Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen - Nickel - Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsaufheizung

DIPLOMARBEIT

durchgeführt am Institut für Experimentalphysik Technische Universität Graz 1996

von

ACHIM SEIFTER

Meinen Eltern gewidmet

Drahtproben mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 50 mm werden durch ohmsche Pulsheizung mit einer Aufheizrate von etwa 10⁸ K/s bis in den flüssigen Zustand erhitzt. In der kurzen Zeit bis zum Sieden der Probe wird die zylindrische Geometrie noch nicht durch die Schwerkraft und Instabilitäten zerstört. Durch Messung des Spannungsabfalls an der Probe, des Stroms durch die Probe, der Temperatur sowie der Expansion der Probe ist es möglich, die Enthalpie, die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, den spezifischen elektrischen Widerstand sowie die Dichte der Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Weiters kann mit Hilfe des WIEDEMANN -FRANZschen Gesetzes aus den Werten des spezifischen Widerstandes und Temperatur elektrischen der die Wärmeleitfähigkeit und in weiterer Folge auch die Temperaturleitfähigkeit berechnet werden. Die so erhaltenen Daten für die untersuchten Fe - Ni - Legierungen werden mit Literaturdaten, soweit solche vorliegen, verglichen und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Probenherstellung	3
2.1 Probleme beim Gießprozeß2.2 Zusammensetzung und Reinheit der Drähte	5 6
3. Meßaufbau	9
3.1 Meßgrößen	
3.1.1 Der Strom	
3.1.2 Die Spannung	
3.1.3 Die Strahlungsintensität	
3.1.4 Die Expansion	
4. Datenauswertung	19
4.1 Die Temperatur	19
4.2 Die Enthalpie	
4.3 Die spezifische Wärmekapazität	
4.4 Die Expansion	
4.5 Der Widerstand	
4.6 Die Wärmeleitfhigkeit	
4.7 Die Temperaturleitfähigkeit	
5. Ergebnisse	
5.1 Die Fe40/Ni60 Legierung	
5.2 Meßergebnisse der fünf anderen Legierungen	
5.3 Vergleich der Ergebnisse untereinander	
6. Fehlerbetrachtung	
7. Zusammenfassung	
8. Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Am Institut für Experimentalphysik wurden bisher thermophysikalische Daten reiner metallischer Elemente (C, W, Re, Ta, Mo, Nb, Fe, Co, Ni) durch ohmsche Pulsaufheizung untersucht. Mit dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob es auf diese Weise auch möglich ist, Daten von Legierungen zu ermitteln, da solche für die Industrie von größter Bedeutung, z. B zurSimulation von Gießprozessen oder in der Reaktortechnik und Weltraumtechnik sind. Die Ergebnisse der bisherigen Messungen an reinen Elementen ergaben - soweit Literadurdaten vorhanden sind - eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen Daten.

Bei Legierungen ist mit folgenden Schwierigkeiten zu rechnen:

- Legierungen haben nicht wie reine Elemente einen Schmelzpunkt, sondern der Schmelzvorgang findet innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls statt. Daraus folgt, daß Legierungen kein "waagrechtes" Schmelzplateau haben, was zu Problemen bei der Kalibrierung des Temperatursignals führen kann.
- Eine Legierung, die nicht aus Mischkristallen besteht, kann inhomogen schmelzen, indem beim Schmelzpunkt des niederschmelzenderen Legierungselementes dieses zuerst schmilzt und erst beim Schmelzpunkt des höherschmelzenden Elementes das andere.
- Phasenübergänge, die im festen Zustand stattfinden, brauchen längere Zeit, da Diffusionsvorgänge dabei eine Rolle spielen. Deshalb sind diese Übergänge nicht in der Nähe eines thermodynamischen Gleichgewichtes.

Um diese Probleme weitestgehend zu umgehen bzw. zu minimieren wurde nach einem Legierungssystem gesucht, welches ein möglichst "einfaches", d. h. ein mit wenigen Phasenübergängen behaftetes Phasendiagramm hat. Diese Bedingung wurde am besten von Eisen - Nickel - Legierungen (Abb. 1) erfüllt. Diese Legierungen haben in der Industrie ein weites Anwendungsgebiet und bieten außerdem den Vorteil, daß die beiden Komponenten bereits mit der hier angewandten Pulsaufheizungsmethode vermessen wurden [Beutl et al., 1994;Obendrauf et al., 1993].





