Schwingungsebenen bevorzugt und man erhält teilweise oder vollständig polarisiertes Licht.

Polarisiertes Licht kann man als Überlagerung zweier linear polarisierter Lichtwellen, deren Polarisations Ebenen senkrecht zueinander stehen, entstanden denken. Der resultierende Polarisationszustand ergibt sich aus dem Verhältnis der Amplituden E_{0x} und E_{0y} sowie der relativen Phasenlage δ der Teilwellen (siehe Abbildung 3.5).

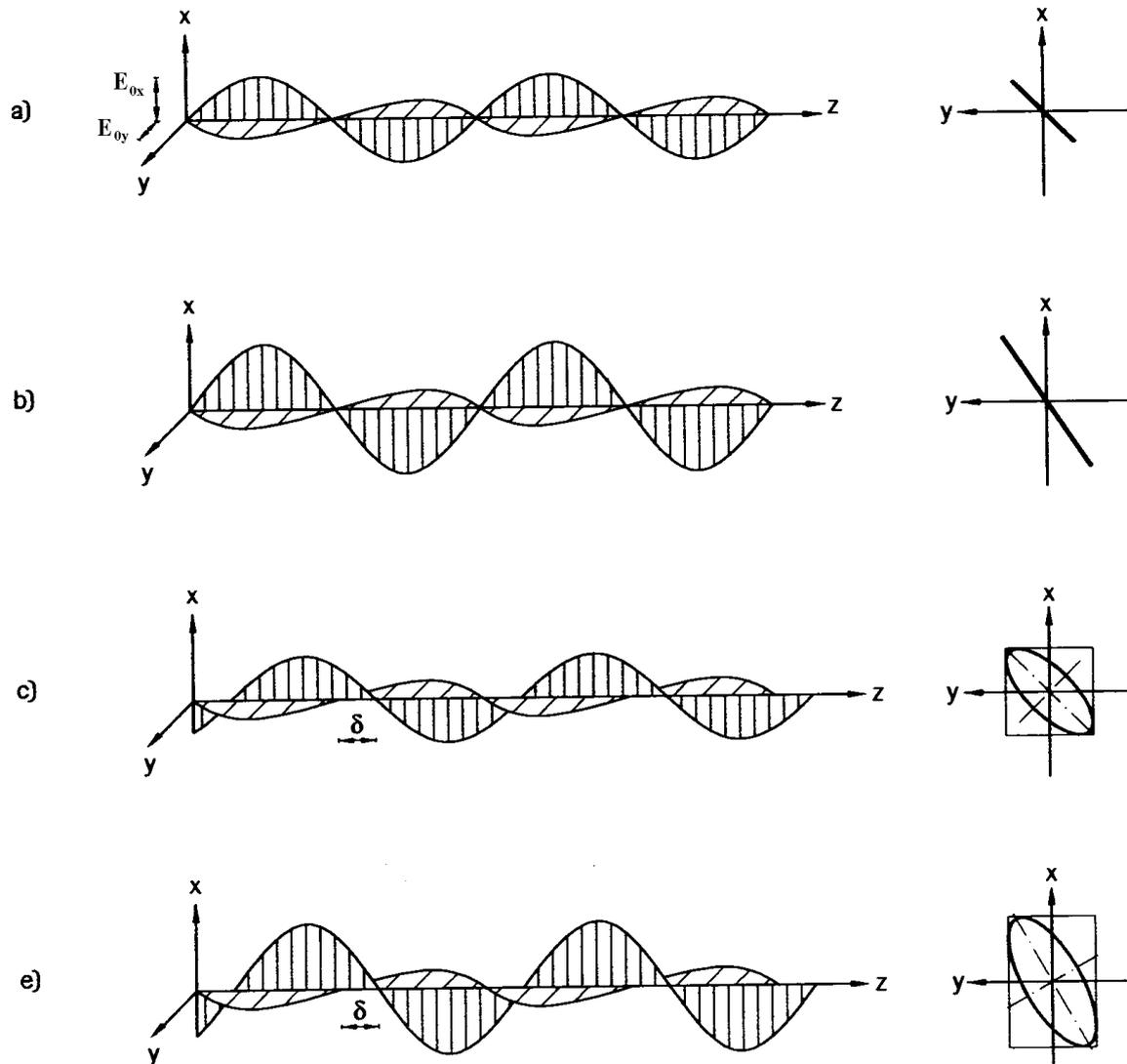


Abbildung 3.5: Verschieden Formen von polarisiertem Licht.

δ ...Phasendifferenz zwischen den zwei zueinander senkrechten, linear polarisierten Teilwellen

a.) $E_{0x} = E_{0y}$, $\delta = 0$: $+45^\circ$ linear polarisiertes Licht

b.) $E_{0x} > E_{0y}$, $\delta = 0$: $+30^\circ$ linear polarisiertes Licht

c.) $E_{0x} = E_{0y}$, $\delta \neq 0$: elliptisch polarisiertes Licht

d.) $E_{0x} > E_{0y}$, $\delta \neq 0$: elliptisch polarisiertes Licht

(Darstellung nach Seifert [4])

Auf diese Weise lässt sich jeder beliebige Polarisationszustand herstellen, von linear über zirkular bis hin zu elliptisch polarisiertem Licht. Jene Kurve, welche die Spitze des resultierenden Vektors des elektrischen Feldes beschreibt, wenn man die Welle von vorne betrachtet, nennt man Polarisationsellipse. Sie wird durch das Azimut Ψ (vergleiche Gleichung (3.73)) – das ist der Winkel zwischen der Hauptachse und der x-Achse des Bezugssystems – und der Elliptizität χ charakterisiert (siehe Abbildung 3.6). Sie sind einer direkten Messung jedoch nicht zugänglich.

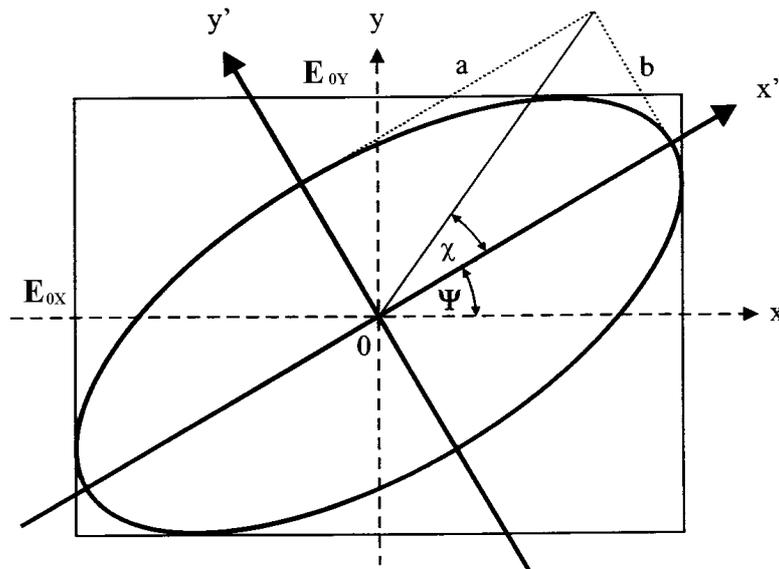


Abbildung 3.6: Die Polarisationsellipse.

a / b ...große / kleine Halbachse, χ ...Elliptizität, Ψ ...Azimut, x, y ...Koordinatensystem des Beobachters, x', y' ...Koordinatensystem der Polarisationsellipse, E_{0x}, E_{0y} ...Amplituden der zwei zueinander senkrechten, linear polarisierten Teilwellen in x -, y -Richtung (Darstellung nach Sachsenhofer [3])

Die Größen in Abbildung 3.6 sind nicht unabhängig voneinander (siehe [4]). Je nach Umlaufsinn des Feldstärkevektors unterscheidet man rechts (im Uhrzeigersinn von vorne betrachtet) bzw. links polarisiertes Licht. Der Sonderfall zirkular polarisiertes Licht ergibt sich bei Gleichheit der Amplituden ($E_{0x} = E_{0y}$ bei Ausbreitungsrichtung z) und einer Phasendifferenz von $\pi/2$ (rechts) oder $3\pi/2$ (links). Beträgt der Phasenunterschied 0 oder ganzzahlige Vielfache von π , so entartet die Rotationsellipse zu einer Geraden (siehe Abbildung 3.7).

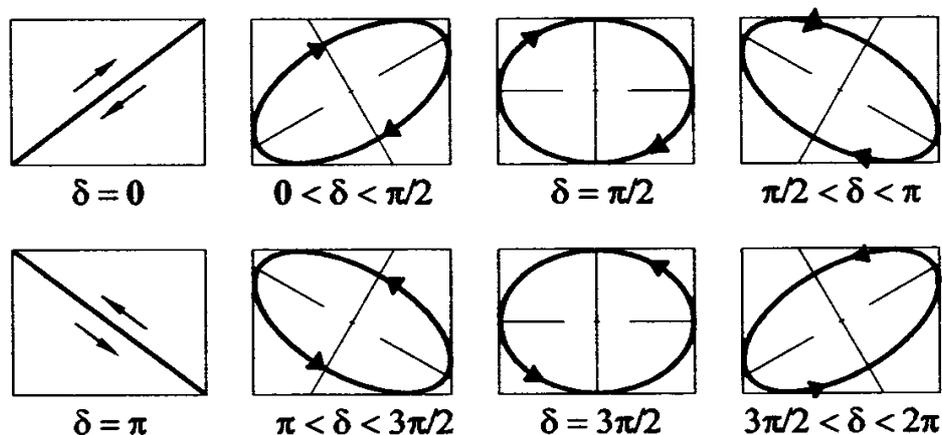


Abbildung 3.7: Verschiedene Polarisationsellipsen als Funktion der Phasendifferenz δ zwischen den beiden senkrecht zueinander stehenden, linear polarisierten Teilwellen. (obere Reihe: rechts polarisiertes Licht, untere Reihe: links polarisiertes Licht). (Darstellung nach Seifert [4])

3.8.4. Stokes-Formalismus

Um die Polarisationsellipse vollständig zu beschreiben bedarf es dreier voneinander unabhängiger Größen: Die Amplituden E_x und E_y sowie die Phasendifferenz δ ; oder die Haupt- und Nebenachse a und b sowie das Azimut Ψ . In der Praxis haben sich die von Stokes eingeführten Parameter S_0, S_1, S_2, S_3 mit der Dimension einer Intensität I bewährt:

$$S_0 = I_0 = I_x + I_y = I_{+45} + I_{-45} = I_{RZP} + I_{LZP} \quad (3.78)$$

$$S_1 = I_x - I_y \quad (3.79)$$

$$S_2 = I_{+45} - I_{-45} \quad (3.80)$$

$$S_3 = I_{RZP} - I_{LZP} \quad (3.81)$$

I_0 ist die Gesamtintensität, I_x die Intensität der horizontal linear polarisierten Komponente, I_y Intensität der vertikal linear polarisierten Komponente, I_{+45} Intensität der $+45^\circ$ linear polarisierten Komponente, I_{-45} Intensität der -45° linear polarisierten Komponente, I_{RZP} die Intensität der rechts zirkular polarisierten Komponente und I_{LZP} die Intensität der links zirkular polarisierten Komponente. Drei dieser vier Stokes-Parameter sind voneinander unabhängig. Sie sind durch:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (3.82)$$

miteinander verbunden. Das Gleichheitszeichen gilt für vollständig polarisiertes Licht, das Größerzeichen für teilweise polarisiertes Licht. Der Polarisationsgrad $\text{deg } P$ ergibt sich also zu:

$$\text{deg } P = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}}}{S_0} \leq 1 \quad (3.83)$$

Die Stokes-Parameter lassen sich auch als Funktionen von E_{0x}, E_{0y}, δ oder von Ψ, χ darstellen (siehe in [4]). Die Stokes-Parameter lassen sich gut anhand der Poincaré-Kugel veranschaulichen: Normiert man die Intensität auf 1 und fasst die drei Komponenten S_1, S_2, S_3 als Koordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so liegt jeder mögliche Polarisationszustand P auf der Oberfläche einer Einheitskugel (siehe Abbildung 3.8).

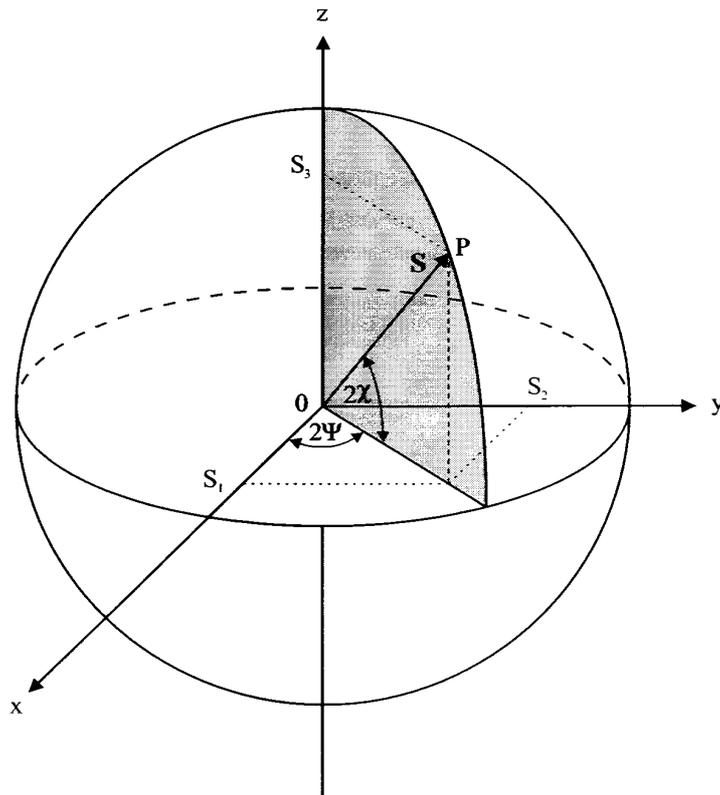


Abbildung 3.8: Die Poincaré-Kugel.

S_1, S_2, S_3 ...Komponenten des Stokes-Vektors (siehe Gleichung (3.77)), P ...irgendein spezieller Polarisationszustand, Ψ ...Azimut, χ ...Elliptizität (Darstellung nach Sachsenhofer [3])

Durch die Darstellung des Polarisationszustandes auf der Oberfläche der Poincaré-Kugel kann man aus den drei Stokes-Parametern die Form der Polarisationsellipse erkennen: Zustände auf der Nordhalbkugel sind rechts, auf der Südhalbkugel links polarisiert. Der Nordpol entspricht dem rechts, der Südpol dem links zirkular polarisierten Zustand. Polarisationszustände am Äquator sind linear polarisiert und unterscheiden sich durch das Azimut Ψ : $(1,1,0,0)$ ist horizontal, $(1,0,1,0)$ $+45^\circ$, $(1,-1,0,0)$ vertikal und $(1,0,-1,0)$ -45° linear polarisiertes Licht. Der Azimut nimmt dabei mit steigendem Längengrad um den doppelten Winkel zu. Je weiter ein Polarisationszustand vom Äquator entfernt ist, desto größer ist die Elliptizität. Die vier Stokes-Parameter werden aus rechtechnischen Gründen als die Komponenten eines Vektors aufgefasst:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

Tritt polarisiertes Licht mit Materie in Wechselwirkung, so ändert sich im Allgemeinen der Polarisationszustand. Diese Änderung kann mathematisch durch eine 4×4 -Matrix beschrieben werden, die Müller-Matrix genannt wird. Gleichung (3.84) beschreibt nun diese Wechselwirkung,

wobei S_0, S_1, S_2, S_3 die Stokes-Parameter vor und S'_0, S'_1, S'_2, S'_3 die Stokes-Parameter nach der Reflexion am Probendraht sind:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{00} & M_{01} & M_{02} & M_{03} \\ M_{10} & M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{20} & M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{30} & M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (3.84)$$

Für die vom Polarization-State-Detector (PSD) gemessenen vier Intensitäten \vec{I} gilt ein zu Gleichung (3.84) analoger Zusammenhang, wobei es sich bei \vec{A} um die (nicht singuläre) Gerätematrix handelt:

$$\vec{I} = \vec{A} \cdot \vec{S}' \quad (3.85)$$

Aus den vier gemessenen Intensitäten und der inversen Gerätematrix kann der Stokes-Vektor des reflektierten Laserstrahls eindeutig ermittelt werden:

$$\vec{S}' = \vec{A}' \cdot \vec{I} \quad (3.86)$$

Die Gerätematrix wird durch Kalibration des $\mu\text{s-DOAP}$ in einem sehr aufwendigen und komplizierten Vorgang ermittelt. Dieser wird in [3], [4] und [7] ausführlich beschrieben.

Die Reflexion an einer Oberfläche kann durch folgende Müller-Matrix beschrieben werden:

$$M_{\text{reflex}} = \frac{\rho_p^2 + \rho_n^2}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -\cos(2 \cdot \Psi) & 0 & 0 \\ -\cos(2 \cdot \Psi) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin(2 \cdot \Psi) \cdot \cos(\Delta) & \sin(2 \cdot \Psi) \cdot \sin(\Delta) \\ 0 & 0 & -\sin(2 \cdot \Psi) \cdot \sin(\Delta) & \sin(2 \cdot \Psi) \cdot \cos(\Delta) \end{pmatrix} \quad (3.87)$$

Der Stokes-Vektor des reflektierten Strahls kann aus der Gleichung (3.87) berechnet werden:

$$\vec{S}' = \vec{M}_{\text{reflex}} \cdot \vec{S} \quad (3.88)$$

Wählt man, wie in diesem Fall, für den Polarisationszustand des Laserstrahls vor der Reflexion $+45^\circ$ linear polarisiert Licht $S = (1,0,1,0)$, so ergeben sich aus Gleichung (3.87) folgende Stokes-Parameter des reflektierten Strahls:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \frac{\rho_p^2 + \rho_n^2}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos(2 \cdot \Psi) \\ \sin(2 \cdot \Psi) \cdot \cos(\Delta) \\ -\sin(2 \cdot \Psi) \cdot \sin(\Delta) \end{pmatrix} \quad (3.89)$$

Für die ellipsometrischen Parameter ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\tan(\Delta) = -\frac{S'_3}{S'_2} \quad (3.90)$$

$$\tan(2 \cdot \Psi) = -\frac{\sqrt{S'^2_2 + S'^2_3}}{S'_1} \quad (3.91)$$

Gemessen werden die vier Intensitäten $\vec{I} = (I_0, I_1, I_2, I_3)$ mit den vier Detektoren des PSD.

Zusammen mit der durch die Kalibration ermittelten Gerätematrix \vec{A} erhält man mit Gleichung (3.86) den Stokes-Vektor $\vec{S}' = (S'_0, S'_1, S'_2, S'_3)$ des reflektierten Laserstrahls. Aus den Gleichungen (3.90) und (3.91) ergeben sich dann die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ , und aus diesen mit Gleichung (3.73) das Verhältnis der Fresnelkoeffizienten $\tilde{\rho}$. Aus Gleichung (3.76) folgen dann wiederum mit der Brechzahl $n_1 \approx 1$ (genaugenommen gilt: $n_1 = 1,00028$) von Stickstoff (Schutzgas) die optischen Konstanten n_2 und κ_2 der Drahtprobe. Schließlich ergibt sich daraus mit Gleichung (3.70) der normale spektrale Emissionskoeffizient \mathcal{E} bei 684,5 nm.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1. Zirkonium

4.1.1. Allgemeines

Zirkonium gehört zur Gruppe der d^2 -Elemente, zusammen mit Titan und Hafnium. Seine Elektronenkonfiguration ist $[\text{Kr}]4d^25s^2$, seine Ordnungszahl 40 und seine relative Atommasse beträgt 91,22 nach [15]. Seine Kristallstruktur bei Raumtemperatur ist hexagonal. Nach [16] erfolgt bei 1124 K, nach [17] bei 1139 K, nach [18] bei 1140 K und schließlich nach [19] bei 1147 K ein struktureller Phasenübergang von dieser hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) zu einem kubisch raumzentrierten Gitter (bcc) (siehe auch Abbildung 4.1). In [20] findet sich eine weitere Zusammenfassung, die Übergangstemperaturen dieses fest-fest-Übergangs von 17 verschiedenen Autoren auflistet. Die Werte lassen auf eine Übergangstemperatur von ca. 1140 K schließen.

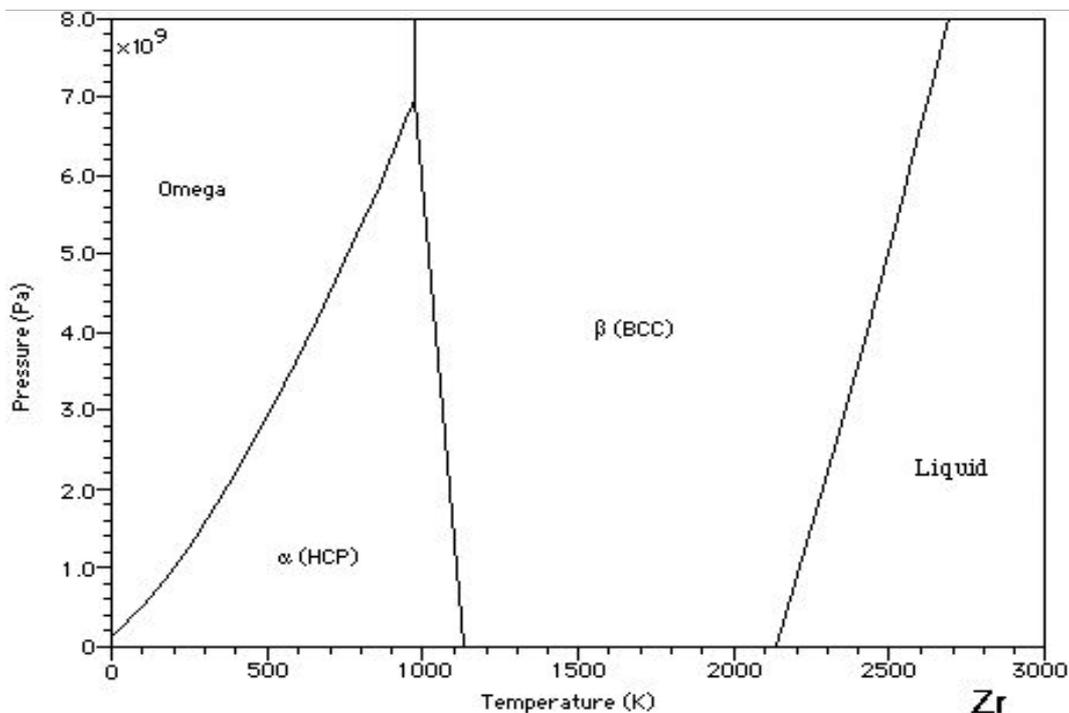


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von reinem Zirkonium nach [21]. Druck als Funktion der Temperatur.

Zirkonium und Hafnium sind sich chemisch außerordentlich ähnlich, da sie neben der analogen Elektronenkonfiguration infolge der Lanthanidenkontraktion (=Abnahme der Ionenradien mit steigender Zahl von 4f-Elektronen) fast dieselben Atom- und Ionenradien besitzen. Zirkonium und Hafnium treten in der Natur fast immer gemeinsam auf. Zirkonium besitzt eine hohe Korrosionsbeständigkeit und hervorragende mechanische Eigenschaften, wie etwa eine hohe mechanische Festigkeit. Es wird wegen dieser Eigenschaften sowie wegen seines geringen Einfangquerschnitts für Neutronen als Reaktorbaustoff verwendet. Doch dazu muss es von Hafnium frei sein, dessen Einfangquerschnitt für Neutronen etwa 400 mal so groß ist wie derjenige des Zirkoniums. Weitere Details zu Zirkonium und dessen Verbindungen finden sich in [22]. Abbildung 4.2 zeigt das Phasendiagramm Zirkonium-Hafnium.

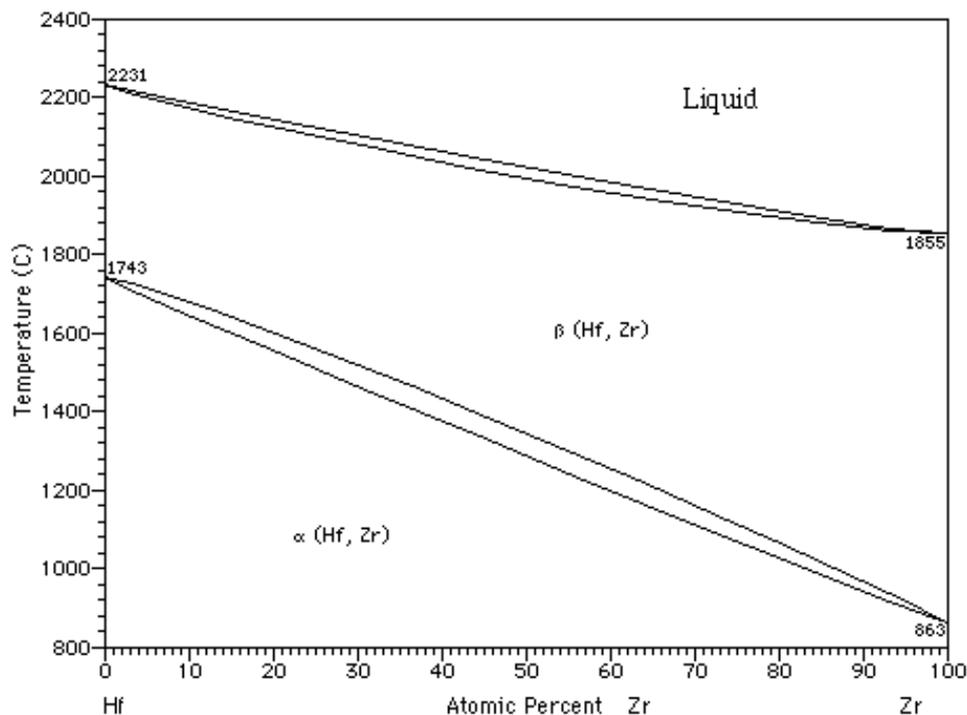


Abbildung 4.2: Phasendiagramm Zirkonium-Hafnium nach [21]. Temperatur als Funktion der Atomprozent an Zirkonium.

Nach einigen Vorversuchen wurde schließlich für die Durchführung der Experimente eine Ladespannung der Kondensatorbatterie von 3,87 kV und eine Experimentierdauer von 30 μ s gewählt. Die für den Spannungsabfall entscheidende Distanz zwischen den beiden Spannungsschneiden war bei den insgesamt 9 Experimenten etwas verschieden. Sie wurde mit einem Meßkathetometer auf 0,1 mm genau gemessen und bewegte sich in einem Bereich von 46,68 mm bis 50,08 mm. Der Durchmesser des Zirkoniumdrahts betrug laut Herstellerangabe 0,5 mm, was durch Vermessen mittels Mikrometerschraube auf $\pm 0,01$ mm genau bestätigt wurde. Seine Reinheit wurde von der Herstellerfirma Goodfellow mit 99,2 % angegeben. Das Restmaterial dürfte größtenteils Hafnium sein, da beide Elemente – wie schon erwähnt - nur schwer voneinander zu trennen sind. Die Dichte bei Raumtemperatur wurde laut Datenblatt mit 6506 kg/m^3 , der Schmelzpunkt mit 2125 K angegeben. Da dieser Wert auch durch [15], [23], [24], [25] und [26] bestätigt wird, wurde er für die weitere Kalkulation verwendet. Die Oberfläche des Drahts wurde infolge extremer Rauheit (siehe Abbildung 4.3) mit einem Schleifpapier der Körnung 4000 poliert und anschließend mit Aceton gereinigt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

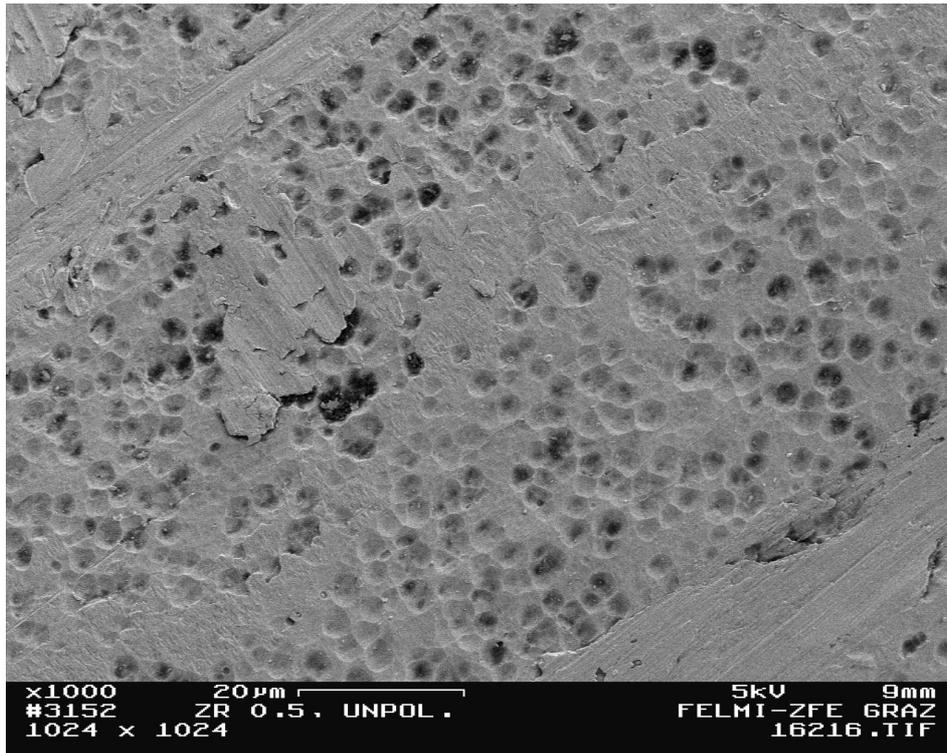


Abbildung 4.3: Feldelektronenmikroskopische Aufnahme der unpolierten Oberfläche des Zirkoniumdrahts in 1000-facher Vergrößerung (Aufnahme bei FELMI-ZFE Graz).

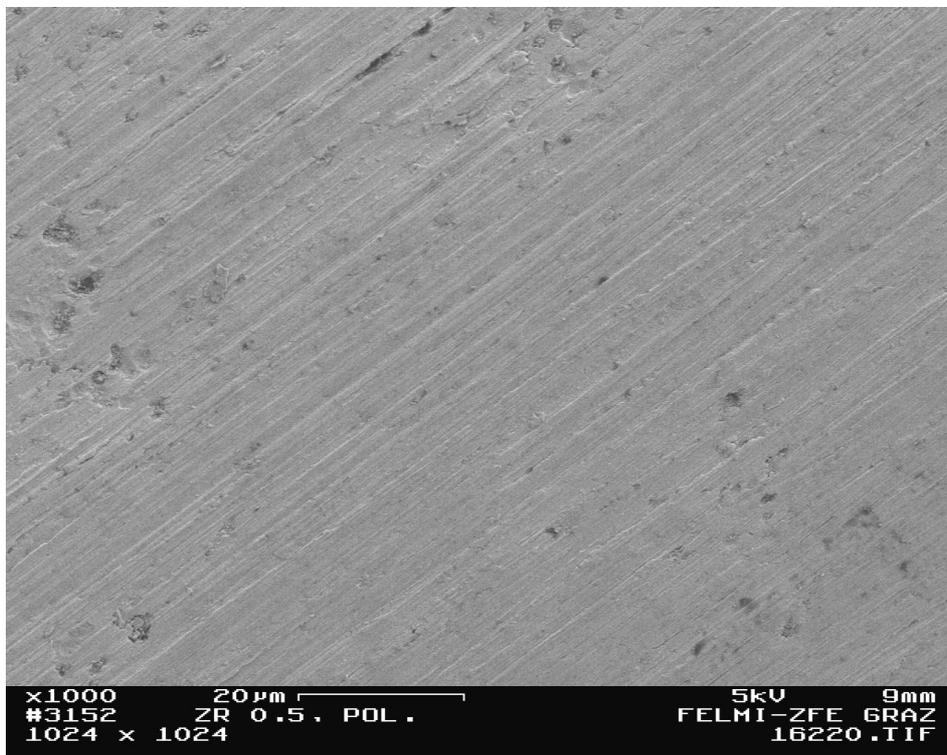


Abbildung 4.4: Feldelektronenmikroskopische Aufnahme der polierten Oberfläche des Zirkoniumdrahts in 1000-facher Vergrößerung (Aufnahme bei FELMI-ZFE Graz).

Die Wellenlänge des Pyrometer-Filters war 649,7 nm mit einer Halbwertsbreite von 37,2 nm (siehe Abbildung 2.5).

Für die Auswertung an Zirkonium wurde als K-Faktor der Pearson-Strommesssonde zusammen mit dem alten 1:60 Spannungsteiler der Wert (vor der Kalibration): $K = 4886,004 A/V$ verwendet. Nach Kalibration durch Pearson Electronics ergab sich jedoch für diese Kombination ein Wert von $K = 4868,1542 A/V$ (siehe Tabelle 2.1). Das heißt, dass der verwendete K-Faktor um 0,367 % zu hoch war. In weiterer Folge sind die Messwerte für den Strom I , die Enthalpie H , die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ zu hoch und müssen daher durch den Faktor 1,00367 dividiert werden. Die Werte für den unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{unkorr.}$ und den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ sind dagegen zu niedrig und müssen mit demselben Faktor multipliziert werden. Einzig die Temperaturleitfähigkeit a bedarf keiner Korrekturen, da sich die Faktoren gegenseitig wegekürzen.

Das Entladegefäß wurde nach Einbau des Drahts und Verschluss mit Stickstoff unter Atmosphärendruck gespült. Die Datei auto_cal.117 wurde als Kalibrationsmatrix für die μ s-DOAP-Auswertung verwendet. Die errechneten Größen wurden größtenteils in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, obwohl eine Darstellung in Abhängigkeit von der Enthalpie genauer wäre. Jedoch wäre dann ein Vergleich mit Literaturwerten nahezu unmöglich. Ganz allgemein wäre noch zu sagen, dass bei der Auswertung der Daten immer nur jener Bereich verwendet werden konnte, in dem das Pyrometer nicht übersteuert hat. Das ist jener zeitliche Rahmen bis zum abrupten Übergang der Strahlungsintensität von einem steilen Anstieg zur einer Horizontalen (in Abbildung 2.1 bei ca. 230 μ s). Das verwendete 650 nm-Pyrometer ist außerdem bei Temperaturen unterhalb von 1500 K nicht sensibel. Daher kann der Datensatz auch in diesem Bereich stark reduziert werden.

4.1.2. Normaler spektraler Emissionskoeffizient

In Gleichung (3.70) zur Berechnung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten ε gehen die mit dem Polarimeter gemessenen und am PC errechneten Werte für den reellen Brechungsindex n und den Absorptionsindex κ ein. Zur Veranschaulichung sind diese Werte in Abbildung 4.5 für ein einzelnes Experiment dargestellt.

Man sieht sehr schön, dass sich die optischen Konstanten, abgesehen vom Rauschen, schon vor Beginn des Schmelzen (erst vertikale Linie in Abbildung 4.5) ändern: Während n und κ steigen, sinkt der Emissionskoeffizient. Dies ist vermutlich auf ein Glätten der Oberfläche zurückzuführen, denn eine glattere, ebenere Oberfläche bedeutet einen geringeren Emissionskoeffizienten.

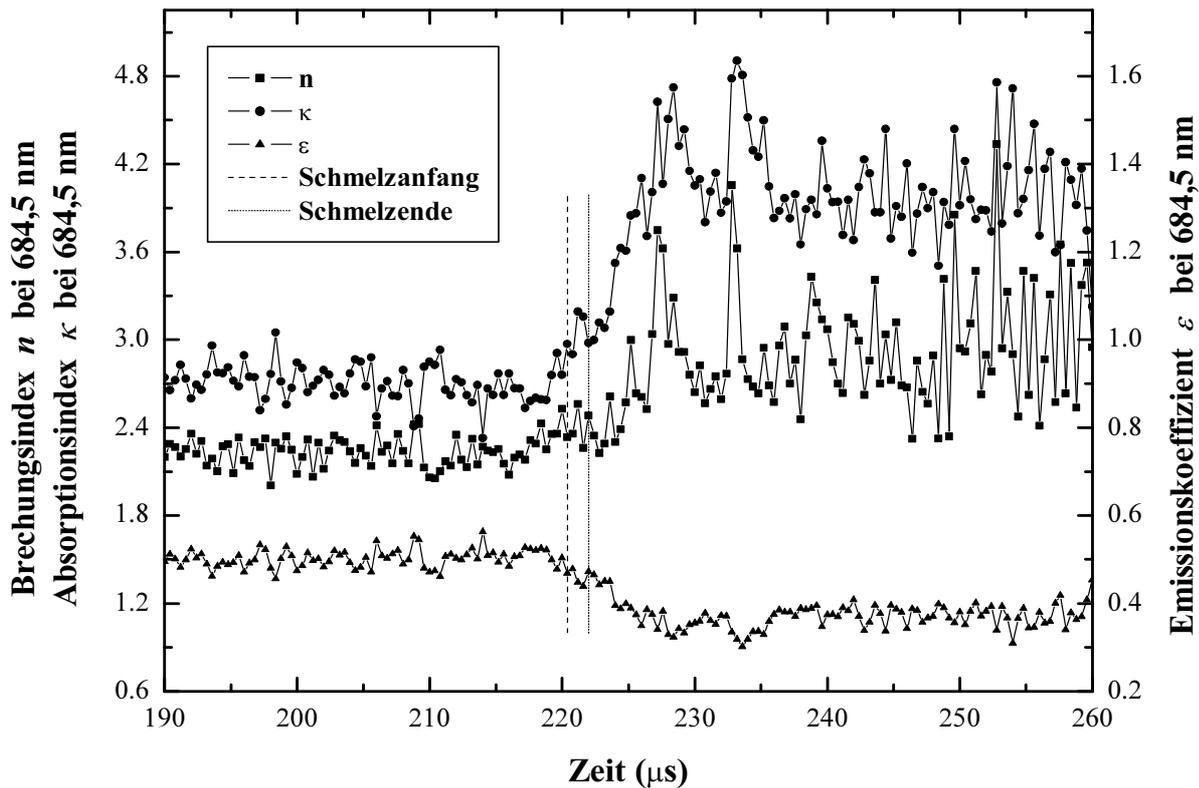


Abbildung 4.5: Reeller Brechungsindex n , Absorptionsindex κ und normaler spektraler Emissionskoeffizient ε bei 684,5 nm in Abhängigkeit von der Zeit für ein Einzelexperiment bei Zirkonium.

Für die ε -Auswertung konnten sechs Messreihen verwendet werden. Da in der festen Phase nahezu jeder beliebige ε -Wert durch unterschiedliches Polieren des Drahts in einem weiten Bereich eingestellt werden kann - jedoch nicht reproduzierbar - macht es keinen Sinn, dort einen linearen Least-Squares-Fit anzugeben. Nach Mittelwertbildung dieser sechs Kurven ergab sich in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2630 K bis 3580 K folgender linearer Least-Squares-Fit für $\varepsilon_{\text{flüssig}}(T)$ (siehe Abbildung 4.6):

$$\varepsilon_{\text{flüssig}}(T) = 0.3970 - 1,682 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (4.1)$$

Am Schmelzpunkt beobachtet man einen Wert von ca. $\varepsilon = 0,45$. Extrapoliert man die Geradengleichung bis zurück zum Schmelzpunkt $T_S = 2125$ K, so erhält man dort ein ε , das recht gut mit den Literaturwerten in Tabelle 4.1 zusammenstimmt:

$$\varepsilon_{\text{flüssig}}(2125 \text{ K}) = 0,361$$

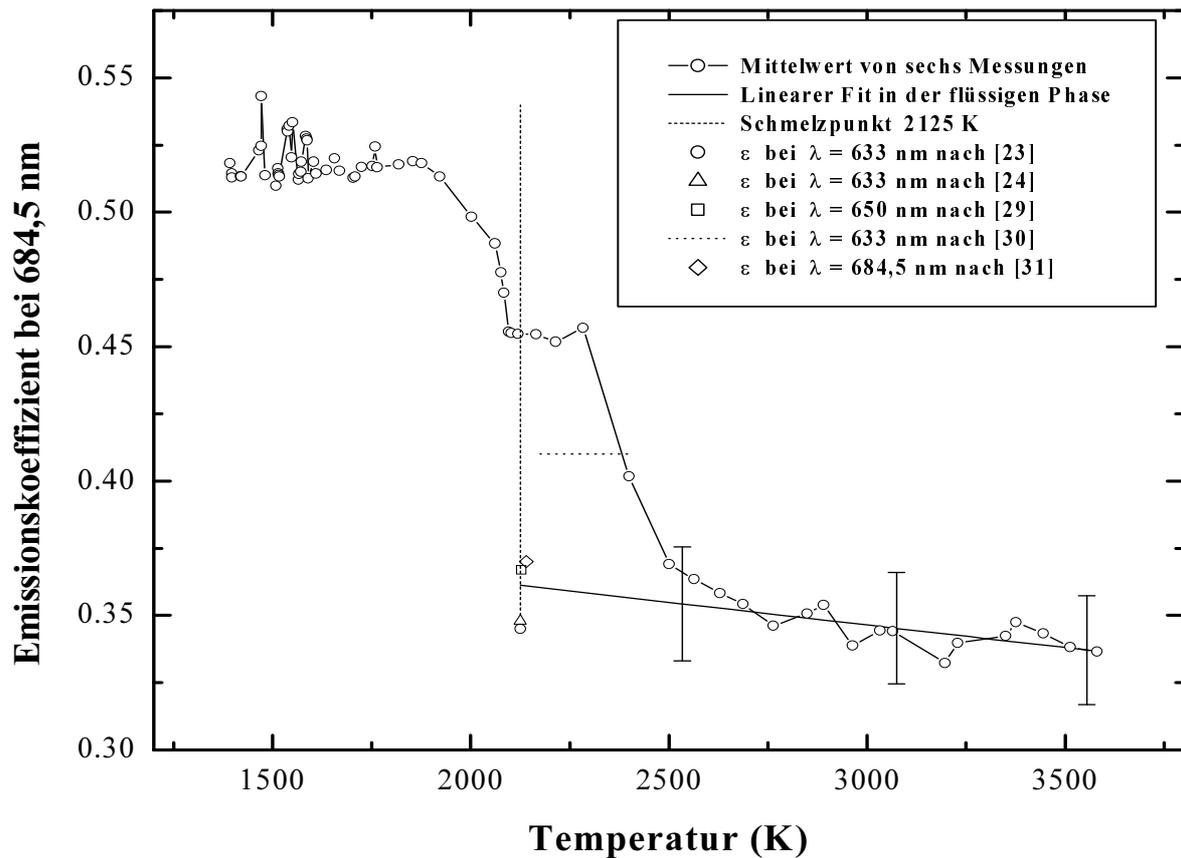


Abbildung 4.6: Mittelwert von sechs Messungen des normalen spektralen Emissionskoeffizienten bei 684,5 nm und linearer Least-Squares-Fit in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der wahren Temperatur zusammen mit einigen ausgewählten Werten aus der Literatur für Zirkonium.

Für alle mit dem Polarimeter untersuchten Materialien ergab sich bisher immer ein steiler, kontinuierlicher Abfall des Emissionskoeffizienten, der schon etwas vor dem Schmelzpunkt beginnt und unmittelbar nach dem Schmelzen beendet ist. In der flüssigen Phase kann der Emissionskoeffizient dann leicht steigen, fallen oder einen konstanten Wert haben (siehe [27], [28] und [9]). In Abbildung 4.6 zeigt sich jedoch, dass der Emissionskoeffizient wie 'üblich' schon vor dem Schmelzanfang etwas sinkt und zwar von 0,52 auf etwa 0,45. Das ist nicht weiter erstaunlich – es dürfte sich dabei um ein Glätten der Oberfläche handeln –, doch dann bleibt der Wert während des Schmelzens und bis ca. 200 K in die flüssige Phase hinein konstant. Das ist das neue, unerwartete Ergebnis dieser Messreihe. Für höhere Temperaturen sinkt der Wert von ε wieder weiter steil ab, bis er den eigentlichen Wert der flüssigen Phase erreicht hat. In weiterer Folge kommt es zu einem leichten Abfall, der durch Gleichung (4.1) beschrieben wird. Dieses Plateau des Emissionskoeffizienten kann verschiedene Ursachen haben: Zirkonium ist ein sehr reaktives Element: Sauerstoff und Stickstoff besitzen eine hohe Löslichkeit in diesem Metall und seine Oberfläche kann bedeckt sein von Oxiden und Nitriden, die auch durch das Polieren nicht entfernt werden können, da sie sich an Luft ständig neu bilden können. In [23] wird die Abhängigkeit der optischen Parameter von Oberflächenschichten beschrieben. Es zeigt sich in darin, dass ε in sehr weiten Bereichen variieren kann, wenn sich eine optisch transparente Oxid- oder Nitridschicht passender Brechzahl geringfügig in ihrer Dicke ändert. Es wird auch beschrieben, dass sich diese Schichten bei steigenden Temperaturen *auflösen* oder *transparent* werden. Auf jeden Fall haben Oberflächenverunreinigungen logischerweise einen großen Einfluss auf den

Emissionskoeffizienten. Das dürfte auch die Ursache für das Plateau in Abbildung 4.6 sein: Erst wenn alle Oberflächenschichten verschwunden sind, sei es durch Verbrennen, Verdampfen, Dissoziieren, Transparentwerden oder sonstige Vorgänge, sinkt der Emissionskoeffizient auf den Wert in der flüssigen Phase ab. Daher scheint das Extrapolieren zurück zum Schmelzpunkt gerechtfertigt. Es finden sich noch andere Berichte über Unstimmigkeiten von physikalischen Größen, die auch im Zusammenhang mit dem speziellen Verlauf des Emissionskoeffizienten im Bereich des Schmelzpunktes stehen, wie ein leichter Anstieg der Strahlungstemperatur am Schmelzplateau in [29] und ein hoher Wert der spezifischen Wärmekapazität am Schmelzpunkt und in der beginnenden flüssigen Phase bei gleichzeitiger großer Streuung der Daten in [18].

Tabelle 4.1: Literaturwerte für den normalen spektralen Emissionskoeffizienten am Schmelzpunkt (siehe Abbildung 4.6).

Autor	Wellenlänge [nm]	Temperatur [K]	Emissionskoeffizient
diese Arbeit	684,5	2125	0,361
[23]	633	2125	0,345
[24]	633	2125	0,348
[29]	650	2128	0,367
[30]	633	2175-2400	0,41
[31]	unabhängig	2140	0,37

Weitere Vergleichswerte finden sich in [25]. Wie man aus Abbildung 4.6 sieht, fällt der Emissionskoeffizient leicht in der flüssigen Phase, was zu einem systematischen Fehler führt, wenn man die Temperatur mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) ermittelt, da dabei ja die Annahme gemacht wird, dass sich ε eben in der flüssigen Phase nicht ändere. Jedoch ist im Fall von Zirkonium – wie man aus Abbildung 4.7 sehen kann - der Unterschied zwischen den beiden Temperaturermittlungsmethoden sehr gering. Genauere Betrachtungen zeigten, dass der maximale Unterschied in diesem Einzelexperiment weniger als 3 % beträgt. In weiterer Folge wurde daher mit der Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)), gerechnet, da der Datensatz im HOTWIRE-Modus vier mal so groß ist als im μ s-DOAP-Modus, da in diesem Modus aufgrund der Beschränkung durch die Steuerelektronik des μ s-DOAP und der Lock-In Verstärkertechnik nur mit 2,5 MHz aufgezeichnet werden kann und daher die Messung mit dem Ellipsometer relativ wenig Datenpunkte in der interessierenden flüssigen Phase mit relativ großer Streuung liefert. Für die weitere Auswertung im μ s-DOAP-Modus wird der Datensatz, der mit den beiden Messkarten mit je 10 MHz aufgezeichnet wird, durch Mittelung von jeweils vier Messpunkten auf ein Viertel reduziert. Dies führt zu einem enormen Verlust an Messdaten und zwangsläufig auch zu einem leichten Shift der Zeitachse in der Größenordnung von ca. 0,2 μ s, was einen weiteren Fehler nach sich zieht. Das alles zusammen rechtfertigt die Auswertung im HOTWIRE-Modus.

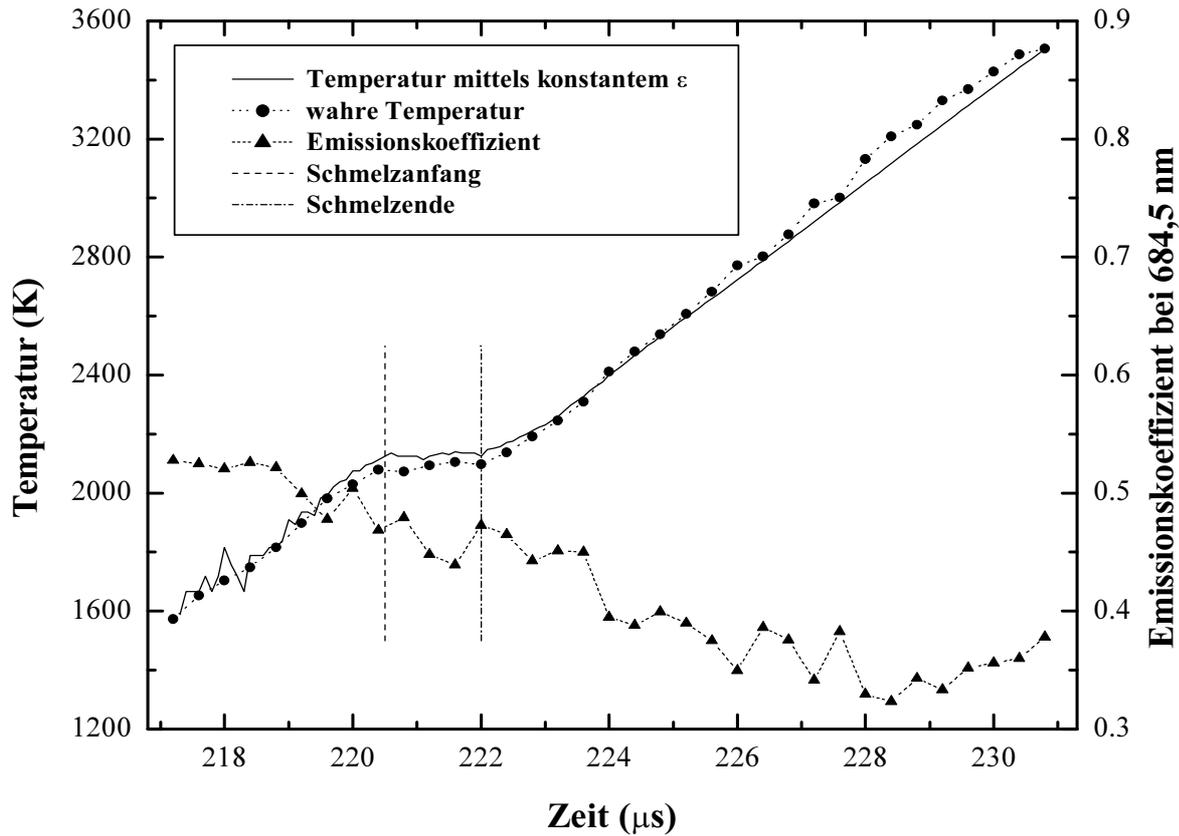


Abbildung 4.7: Normaler spektraler Emissionskoeffizient bei 684,5 nm, Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) und wahre Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für ein Einzelexperiment an Zirkonium.