<u>Abb. 1:</u> Das Eisen - Nickel Phasendiagramm. Aus [Hansen, 1958].

Um Effekte, die von der Konzentration der Legierungselemente abhängen, ebenfalls erfassen zu können, war es notwendig, den gesamten Legierungsbereich abzudecken. Durch sechs verschiedene Zusammensetzungen ist dies recht gut gelungen. Eine davon war im Handel erhältlich, die restlichen fünf Legierungen wurden mit Hilfe des Österreichischen Gießereiinstitutes in Leoben hergestellt, indem Blöcke gegossen wurden. In der Institutswerkstätte wurden daraus Stäbe gedreht, welche die Firma Goodfellow Metals in Cambridge, U. K., zu Drähten weiterverarbeitete.

2. Probenherstellung

Im Handel war nur eine binäre Eisen - Nickel - Legierung als Draht mit den erforderlichen Abmessungen erhältlich, eine Invar® - Legierung mit der Zusammensetzung Fe64/Ni36 (64 Gewichts - % Eisen, 36 Gew. -% Nickel) bei Goodfellow Metals in Cambridge, U. K.

Fe64/Ni36 ist eine Legierung, die sehr viele Anomalien unter dem Curie - Punkt betreffend z. B. die Wärmeausdehnung, die spez. Wärmekapazität, das magnetisches Moment und die Gitterkonstanten aufweist. Diese Anomalien sind seit ihrer Entdeckung (ungefähr 1910, durch Guillaume, der dafür im Jahre 1920 den Nobelpreis erhielt) Gegenstand intensiver theoretischer Betrachtungen. Bisher wurden über 20 Modelle zur Beschreibung dieser Effekte, die alle auf Anomalien bezüglich des magnetischen Momentes zurückzuführen sind, aufgestellt, von denen aber keines in der Lage ist, alle Effekte der Invar® -Legierungen zu beschreiben.

Um die anderen gewünschten Legierungen mit den Zusammensetzungen:

- Fe20/Ni80
- Fe40/Ni60
- Fe50/Ni50
- Fe80/Ni20
- Fe90/Ni10

(Angabe in Gewichtsprozenten) zu erhalten, wurden die Drähte mit Hilfe des Österreichischen Gießereiinstitutes in Leoben hergestellt, was in folgenden Schritten geschah:

- a.) Einwiegen der Legierungszusammensetzung
- b.) Aufschmelzen in einem Induktionsofen
- c.) Vergießen zu Rohlingen (Ø 30 x 150 mm)
- d.) Entfernen des Zunders und auseinanderschneiden der Stäbe
- e.) Drehen von dünnen Stäben(\emptyset 9 x 100 mm)
- f.) Ziehen von Drähten (\emptyset 0,5 mm x 20 m)

ad a.): Um die Wärme im Induktionsofen in das Material einbringen zu können, mußte das zu schmelzende Material ein Mindestgewicht von ca. 3 kg haben. Zur Verfügung standen uns jeweils 5 kg Eisen- und 5 kg Nickelnuggets mit ca. 5 dag Einzelgewicht und sehr hoher Reinheit, die von der Firma Johnson Matthey in Karlsruhe, BRD, bezogen wurden.

ad b.): Zum Aufschmelzen wurden zuerst die großen Stücke in den Graphittiegel des 4 kHz Induktionsofen gegeben und danach die kleinen Stücke beigegeben. Nachdem das gesamte Material geschmolzen war, wurde die Schmelze durch Zugabe von elementarem Kalzium und Aluminium reduziert, sodaß der Sauerstoff und andere Komponenten, die in der flüssigen Legierung gelöst waren, in die Schlacke gingen und somit vor dem Vergießen abgeschöpft werden konnten.

ad c.): Die Formen waren aus normalem Gußsand und hatten einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge von etwa 180 mm. Um homogene Stäbe zu erhalten, mußte die gesamte Schmelze in einem Guß in die Form eingebracht und der Überschuß über die Form geleert werden, um den Materialschwund beim Erstarren möglichst aus diesem Bereich zu speisen und so die Lunkerbildung zu minimieren.

ad d.): Nach dem Erstarren wurde die übergeronnene Schmelze mit einer Säge entfernt und die Gußstücke in der Werkstatt unseres Institutes überdreht, um den Zunder zu entfernen. Danach wurden die Blöcke in der Mitte auseinandergeschnitten um die entstandenen Lunker zu sehen.

ad e.): Aus diesen Hälften wurden aus dem unteren Bereich und möglichst am Rand Stäbe (um den Inhomogenitäten, die im Bereich des Lunkers entstehen nicht zu nahe zu kommen) mit den Abmessungen \emptyset 9 x 100 mm gedreht.

ad f.): Diese Stäbe wurden zur Firma Goodfellow Metals in Cambridge, U. K. geschickt, wo sie in 1 mm Schritten zu Drähten mit einem Durchmesser von 0,5 mm im Kaltziehverfahren verarbeitet wurden. Dabei wurde folgende Wärmebehandlung angewandt [Goodfellow, 1996]:

- Bis zu einem Durchmesser von 5 mm bei jedem mm Spannungsarmglühen bei ca. 1050 K.
- Im Durchmesserintervall von 5 bis 3 mm keine Wärmebehandlung.
- Spannungsarmglühen bei 3 mm Durchmesser, danach keine Glühbehandlung mehr.

2.1 Probleme beim Gießprozeß:

Bei der ersten Schmelze, der Fe20/Ni80 - Legierung, wurde kein Desoxidationsmittel zugegeben, so daß der in der flüssigen Legierung gebundene Sauerstoff nicht vollständig entfernt werden konnte, und beim Erstarren des Materials in Form von Gasblasen im Inneren des Gußstückes blieb (dieses Problem konnte man schon vor dem Auseinanderschneiden des Stabes erahnen, da kein Lunker entstand und somit effektiv kein Materialschwund beim Erstarren stattfand, was auf Blasenbildung hindeutet). Dieser Stab war für eine Weiterverarbeitung untauglich (siehe Abb. 2). Durch Zugabe von elementarem Kalzium und Aluminium als Reduktionsmittel konnte dieses Problem gelöst werden, jedoch wurde beim zweiten Versuch die Fe20/Ni80 - Legierung zu vergießen noch etwas zuwenig Ca und Al beigemengt, was sich entsprechend Gleichung (1) und (2) - in wesentlich kleineren Sauerstoffblasen äußerte, die eine beschränkte Weiterverarbeitung des Stabes zuließen. Es konnte beim Drahtziehen allerdings nur ein Durchmesser von 0,75 mm erreicht werden. Kalzium und Aluminium haben eine sehr große Affinität zu Sauerstoff und überführen so das Metalloxid in der Schmelze zu reinem Metall und gehen als Aluminium-, bzw. Kalziumoxid in die Schlacke, wo sie vor dem Vergießen abgeschöpft werden:

(1)

$$Al + Metall_x O_y \rightarrow Al_2O_3 + Metall$$

 $Ca + Metall_x O_y \rightarrow CaO + Metall$
(2)

Bei allen weiteren Gußstäben wurde ausreichend desoxidiert, sodaß homogene, blasenfreie Stäbe (wie Stab 3 in Abb. 2) erhalten wurden.



<u>Abb. 2:</u> Gußstäbe nach dem Schneiden. Stab 1 ist der erste Versuch ohne Verwendung von Desoxidationsmittel, Stab 2 wurde mit zuwenig Ca und Al vergossen (beide bestehen aus Fe20/Ni80). Stab 3 besteht aus der Fe50/Ni50 Legierung, welche richtig vergossen wurde.

2.2 Zusammensetzung und Reinheit der Drähte

Am Institut für Elektronenmikroskopie wurden Rasterelektonenmikroskopbilder der Drahtoberfläche, sowie einer Bruchstelle aufgenommen, weiters wurde eine Analyse der Drähte mittels eines energiedispersiven Röntgenspektrometers durchgeführt, was zu folgenden Ergebnissen führte:

Legierung	% Fe	% Ni	% Al, Ca, C
Fe20/Ni80	18,6	81,4	< 1
Fe40/Ni60	41,7	58,3	< 1
Fe50/Ni50	48,5	51,5	< 1
Fe64/Ni36	62,7	37,3	< 1
Fe80/Ni20	79,9	20,1	< 1
Fe90/Ni10	89,0	11,0	< 1

<u>Tab. 1:</u> Zusammensetzung der Drähte in Gewichtsprozenten [Gollob, 1996]. Genauigkeit der Analyse: $\Delta m = \pm 0.2$ % (absolut)

Aus dieser Analyse läßt sich schließen, daß sämtliche Verunreinigungen von der Schlacke aufgenommen wurden, bzw. in den Stäben als Einschluß zu finden sind. Solch ein Einschluß wurde bei einem Gefügeschliff, der zur Untersuchung der Korngröße der Fe90/Ni10 -Legierung gemacht wurde, gefunden, und bestand nur aus Aluminium und Kalzium. Um die Häufigkeit dieser Einschlüsse abzuschätzen, wurden noch andere Gefügeschliffe untersucht, ein weiterer Einschluß konnte jedoch nicht gefunden werden. Daraus läßt sich folgern, daß diese Einschlüsse vernachlässigbar sind, und die Drähte als rein betrachtet werden können.