4.1.3. Spezifische Enthalpie

Die Abhängigkeit der spezifischen Enthalpie H von der Temperatur T , berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)), ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Mittelwert aus neun Messungen. Zusätzlich findet sich in Abbildung 4.8 ein linearer Least-Squares-Fit dieses Mittelwerts in der festen und flüssigen Phase, sowie Literaturwerte zum Vergleich. Für die Geradengleichungen $H(T)$ (in $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) ergaben sich in der festen Phase im Temperaturintervall von 1775 K bis 2125 K und im flüssigen Aggregatzustand im Temperaturbereich von 2125 K bis 3430 K folgende lineare Least-Squares-Fits:

$$H_{\text{fest}}(T) = 239,3 + 0,4319 \cdot T \quad (4.2)$$

$$H_{\text{flüssig}}(T) = -230,1 + 0,4963 \cdot T \quad (4.3)$$

Aus diesen Gleichungen erhält man die Werte der spezifischen Enthalpie am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$H_{fest}(2125\text{ K}) = 678,6\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$H_{flüssig}(2125\text{ K}) = 824,6\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

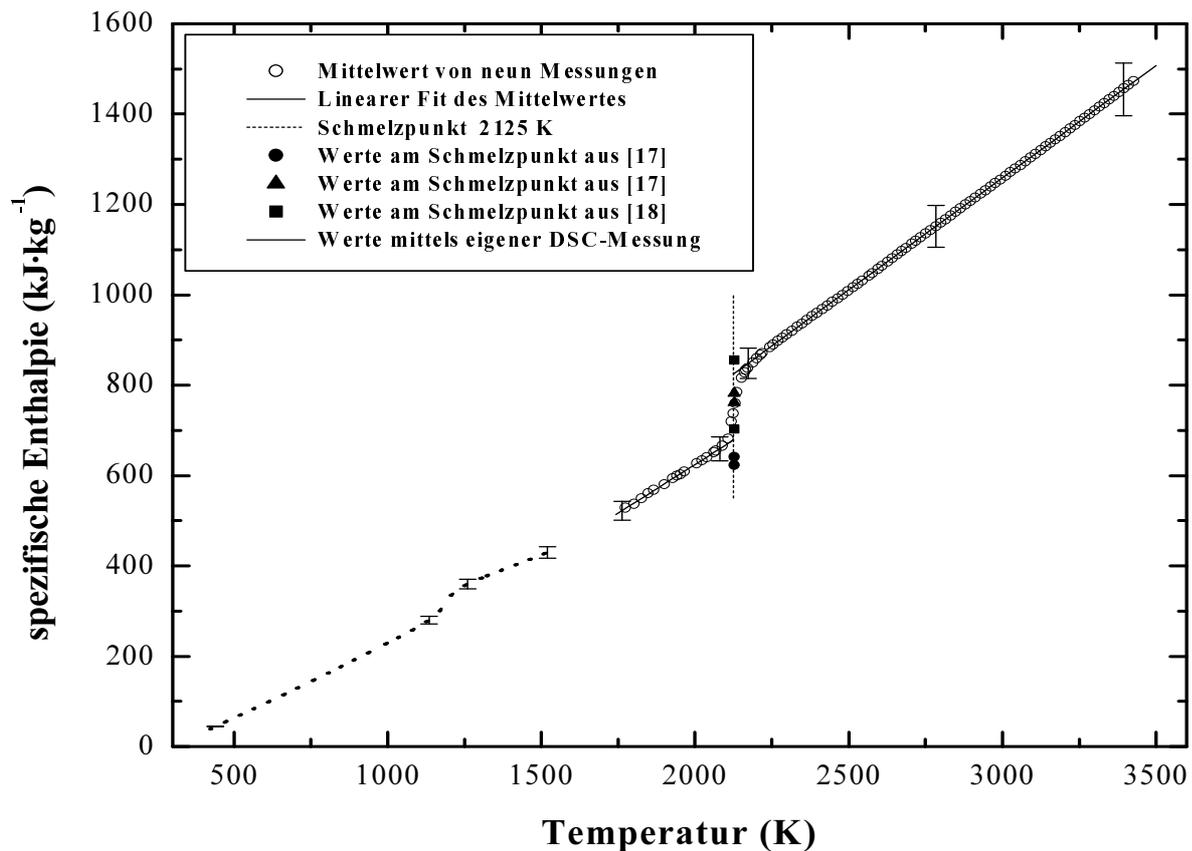


Abbildung 4.8: Spezifische Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)), Werte mittels eigener DSC (Differential-Scanning-Calorimetry) - Messung und Literaturwerte am Schmelzpunkt zum Vergleich.

Daraus ergibt sich eine Enthalpiedifferenz ΔH , die der fest-flüssig Phasenübergangswärme entspricht:

$$\Delta H = 146,0\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Zum Überprüfen der Qualität der Pulsheizexperimentmesswerte wurde zusätzlich eine Messung mit der DSC der Arbeitsgruppe durchgeführt. Dabei wurde Zirkonium der exakt gleichen Zusammensetzung wie beim μs -Pulsheizexperiment verwendet, jedoch in Tablettenform mit einer

Masse von $(62,8 \pm 0,1)$ mg. In Abbildung 4.8 findet sich diese Messkurve für $H(T)$ (siehe auch [32]), die mittels Gleichung (3.21) erhalten wurde. Dazu musste die $c_p(T)$ -Messkurve zu niedrigen Temperaturen hin mit konstanten Werten ergänzt werden, um von 298 K weg integrieren zu können - die Enthalpie bei 298 K wurde willkürlich mit null festgesetzt. Der fest-fest Phasenübergang von Zirkonium bei ca. 1140 K ist wiederum erkennbar. Wie man sieht, passen die beiden Messkurven im Rahmen ihrer Messunsicherheiten gut zusammen, was die Güte der Messwerte des μ s-Pulsheizexperiments untermauert.

Tabelle 4.2: Literaturwerte für die spezifische Enthalpie am Schmelzpunkt zum Vergleich (siehe Abbildung 4.8).

Autor	Temperatur [K]	$H_{\text{fest}} [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$H_{\text{flüssig}} [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$
diese Arbeit	2125	678,6	824,6	146,0
[17]	2128	641	782	141
[17]	2128	623	761	138
[18]	2128	703	856	153
[26], [33], [34]	-	657,8	893,4	235,7

Auch die Literaturwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit (siehe Abbildung 4.8).

4.1.4. Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p wird mittels Gleichung (3.20) berechnet:

$$c_{p_{\text{fest}}} = 431,9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{p_{\text{flüssig}}} = 496,3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Im Allgemeinen ist die spezifische Wärmekapazität c_p in der festen Phase aber nicht konstant, sondern kann nur durch ein Polynom von mindestens 2. Ordnung in der Temperatur T angenähert werden (siehe in [18], [35], [36], [37], [38] und [39]). Bei diesem Experiment erfolgt die Energieeinkopplung jedoch so rasch, dass sich für die Enthalpie $H(T)$ eine Gerade ergibt und damit $c_p(T)$ konstant ist. Zum Vergleich der gemessenen Werte finden sich in Tabelle 4.3 einige Werte aus der Literatur. Auch hier zeigt sich im Rahmen der Messunsicherheiten eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse der DSC-Messung sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.3: Literaturwerte für die spezifische Wärmekapazität am Schmelzpunkt zum Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	$c_{p \text{ fest}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$c_{p \text{ flüssig}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
diese Arbeit	2125	431,9	496,3
[18]	2128	470	-
[35]	2100	391,7	-
[38]	2133	395,2	467,0

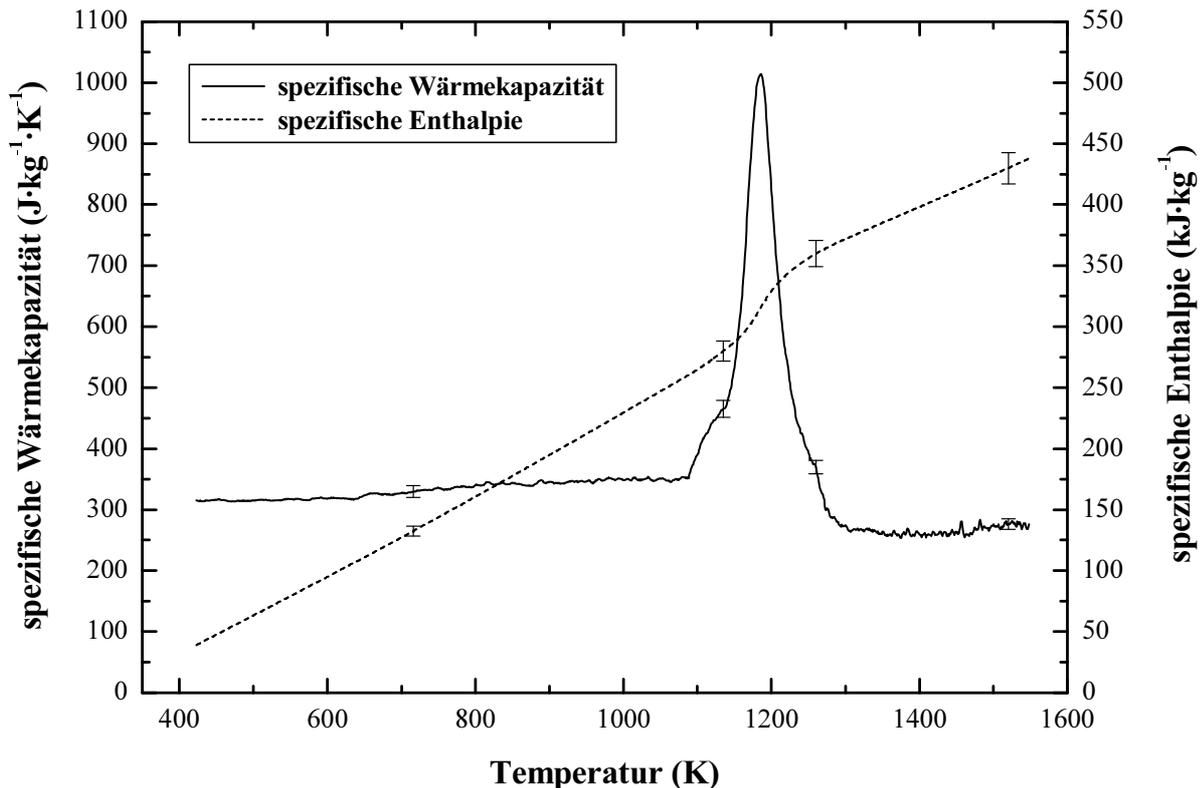


Abbildung 4.9: Spezifische Wärmekapazität und spezifische Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für die Zirkonium-Tablette (Reinheit 99,2 %) aus der DSC-Messung.

Bei einer wiederholten Messung der spezifischen Wärmekapazität von Zirkonium mit der DSC zeigte sich, dass sich die Struktur der Probe verändert (siehe Abbildung 4.10.). Mit jedem Aufheizvorgang wird die $c_p(T)$ -Kurve niedriger und breiter. Die Phasenübergangstemperatur steigt an, während die Flächen unter den Peaks geringer werden. Das heißt, dass die Umwandlungswärmen sinken, je öfter die Zirkoniumprobe erhitzt und wieder abgekühlt wird. Die Breite des Peaks in Abbildung 4.10 lässt eine qualitative Abschätzung der Verunreinigung der Probe zu: je schmaler, desto reiner die Zirkoniumprobe. Zu erklären ist dieses Verhalten mit der starken Getterwirkung von Zirkonium: Durch Einlagerung von Fremdatomen in die bei Raumtemperatur hexagonale Gitterstruktur und Bildung eines Einlagerungsmischkristalls ändert sich die Beweglichkeit des Gitters. Die fest-fest Phasenumwandlung wird dadurch erschwert. In [13] findet man, dass Zirkonium bei 850 °C 50 Atom-% Wasserstoff oder 20 % N aufnehmen kann. Trotz Messung unter Argon als Schutzgas sind im Spülgas noch genügend Verunreinigungen

vorhanden um diesen Effekt deutlich zu machen. Aus diesem Grund wurde nur eine einzige Messung mit der Zirkoniumtablette der Reinheit 99,2 % durchgeführt (siehe Abbildung 4.9).

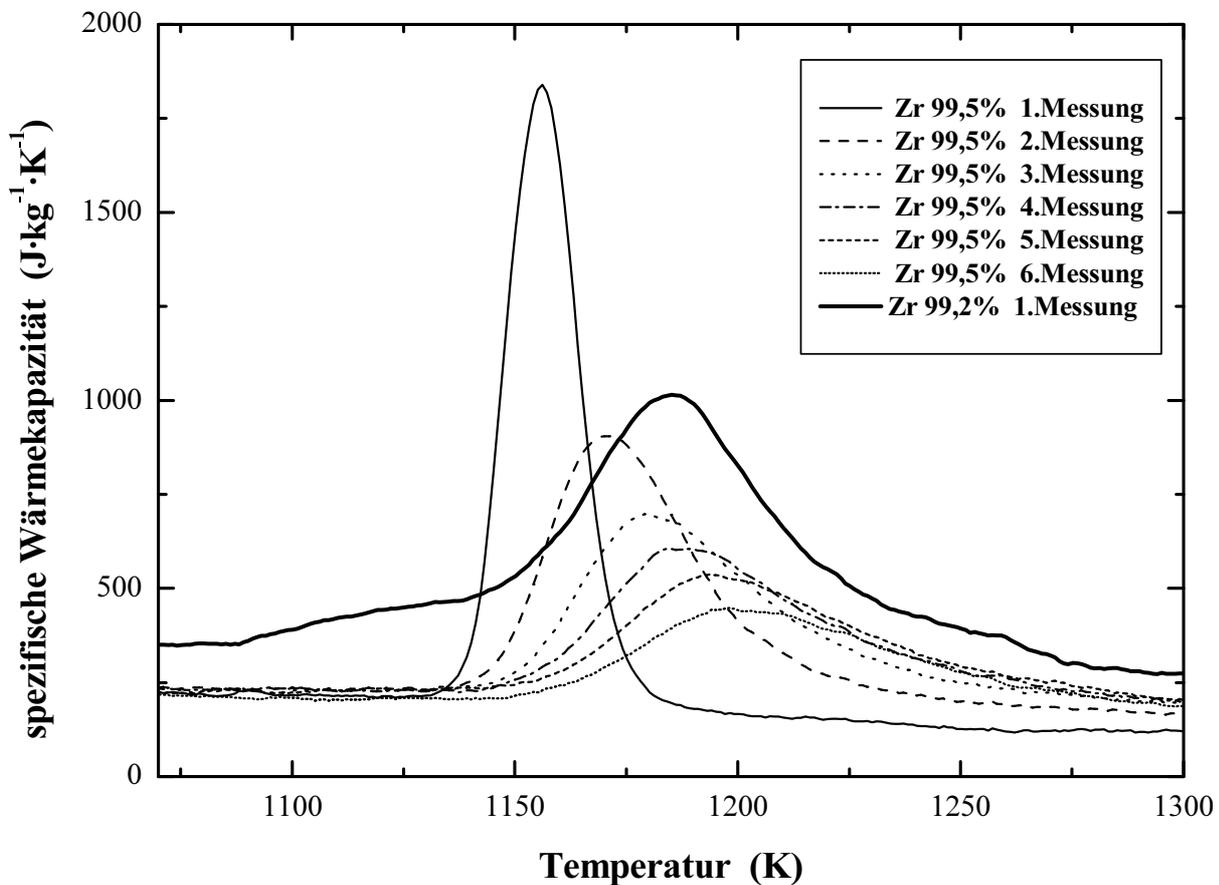


Abbildung 4.10: Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur bei wiederholtem Messen ein und derselben Zirkoniumprobe (Zr-Schwamm, Reinheit 99,5 %) im Vergleich zur einmaligen Messung der Zirkoniumtablette mit 99,2 % Reinheit.

4.1.5 Spezifischer elektrischer Widerstand ohne Korrektur der Volumszunahme

Zur Veranschaulichung des α - β -Phasenübergangs bei etwa 1140 K in Zirkonium wurde in Abbildung 4.11 der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Dabei ist der fest-fest-Phasenübergang sehr deutlich als Peak mit Beginn bei 214,4 μ s und Ende bei 215,7 μ s zu erkennen. Das ist das erste Mal, dass ein fest-fest Phasenübergang mit dieser Pulsheizanlage zu beobachten war. Weiters ist der Schmelzübergang mit Beginn bei 220,4 μ s und Ende bei 222,0 μ s zu sehen. Der Bereich der beiden Phasenübergänge ist jeweils durch zwei vertikale Linien eingezeichnet. Cezairliyan [19] gibt für die Temperatur dieses fest-fest-Phasenübergangs 1147 K an.

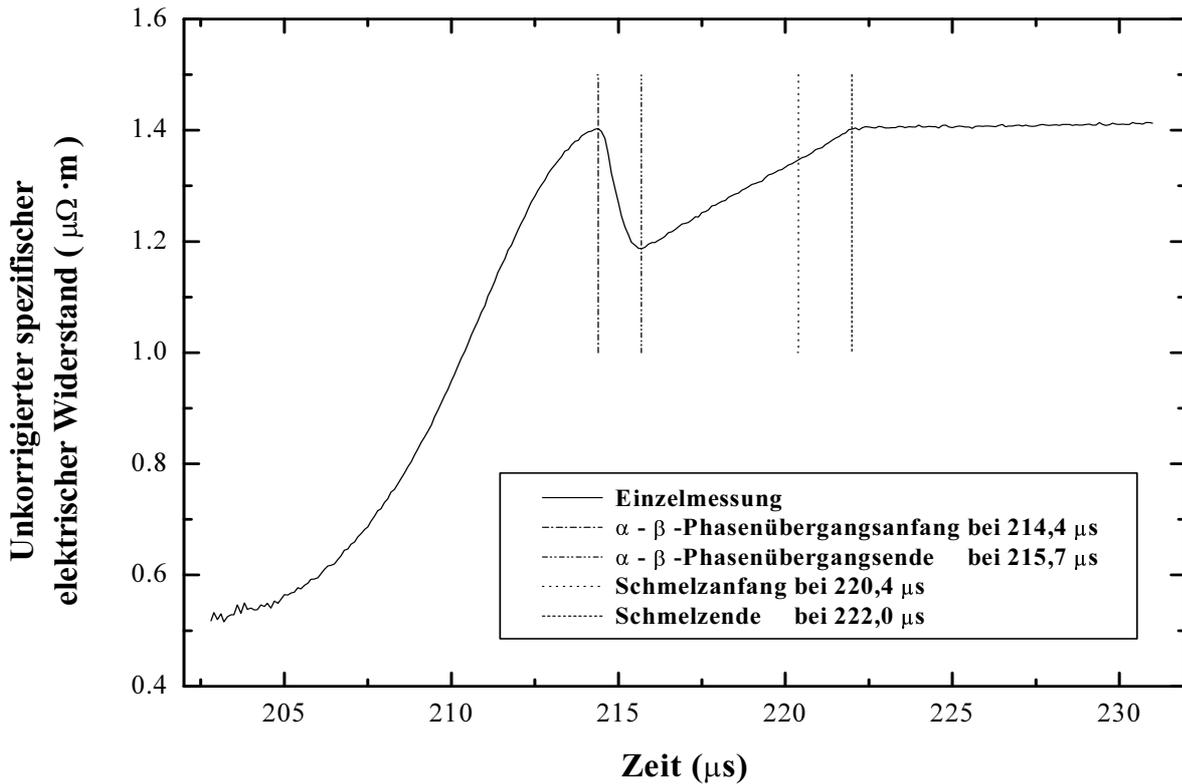


Abbildung 4.11: Unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit für eine Einzelmessung. Beide Phasenübergänge (α fest \rightarrow β fest , β fest \rightarrow flüssig) sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Die linearen Least-Squares-Fits aus neun Messungen des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Zum Vergleich sind wiederum einige Literaturwerte eingefügt. Für die Geradengleichung von $\rho_{unkorr.}(T)$ (in $\mu\Omega \cdot m$) in der festen Phase im Temperaturintervall von 1660 K bis 2125 K und in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2125 K bis 3505 K ergaben sich:

$$\rho_{unkorr. fest}(T) = 0,8656 + 2,146 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (4.4)$$

$$\rho_{unkorr. flüssig}(T) = 1,3695 + 4,735 \cdot 10^{-6} \cdot T \quad (4.5)$$

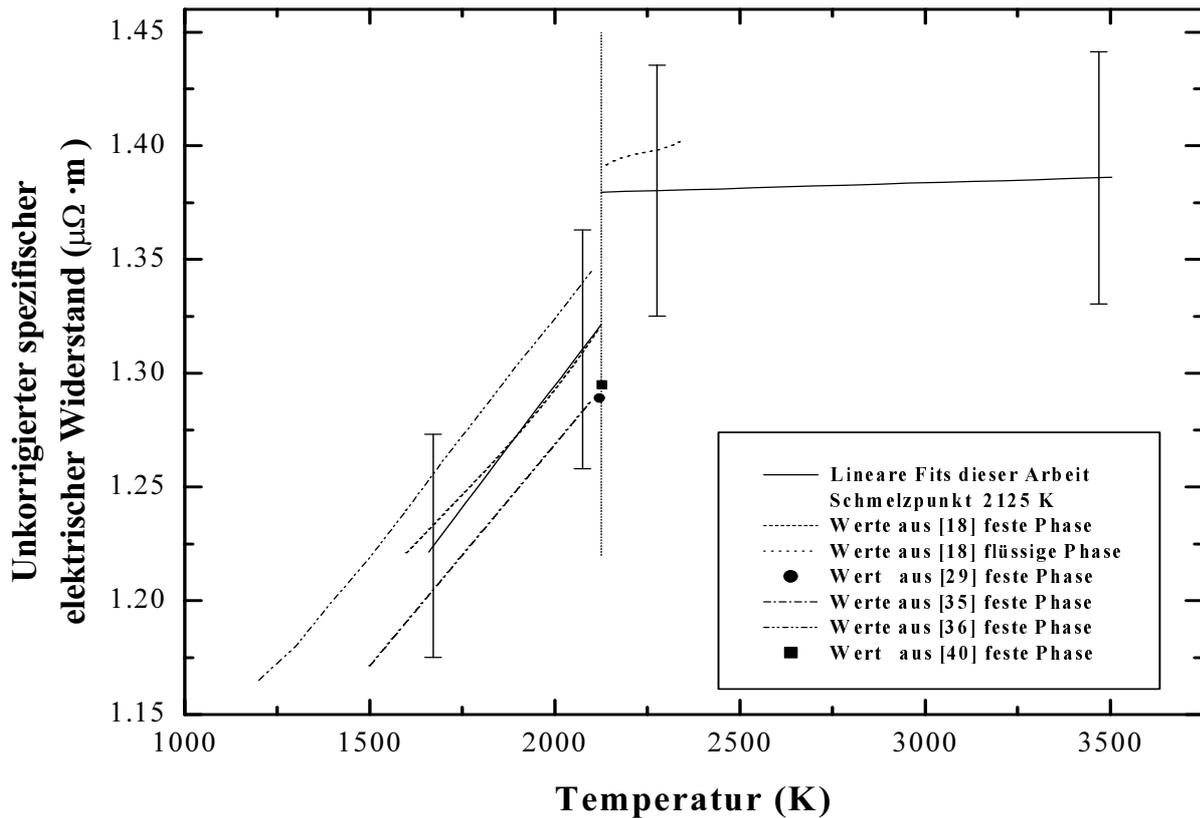


Abbildung 4.12: Lineare Least-Squares-Fits des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, und Literaturwerte zum Vergleich.

Aus den Gleichungen (4.4) und (4.5) erhält man die Werte des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase, welche auch in Tabelle 4.4 angegeben sind.

$$\rho_{\text{unkorr. fest}}(2125 \text{ K}) = 1,322 \mu\Omega \cdot m$$

$$\rho_{\text{unkorr. flüssig}}(2125 \text{ K}) = 1,380 \mu\Omega \cdot m$$

$$\Delta\rho_{\text{unkorr.}}(2125 \text{ K}) = 0,058 \mu\Omega \cdot m$$

Tabelle 4.4: Literaturwerte für den unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand am Schmelzpunkt im Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	$\rho_{\text{unkorr. fest}} [\mu\Omega\cdot\text{m}]$	$\rho_{\text{unkorr. flüssig}} [\mu\Omega\cdot\text{m}]$
diese Arbeit	2125	1,322	1,380
[18]	2128	1,32	1,39
[29]	2120	1,289	-
[30], [33]	‘beim Schmelzen’	1,288	1,413
[35]	2100	1,2882	-
[36]	2100	1,345	-
[40]	2127	1,295	-

Es zeigt sich auch in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur.

4.1.6. Dichte

Da bei den Zirkonium-Messungen keine CCD-Kamera zur Verfügung stand, musste für den temperaturabhängigen Dichteverlauf (in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) auf einen Literaturwert zurückgegriffen werden. Diesen liefert [39] für die feste Phase im Temperaturintervall von 1250 K bis 2125 K und in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2125 K bis 2300 K mit:

$$d_{\text{fest}}(T) = 6340 - 0,15 \cdot (T - 2128) \quad (4.6)$$

$$d_{\text{flüssig}}(T) = 6240 - 0,29 \cdot (T - 2128) \quad (4.7)$$

Mit diesen Dichtewerten d wird in weiterer Folge der (korrigierte) spezifische elektrische Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit berechnet. Die Dichte d ist in Abbildung 4.13 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Da die Werte für die Dichte nicht im gesamten benötigten Temperaturbereich zur Verfügung stehen, muss die Datenmenge für den (korrigierten) spezifischen elektrischen Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit auf die oben angegebenen Temperaturintervalle reduziert werden.