Abbildung 3 zeigt ein Bruchbild bzw. die Oberfläche des Fe40/Ni60 Drahtes. Diese Bilder wurden von Dr. P. Gollob mit einem Rasterelektronenmikroskop am Institut für Elektronenmikroskopie aufgenommen.



<u>Abb. 3:</u> Bruchbild (a) und Oberflächenbild (b) eines Fe40/Ni60 Drahtes. Die Vergrößerung für das

Bruchbild ist V = 156, für das Oberflächenbild V = 1010 [Gollob, 1996].

Das Röntgenspektrum zur Analyse der Legierungszusammensetzung für die selbe Legierung wird in Abb. 4 gezeigt.



<u>Abb. 4:</u> Energiedispersives Röntgenspektrum des Fe40/Ni60 - Drahtes. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Zusammensetzung des Drahtes nach der Fehlerkorrektur [Gollob, 1996].

3. Meßaufbau

Die Experimente wurden an einem von Kaschnitz [1992] im Rahmen seiner Dissertation aufgebauten "langsamen Entladungskreis" durchgeführt. Abbildung 5 zeigt ein Prinzipschaltbild dieses Entladungskreises.



Abb. 5: Prinzipschaltbild des Entladungskreises

C......Kondensatorbank 500 μ F R_{CROW}.....Kurzschlußwiderstand R_{ANP}......Anpaßwiderstand L_{1,2}.....Induktivität ca. 1 μ H I₁......Entladeignitron I₂......Kurzschlußignitron L_D......Induktivität der Probe R_D......Widerstand der Probe R_V.....Widerstand des Entladegefäßes R₁₋₄.....Spannungsteilerwiderstände

Die Meßleitungen des Entladekreis sind mit Kupferrohrleitungen geschirmt, um Einstreuungen zu verhindern. Der Kreis ist weitgehend koaxial aufgebaut, um Abstrahlung von elektromagnetischen Feldern zu minimieren, und kann Aufheizraten bis zu 10^8 K/s erreichen. Als Energiespeicher dient eine 500 µF Kondensatorbank, die mit einer Hochspannungsladeeinrichtung bis zu 10 kV aufgeladen werden kann.

Um ein möglichst rechteckiges Stromsignal zu erhalten, ist in den Entladekreis der Anpaßwiderstand R_{ANP} (0,5 bis 1,5 Ω) geschaltet, der

einen überdämpften Schwingfall realisiert und somit auch den größten Teil der Energie aufnimmt.

Gestartet wird die Entladung durch das Zündignitron I_1 , das ein schneller Schalter ist, und eine Zündspannung von 2,5 kV benötigt. Um das Experiment nach einem vorgewählten Zeitpunkt zu stoppen, wird die Entladung mittels des Ignitrons I_2 über den Widerstand R_{CROW} kurzgeschlossen. Dieser Widerstand besteht aus neun in Serie geschaltenen Graphitstäben, welche die restliche Energie aufnehmen.

Die Steuerung der Entladung erfolgt mittels einer elektronischen Steuereinheit, die zu vorgewählten Zeitpunkten TTL - Signale aussendet, die zum Auslösen der Ignitronzündungen und der CCD - Kamera bzw. der digitalen Speicherosziloskope dienen.

3.1 Meßgrößen

Zeitaufgelöst gemessen werden der Strom, der durch den Probendraht

 $(\emptyset 0,5 \times 50 \text{ mm})$ fließt, der Spannungsabfall am Draht, die Strahlungsintensität welche von der Drahtoberfläche abgestrahlt wird sowie der Durchmesser des Drahtes.