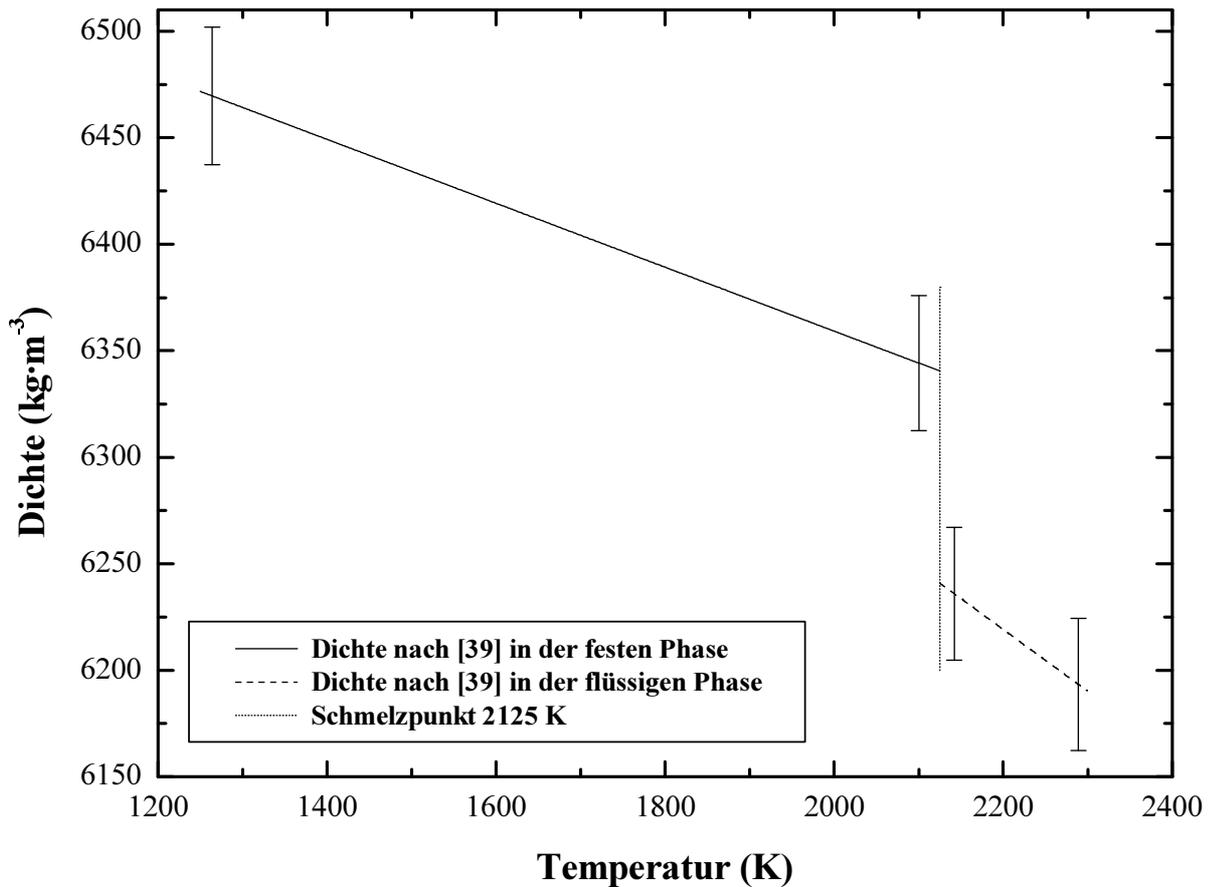


Abbildung 4.13: Dichte nach [39] in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.1.7. Korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand

Mit den im vorherigen Kapitel angegebenen Dichtepolynomen wurde der korrigierte spezifische elektrische Widerstand errechnet und zusammen mit dem unkorrigierten in Abbildung 4.14 dargestellt. Man sieht, dass die korrigierten Werte über den unkorrigierten liegen. Das kommt daher, dass der spezifische Widerstand proportional zur Querschnittsfläche des Drahts ist (siehe Gleichung (3.23)). Berücksichtigt man nun die Volumenexpansion des Drahts beim Erhitzen, so wächst natürlich die Querschnittsfläche und damit auch der korrigierte spezifische elektrische Widerstand im Vergleich zu dem Fall, wo man die Querschnittsfläche als konstant erachtet, also beim unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand. Es ergaben sich im festen Zustand im Temperaturintervall von 1660 K bis 2125 K und in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2125 K bis 2300 K folgende zwei Polynome 2. Grades für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho(T)$ (in $\mu\Omega \cdot \text{m}$):

$$\rho_{\text{fest}}(T) = 0,84654 + 2,2729 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5,87 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (4.8)$$

$$\rho_{\text{flüssig}}(T) = 1,30094 + 5,7416 \cdot 10^{-5} \cdot T + 3,38 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (4.9)$$

Aus diesen Gleichungen erhält man die Werte des korrigierten spezifischen elektrischen Widerstands am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$\rho_{fest}(2125\text{ K}) = 1,356\ \mu\Omega \cdot m$$

$$\rho_{flüssig}(2125\text{ K}) = 1,438\ \mu\Omega \cdot m$$

$$\Delta\rho(2125\text{ K}) = 0,082\ \mu\Omega \cdot m$$

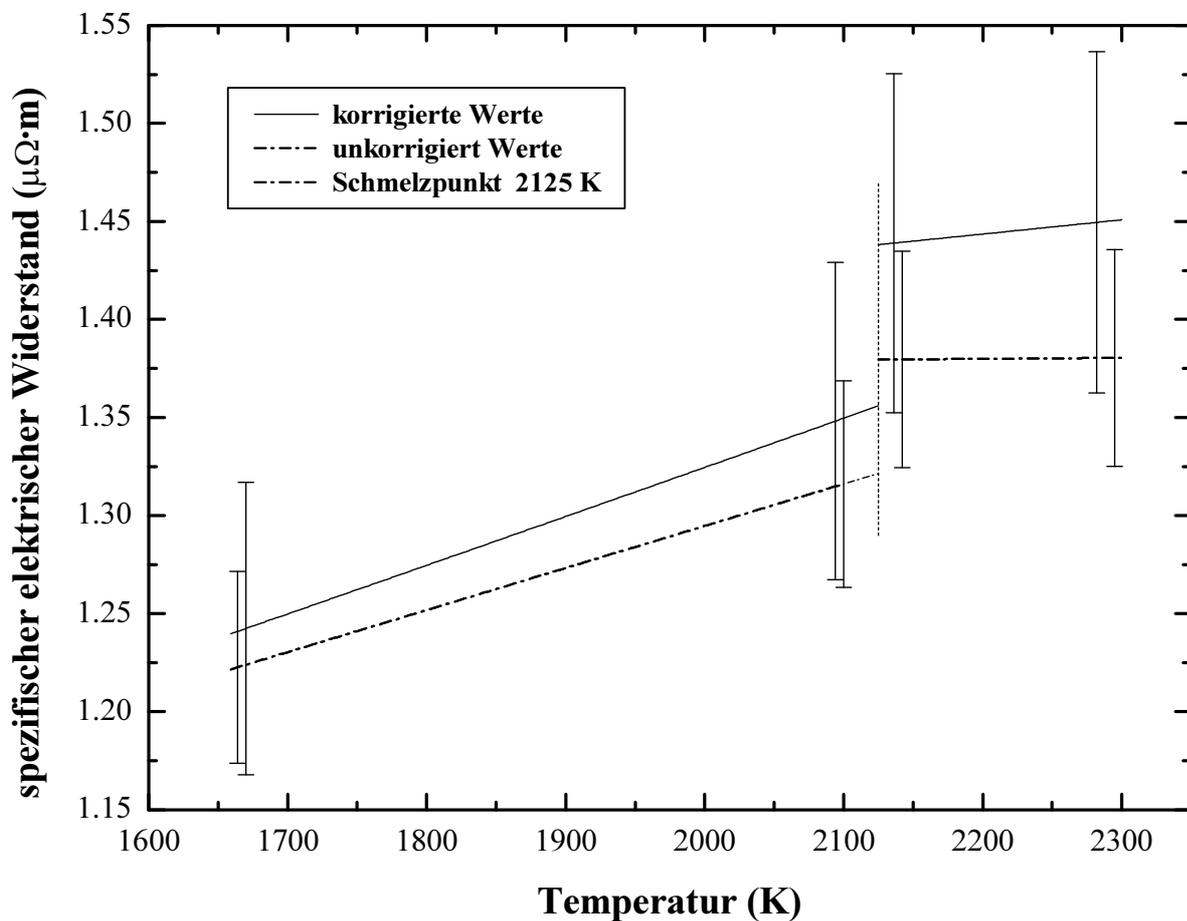


Abbildung 4.14: Korrigierter und unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde.

4.1.8. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist zusammen mit Literaturwerten in Abbildung 4.15 dargestellt. Wie man aus der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Kapitel 3.6 und auch aus Abbildung 4.15 sehen kann, handelt es sich bei $\lambda(T)$ (in $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) in der jeweiligen Phase nicht mehr um Geradengleichungen. Es wurden in diesem Fall quadratische Least-Squares-Fits verwendet. Für die feste Phase im Temperaturintervall von 1660 K bis 2125 K und für die flüssige Phase im Temperaturintervall von 2125 K bis 2300 K ergab sich folgende Abschätzung:

$$\lambda_{\text{fest}}(T) = 4,044 + 0,02146 \cdot T - 2,493 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (4.10)$$

$$\lambda_{\text{flüssig}}(T) = 0,1444 + 0,01871 \cdot T - 8,1950 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (4.11)$$

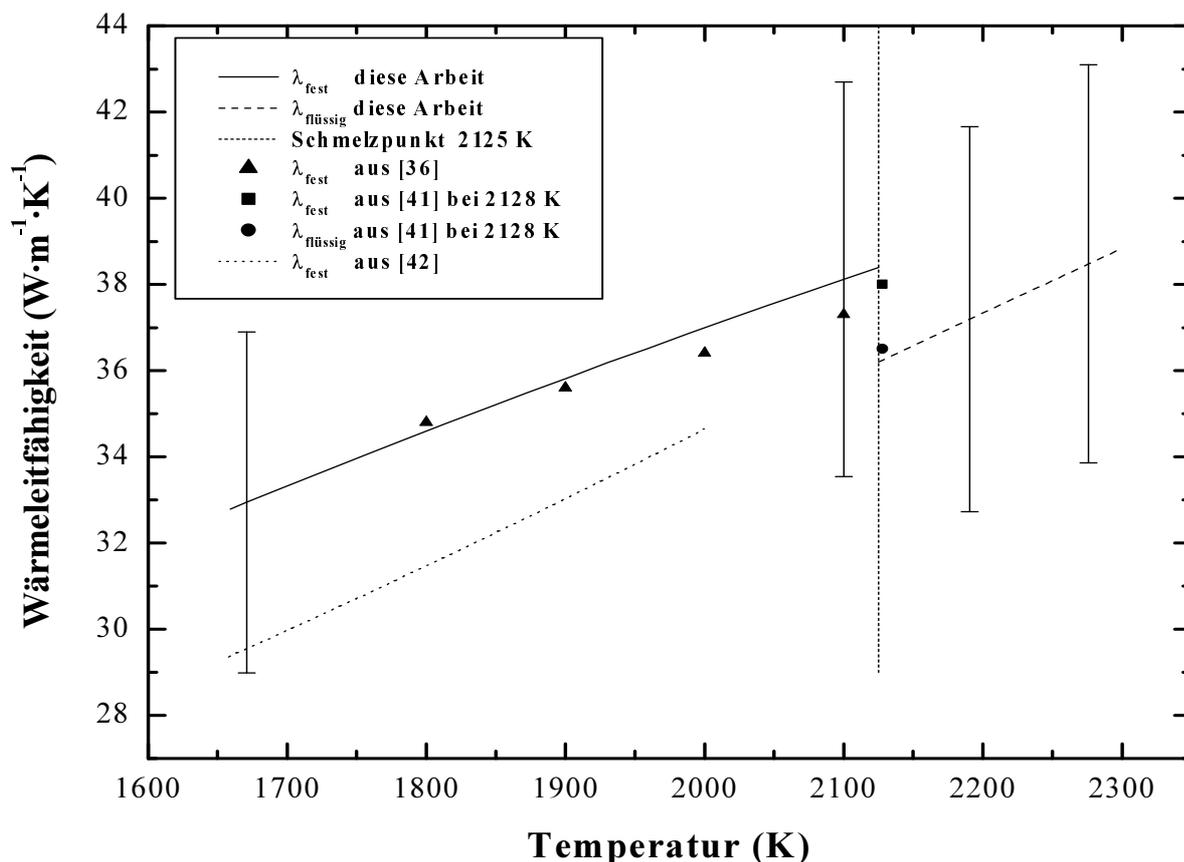


Abbildung 4.15: Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde.

Aus den Gleichungen (4.10) und (4.11) erhält man die Werte der Wärmeleitfähigkeit am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$\lambda_{fest}(2125\text{ K}) = 38,4\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\lambda_{flüssig}(2125\text{ K}) = 36,2\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tabelle 4.5: Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit am Schmelzpunkt zum Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	λ_{fest} [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	$\lambda_{flüssig}$ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
diese Arbeit	2125	38,4	36,2
[36]	2100	37,3	-
[41]	2128	38,0	36,5
[42]	2000	34,6	-

Es zeigt sich auch für die Wärmeleitfähigkeit wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur (siehe Abbildung 4.15 und Tabelle 4.5), vor allem mit den vom National Physical Laboratory NPL [41] vorgeschlagenen Werten.

4.1.9. Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ϵ (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist zusammen mit Literaturwerten in Abbildung 4.16 dargestellt. Wie man aus der Berechnung der Temperaturleitfähigkeit in Kapitel 3.7 sieht, handelt es sich bei $a(T)$ (in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) in der jeweiligen Phase nicht mehr um Geradengleichungen. Es wurde in diesem Fall jedoch auf quadratische Least-Squares-Fits verzichtet, da es genügt, sie als Geraden anzunähern. Für die feste Phase im Temperaturintervall von 1660 K bis 2125 K und für die flüssige Phase im Temperaturintervall von 2125 K bis 3505 K ergab sich folgende Abschätzung:

$$a_{fest}(T) = 4,049 \cdot 10^{-6} + 4,706 \cdot 10^{-9} \cdot T \quad (4.12)$$

$$a_{flüssig}(T) = 1,513 \cdot 10^{-7} + 5,432 \cdot 10^{-9} \cdot T \quad (4.13)$$

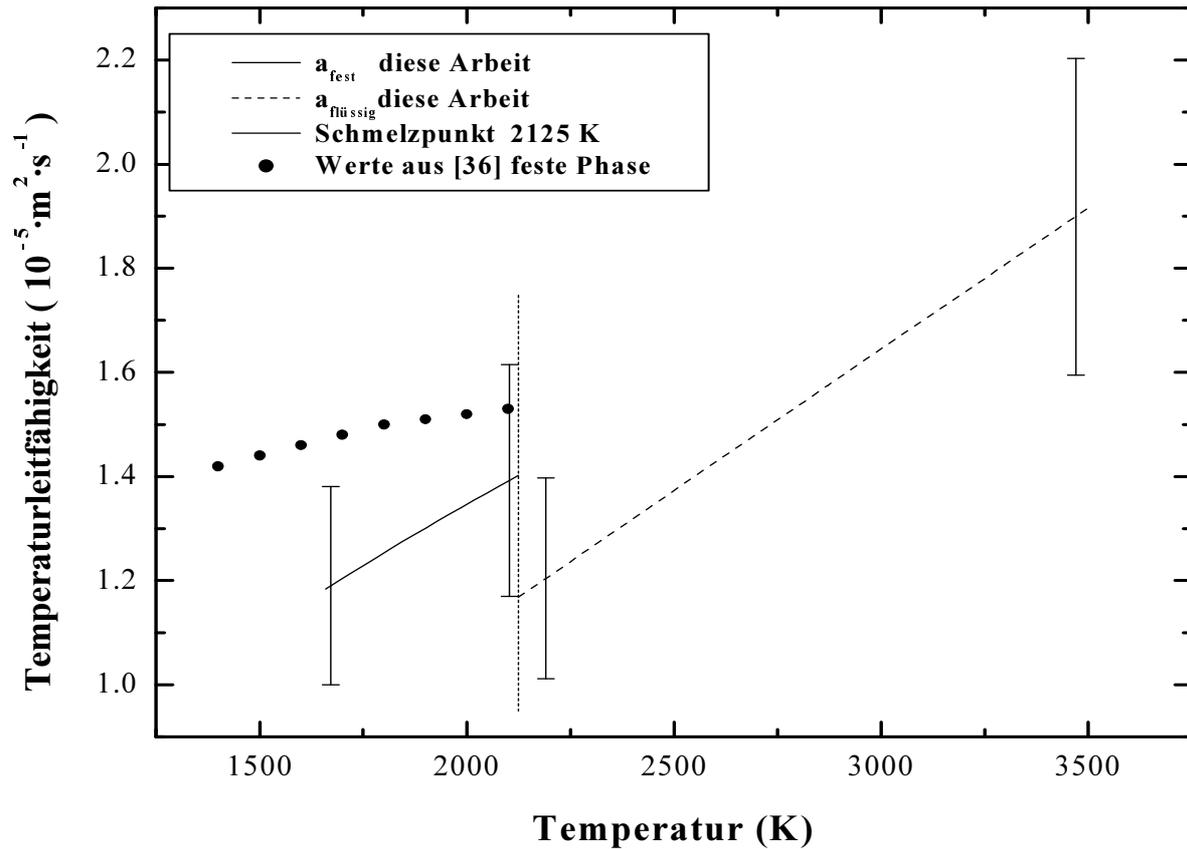


Abbildung 4.16: Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde und Wert aus [36].

Aus den Gleichung (4.12) und (4.13) erhält man eine Abschätzung für die Werte der Temperaturleitfähigkeit am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$a_{\text{fest}}(2125 \text{ K}) = 1,405 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$a_{\text{flüssig}}(2125 \text{ K}) = 1,169 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Die Vergleichswerte von [36] liegen um ca. 10 % bis 20 % höher als die Werte in dieser Arbeit.

4.2. Platin

4.2.1. Allgemeines

Platin ist ein Edelmetall und gehört zur Gruppe der Platinmetalle. Seine Elektronen-konfiguration ist $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$, seine Ordnungszahl 78 und seine relative Atommasse beträgt nach [15], [43], [44], [45] und [46] 195,08. Seine Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc). Es ist glänzend, schmied- und verformbar und kommt in der Erdkruste mit einer Häufigkeit von ca. 0,001 ppm vor. Platin wird weder von Sauerstoff noch von Wasser angegriffen und ist unlöslich in allen Säuren, mit Ausnahme von Königswasser oder geschmolzenen Alkalien. Nach [22] hat es die Fähigkeit, große Mengen Gase, vor allem Wasserstoff, aber auch Sauerstoff in fester Lösung aufzunehmen.

Platin wird auf vielen Gebieten verwendet, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Gewichten und Eichmaßen, in der elektronischen Industrie für elektrische Kontakte, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden können, und bei der Produktion von Elektroden, die Angriffen von Chemikalien ausgesetzt werden können. Ganz besonders verbreitet und wichtig ist die Verwendung von Platin in Auspuffkatalysatoren, deren keramische Wabenstruktur mit Platin beschichtet ist. Platin wird ebenfalls nach der ITS-90 in weiten Bereichen der thermodynamischen Temperaturskala als Material in Widerstandsthermometern verwendet. Weitere Details zu Platin und dessen Verbindungen finden sich in [22].

Nach einigen Vorversuchen mit Platindraht der Stärke 0,25 mm wurde schließlich für die Durchführung der Experimente eine Ladespannung der Kondensatorbatterie von 5,796 kV und eine Experimentierdauer von 30 μs gewählt. Die für den Spannungsabfall entscheidende Distanz zwischen den beiden Spannungsschneiden war wiederum bei den insgesamt 11 Experimenten etwas verschieden. Sie wurde ebenfalls mit demselben Meßkathetometer auf 0,1 mm genau gemessen und bewegte sich in einem Bereich von 46,48 mm bis 49,62 mm. Der Durchmesser des Platindrahts betrug laut Herstellerangabe 0,5 mm, was durch Vermessen mittels Mikrometerschraube ebenfalls auf $\pm 0,01$ mm genau bestätigt wurde. Seine Reinheit wurde von der Herstellerfirma Advent mit 99,99+ % angegeben. Die Dichte bei Raumtemperatur wurde mit 21450 kg/m^3 nach [15], [22], [43] und [46], und der Schmelzpunkt mit 2042 K angegeben, was wiederum durch [22], [25], [41], [43], [44], [47], [48] und [49] bestätigt wird. Daher wurde dieser Wert für die weitere Kalkulation verwendet. Die Oberfläche des Drahts wurde infolge ausreichender Glattheit (siehe Abbildung 4.17) nicht wie im Falle von Zirkonium mit Schleifpapier poliert, sondern nur mit Aceton gereinigt.

Die Wellenlänge des Pyrometer-Filters war 649,7 nm mit einer Halbwertsbreite von 37,2 nm (siehe Abbildung 2.5). Für die Auswertung wurde als K-Faktor der Pearson-Strommesssonde zusammen mit dem alten 1:60 Spannungsteiler der Wert nach der Kalibration durch Pearson Electronics: $K = 4868,1542 \text{ A/V}$ (siehe Tabelle 2.1) verwendet.

Das Entladegefäß wurde nach Einbau des Drahts und Verschluss wiederum mit Stickstoff unter Atmosphärendruck gespült. Die Datei auto_cal.117 und auto_cal.119 wurden als Kalibrationsmatrizen für die μs -DOAP-Auswertung verwendet. Abbildung 4.18 zeigt einen typischen Messdatensatz, wie er für ein einzelnes Pulsheizexperiment mit Platin erhalten wurde.

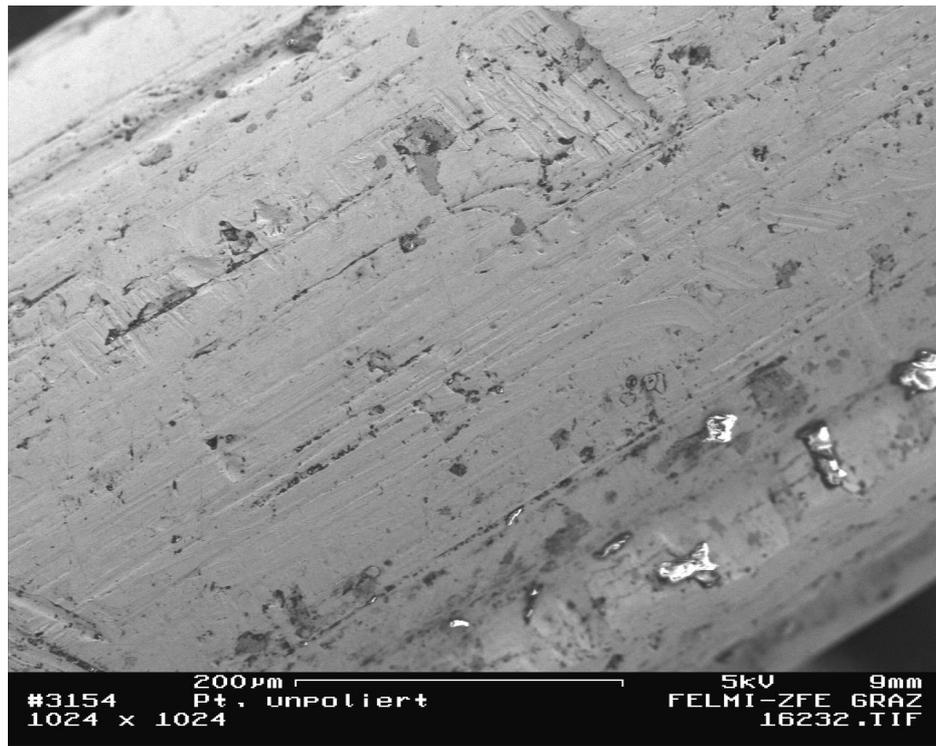


Abbildung 4.17: Feldelektronenmikroskopische Aufnahme der unpolierten Oberfläche des Platindrahts in 200-facher Vergrößerung (Aufnahme bei FELMI-ZFE Graz).

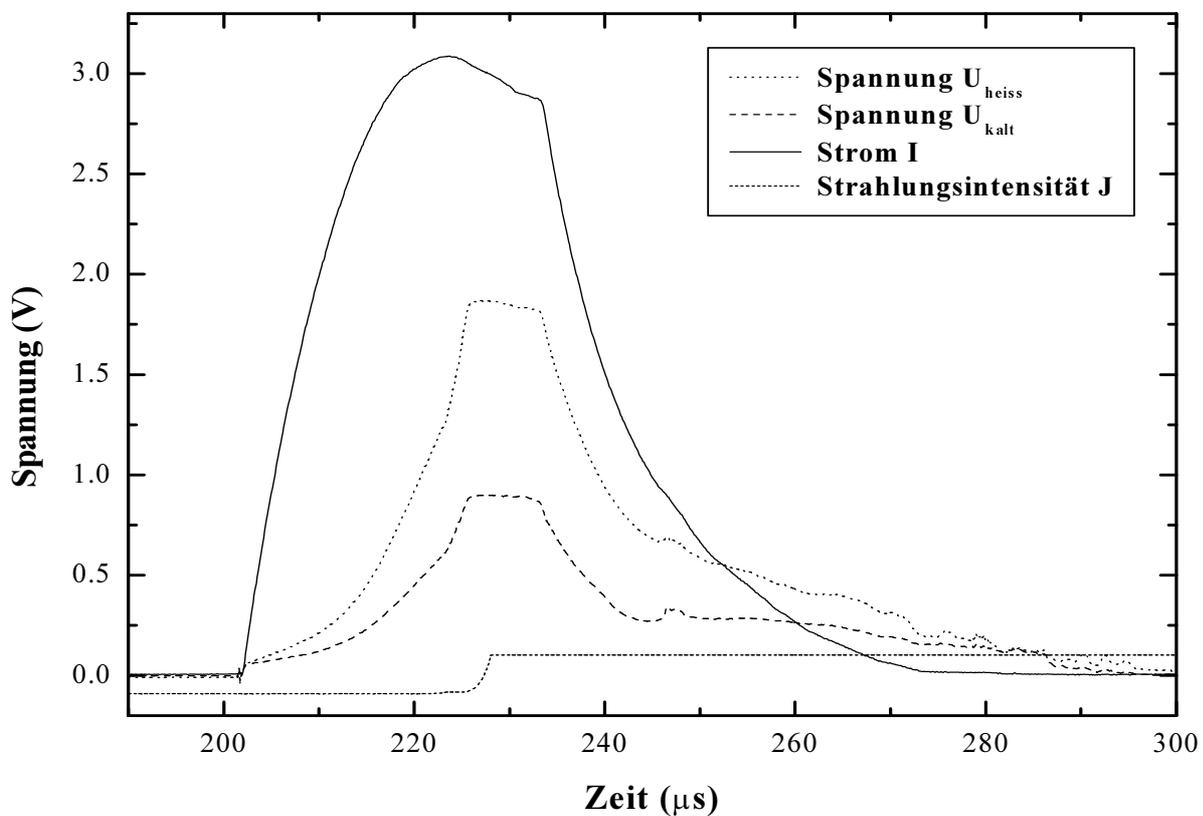


Abbildung 4.18: Messdatensatz für ein einzelnes Pulsheizexperiment mit Platin in Abhängigkeit von der Zeit.

4.2.2. Normaler spektraler Emissionskoeffizient

In Gleichung (3.70) zur Berechnung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten ε gehen die mit dem Polarimeter gemessenen und am PC errechneten Werte für den reellen Brechungsindex n und den Absorptionsindex κ ein. Zur Veranschaulichung sind diese Werte in Abbildung 4.19 für ein einzelnes Experiment dargestellt. Man sieht schön, dass sich die optischen Konstanten, abgesehen vom Rauschen, schon vor Beginn des Schmelzen (erst vertikale Linie in Abbildung 4.19) ändern: Während n und κ steigen, bleibt der normale spektrale Emissionskoeffizient eher konstant. Dies ist vermutlich auf eine Änderung der Bandstruktur im Oberflächenbereich bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

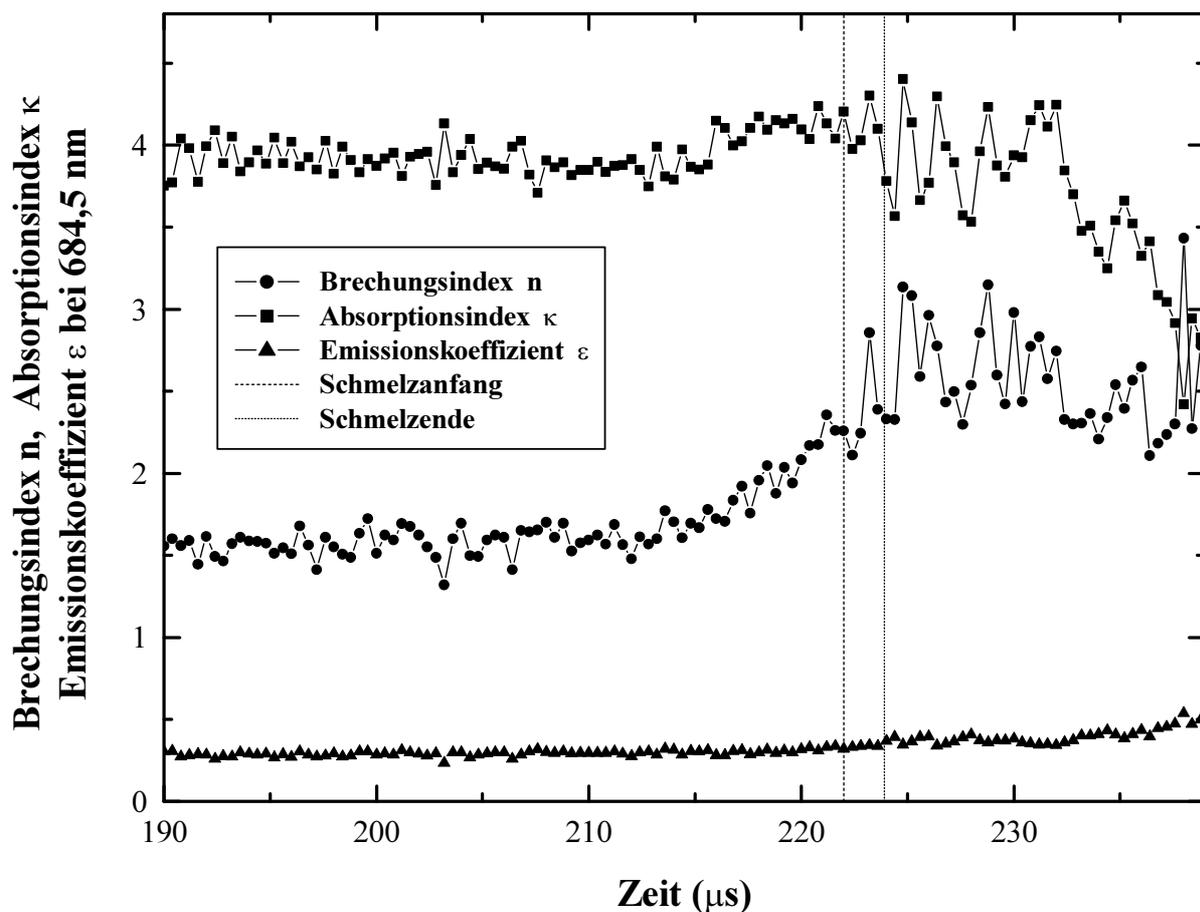


Abbildung 4.19: Reeller Brechungsindex n , Absorptionsindex κ und normaler spektraler Emissionskoeffizient ε bei 684,5 nm in Abhängigkeit von der Zeit für ein einzelnes Experiment bei Platin.

Für die ε -Auswertung konnten sieben Messreihen verwendet werden. Da in der festen Phase der ε -Wert durch die Oberflächenbeschaffenheit ermittelt wird, macht es keinen Sinn, dort einen linearen Least-Squares-Fit anzugeben. Nach Mittelwertbildung dieser sieben Kurven ergab sich in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2042 K bis 2735 K folgender linearer Least-Squares-Fit für $\varepsilon_{\text{flüssig}}(T)$ (siehe Abbildung 4.20):

$$\varepsilon_{\text{flüssig}}(T) = 0,2860 + 1,997 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (4.14)$$

Aus dieser Gleichung erhält man ein ε am Schmelzpunkt, das einigermaßen gut mit den Literaturwerten in Tabelle 4.6 zusammenstimmt:

$$\varepsilon_{\text{flüssig}}(2042 \text{ K}) = 0,327$$

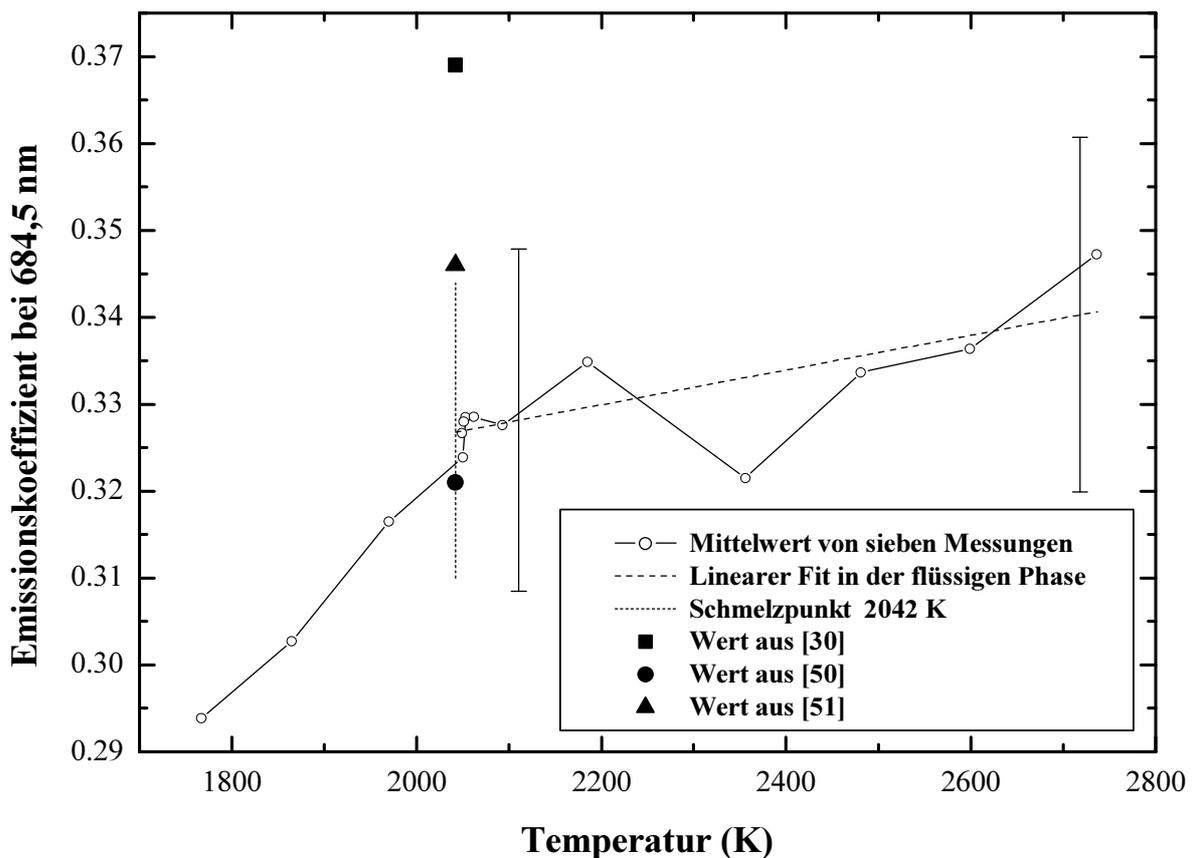


Abbildung 4.20: Mittelwert von sieben Messungen des normalen spektralen Emissionskoeffizienten bei 684,5 nm und linearer Least-Squares-Fit in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der wahren Temperatur zusammen mit einigen ausgewählten Werten aus der Literatur für Platin.

In Abbildung 4.20 ist der Mittelwert von sieben Messungen des normalen spektralen Emissionskoeffizienten bei 684,5 nm in Abhängigkeit von der wahren Temperatur zu sehen.

Tabelle 4.6: Literaturwerte für den normalen spektralen Emissionskoeffizienten am Schmelzpunkt (siehe Abbildung 4.20).

Autor	Wellenlänge [nm]	Temperatur [K]	Emissionskoeffizient
diese Arbeit	684,5	2042	0,327
[30]	632,8	2042	0,369
[50]	659	2042	0,321
[51]	684,5	2042	0,346

Wie man aus Abbildung 4.20 sieht, steigt der normale spektrale Emissionskoeffizient leicht in der flüssigen Phase, was zu einem systematischen Fehler führt, wenn man die Temperatur mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) ermittelt, da dabei ja die Annahme gemacht wird, dass sich ε eben in der flüssigen Phase nicht ändere. Jedoch ist im Fall von Platin – wie man aus Abbildung 4.21 sehen kann – der Unterschied zwischen den beiden Temperatur-ermittlungsmethoden sehr gering. Genauere Betrachtungen zeigten, dass der maximale Unterschied in diesem Einzelexperiment weniger als 1,6 % beträgt. In weiterer Folge wurde daher auch bei Platin mit der Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)), gerechnet.

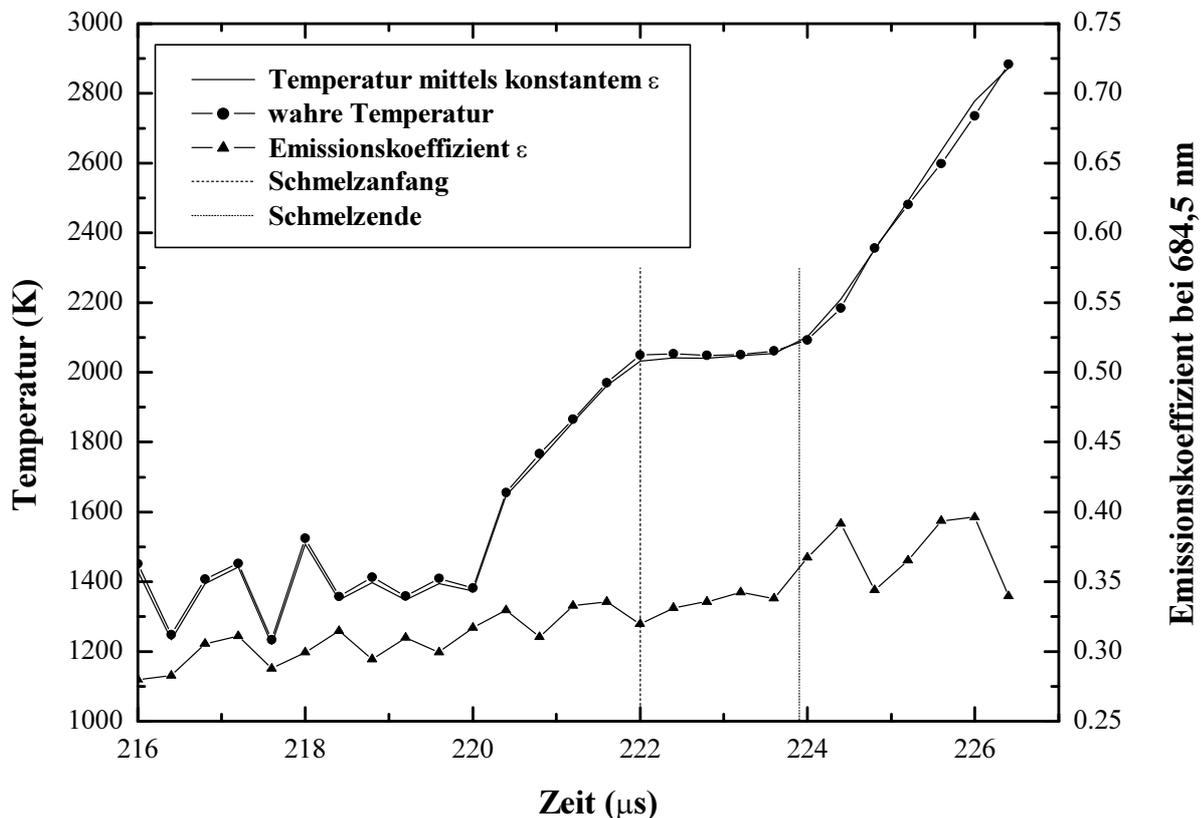


Abbildung 4.21: Normaler spektraler Emissionskoeffizient bei 684,5 nm, Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) und wahre Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für ein Einzelexperiment an Platin in Abhängigkeit von der Zeit.

4.2.3. Spezifische Enthalpie

Die Abhängigkeit der spezifischen Enthalpie H von der Temperatur T , berechnet mittels

konstantem ε (Gleichung (3.12)), ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Mittelwert aus elf Messungen. Zusätzlich findet sich in Abbildung 4.22 ein linearer Least-Squares-Fit dieses Mittelwerts in der festen und flüssige Phase, sowie Literaturwerte zum Vergleich. Für die Geradengleichungen $H(T)$ (in $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) ergaben sich in der festen Phase im Temperaturintervall von 1695 K bis 2042 K und im flüssigen Aggregatzustand im Temperaturbereich von 2042 K bis 2830 K folgende lineare Least-Squares-Fits:

$$H_{\text{fest}}(T) = -96,0750 + 0,180035 \cdot T \quad (4.15)$$

$$H_{\text{flüssig}}(T) = 1,63634 + 0,187235 \cdot T \quad (4.16)$$

Aus diesen Gleichungen erhält man die Werte der spezifischen Enthalpie am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$H_{\text{fest}}(2042 \text{ K}) = 271,6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$H_{\text{flüssig}}(2042 \text{ K}) = 384,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Daraus ergibt sich eine Enthalpiedifferenz ΔH , die der fest-flüssig Phasenübergangswärme entspricht:

$$\Delta H = 112,4 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Zum Überprüfen der Qualität der Pulsheizexperimentmesswerte findet sich in Abbildung 4.22 auch eine Kurve für $H(T)$, die aus einem Eichpolynom von der PTB Braunschweig für $c_p(T)$ für Platin ermittelt wurde. Dazu mussten die $c_p(T)$ -Werte zunächst interpoliert werden (Polynom 2. Grades). Dieses Polynom wurde bis zum Schmelzpunkt von Platin (2042 K) extrapoliert und schließlich über die Temperatur integriert. Dabei setzt man die Enthalpie bei 298 K willkürlich mit null fest. Wie man sieht, passen die beiden Messkurven im Rahmen ihrer Messunsicherheiten ausgezeichnet zusammen, was die Güte der Messwerte des μs -Pulsheizexperiments untermauert.

Tabelle 4.7: Literaturwerte für die spezifische Enthalpie am Schmelzpunkt zum Vergleich (siehe Abbildung 4.22).

Autor	Temperatur [K]	$H_{\text{fest}} [\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$H_{\text{flüssig}} [\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$\Delta H [\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}]$
diese Arbeit	2042	271,6	384,0	112,4
[46]	2045	-	-	101

[49]	2042	-	-	113,8
[52]	2042	274	398	124
[53], [54]	beim Schmelzen	281,9	394,7	112,8
[55]	beim Schmelzen	-	-	128
[56]	2042	273,1	373,9	100,8

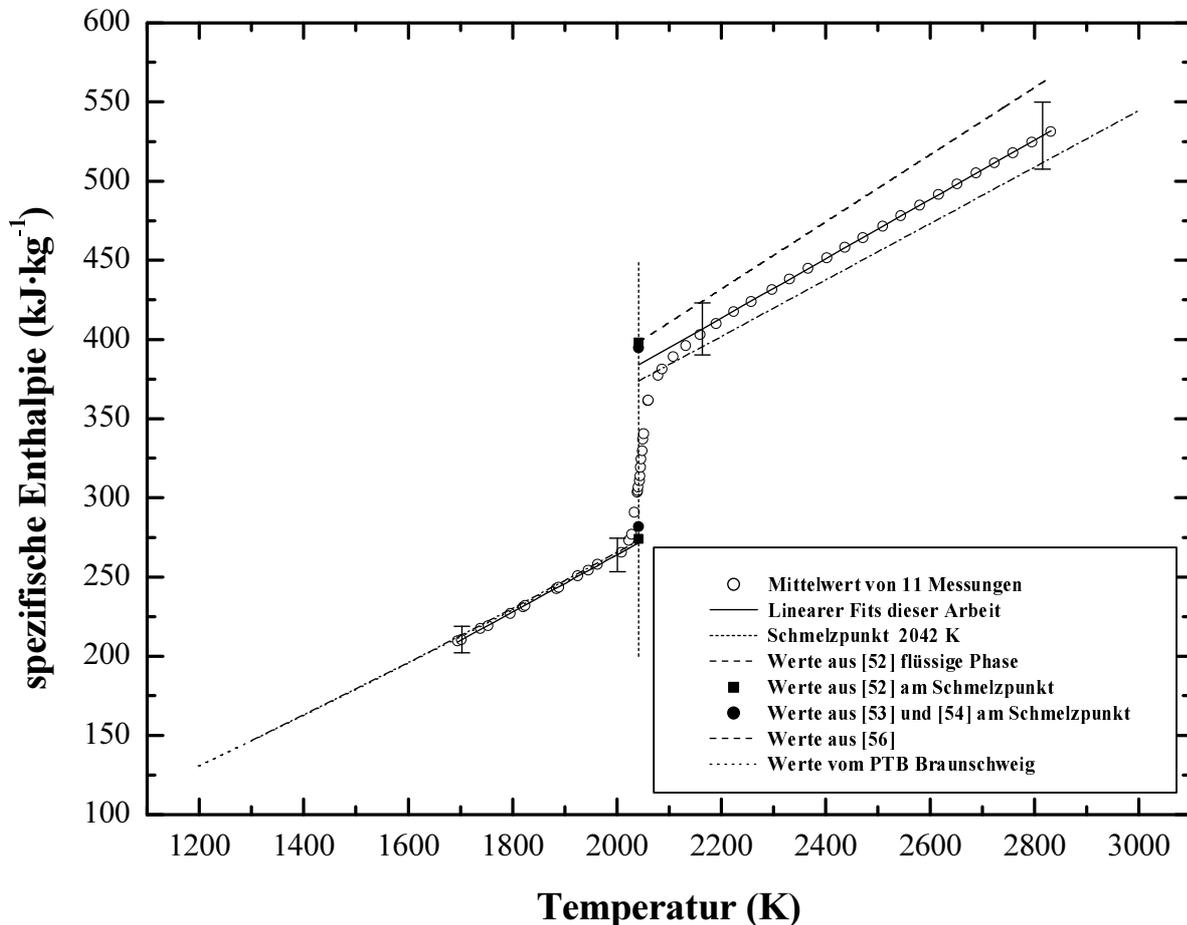


Abbildung 4.22: Spezifische Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) und Literaturwerte zum Vergleich.

Auch die Literaturwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit (siehe Abbildung 4.22 und Tabelle 4.7). Eine Auflistung von weiteren zwei Literaturwerten für ΔH , nämlich $110,7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $115,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, die beide sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit zusammenpassen, findet sich in [25].

4.2.4. Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p wird mittels Gleichung (3.20) berechnet:

$$c_{p_{fest}} = 180,0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{p_{flüssig}} = 187,2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Im Allgemeinen ist die spezifische Wärmekapazität c_p in der festen Phase aber nicht konstant, sondern kann nur durch ein Polynom von mindestens 2. Ordnung in der Temperatur T angenähert werden (siehe in [50] und [57]). Bei diesem Experiment erfolgt die Energieeinkopplung jedoch so rasch, dass sich für die Enthalpie $H(T)$ eine Gerade ergibt und damit $c_p(T)$ konstant ist. Zum Vergleich der gemessenen Werte finden sich in Tabelle 4.8 einige Werte aus der Literatur. Auch hier zeigt sich im Rahmen der Messunsicherheiten eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.8: Literaturwerte für die spezifische Wärmekapazität am Schmelzpunkt zum Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	$c_{p_{fest}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$c_{p_{flüssig}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
diese Arbeit	2042	180,0	187,2
[49]	2042	-	186,7
[50]	2000	189,0	-
[52]	2042	-	211,9
[56]	2042	179,6	178,1
[57]	1850	187,5	-

Eine weitere Auflistung von drei Literaturwerten für $c_{p_{flüssig}}$, nämlich $178,9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $187,0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $199,9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, die alle sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit zusammenpassen, findet sich in [25].

4.2.5. Spezifischer elektrischer Widerstand ohne Korrektur der Volumszunahme

In Abbildung 4.23 ist der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Weiters ist der Schmelzübergang mit Beginn bei $223,5 \mu\text{s}$ und Ende bei $225,3 \mu\text{s}$ zu sehen. Der Bereich dieses Phasenübergangs ist durch zwei vertikale Linien eingezeichnet.