3.1.1. Der Strom

Die Strommessung erfolgt, wie in Abb. 5 angedeutet, mit einer Stromsonde (Firma Pearson Electronics, Type 3025), die nach dem Induktionsprinzip arbeitet. Ein R C - Integrationsglied ist bereits in die Sonde eingebaut, so daß das anfallende Spannungssignal dem Strom direkt proportional ist. Als Kalibrierungsfaktor wird vom Hersteller der Wert K = 796 A/V angegeben.

Um die maximale Eingangsspannung des Digitalosziloskopes $(U_{max} = 50 \text{ V})$ nicht zu überschreiten, wird das Signal mit einem Präzisionsspannungsteiler, der zugleich als 50 Ω Koaxialkabelabschluß dient, im Verhältnis 10:1 geteilt. Abb. 6 zeigt ein Stromsignal, wie es bei einem Anpaßwiderstand von 1,5 Ω typischerweise erhalten wird.



<u>Abb. 6:</u> Typischer Stromverlauf einer Messung für Fe40/Ni60.

3.1.2. Die Spannung

Um nur den Spannungsabfall entlang des Probendrahtes, und nicht auch die Spannungen an den Übergangswiderständen zu messen, wurde in dieser Arbeit die Spannungsmessung mit Spannungsschneiden, die bereits von Nussbaumer, [1993] verwendet wurden, verbessert. Dabei wurde jeweils die Spannung zwischen Spannungsschneide 1 und Erde, bzw. zwischen Spannungsschneide 2 und Erde gemessen.

Bei dieser Methode werden dünne Kupferblättchen (0,2 x 5 x 50 mm) verwendet, die vorne mit einem V - förmigen Einschnitt versehen sind, und durch eine Spiralfeder am Probenhalter festgeklemmt sind. Der Einschnitt sorgt dafür, daß der Draht etwas geklemmt wird, und so ein guter Kontakt gewährleistet wird. An diese Blättchen ist jeweils eine koaxiale Meßleitung angelötet, die zum Spannungsteiler führt, der im hinteren Bereich des Probenhalters untergebracht ist. Der Abstand dieser beiden Schneiden, und somit die effektive Probenlänge, kann mit einem Meßkathetometer mit einer Genauigkeit von \pm 0,1 mm bestimmt werden. Als Material für die Meßschneiden wurde zuerst eine Kupferlegierung

(Tombak) verwendet, diese übten aber auf den Draht eine zu große Kraft aus, sodaß im flüssigen Bereich die mechanische Spannung der Schneide die Geometrie des Drahtes zerstörte und damit auch das Meßsignal unbrauchbar machte (siehe Abbildung 8).

Der Probenhalter ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abb. 7: Der Probenhalter mit Spannungsschneiden

- 1... Probendraht
- 2... Messingklemmen
- 3... Spannschraube
- 4... Spannungsschneiden
- 5... Spannungsteiler
- 6... Gewinde zur Stromzuführung
- 7... Trovidur Stützen zur Isolation
- 8... Aluminiumgehäuse
- 9... Spiralfeder zur Fixierung der Spannungsschneiden



<u>Abb. 8:</u> Spannungssignal bei dem nach etwa 42 µs die Spannungsschneide abgehoben hat.

Erst die Verwendung von Blättchen aus reinem Kupfer ermöglichte bei dem ein Abheben der Spannungsschneiden ein Messen. weitestgehenst verhindert werden konnte. Bei Messungen an Drähten aus einer Wolfram - Rhenium - Legierung konnte diese Methode jedoch nicht adaptiert werden. Hier wurde anstelle der Kupferblättchen ein dünner Kupferdraht verwendet, der um den zu messenden Draht gewickelt wurde. Diese Methode gewährleistet einen guten Kontakt und verfälscht das Meßsignal kaum. da in der kurzen Meßzeit von den Spannungsmeßdrähten vernachlässigbar wenig Wärme aufgenommen wird. Allerdings ist es dabei etwas schwieriger, die Länge des Probendrahtes genau zu bestimmen.

Die resultierende Spannung erhält man durch Subtraktion der Spannungssignale den beiden Schneiden, wobei von sich die Spannungsabfälle an den Übergangswiderständen weitesgehend aufheben, und somit nur der wirkliche Spannungsabfall entlang des Drahtes gemessen wird. Die beiden Spannungssignale müssen, bevor sie vom Oszilloskop aufgezeichnet werden, im Verhältnis 1/100, bzw. 1/30 geteilt werden. Um die Güte der Spannungsteiler und deren genaues Teilungsverhältnis zu bestimmen, wurde an der Lastseite ein ca. 10 kHz Rechtecksignal angelegt und das Ausgangssignal mit dem Eingangssignal verglichen. Wie man in Abbildung 9 erkennen kann, sind die Spannungsteiler in der Lage, auch schnellen Spannungsänderungen zu

folgen, ein Fehler durch Verfälschung der Signale kann damit vernachlässigt werden.



<u>Abb. 9:</u> Zur Güte der Spannungsteiler. Der punktierte Spannungsverlauf ist das aufgeprägte Signal (Amplitude ca. 20 V), die volle Kurve ist das Signal nach dem Spannungsteiler. Die Größe der Signale wurde verändert, um das Ergebnis besser darstellen zu können.

Als Teilungsverhältnis ergab sich dabei (Mittelwert von jeweils 10 Messungen) :

Spannungsteiler "heiß" :	1/102,0	<u>+</u> 0,4
Spannungsteiler "kalt" :	1/ 33,1	<u>+</u> 0,2

Das gemessene Spannungssignal setzt sich aus folgenden drei Termen zusammen:

$$U(t) = I(t) \cdot R_{P}(t) + L_{K} \cdot \frac{dI(t)}{dt} + I(t) \cdot \frac{dL_{P}(t)}{dt}$$
(3)

(U(t) Spannung, I(t) Strom, R_P Widerstand der Probe, L_K Induktivität der Probe und des Kreises, t Zeit).

Der erste Term ist der gesuchte 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 Probendrahtes im Zusammenhang mit der zeitlichen Stromänderung auftritt. Der dritte Term berücksichtigt die Änderung der Induktivität, welche durch die Durchmesserzunahme des Probendrahtes zustande kommt. Er kann hier vernachlässigt werden.

Weiters ist bei der Spannungsmessung darauf zu achten, daß zwischen den Steckern der Koakialkabel und der Schirmung der Anlage (diese liegt auf Erdpotential) kein Kontakt besteht, da dadurch das Spannungssignal zwar gestört, aber das Aussehen des Signals kaum verändert wird. Eine Fehlersuche wird dadurch sehr schwer und zeitaufwendig.

3.1.3. Die Strahlungsintensität

Die Temperaturmessung mit Hilfe eines optischen Strahlungspyrometers ist die einzige Möglichkeit, den Temperaturbereich von ca. 1000 K bis zu 10.000 K abzudecken. Außerdem bietet sie den Vorteil, daß sie die zu messende Größe vernachlässigbar gering beeinflußt und darüberhinaus ist sie in der Lage, schnellen Temperaturänderungen folgen. Der optische zu Aufbau der Strahlungsmessung ist in Abbildung 10 dargestellt.



<u>Abb. 10:</u> Prinzip des Aufbaus zur Messung der Strahlungsintensität.

- 1... Probenkammer
- 2... Linse (f = 100 mm)
- 3... Kantenfilter
- 4... Pyrometer

Mit einer Linse (f = 100 mm, \emptyset 63 mm) wird der Meßdraht auf den rechteckigen Eintrittsspalt eines Lichtleiters abgebildet. Dieses

Glasfaserkabel leitet das Licht in das doppelt geschirmte Gehäuse des Pyrometers, wo es mit einer aus zwei Linsen bestehenden Optik eine Siliziumdiode gleichmäßig ausleuchtet. Das Spektrum des emittierten Lichts wird zuvor mittels eines Interferenzfilters auf eine Wellenlänge von 850 nm mit einer Halbwertsbreite von 20 nm reduziert. Das von der Spannungssignal Siliziumphotodiode gelieferte wird mit einem Operationsverstärker auf ca. 10 Volt verstärkt und mittels eines digitalen Speicherosziloskopes aufgezeichnet. Abbildung 11 zeigt ein typisches Intensitätssignal, aus dem man mit Hilfe des PLANCKschen Strahlungsgesetzes die Temperatur errechnen kann.



<u>Abb. 11:</u> Zeitlicher Verlauf der registrierten Strahlungsintensität. Das Schmelzplateau S ist etwas ansteigend, was zum Teil von der schnellen Aufheizung herrührt, und zum Teil von der Tatsache, daß eine Legierung keinen definierten Schmelzpunkt hat.

Der annähernd waagrechte Teil dieses Intensitätssignales zwischen etwa 45 und 60 µs rührt vom Schmelzübergang her, mit dessen Hilfe die Temperaturmessung kalibriert werden kann.