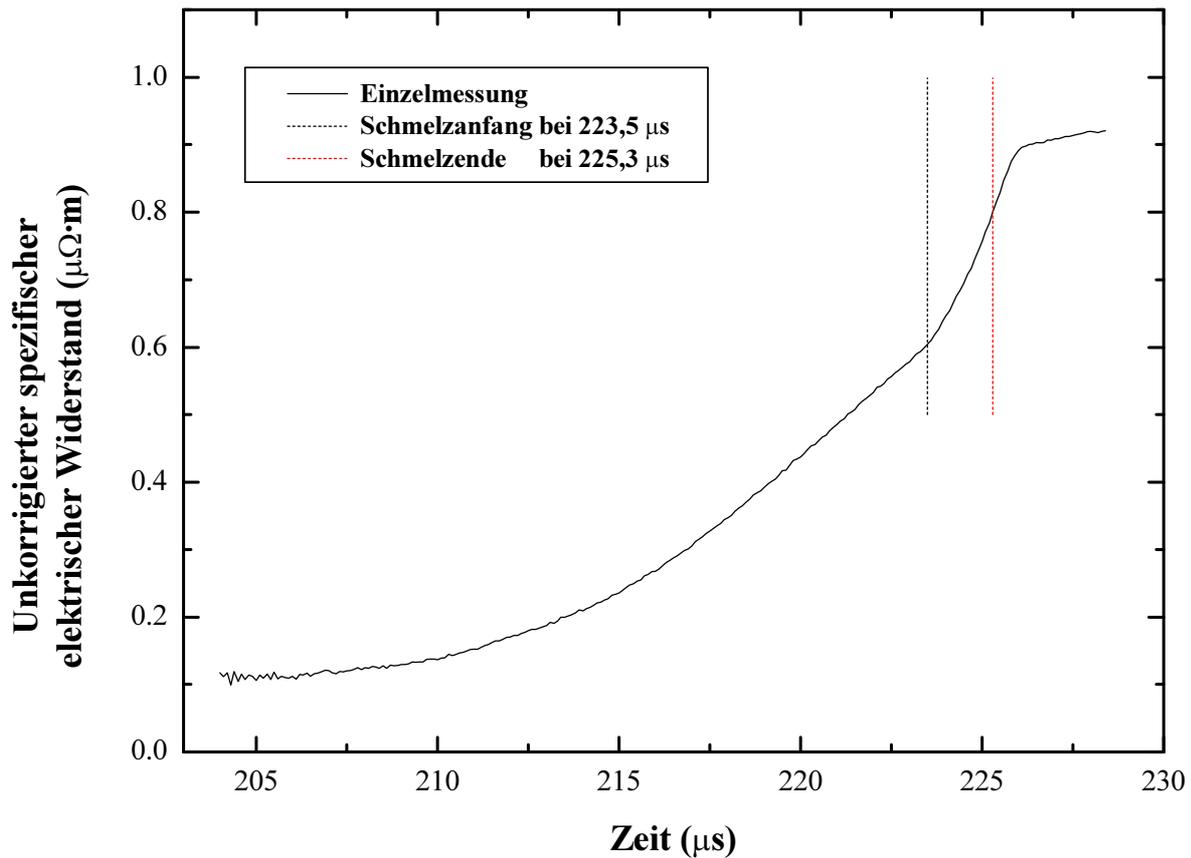


Abbildung 4.23: Unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit für eine Einzelmessung. Der Phasenübergang (fest \rightarrow flüssig) ist durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Die linearen Least-Squares-Fits aus elf Messungen des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist in Abbildung 4.24 zu sehen. Zum Vergleich sind wiederum einige Literaturwerte eingefügt. Für die Geradengleichung von $\rho_{unkorr.}(T)$ (in $\mu\Omega \cdot m$) in der festen Phase im Temperaturintervall von 1740 K bis 2042 K und in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2042 K bis 2830 K ergaben sich:

$$\rho_{unkorr. fest}(T) = 0,1545 + 2,2287 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (4.17)$$

$$\rho_{unkorr. flüssig}(T) = 0,8537 + 2,7129 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (4.18)$$

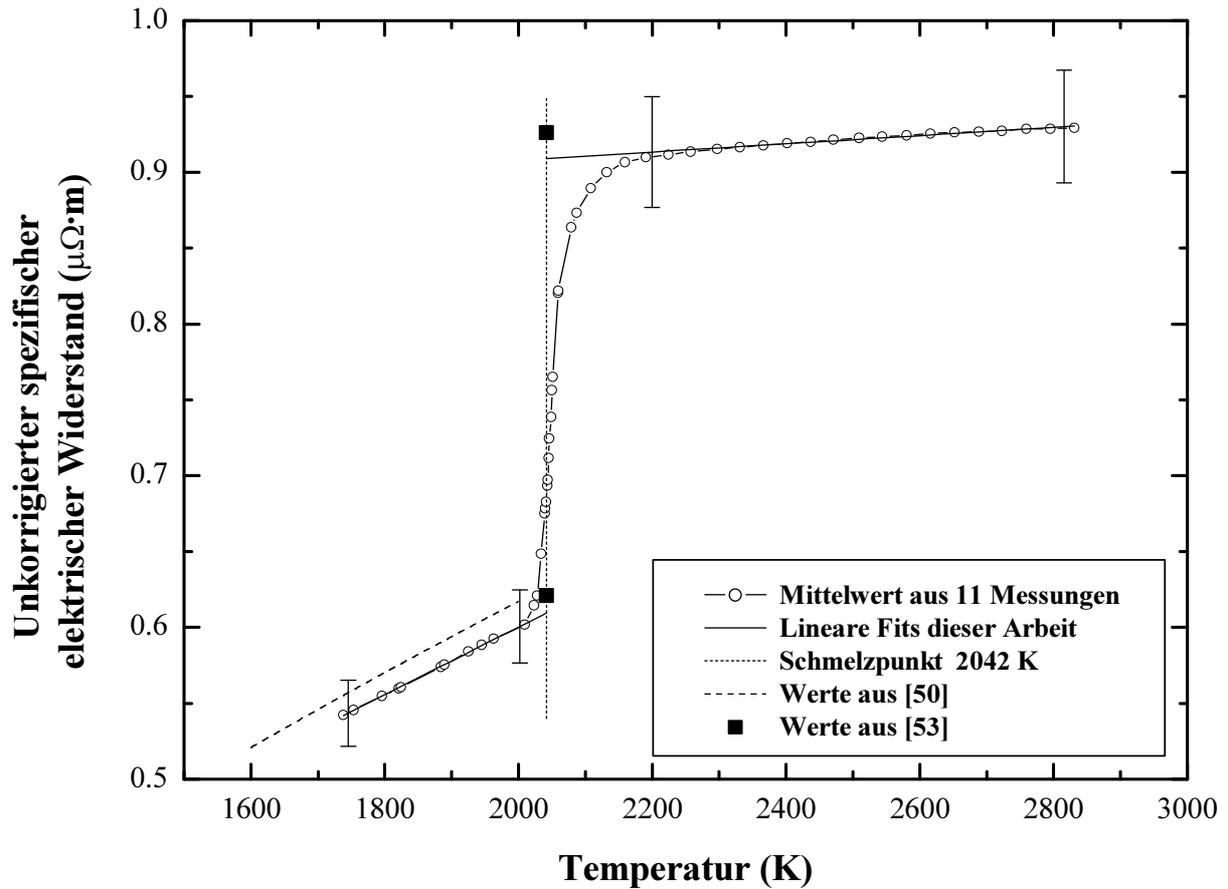


Abbildung 4.24: Mittelwert aus 11 Messungen und lineare Least-Squares-Fits des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, sowie Literaturwerte zum Vergleich.

Aus den Gleichungen (4.17) und (4.18) erhält man die Werte des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase, welche auch in Tabelle 4.9 angegeben sind:

$$\rho_{\text{unkorr. fest}}(2042 \text{ K}) = 0,610 \mu\Omega \cdot m$$

$$\rho_{\text{unkorr. flüssig}}(2042 \text{ K}) = 0,909 \mu\Omega \cdot m$$

$$\Delta\rho_{\text{unkorr.}}(2042 \text{ K}) = 0,299 \mu\Omega \cdot m$$

Tabelle 4.9: Literaturwerte für den unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand am Schmelzpunkt im Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	$\rho_{\text{unkorr. fest}} [\mu\Omega\cdot\text{m}]$	$\rho_{\text{unkorr. flüssig}} [\mu\Omega\cdot\text{m}]$
diese Arbeit	2042	0,610	0,909
[50]	2000	0,6171	-
[53]	beim Schmelzen	0,621	0,926

Es zeigt sich auch in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur.

4.2.6. Dichte

Da auch bei den Platin-Messungen keine CCD-Kamera zur Verfügung stand, musste für das Volumsverhältnis V/V_0 auf einen Literaturwert zurückgegriffen werden. Diesen liefert [58] in der festen Phase in Form eines Polynoms für die relative Längenausdehnung $\Delta\ell/\ell_0$ im Bereich 20 °C bis 1000 °C, wobei die Temperatur und die Länge ℓ_0 auf 0 °C bezogen sind:

$$\Delta\ell/\ell_0 = 8,684 \cdot 10^{-6} \cdot T [^\circ\text{C}] + 1,493 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 [^\circ\text{C}^2] \quad (4.19)$$

Aus diesen Werten wurde ein bis zum Schmelzpunkt hin extrapoliertes Polynom zweiten Grades für die relative Volumsausdehnung $V/V_{0, \text{fest}}(T)$ in der festen Phase errechnet:

$$V/V_{0, \text{fest}}(T) = 0,993335 + 2,31649 \cdot 10^{-5} \cdot T [K] + 4,95172 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 [K^2] \quad (4.20)$$

[48] liefert dagegen im Temperaturintervall von 2042 K bis mindestens 6000 K mit V_0 gleich dem Volumen bei Raumtemperatur (298 K) ein Polynom zweiten Grades für die relative Volumsausdehnung $V/V_{0, \text{flüssig}}(T)$ in der flüssigen Phase:

$$V/V_{0, \text{flüssig}}(T) = 0,982350 + 4,37449 \cdot 10^{-5} \cdot T [K] + 9,84554 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 [K^2] \quad (4.21)$$

Diese Gleichung musste erst aus dem Verlauf von $V/V_0(H)$ und dem Verlauf von $H(T)$ durch Einsetzen berechnet werden. Mit diesen Werten wird in weiterer Folge der (korrigierte) spezifische elektrische Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit berechnet. Das Volumsverhältnis $V/V_0(T)$ ist in Abbildung 4.25 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

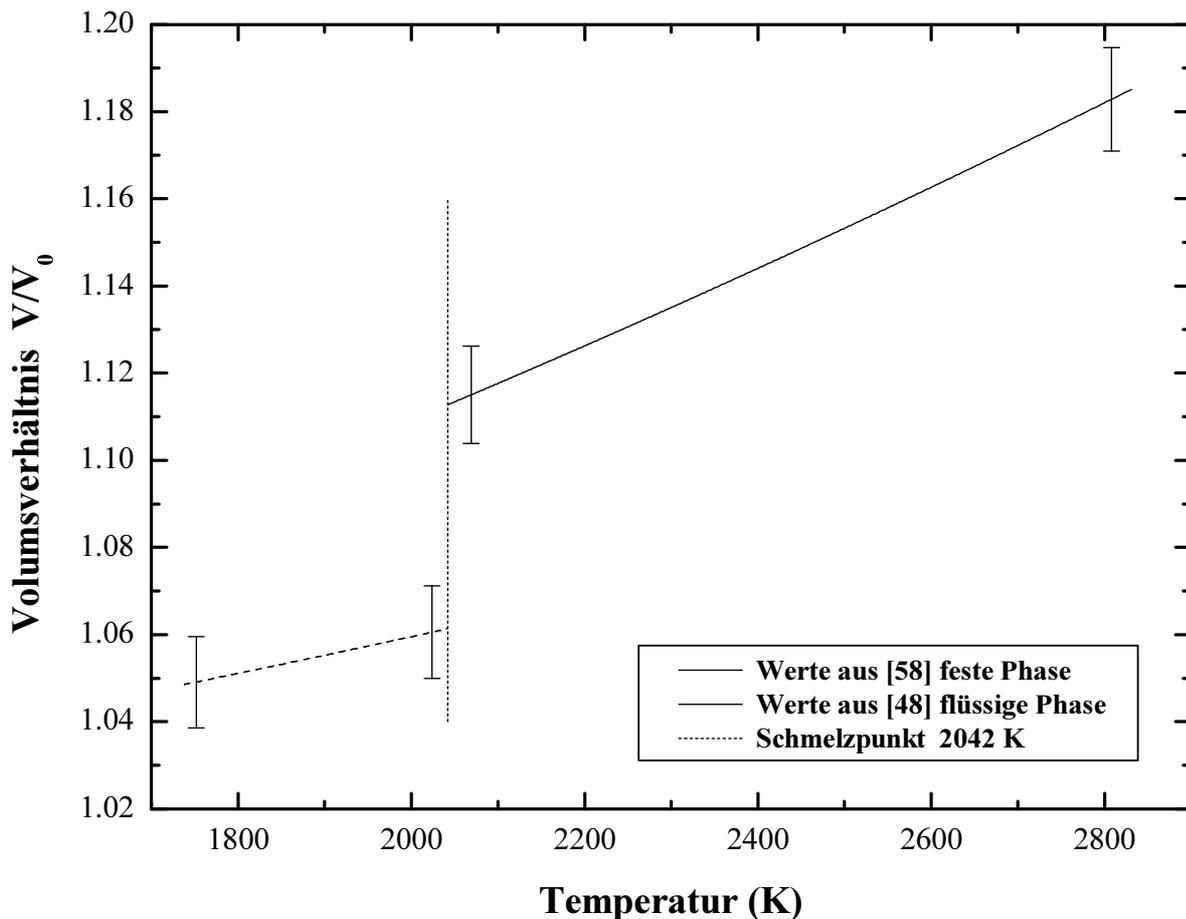


Abbildung 4.25: Volumsverhältnis V/V_0 nach [48] und [58] in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.2.7. Korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand

Mit den im vorherigen Kapitel angegebenen Volumsausdehnungspolynomen wurde der korrigierte spezifische elektrische Widerstand errechnet und zusammen mit dem unkorrigierten in Abbildung 4.26 dargestellt. Man sieht, dass die korrigierten Werte über den unkorrigierten liegen. Das kommt daher, dass der spezifische Widerstand proportional zur Querschnittsfläche des Drahts ist (siehe Gleichung (3.23)). Berücksichtigt man nun die Volumenexpansion des Drahts beim Erhitzen, so wächst natürlich die Querschnittsfläche und damit auch der korrigierte spezifische elektrische Widerstand im Vergleich zu dem Fall, wo man die Querschnittsfläche als konstant erachtet, also beim unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand. Es ergaben sich im festen Zustand im Temperaturintervall von 1740 K bis 2042 K und in der flüssigen Phase im Temperaturintervall von 2042 K bis 2830 K folgende zwei Polynome 2. Grades für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho(T)$ (in $\mu\Omega \cdot m$):

$$\rho_{fest}(T) = 0,160911 + 2,13157 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,21855 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4.22)$$

$$\rho_{\text{flüssig}}(T) = 0,842393 + 5,92611 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,15438 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4.23)$$

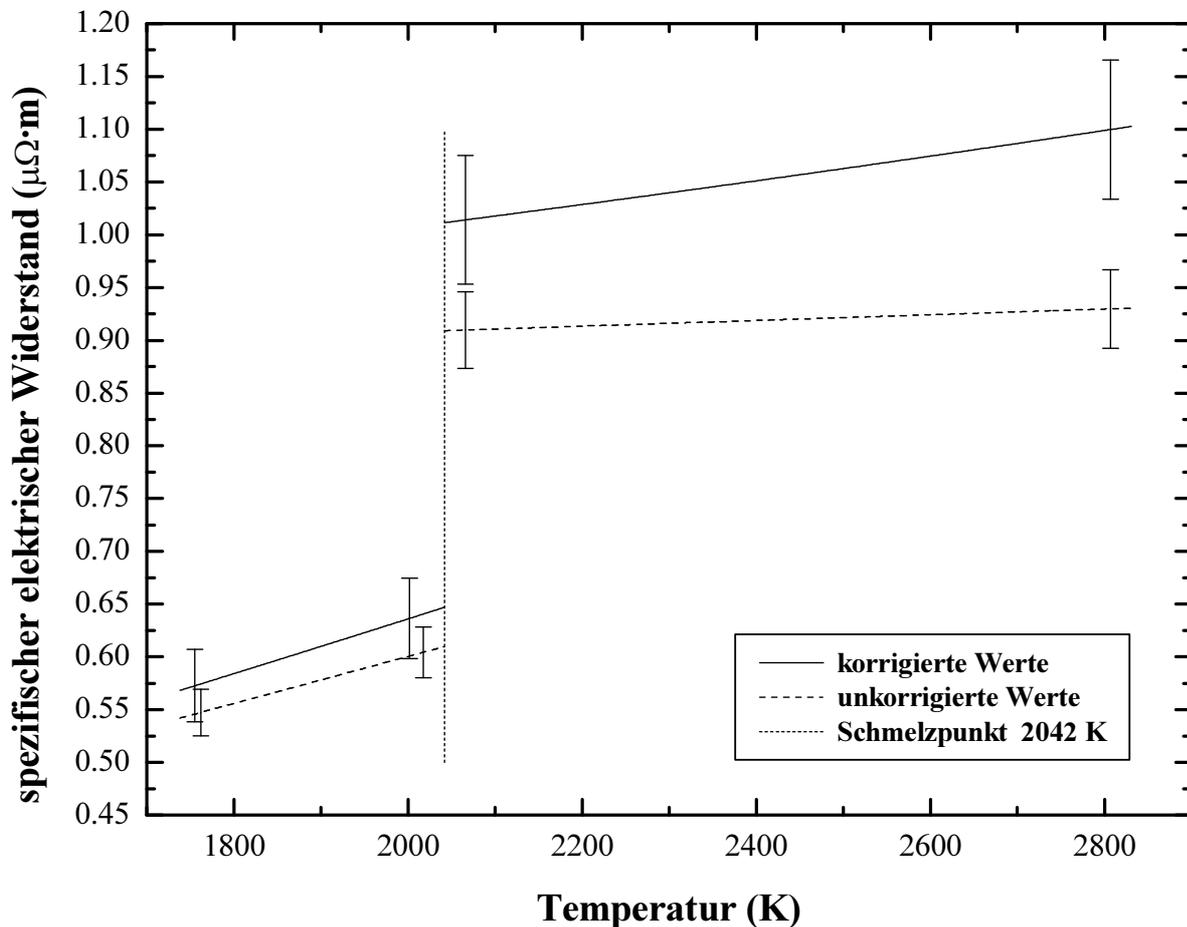


Abbildung 4.26: Korrigierter und unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde.

Aus diesen Gleichung erhält man die Werte des korrigierten spezifischen elektrischen Widerstands am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$\rho_{\text{fest}}(2042 \text{ K}) = 0,647 \mu\Omega \cdot m$$

$$\rho_{\text{flüssig}}(2042 \text{ K}) = 1,012 \mu\Omega \cdot m$$

$$\Delta\rho(2042 \text{ K}) = 0,365 \mu\Omega \cdot m$$

4.2.8. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ϵ (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist zusammen mit Literaturwerten in Abbildung 4.27 dargestellt. Wie man aus der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Kapitel 3.6 und auch aus Abbildung 4.27 sehen kann, handelt es sich bei $\lambda(T)$ (in $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) in der jeweiligen Phase nicht mehr um Geradengleichungen. Es wurden in diesem Fall quadratische Least-Squares-Fits verwendet. Für die feste Phase im Temperaturintervall von 1740 K bis 2042 K und für die flüssige Phase im Temperaturintervall von 2042 K bis 2830 K ergab sich folgende Abschätzung:

$$\lambda_{\text{fest}}(T) = 44,0544 + 2,62416 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4,87228 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (4.24)$$

$$\lambda_{\text{flüssig}}(T) = 0,344146 + 2,91170 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,47995 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (4.25)$$

Aus diesen Gleichungen erhält man die Werte der Wärmeleitfähigkeit am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

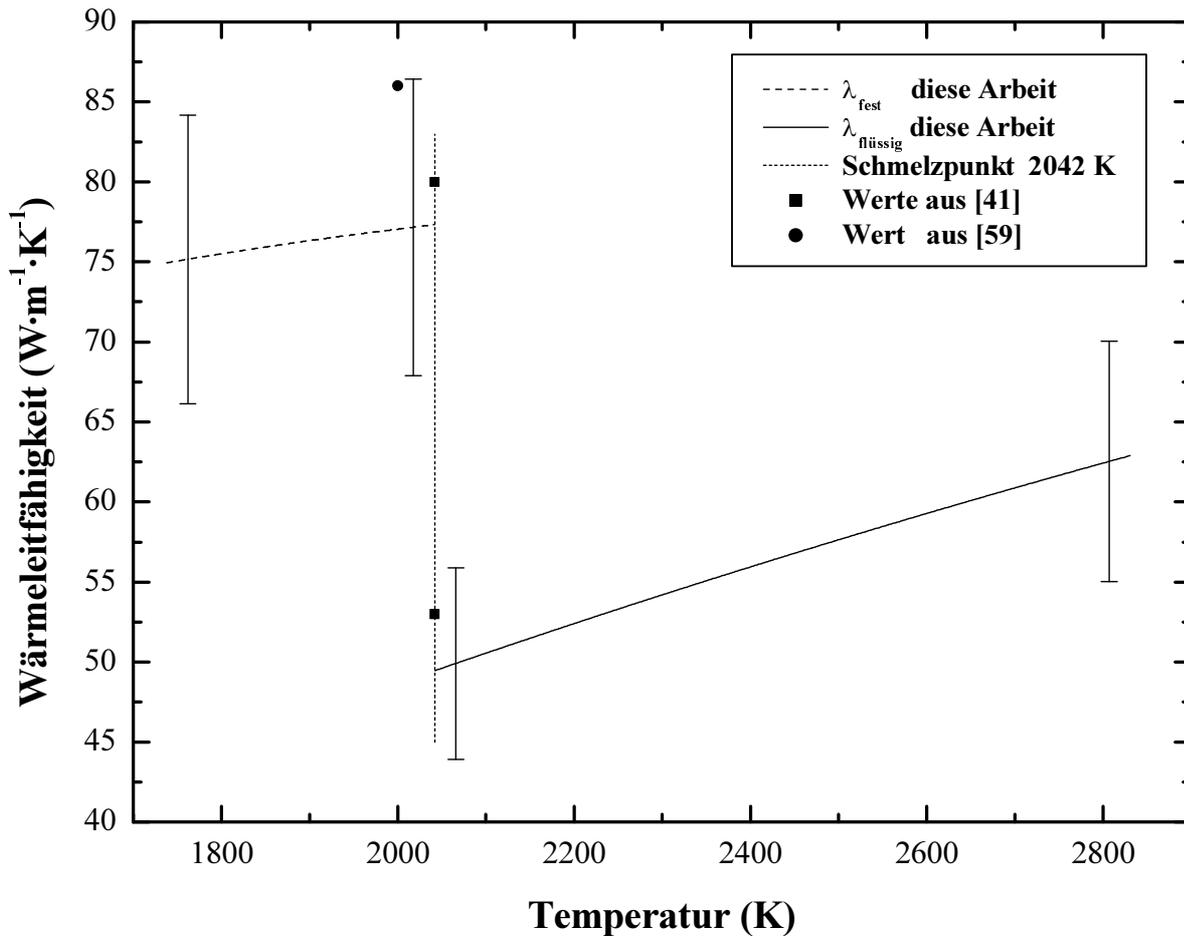
$$\lambda_{\text{fest}}(2042 \text{ K}) = 77,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{flüssig}}(2042 \text{ K}) = 49,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tabelle 4.10: Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit am Schmelzpunkt zum Vergleich.

Autor	Temperatur [K]	$\lambda_{\text{fest}} [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	$\lambda_{\text{flüssig}} [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
diese Arbeit	2042	77,3	49,5
[41]	2042	80	53
[59]	2000	86,0	-

Es zeigt sich auch für die Wärmeleitfähigkeit wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit den spärlich vorhandenen Werten aus der Literatur (siehe Abbildung 4.27 und Tabelle 4.10), vor allem mit den vom National Physical Laboratory NPL [41] vorgeschlagenen Werten.

**Abbi**

ldung 4.27: Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde.

4.2.9. Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde, ist zusammen mit Literaturwerten in Abbildung 4.28 dargestellt. Wie man aus der Berechnung der Temperaturleitfähigkeit in Kapitel 3.7 sieht, handelt es sich bei $a(T)$ (in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) in der jeweiligen Phase nicht mehr um Geradengleichungen. Es wurden daher quadratische Least-Squares-Fits verwendet. Für die feste Phase im Temperaturintervall von 1740 K bis 2042 K und für die flüssige Phase im Temperaturintervall von 2042 K bis 2830 K ergab sich folgende Abschätzung:

$$a_{fest}(T) = 1,11214 \cdot 10^{-5} + 7,30501 \cdot 10^{-9} \cdot T - 1,14827 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 \quad (4.26)$$

$$a_{flüssig}(T) = 8,29065 \cdot 10^{-8} + 7,04056 \cdot 10^{-9} \cdot T - 1,81439 \cdot 10^{-13} \cdot T^2 \quad (4.27)$$

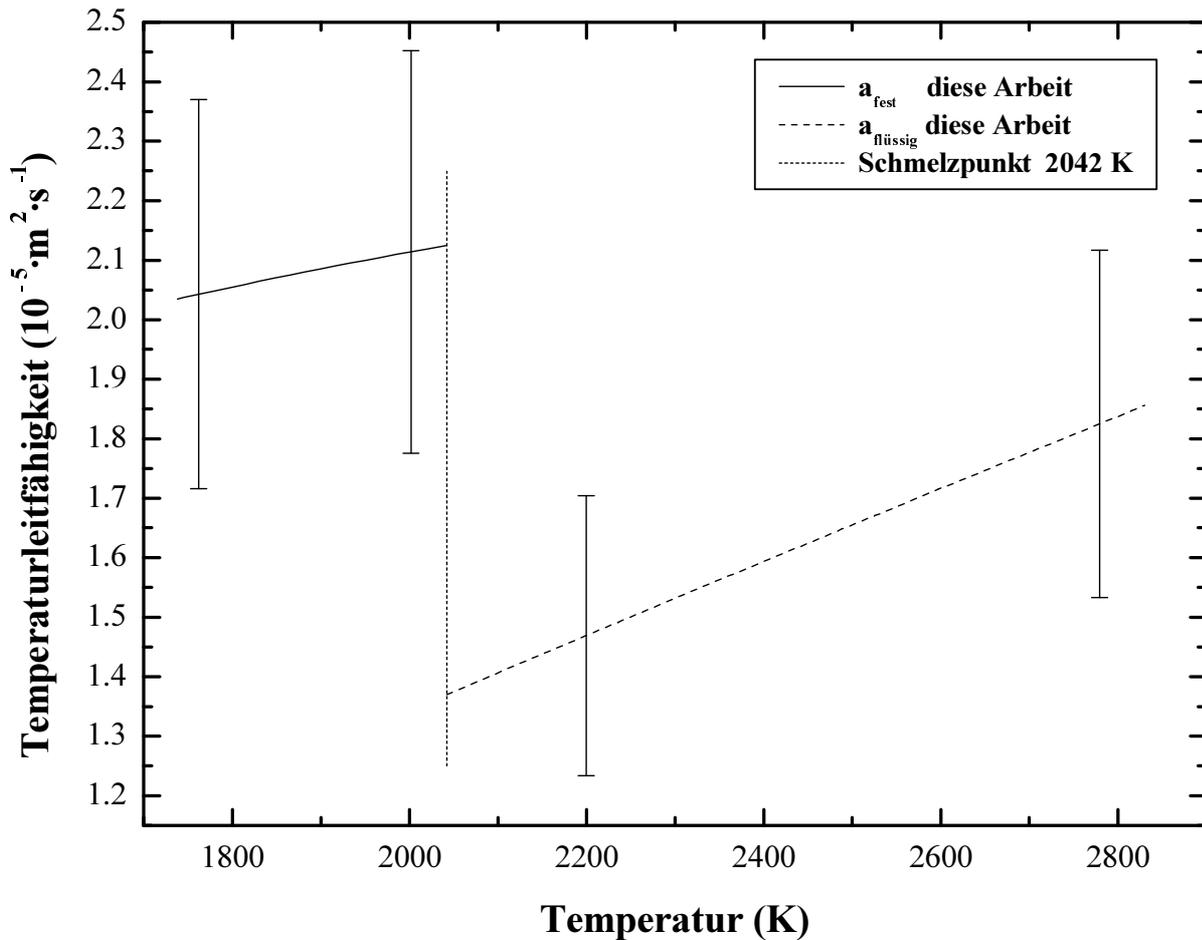


Abbildung 4.28: Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur, welche mittels konstantem ε (Gleichung (3.12)) berechnet wurde.