3.1.4. Die Expansionsmessung

Der Probendraht wird von einem Hintergrundblitz während der Dauer der Entladung beleuchtet und mittels einer Linse (f = 100 mm) auf eine Multi - Channel - Plate abgebildet. Der optische Aufbau ist dabei derselbe, wie zur Ermittlung der Strahlungsintensität.

Von einer Leuchtschicht, auf welche Sekundärelektronen beschleunigt werden, führen 12288 Lichtleiter auf ein 576 x 384 Pixel großes CCD - Array. Dieses Array ist mit einer Maske versehen, die ein Fenster von 32 x 384 Pixel zur Belichtung (Belichtungsdauer 1,6 μ s) freigibt. Nachdem der unmaskierte Teil des Arrays, welcher einer Drahtlänge von ungefähr 0,2 mm entspricht, belichtet ist, wird die Ladungsverteilung mittels einer Steuerelektronik um 32 Zeilen weitergeschoben. Der von der Maske freigegebene Bereich steht somit für eine weitere Belichtung zur Verfügung.

Mit diesem, von Nussbaumer, [1993] installierten, System ist es möglich, ein Schattenbild des Drahtes alle $10,13 \ \mu s$ aufzunehmen, welches von einem PC ausgelesen und mittels eines SIS - Bildverarbeitungssystems ausgewertet werden kann.

Bei optisch optimaler Justierung erhält man ein annähernd rechteckiges Intensitätsprofil mit einer Breite von etwa 100 Pixel. Als Vergleichsmaß dient ein "Kaltbild", das den Draht vor dem Beginn der Entladung zeigt und eine Durchmesserbestimmung mit einer Genauigkeit von etwa 1 % erlaubt.

Außerdem ist es mit diesem Kamerasystem möglich, ein Knicken des Drahtes zu erkennen, was bei zu geringer Aufheizrate der Fall sein kann. [Kaschnitz, 1992] gibt als Kriterium für eine minimale Zeit bis zum Erreichen des Schmelzüberganges:

$$t_{s} = \frac{3 \cdot 1}{v_{s}}$$
(4)

 $(t_s \text{ Zeit bis zum Erreichen des Schmelzens, 1 Länge des Drahtes, <math>v_s$ Schallgeschwindigkeit in der Probe)

an.

Für eine typische Probenlänge von 50 mm und eine Schallgeschwindigkeit von 5000 m/s ergibt sich danach

 $t_s = 30 \ \mu s.$

Die Richtigkeit dieser Abschätzung konnte an zu langsam geheizten Drähten gesehen werden. Abbildung 12 zeigt ein CCD - Bild eines solchen zu langsam geheizten Drahtes, und in Abb. 13 sind Drähte zu sehen, die nach 90 μ s die Schmelztemperatur noch nicht erreicht haben und schlangenförmig ausgeknickt sind.



<u>Abb. 12:</u> CCD - Bild eines ausknickenden Drahtes. Jeder der acht Streifen stellt Aufnahmen eines 0,2 mm breiten Ausschnitts des Drahtes mit einem zeitlichen Abstand von 10,13 µs dar.



<u>Abb. 13:</u> Drähte, die zu langsam aufgeheizt wurden und den Schmelzübergang nicht erreicht haben. Das schlangenförmige Ausknicken kann daran gut erkannt werden.

4. Datenauswertung

4.1 Die Temperatur

Nach dem PLANCKschen Strahlungsgesetz gibt ein schwarzer Körper folgende Temperaturstrahlung ab:

$$L(\lambda, T) = \frac{c_2}{\lambda^5 \cdot \pi} \cdot \left[e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1 \right]^{-1}$$
(5)

(L Spektrale Strahldichte, c_2 2. PLANKsche Strahlungskonstante, λ Wellenlänge, T Temperatur).