Aus den Gleichungen (4.26) und (4.27) erhält man die Werte der Temperaturleitfähigkeit am Schmelzpunkt für die jeweilige Phase:

$$a_{\text{fest}}(2042 \text{ K}) = 2,125 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$a_{\text{flüssig}}(2042 \text{ K}) = 1,370 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Für die Temperaturleitfähigkeit von Platin lagen keine Literaturwerte als Vergleich zur Verfügung.

Kapitel 5

Unsicherheitsbetrachtung

5.1. Allgemeines

In [60] und [61] finden sich allgemeine Regeln für die Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit. Die Grundlage des Leitfadens sind Empfehlungen des *Internationalen Komitees für Maß und Gewicht (CIPM)* und der *Arbeitsgruppe zur Angabe von Messunsicherheiten*. Wegen des Mangels an internationaler Übereinkunft über die Angabe der Unsicherheit im Messwesen, war es das Ziel, der Angabe von Messunsicherheiten einen internationalen Standard zu verleihen, das heißt einerseits vollständig darüber zu informieren, wie man zu Unsicherheitsangaben kommt und andererseits eine Grundlage für den internationalen Vergleich von Messergebnissen zu liefern. Da der Begriff 'Fehler' fortan ausgedient hat, hier im weiteren einige Auszüge aus [60] zu den begrifflichen Definitionen:

(Messbare) Größe: Eigenschaft eines Phänomens, eines Körpers oder einer Substanz, die qualitativ beschrieben und quantitativ ermittelt werden kann.

(Größen-)Wert: Spezielle Größe, dargestellt als Produkt aus Zahl und Einheit.

Wert: Wert, der mit der Definition einer betrachteten speziellen Größe übereinstimmt. *Werte sind ihrer Natur nach nicht ermittelbar.*

Richtiger Wert: Durch Vereinbarung anerkannter Wert, der einer betrachteten speziellen Größe zugeordnet wird, und der mit einer dem jeweiligen Zweck angemessenen Messunsicherheit behaftet ist.

Messung: Gesamtheit der Tätigkeiten zur Ermittlung eines Größenwerts.

Messprinzip: Die wissenschaftliche Grundlage eines Messverfahrens.

Messmethode: Allgemeine Beschreibung der logischen Abfolge von Handlungen zur Durchführung von Messungen.

Messverfahren: Gesamtheit der genau beschriebenen Tätigkeiten, wie sie bei der Ausführung spezieller Messungen entsprechend einer vorgegebenen Messmethode angewendet werden.

Messgröße: Spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist.

Einflussgröße: Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst.

Messergebnis: Einer Messgröße zugeordneter, durch Messung gewonnener Wert. *Eine vollständige Angabe des Messergebnisses enthält eine Information über die Messunsicherheit.*

Unberichtigtes Messergebnis: Messergebnis vor Berichtigung hinsichtlich der systematischen Messabweichung.

Berichtigtes Messergebnis: Messergebnis nach Berichtigung hinsichtlich der systematischen Messabweichung.

Messgenauigkeit: Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und einem Wert der Messgröße.

Standardmessunsicherheit: Als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung.

Messunsicherheit: Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Verteilung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können. *Der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon) sein. Die Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe ermittelt und durch empirische Standardabweichungen gekennzeichnet werden. Die anderen Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen charakterisiert werden können, werden aus angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ermittelt, die sich auf Erfahrung oder andere Informationen gründen. Es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgröße ist, und dass alle Komponenten der Messunsicherheit zur Verteilung beitragen, eingeschlossen diejenigen, welche von systematischen Einwirkungen herrühren.*

Erweiterte Messunsicherheit: Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können.

Erweiterungsfaktor: Zahlenfaktor, mit dem die Standardmessunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten. *Ein Erweiterungsfaktor k liegt typisch im Bereich 2 bis 3, abhängig von der Verteilung.*

Messabweichung: Messergebnis minus den Wert der Messgröße. *Sie ist eine nicht erfassbare Größe. Weil ein Wert nicht festgestellt werden kann, wird in der Praxis ein richtiger Wert verwendet. Hängt das Ergebnis einer Messung von den Werten anderer Größen als der Messgröße ab, fließen die Messabweichungen zu den Messwerten dieser Größen in die Messabweichung des Messergebnisses ein.*

Relative Messabweichung: Messabweichung dividiert durch den Wert der Messgröße.

Zufällige Messabweichung: Messergebnis minus des Mittelwerts, der sich aus einer unbegrenzten Anzahl von Messungen derselben Messgröße ergeben würde, die unter Wiederholbedingungen ausgeführt wurde. *Sie ist gleich Messabweichung minus systematischer Messabweichung. Weil nur eine endliche Anzahl von Messungen durchgeführt werden kann, kann man nur einen Schätzwert der zufälligen Messabweichung feststellen.*

Systematische Messabweichung: Mittelwert, der sich aus einer unbegrenzten Anzahl von Messungen derselben Messgröße ergeben würde, die unter Wiederholbedingungen ausgeführt wurden, minus einem Wert der Messgröße. *Sie ist gleich Messabweichung minus zufälliger Messabweichung. Wie der Wert kann auch die systematische Messabweichung und ihre Ursachen nicht vollständig bekannt sein. Ein unerkannter systematischer Einfluss kann bei der Ermittlung der Messunsicherheit eines Messergebnisses nicht berücksichtigt werden, trägt jedoch zu dessen Messabweichung bei.*

Korrektion: Algebraisch zum unberichtigten Messwert addierter Wert zum Ausgleich hinsichtlich der systematischen Messabweichung. *Die Korrektion ist gleich der eingeschätzten systematischen Messabweichung mit entgegengesetztem Vorzeichen. Weil die systematische Messabweichung nicht genau bekannt sein kann, ist ein vollständiger Ausgleich nicht möglich.*

Korrektionsfaktor: Zahlenfaktor, mit dem das Messergebnis zum Ausgleich hinsichtlich der systematischen Messabweichung multipliziert wird. *Weil die systematische Messabweichung nicht genau bekannt sein kann, ist ein vollständiger Ausgleich nicht möglich.*

5.2. Statistik

Erwartungswert (einer Zufallsgröße)

Er ist gleich dem Mittelwert und wird statistisch eingeschätzt durch \bar{z} , den arithmetischen Mittelwert aus n unabhängigen Beobachtungswerten z_i der Zufallsgröße Z :

$$\bar{z} = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \sum_{i=1}^n z_i \quad (5.1)$$

Varianz (einer Zufallsgröße)

Verteilungsmaß, das gleich der Summe der quadrierten Abweichungen der Beobachtungswerte von ihrem arithmetischen Mittelwert dividiert durch die um 1 verminderte Anzahl der Beobachtungswerte ist. Die Varianz σ^2 lässt sich mit \bar{z} (aus Gleichung (5.1)) wie folgt durch die **empirische Varianz (einer Zufallsgröße)** $s^2(z_i)$ einschätzen. Die z_i sind n Beobachtungswerte von Z .

$$s^2(z_i) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2 \quad (5.2)$$

Empirische Standardabweichung (einer Zufallsgröße)

Für eine Reihe von Messungen derselben Messgröße die Größe s , welche die Verteilung der Ergebnisse charakterisiert und durch die Formel

$$s(z_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n-1}} \quad (5.3)$$

gegeben ist, wobei z_i das Ergebnis der i -ten Messung und \bar{z} der arithmetische Mittelwert (nach Gleichung (5.1)) der n Ergebnisse ist. Sie ist somit die positive Quadratwurzel aus der empirischen Varianz (einer Zufallsgröße).

Varianz (des arithmetischen Mittelwerts)

Die Varianz für den arithmetischen Mittelwert (Erwartungswert) einer Reihe von n unabhängigen Beobachtungswerten z_i von Z wird durch die **empirische Varianz (des arithmetischen Mittelwerts)** $s^2(\bar{z})$ wie folgt eingeschätzt:

$$s^2(\bar{z}) = \frac{s^2(z_i)}{n} = \frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2 \quad (5.4)$$

Die Varianz für den arithmetischen Mittelwert der Beobachtungswerte ist ein besser geeignetes Maß für die Messunsicherheit eines Messergebnisses als die Varianz der einzelnen Beobachtungswerte. Die Varianz für eine Zufallsgröße Z muss sorgfältig von der Varianz für das Mittel \bar{z} unterschieden werden.

Empirische Standardabweichung (des arithmetischen Mittelwerts)

Positive Quadratwurzel aus der empirischen Varianz (des arithmetischen Mittelwerts). Sie ist nicht die zufällige Messabweichung des Mittels, sondern ein Maß für die Messunsicherheit des Mittels aufgrund von zufälligen Einflüssen.

$$s(\bar{z}) = \frac{s(z_i)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (5.5)$$

Kovarianz

Die Kovarianz $\text{cov}(Y, Z)$ zweier Zufallsgrößen Y und Z ist ein Maß für ihre gegenseitige Abhängigkeit. Sie lässt sich einschätzen durch $s(y_i, z_i)$, die man aus n unabhängigen Paaren von gleichzeitigen Beobachtungen y_i und z_i von Y und Z gewinnt, wobei \bar{y} und \bar{z} nach Gleichung (5.1) berechnet werden:

$$s(y_i, z_i) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}) \cdot (z_i - \bar{z}) \quad (5.6)$$

Sind zwei Zufallsgrößen unabhängig voneinander, ist ihre Kovarianz gleich Null. Die eingeschätzte Kovarianz der beiden Mittelwerte \bar{y} und \bar{z} wird durch $s(\bar{y}, \bar{z}) = s(y_i, z_i)/n$ angegeben.

Standardmessunsicherheit für unkorrelierte Eingangsgrößen

Sind die N Eingangsgrößen X_1, X_2, \dots, X_N unabhängig voneinander, dann ergibt sich für die Standardmessunsicherheit $u(y)$ zum Schätzwert y der Messgröße $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$, wobei x_1, x_2, \dots, x_N die Eingangsschätzwerte (Mittelwerte) zu den X_i und $u(x_i)$ deren Standardmessunsicherheiten nach Gleichung (5.5) sind:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i)} \quad (5.7)$$

Die partiellen Ableitungen $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ sind gleich $\frac{\partial f}{\partial X_i}$ berechnet bei $X_i = x_i$.

Wenn Y der Form $Y = c \cdot X_1^{p_1} \cdot X_2^{p_2} \cdot \dots \cdot X_N^{p_N}$ ist und die Exponenten p_i als positive oder negative Zahlen mit vernachlässigbaren Messunsicherheiten bekannt sind, lässt sich die relative Standardmessunsicherheit $\frac{u(y)}{|y|}$ wie folgt (mit $y \neq 0$ und $x_i \neq 0$) ausdrücken:

$$\frac{u(y)}{|y|} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i \cdot u(x_i)}{x_i} \right]^2} \quad (5.8)$$

Standardmessunsicherheit für korrelierte Eingangsgrößen

Sind die Eingangsgrößen korreliert, lautet der jeweils zum Messergebnis gehörende Ausdruck für die Standardmessunsicherheit:

$$\begin{aligned} u(y) &= \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot u(x_i, x_j)} = \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot u(x_i, x_j)} \end{aligned} \quad (5.9)$$

wobei x_i und x_j die Schätzwerte von X_i und X_j sind sowie $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ die geschätzte Kovarianz zu x_i und x_j ist.

Erweiterte Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit erhält man durch Multiplikation der Standardmessunsicherheit $u(y)$ mit einem Erweiterungsfaktor k :

$$U = k \cdot u(y) \quad (5.10)$$

Das Ergebnis einer Messung kann dann bequem durch $y \pm U$ ausgedrückt werden, was so zu interpretieren ist, dass y der beste Schätzwert des der Messgröße Y zugehörigen Werts ist und dass $y - U$ bis $y + U$ einen Bereich darstellt, von dem erwartet wird, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die Y sinnvollerweise zugeordnet werden können.

Nach diesen begrifflichen Definitionen und der Statistik noch ein paar Erläuterungen zur Vorgehensweise: Zunächst wird aus den unberichtigten Beobachtungswerten ein unberichtigter arithmetischer Mittelwert der Beobachtungswerte errechnet, also der Schätzwert x_i der Eingangsgröße X_i . Dieser Mittelwert wird danach hinsichtlich aller bekannter systematischer Messabweichungen berichtigt. Dieses berichtigte Ergebnis kann als bester Schätzwert des Wertes bezeichnet werden, es ist jedoch nicht der Wert der Messgröße. Das heißt, er weicht davon ab infolge von zufälligen Schwankungen der Beobachtungswerte, unvollkommener Ermittlung der Korrekturen für systematische Einflüsse und Kenntnislücken über bestimmte physikalische Erscheinungen. Aus den Standardmessunsicherheiten $u(x_i)$ für jeden Eingangsschätzwert x_i und eventuell vorhandenen Kovarianzen ermittelt man die Standardmessunsicherheit $u(y)$. Falls erforderlich erhält man daraus mittels Gleichung (5.10) noch die erweiterte Messunsicherheit U . Diese beiden Werte bilden zusammen mit dem Schätzwert y das Messergebnis.

Es sei noch angemerkt, dass weder der Wert der realisierten Größe noch der Wert der Messgröße jemals genau bekannt sein können; bekannt sein können lediglich ihre Schätzwerte. Die genaue Abweichung eines Messergebnisses ist im Allgemeinen also unbekannt und nicht erfassbar. Das Messergebnis kann aus den Schätzwerten der Eingangsgrößen und die Standardmessunsicherheit dieses Ergebnisses aus den Standardmessunsicherheiten der Schätzwerte errechnet werden. Die Messunsicherheit drückt somit aus, dass es für eine gegebene Messgröße und ein gegebenes, zu ihr gehörendes Messergebnis nicht einen Wert, sondern eine unendliche Menge von um das Ergebnis verteilte Werten gibt, die mit allen Beobachtungen und Daten vereinbar sind und der Messgröße mit verschiedenen Graden von Glaubwürdigkeit zugewiesen werden können. Also, kurz zusammengefasst: Die Messunsicherheit eines Messergebnisses spiegelt die unzureichende Kenntnis des Werts der Messgröße wider. Das Messergebnis ist nach angefügter Korrektur hinsichtlich der erkannten systematischen Einflüsse immer nur ein Schätzwert der Messgröße infolge der Messunsicherheit, die sich aus zufälligen Einflüssen und unvollkommener Berichtigung des Ergebnisses hinsichtlich systematischer Einflüsse ergibt.

5.3. Unsicherheitsanalyse

In diesem Kapitel werden für die einzelnen Messgrößen die relativen Standardmessunsicherheiten eingeschätzt. Da alle Experimente gut reproduzierbar waren und die Ergebnisse durch Mittelung

über mehrere Einzelmessungen erhalten wurden, ist die statistische Standardmessunsicherheit gegenüber der systematischen Einfüsse zu vernachlässigen. Alle in diesem Kapitel angegebenen Messunsicherheiten sind Standardmessunsicherheiten.

Strom

Die Standardmessunsicherheit der Strommessung ergibt sich aus der Standardmessunsicherheit der Strommessung der Pearsonsonde und dem Digitalisierungsfehler des AD-Wandlers. Letzterer ist aber im Vergleich zu ersteren verschwindend klein und wird in weiterer Folge vernachlässigt. Weiters kommt noch ein systematischer Unsicherheitseinfluss infolge des Skineffekts dazu, der jedoch schwer einzuschätzen ist. Dieser Effekt verursacht bei einer großen Stromänderung eine radial-inhomogene Stromdichteverteilung, die zu einer ungleichmäßigen Aufheizung der Probe führt. Da große Stromänderungen aber nur zu Beginn des Experiments stattfinden, zu diesem Zeitpunkt aber weder das Pyrometer noch das Ellipsometer verwertbare Messdaten liefert, kann auch dieser Einfluss vernachlässigt werden. Ein weiterer systematischer Unsicherheitseinfluss würde sich aus den Spannungsteilern ergeben; durch eine gemeinsame Kalibrierung zusammen mit der Strommesssonde konnte dies jedoch vermieden werden. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit der Strommessung mit dem von Pearson electronics angegebenen Wert:

$$\frac{u(I)}{I} = 1 \%$$

Spannung

Die Standardmessunsicherheit der Spannungsmessung wird vor allem durch die Standardmessunsicherheit der Widerstände der beiden Spannungsteiler verursacht, welche die Hochspannung auf einen für die Messkarte erlaubten Wert reduzieren. Ihre relative Standardmessunsicherheit wird mit jeweils 0,5 % eingeschätzt. Der Digitalisierungsfehler ist wiederum vernachlässigbar. Die weiteren Terme in Gleichung (2.2) tragen theoretisch auch zur Messunsicherheit der Spannung bei, jedoch in keinem relevanten Ausmaß. Versuche mit der Auswertung unter HOTWIRE haben gezeigt, dass leicht Änderungen bei den Grenzen der Interpolation keine signifikante Änderung im Spannungsverlauf verursachen. Das heißt, dass der zweite Term in Gleichung (2.2) keinen signifikanten Beitrag zur Standardmessunsicherheit liefert. Und auch der dritte Term liefert keinen Beitrag zur Standardmessunsicherheit, denn eine Abschätzung von Hosaeus [1] zeigt, dass dieser Term vernachlässigt werden kann. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit der Spannungsmessung:

$$\frac{u(U_{korr.})}{U_{korr.}} = 1 \%$$

Temperatur

Der größte Einfluss auf die Messunsicherheit der Temperaturmessung war lange Zeit die Annahme eines konstanten normalen spektralen Emissionskoeffizienten in der flüssigen Phase. Dies konnte durch die Anschaffung des Ellipsometers (μ s-DOAP) beseitigt werden, da nunmehr der Verlauf in der flüssigen Phase bekannt ist. Dagegen verbleibende Unsicherheitsquellen sind die Nichtlinearität des Pyrometerverstärkers und ein systematischer Unsicherheitseinfluss bei der Berechnung der

Temperatur: Das Interferenzfilter des Pyrometers hat eine Halbwertsbreite von 37,2 nm, während die Formel für die Temperatur (Gleichung (3.11)) eine exakte Wellenlänge verwendet. Ein Simulationsprogramm von Sachsenhofer [3] zeigt jedoch, dass dieser Einfluss im Promillebereich liegt.

Bei der HOTWIRE-Auswertung wird das Schmelzplateau durch eine Markerlinie auf der Intensitätskurve festgelegt. Da nur sehr wenige Datenpunkte in diesem Bereich vorliegen und das Schmelzplateau zusätzlich auch noch eine Steigung aufweisen kann, ist die Lage nicht immer sehr einfach festzulegen, was zu einer Variation des sogenannten K-Werts führt. Experimente mit der Auswertung haben gezeigt, dass der Einfluss eines schlechten K-Werts (Schmelzplateau entweder zu niedrig oder zu hoch gewählt) sich maximal im zehntel Promillebereich bewegt und somit keinen nennenswerten Einfluss darstellt. Die relative Standardmessunsicherheit der Temperatur wird somit eingeschätzt zu:

$$\frac{u(T)}{T} = 2 \%$$

Normaler spektraler Emissionskoeffizient

Die Standardmessunsicherheit des normalen spektralen Emissionskoeffizienten setzt sich aus der Standardmessunsicherheit der Elemente der Gerätematrix, beziehungsweise der Standardmessunsicherheit der Elemente der invertierten Gerätematrix und der Fortpflanzung der Messunsicherheit bei der Berechnung der Stokeskomponenten des reflektierten Laserstrahls aus den gemessenen Detektorsignalen zusammen. Laut Seifert [4] lässt sich die relative Standardmessunsicherheit der Emissionskoeffizientenmessung einschätzen zu:

$$\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} = 3 \%$$

Drahtmasse

Die Masse des Drahtes wird nach Gleichung (3.19) errechnet. Die Dichte ist aus der Literatur und durch die Herstellerangabe genauestens bekannt und ihre Messunsicherheit vernachlässigbar gering. Da der Draht gezogen wurde, ist die Messunsicherheit des Durchmessers ebenfalls zu vernachlässigen. Einzig die Längenmessung mit dem Messkathetometer (auf $\pm 0,1$ mm genau) liefert eine relevante Standardmessunsicherheit. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit der Drahtmasse:

$$\frac{u(m)}{m} = 1 \%$$

Spezifische Enthalpie

Die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Enthalpie (Gleichung (3.18)) setzt sich aus den relativen Standardmessunsicherheiten des Stroms, der Spannung und der Masse des Drahts zusammen. Wegen der kurzen Messzeiten können Wärmeverluste durch Temperaturstrahlung und Wärmeleitung vernachlässigt werden. Die Standardmessunsicherheit der Schmelzwärme ist die Differenz zweier Enthalpiewerte, daher verdoppelt sich die Standardmessunsicherheit der Einzelergebnisse. Für die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Enthalpie ergibt sich für unkorrelierte Eingangsgrößen nach Gleichung (5.8):

$$\frac{u(H)}{H} = 2 \%$$

Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die spezifische Wärmekapazität (Gleichung (3.20)) ist mit der Standardmessunsicherheit der Enthalpie und der Temperatur behaftet. Die relative statistische Messunsicherheit der Ausgleichsgeraden im festen wie im flüssigen Bereich liegt unter 1 %; die relative Standardmessunsicherheit nach dem Fortpflanzungsgesetz ist dagegen die Summe aus der relativen Standardmessunsicherheit der spezifischen Enthalpie und der relativen Standardmessunsicherheit der Temperatur. Somit folgt für die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität:

$$\frac{u(c_p)}{c_p} = 4 \%$$

Die relative Standardmessunsicherheit von c_p (und H) bei der DSC-Messung beträgt 3 % (siehe[32]).

Unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand

Der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand (Gleichung (3.24)) ist mit der Standardmessunsicherheit der Strom- und Spannungsmessung, sowie der Längenmessung der Drahtprobe behaftet. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit des spezifischen elektrischen Widerstands für unkorrelierte Eingangsgrößen nach Gleichung (5.8):

$$\frac{u(\rho_{unkorr.})}{\rho_{unkorr.}} = 2 \%$$

Korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand

Für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand (Gleichung (3.26)) kommt noch die relative Messunsicherheit der Dichte dazu. Diese wird für Zirkonium nach [39] mit 0,5 %

eingeschätzt. Für Platin wird die relative Messunsicherheit mit 1 % eingeschätzt. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit des korrigierten spezifischen elektrischen Widerstands für beide Metalle:

$$\frac{u(\rho)}{\rho} = 3 \%$$

Wärmeleitfähigkeit

Die Standardmessunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit (Gleichung (3.29)) ist vor allem durch die Messunsicherheit der Lorentz-Zahl L bestimmt, denn die ist im Allgemeinen temperatur- und materialabhängig. Die Angaben dieser Verhältniszahl schwanken im Bereich zwischen $2,3 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \cdot K^{-2}$ und $2,6 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \cdot K^{-2}$. Daher wird die Messunsicherheit von L großzügig mit ca. 5 % eingeschätzt. Dazu kommen noch die Standardmessunsicherheiten der Temperatur und des korrigierten spezifischen elektrischen Widerstands. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit für unkorrelierte Eingangsgrößen nach Gleichung (5.8):

$$\frac{u(\lambda)}{\lambda} = 6 \%$$

Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit wird nach Gleichung (3.32) berechnet. In ihre Standardmessunsicherheit gehen die der Lorentz-Zahl, des unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstands, der spezifischen Wärmekapazität und der Temperatur ein. Letztere beiden sind nicht unabhängig voneinander. Somit ergibt sich für die relative Standardmessunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit für diese teilweise korrelierte Eingangsgrößen:

$$\frac{u(a)}{a} = 8 \%$$

5.4. Zusammenfassung der relativen Messunsicherheiten

In Tabelle 5.1 und 5.2 finden sich die erweiterten relativen Messunsicherheiten, die sich aus den Standardmessunsicherheiten des vorherigen Kapitels durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ ergeben.

Tabelle 5.1: Erweiterte ($k = 2$) relative Messunsicherheiten der Einflussgrößen.

Einflussgröße	Relative Messunsicherheit [%]
Strom I	2
Spannung $U_{\text{kor.}}$	2
Temperatur T	4
normaler spektraler Emissionskoeffizient ε	6
Masse m	2

Tabelle 5.2: Erweiterte ($k = 2$) relative Messunsicherheiten der Messgrößen.

Messgröße	Relative Messunsicherheit [%]
spezifische Enthalpie H	4
Schmelzwärme ΔH	8
spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p	8
unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand $\rho_{\text{unkoor.}}$	4
$\Delta\rho_{\text{unkorr.}}$	8
korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand ρ	6
$\Delta\rho$	12
Wärmeleitfähigkeit λ	12
Temperaturleitfähigkeit a	16

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Allgemeines

Die in weiterer Folge verwendeten Abkürzungen der physikalischen Größen werden nochmals angeführt:

ε	normaler spektraler Emissionskoeffizient
T	Temperatur
H	Enthalpie
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$\rho_{unkorr.}$	unkorrigierter spezifischer elektrischer Widerstand
ρ	korrigierter spezifischer elektrischer Widerstand
λ	Wärmeleitfähigkeit
a	Temperaturleitfähigkeit

6.2. Zirkonium

Das wohl interessanteste Ergebnis dieser Arbeit stellt der Verlauf des normalen spektralen Emissionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur dar mit dem markanten Plateau im Bereich des Schmelzpunkts (siehe Abbildung 4.6). Details dazu finden sich in Kapitel 4.1.2. In den Tabellen 6.1 und 6.2 finden sich die Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Zirkonium im jeweils gültigen Temperaturbereich in der festen und flüssigen Phase. Tabelle 6.3 beinhaltet noch die aus den Fits extrapolierten Werte der thermophysikalischen Größen am Schmelzpunkt (2125 K) sowie deren erweiterte ($k=2$) relative Messunsicherheiten. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Für die Auswertung an Zirkonium wurde als K-Faktor der Pearson-Strommesssonde zusammen mit dem alten 1:60 Spannungsteiler der Wert (vor der Kalibration): $K = 4886,004 A/V$ verwendet. Nach Kalibration durch Pearson Electronics ergab sich jedoch für diese Kombination ein Wert von

$K = 4868,1542 A/V$ (siehe Tabelle 2.1). Das heißt, dass der verwendete K-Faktor um 0,367 % zu hoch war. In weiterer Folge sind die Messwerte für den Strom I , die Enthalpie H , die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ zu hoch und müssen daher durch den Faktor 1,00367 dividiert werden. Die Werte für den unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{\text{unkorr.}}$ und den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ sind dagegen zu niedrig und müssen mit demselben Faktor multipliziert werden. Einzig die Temperaturleitfähigkeit a bedarf keiner Korrekturen, da sich die Faktoren gegenseitig wegekürzen.

Tabelle 6.1: Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Zirkonium im jeweils gültigen Temperaturbereich in der festen Phase.

	Einheit	a_0	a_1	a_2	Temperaturbereich
H	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	239,3	0,4319	0	$1775 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	431,9	0	0	$1775 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$
$\rho_{\text{unkorr.}}$	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,8656	$2,146 \cdot 10^{-4}$	0	$1660 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$
ρ	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,84654	$2,2729 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-9}$	$1660 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	4,044	$2,146 \cdot 10^{-2}$	$-2,493 \cdot 10^{-6}$	$1660 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4,049 \cdot 10^{-6}$	$4,706 \cdot 10^{-9}$	0	$1660 \text{ K} \leq T \leq 2125 \text{ K}$

Tabelle 6.2: Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Zirkonium im jeweils gültigen Temperaturbereich in der flüssigen Phase.

	Einheit	a_0	a_1	a_2	Temperaturbereich
ε	1	0,3970	$-1,682 \cdot 10^{-5}$	0	$2630 \text{ K} \leq T \leq 3580 \text{ K}$
H	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	-230,1	0,4963	0	$2125 \text{ K} \leq T \leq 3430 \text{ K}$
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	496,3	0	0	$2125 \text{ K} \leq T \leq 3430 \text{ K}$
$\rho_{\text{unkorr.}}$	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	1,3695	$4,735 \cdot 10^{-6}$	0	$2125 \text{ K} \leq T \leq 3505 \text{ K}$
ρ	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	1,30094	$5,7416 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-9}$	$2125 \text{ K} \leq T \leq 2300 \text{ K}$
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,1444	$1,871 \cdot 10^{-2}$	$-8,1950 \cdot 10^{-7}$	$2125 \text{ K} \leq T \leq 2300 \text{ K}$
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,513 \cdot 10^{-7}$	$5,432 \cdot 10^{-9}$	0	$2125 \text{ K} \leq T \leq 3505 \text{ K}$

Tabelle 6.3: Werte für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Zirkonium am Schmelzpunkt (2125 K) sowie deren erweiterte ($k = 2$) relative Messunsicherheiten.

	Einheit	feste Phase	flüssige Phase	Differenz	relative Messunsicherheit (%)
ε	1	-	0,361	-	6
H	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	678,6	824,6	146,0	4
c_p	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	431,9	496,3	-	8
ρ_{unkorr}	$\mu\Omega\cdot\text{m}$	1,322	1,380	0,058	4
ρ	$\mu\Omega\cdot\text{m}$	1,356	1,438	0,082	6
λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	38,4	36,2	-	12
a	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$1,405\cdot 10^{-5}$	$1,169\cdot 10^{-5}$	-	16

Vorschläge für weitergehende Untersuchungen:

- 1.) Die Zusammensetzung der Zirkoniumdrahtproben prüfen: Es wäre interessant herauszufinden, in wie weit die Herstellerangaben mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmen (siehe Phasendiagramm Zirkonium-Hafnium, Kapitel 4.1.1). Ein großer Hafniumanteil könnte ebenfalls für das Plateau im Verlauf des normalen spektralen Emissionskoeffizienten verantwortlich sein, da Hafnium einen um fast 400 K höheren Schmelzpunkt besitzt als Zirkonium.
- 2.) Ein anderes Gas als Schutzgas anstelle von N_2 verwenden: Zirkonium ist ein sehr reaktives Element: Seine Oberfläche kann bedeckt sein von Oxiden und Nitriden, die auch durch Polieren nicht entfernt werden können, da sie sich an Luft ständig neu bilden können und Sauerstoff und Stickstoff besitzen eine hohe Löslichkeit in diesem Metall. Außerdem weist Zirkonium eine starke Getterwirkung auf: In [13] findet man, dass Zirkonium bei 850 °C 50 Atomprozent Wasserstoff oder 20 % N aufnehmen kann. Selbst bei Messung unter Argon als Schutzgas (DSC-Messung) sind im Spülgas noch genügend Verunreinigungen vorhanden um diesen Effekt deutlich zu machen (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.1.4). Daher wird es schwierig, eine Messung unter geeigneten Schutzgasbedingungen durchzuführen.
- 3.) Ein langsamer 'Schuss', das heißt ein Abschalten während des Schmelzens und damit eine Verlängerung des Schmelzplateaus könnte weitere interessante Aufschlüsse in bezug auf ein 'Abbrennen' der Oberfläche, also ein Auflösen von Oberflächenverunreinigungen bringen.

6.3. Platin

In den Tabellen 6.4 und 6.5 finden sich die Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen

für Platin im jeweils gültigen Temperaturbereich in der festen und flüssigen Phase. Tabelle 6.6 beinhaltet noch die aus den Fits extrapolierten Werte der thermophysikalischen Größen am Schmelzpunkt (2042 K) sowie deren erweiterte ($k=2$) relative Messunsicherheiten. Nach Kalibration der Pearson-Strommesssonden zeigen auch diese Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Tabelle 6.4: Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Platin im jeweils gültigen Temperaturbereich in der festen Phase.

	Einheit	a_0	a_1	a_2	Temperaturbereich
H	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	-96,0750	0,180035	0	$1695 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	180,0	0	0	$1695 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$
ρ_{unkorr}	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,1545	$2,2287 \cdot 10^{-4}$	0	$1740 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$
ρ	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,160911	$2,13157 \cdot 10^{-4}$	$1,21855 \cdot 10^{-8}$	$1740 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	44,0544	$2,62416 \cdot 10^{-2}$	$-4,87228 \cdot 10^{-6}$	$1740 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,11214 \cdot 10^{-5}$	$7,30501 \cdot 10^{-9}$	$-1,14827 \cdot 10^{-12}$	$1740 \text{ K} \leq T \leq 2042 \text{ K}$

Tabelle 6.5: Koeffizienten der Polynome der Form $y(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$ (Least-Squares-Fits) für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Platin im jeweils gültigen Temperaturbereich in der flüssigen Phase.

	Einheit	a_0	a_1	a_2	Temperaturbereich
ϵ	1	0,2860	$1,997 \cdot 10^{-5}$	0	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2735 \text{ K}$
H	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	1,63634	0,187235	0	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	187,2	0	0	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$
ρ_{unkorr}	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,8537	$2,7129 \cdot 10^{-5}$	0	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$
ρ	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	0,842393	$5,92611 \cdot 10^{-5}$	$1,15438 \cdot 10^{-8}$	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,344146	$2,91170 \cdot 10^{-2}$	$-2,47995 \cdot 10^{-7}$	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8,29065 \cdot 10^{-8}$	$7,04056 \cdot 10^{-9}$	$-1,81439 \cdot 10^{-13}$	$2042 \text{ K} \leq T \leq 2830 \text{ K}$

Tabelle 6.6: Werte für die ermittelten thermophysikalischen Größen für Platin am Schmelzpunkt (2042 K) sowie deren erweiterte ($k=2$) relative Messunsicherheiten.

	Einheit	feste Phase	flüssige Phase	Differenz	relative Messunsicherheit (%)
ε	1	-	0,327	-	6
H	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	271,6	384,0	112,4	4
c_p	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	180,0	187,2	-	8
ρ_{unkorr}	$\mu\Omega\cdot\text{m}$	0,610	0,909	0,299	4
ρ	$\mu\Omega\cdot\text{m}$	0,647	1,012	0,365	6
λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	77,3	49,5	-	12
a	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2,125\cdot 10^{-5}$	$1,370\cdot 10^{-5}$	-	16

Vorschläge für weitergehende Untersuchungen:

- 1.) Da die einzelnen Messkurven des normalen spektralen Emissionskoeffizienten mehr streuen als bei Zirkonium, empfiehlt es sich, da auf ein Polieren der Drahtoberfläche verzichtet wurde (sehr schön glatte Oberfläche, siehe Abbildung 4.17), durch Polieren mit einem Schleifpapier der Körnung 4000 definiertere, reproduzierbarere Bedingungen zu schaffen. Es kann nämlich sein, dass die FELMI-Aufnahme gerade ein sehr schönes, glattes Teilstück des Drahtes zeigt, die Drahtoberfläche aber mehr oder minder größere Schwankungen in ihrer Güte aufweist.
- 2.) Aufgrund der ausgezeichneten Übereinstimmung der Messwerte für die Enthalpie mit den Literaturwerten, vor allem mit den Werten der PTB Braunschweig (siehe Kapitel 4.2.3 und Abbildung 4.22), empfiehlt es sich, Platin als Referenzmaterial für den Entladungskreis zu verwenden. Eine halbjährliche Kontrollmessung könnte nämlich eventuelle neu dazugekommene systematische Unsicherheitsquellen aufzeigen.

6.4. Verbesserungsvorschläge

Allgemeine Verbesserungsvorschläge:

- 1.) Um zu überprüfen, was die Messkarte für ein Signal liefert, wäre es sinnvoll, sie einmal mit 2V Gleichspannung zu beaufschlagen und so zu kalibrieren.
- 2.) Das größte Problem bei der μs -DOAP-Messung ist, dass einfach zu wenige Messpunkte im interessierenden, das heißt flüssigen Bereich vorliegen. Dieses Problem lässt sich aber nur durch eine Messkarte mit einer höheren Aufzeichnungsrate lösen.
- 3.) Eine andere Möglichkeit wäre digitales Modulieren der Messsignale.
- 4.) Es wäre auch zu überprüfen, ob ein Polieren der Drahtoberfläche in Längsrichtung wie bei Zirkonium nicht einen wesentlichen Einfluss auf den normalen spektralen Emissionskoeffizienten haben kann.

HOTWIRE-Verbesserungsvorschläge:

- 1.) Die linke Markerlinie verschwindet immer beim ersten Mal nach dem Programmstart. Man muss daher den Auswerteprozess neu starten.
- 2.) Im μ s-DOAP-Auswertungsmodus wäre es sinnvoll, den K-Wert bzw. die T_m -Werte aus dem HOTWIRE-Auswertungsmodus zu übernehmen, da die Datenmenge im μ s-DOAP-Auswertungsmodus nur ein Viertel derer im HOTWIRE-Auswertungsmodus beträgt (siehe Kapitel 2.4). Die 'temperature via melting plateau' ist aufgrund der viel geringeren Datenmenge fehlerbehafteter, da die Daten aus Gründen der Reduktion gemittelt werden.
- 3.) Ein Fenster auf der Programmoberfläche, das die laufende Veränderung des K-Wertes beim Verschieben der Markerlinie für des Schmelzplateau in Echtzeit anzeigt, wäre durchaus sinnvoll und eine enorme Zeitersparnis beim Auswerten.
- 4.) Es genügt im μ s-DOAP-Auswertungsmodus nicht, einen K-Wert einzugeben, man muss zusätzlich noch 'temperature via melting plateau' ausführen um den vollen Datensatz zu erhalten. Auch hier wäre eine Anpassung sinnvoll.

Schlussbemerkung:

Ein Vergleich der Messergebnisse dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur zeigt, dass das Pulsheizexperiment jetzt nach der Kalibration der Pearson-Strommesssonden zusammen mit den Spannungsteilern ausgezeichnete Werte liefert. Die Ergebnisse liegen trotz teilweise großer erweiterter ($k = 2$) relativer Messunsicherheiten sehr nahe an den Vergleichswerten, was im Speziellen für die Wärmeleitfähigkeit von Zirkonium und Platin hier erwähnt sei (siehe Abbildung 4.15 und 4.27). Somit hat der doch etwas kostspielige Kalibrierprozess in den USA nachhaltigen Erfolg gezeigt.

Kapitel 7

Literaturnachweis

- [1] Hosaeus H., 2000, *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Inconel 718 im festen und flüssigen Zustand mittels statischer und dynamischer Methoden*, Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [2] Kaschnitz E., 1992, *Bestimmung thermophysikalischer Daten verschiedener Metalle bei ohmscher Pulsaufheizung im Mikrosekundenbereich*, Dissertation, Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [3] Sachsenhofer F., 2000, *Data evaluation for pulse heating experiments combined with emissivity measurements using a division-of-amplitude photopolarimeter*, Diploma Thesis, Institut für Experimentalphysik, TU Graz

- [4] Seifert A., 2001, *Bestimmung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten von flüssigen pulsgeheizten Metallen mittels eines schnellen Photopolarimeters*, Dissertation, Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [5] Rupprechter J., 2000, *Entwicklung und Kalibration eines Submikrosekunden-Pyrometers*, Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [6] Azzam R. M. A., 1982, *Division-of-amplitude photopolarimeter (DOAP) for the simultaneous measurement of all four Stokes parameters of light*, *Optica Acta*, Vol. 29, 685-689
- [7] Boboridis K., 2001, *Application of single-wavelength radiation thermometry and high-speed laser polarimetry to thermophysical property measurements on pulse-heated metals*, Dissertation, NIST, Gaithersburg und Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [8] Mohr P. J., Tylor B. N., 1998, *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*; 1999, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 28, No. 6; 2000, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 72, No. 2
- [9] Cagran C., Brunner C., Seifert A., Pottlacher G., September 2002, *On the liquid phase behaviour of normal spectral emissivity at 684,5 nm of some selected metals*, submitted to the ECTP London, High Temperatures - High Pressures
- [10] Brunner C., Cagran C., Seifert A., Pottlacher G., 2002, *The Normal Spectral Emissivity at a Wavelength of 684.5 nm and Thermophysical Properties of liquid Zirconium up to the End of the Stable Liquid Phase*, submitted to the 8th Symposium on Temperature
- [11] Seifert A., 1996, *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen-Nickel-Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsaufheizung*, Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik, TU Graz
- [12] De Vos J.C., 1954, *A New Determination of the Emissivity of Tungsten Ribbon*, *Physica XX* (1954), 690-714
- [13] Weißmantel Ch., Hamann C., 1980, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [14] Bergmann L., Schäfer C., 1987, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II 7. Auflage*, Walter de Gruyter, New York
- [15] Fluck, Heumann, *Periodensystem der Elemente unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlungen bis 1999*, WILEY-VCH Verlag GmbH 1999, 2. Auflage
- [16] White G. K., 1988, *Heat Capacity of Transition Metals at High Temperatures*, Reprinted from *International Journal of Thermophysics*, Vol. 9, No. 5, 839-848
- [17] Korobenko V. N., Savvatimskii A. I., 1991, *Properties of solid and liquid Zirconium*, Translated from *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol. 29, No. 5, 883-886

- [18] Korobenko V. N., Savvatimski A. I., Sevostyanov K. K., 2001, *Experimental investigation of solid and liquid zirconium*, High Temperatures - High Pressures, Vol. 33, 647-658
- [19] Cezairliyan A., Righini F., 1975, *Thermodynamic Studies of the $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transformation in Zirconium Using a Subsecond Pulse Heating Technique*, Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, Vol. 79A, No. 1, 81-84
- [20] Guillermet A. F., 1987, *Critical evaluation of the thermodynamic properties of zirconium*, High Temperatures - High Pressures, Vol. 19, 119-160
- [21] E.S.Microware Inc., *Software: TAPP (Version 2.2)*, 1990, ESMicro@aol.com
- [22] Gutmann V., Hengge E., 1990, *Anorganische Chemie: eine Einführung, 5.Auflage*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge
- [23] Krishnan S., Weber J. K. R., Anderson C. D. and Nordine P. C., 1993, *Spectral emissivity and optical properties at $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ for liquid uranium and zirconium at high temperatures*, Journal of Nuclear Materials 203 (1993) 112-121, North-Holland
- [24] Krishnan S., Nordine P. C., 1996, *Spectral emissivities in the visible and infrared of liquid Zr, Ni, and nickel-based binary alloys*, Journal of Applied Physics 80 (3) 1735-1742
- [25] Baykara T., Hauge R. H., Norem N., Lee P., Margrave J. L., 1991, *A Review of Containerless Thermophysical Property Measurements for Liquid Metals and Alloys*, High Temperature Science, Vol. 32, 113-154
- [26] Martynyuk M. M., Karimkhodzhaev I., Tsapkov V. I., 1975, *Resistance and enthalpy of refractory exploding wires*, Sov. Phys. Tech. Phys., Vol. 19, No. 11, 1458-1461
- [27] Seifter A., Sachsenhofer F., Krishnan S., Pottlacher G., 2001, *Microsecond Laser Polarimetry for Emissivity Measurements on Liquid Metals at High Temperatures - Application to Niobium*, International Journal of Thermophysics, Vol. 22, No. 5, 1537-1547
- [28] Cagran C., Pottlacher G., 2002, *Normal Spectral Emissivity of Liquid Copper and Liquid Silver at 684.5 nm*, submitted to the 8th Symposium on Temperature
- [29] Cezairliyan A., Righini F., 1975, *Measurement of Melting Point, Radiance Temperature (at Melting Point), and Electrical Resistivity (above 2100 K) of Zirconium by a Pulse Heating Method*, Rev. Int. Htes. Temp. et Réfract., Vol. 12, 201-207
- [30] Krishnan S., Hansen G. P., Hauge R. H., Margrave J. L., 1990, *Spectral Emissivities and Optical Properties of Electromagnetically Levitated Liquid Metals as Functions of Temperature and Wavelength*, High Temperature Science, Vol. 29, 17-52
- [31] Ronchi C., Hiernaut J. P., Hyland G. J., 1992, *Emissivity X Points in Solid and Liquid Refractory Transition Metals*, Metrologia, Vol. 29, 261-271
- [32] Wilthan, B., August 2002, *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie*, Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik, TU Graz

- [33] Martynyuk M. M., Tsapkov V. I., 1972, *Overheating of the hexagonal modification of Zirconium above the Polymorphic Transition Temperature under Pulse Heating Conditions*, Soviet Physics - Solid State, Vol. 14, No. 6, 1558-1559
- [34] Martynyuk M. M., Tsapkov V. I., 1974, *The Resistivity, Enthalpy and Phase Transitions of Titanium, Zirconium and Hafnium during Pulse Heating*, Russian Metallurgy 2, 108-112
- [35] Cezairliyan A., Righini F., 1974, *Simultaneous Measurements of Heat Capacity, Electrical Resistivity and Hemispherical Total Emittance by a Pulse Heating Technique: Zirconium 1500 to 2100 K*, Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, Vol. 78A, No. 4, 509-514
- [36] Filippow L. P., 1973, *Untersuchung der thermischen Eigenschaften im Stoff an der Moskauer Universität*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 16, 865-885, Pergamon Press
- [37] Gathers R., 1986, *Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures*, Rep. Prog. Phys. 49, 341-396
- [38] Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B., 1989, *Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition*, Vol. 1, 112-114
- [39] Paradis P. F., Rhim W. K., 1999, *Thermophysical properties of zirconium at high temperature*, J. Mater. Res., Vol. 14, No. 9, 3713-3719
- [40] Desai P. D., James H. M., Ho C. Y., 1984, *Electrical Resistivity of Vanadium and Zirconium*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 13, No. 4, 1097-1130
- [41] Mills K. C., Monaghan B. J., Keene B. J., 1997, *Thermal Conductivities of Molten Metals, Part 1 Pure Metals*, NPL Report CMMT(A) 53
- [42] International Nuclear Safety Center INSC, Material Properties Database: http://www.insc.anl.gov/matprop/zirconium/th_con/zircsumm.html
- [43] Advent Research Materials Periodic Table, <http://www.advent-rm.com/periodictable.asp>
- [44] WebElements - The Periodic Table on the WWW: Professional Edition: *Platinum: thermal properties and temperatures*, Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK], <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Pt/heat.html>
- [45] NIST, Standard Reference Data Program, Online Databases, Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440064&Units=SI&Mask=6>
- [46] Goodfellow - Materialinformationen - Platin, http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp?text=*P&MATID=PT00&material=1
- [47] Strem Chemicals, 1999, *Strem Chemicals*, Catalog No. 18, Newburyport, MA, 418.

- [48] Gathers G. R., Shaner J. W., Hodgson W. M., 1979, *Thermodynamic characterization of liquid metals at high temperature by isobaric expansion measurements*, High Temperatures - High Pressures, Vol. 11, 529-538
- [49] Margrave J. L., 1970, *Thermodynamic properties of liquid metals (A review)*, High Temperatures - High Pressures, Vol. 2, 583-586
- [50] Righini F., Rosso A., 1980, *Measurement of thermophysical properties by a pulse-heating method: platinum from 1000 K to the melting point*, High Temperatures - High Pressures, Vol. 12, 335-349
- [51] McClure J. L., Cezairliyan A., Kaschnitz E., 1999, *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 527 to 1500 nm) of Palladium and Platinum at Their Melting Points by a Pulse-Heating Technique*, International Journal of Thermophysics, Vol. 20, No. 4, 1149-1161
- [52] Hixson R. S., Winkler M. A., 1993, *Thermophysical Properties of liquid Platinum*, International Journal of Thermophysics, Vol. 14, No. 3, 409-416
- [53] Martynyuk M. M., Tsapkov V. I., 1974, *Enthalpy Dependence of the Resistivity of Rhodium, Iridium and Platinum*, Fiz. Metal. Metalloved., 37, No.1, 49-54
- [54] Martynyuk M. M., Karimkhodzhaev I., Tsapkov V. I., 1975, *Resistance and Enthalpy of Refractory Exploding Wires*, Sov. Phys. Tech. Phys., Vol. 19, No. 11, 1458-1461
- [55] Lebedev S. V., Savvatimskii A. I., Smirnov Y. B., 1971, *Measurement of Latent Heats of Fusion for Refractory Metals*, Translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur, Vol. 9, No. 3, 653-683
- [56] Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K., Wagman D. D., 1973, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals
- [57] Seville A. H., 1975, *The heat capacity of platinum at high temperatures*, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 7, 383-387
- [58] Blanke W., 1989, *Thermophysikalische Stoffdaten*, Springer Verlag Berlin
- [59] Zinov'yev V. E., 1990, *Metals at High Temperatures - Standard Handbook of Properties*, National Standard Reference Data Service of the USSR, Hemisphere Publishing Corporation
- [60] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*, Deutsche Übersetzung des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", 1. Auflage, 1995, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich
- [61] European co-operation for Accreditation, *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration EA-4/02*, <http://www.european-accreditation.org/pdf/EA-4-02ny.pdf>

Danksagung

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz durchgeführt. Ihm sei vor allem herzlich gedankt für die überaus freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe Thermophysik und die kompetente wissenschaftliche Hilfestellung bei kniffligen Problemstellungen, sowie der Bereitstellung der apparativen Mittel und der kritischen Durchsicht dieser Arbeit. Besonders sei ihm jedoch gedankt für seine große Rücksichtnahme und sein Entgegenkommen in schwierigen Situationen.

Weiters möchte ich mich vor allem bei Herrn Dipl.-Ing. Claus Cagran bedanken, der mich in die Geheimnisse der Pulsheiztechnik und der Polarimetrie eingeführt und bei den Messungen unterstützt hat und nie müde wurde, meine zahlreichen Fragen bis ins letzte Detail zu beantworten. Es war eine sehr interessante und lehrreiche Zeit, die durch ein sehr freundschaftliches und heiteres Arbeitsklima gekennzeichnet war.

Auch möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Dipl.-Ing. Boris Wilthan bedanken, der mich in die Künste der DSC-Messung eingeschult und mich bei der Messung an Zirkonium unterstützt hat.

Gedankt sei auch allen weiteren namentlich nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des ganzen Instituts, die, in welcher Weise auch immer, am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren. Ich möchte hier an dieser Stelle erwähnen, dass die Durchführung dieser Arbeit auf Grund des extrem guten Arbeitsklimas am Institut für Experimentalphysik eine sehr positive wissenschaftlich wie menschliche Erfahrung für mich dargestellt hat.

Weiters sei Prof. Dr. Wolfgang Kessel für die interessanten Einblicke in die Messunsicherheitsanalyse herzlich gedankt.

Herrn Dr. Peter Pölt vom FELMI-ZFE der Technischen Universität Graz sei für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zirkonium- und Platindrahtoberflächen recht herzlich gedankt.

Zu guter Letzt sei dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt P15055) für die Bereitstellung finanzieller Mittel gedankt, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.