Der Detektor des Pyrometers sieht davon folgendes Signal:

$$L_{\text{Det}}(\lambda, T) = G \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot T_s(\lambda, T) \cdot S(\lambda, T) \cdot d\lambda$$
(6)

Der Emissionskoeffizient ε berücksichtigt, wieviel die Strahlung der betrachteten Oberfläche von der eines idealen schwarzen Körpers abweicht. Engt man den Wellenlängenbereich der Strahlung durch ein Interferenzfilter auf einen sehr schmalen Bereich ein ($\Delta\lambda = 20$ nm), so kann man Glg. (6) vereinfacht schreiben:

$$L_{det} = G \cdot L(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot T_{s}(\lambda, T) \cdot S(\lambda, T) \cdot \Delta\lambda$$
(7)

Um daraus einen zeitlichen Temperaturverlauf direkt bestimmen zu können, müßte man die Wellenlängen- und die Temperaturabhängigkeit aller in dieser Gleichung vorkommenden Größen genau wissen. Da dies in der Regel nicht der Fall ist, bestimmt man die Temperatur durch eine Vergleichsmessung. Als Vergleichspunkt wird dabei die Strahlungsintensität der Drahtprobe am Schmelzübergang herangezogen. Für das Verhältnis der Intensitäten ergibt sich dann:

$$\frac{L_{det}(t)}{L_{m}} = \frac{I_{det}(t)}{I_{m}} = \frac{\varepsilon_{m}(\lambda, T_{m}) \cdot e^{\frac{c_{2}}{\lambda \cdot T_{m}}} - 1}{\varepsilon(\lambda, T) \cdot e^{\frac{c_{2}}{\lambda \cdot T(t)}} - 1}.$$
(8)

Der Index m bezeichnet die Größen am Schmelzübergang. Bei dieser Verhältnisbildung fallen sämtliche spektral abhängigen, und damit schwer zu erfassenden Größen heraus, und man kann durch eine einfache Umformung das Temperatursignal daraus folgendermaßen berechnen:

$$T(t) = c_2 \cdot \left\{ \lambda \cdot \ln \left[1 + \frac{\varepsilon(\lambda, T)}{\varepsilon(\lambda, T_m)} \cdot \frac{I_m(T_m)}{I_{det}(t)} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_m}} - 1 \right) \right] \right\}^{-1}.$$
(9)

In diese Gleichung geht neben dem zeitlichen Verlauf der Strahlungsintensität auch das Verhältnis $\epsilon(T)/\epsilon_m$ der Emissionskoeffizienten ein. Über dieses Verhältnis lassen sich praktisch keine Aussagen machen, weshalb üblicherweise die Annahme getroffen wird, daß der Emissionskoeffizient in der flüssigen Phase der gleiche wie am Schmelzübergang ist, d. h.

$$\frac{\varepsilon(\lambda, T)}{\varepsilon_{\rm m}(\lambda, T)} = 1$$
(10)

ist (vergl. z. B [Hixson u. Winkler, 1990]). Diese Annahme scheint insofern gerechtfertigt, als dieses Verhältnis innerhalb eines logarithmischen Ausdruckes steht und daher nur geringfügig auf das Ergebnis Einfluß nimmt. Dies zeigt auch die nachstehende Modellrechnung. Für die Intensität wird ein Verlauf, wie er in Abb. 14 gezeigt ist, angenommen.



<u>Abb. 14:</u> Angenommener Intensitätsverlauf zur Simulation einer Temperaturmessung.

Das Verhältnis der Emissionskoeffizienten soll im Bereich

- a) 1,2 bis 0,8 oder
- b) 1,5 bis 0,5

in einer Form variieren, wie dies in Abb. 15 zu sehen ist.



<u>Abb. 15:</u> Angenommener Verlauf des Verhältnisses der Emissionskoeffizienten. Die strichlierte Linie zeigt den Fall a, die volle Linie Fall b.

Mit einer fiktiven Schmelztemperatur von 2000 K wurden diese Verläufe mittels Gleichung (9) ausgewertet und in Abbildung 16 dargestellt.



<u>Abb. 16:</u> Gerechneter Temperaturverlauf. Die volle Linie ist mit einem Verhältnis der Emissionskoeffizienten von 1 gerechnet, die strichlierte Linie gibt den Fall a und die strichpunktierte Linie den Fall b an.

Wie daraus zu erkennen ist, verursacht selbst eine starke Abweichung vom Verhältnis $\varepsilon(T)/\varepsilon_m = 1$ nur einen geringen Fehler. Außerdem wird in dieser Arbeit nur ein Temperaturbereich bis maximal 1000 K in die flüssige Phase untersucht, sodaß die Annahme der Konstanz von ε als erlaubt betrachtet werden kann.

Messungen von Kaschnitz et al. [1994], in denen zur Bestimmung des Emissionskoeffizienten Stäbe mit einem dünnen Loch versehen waren, zeigten eine geringfügige Abnahme des Emissionskoeffizienten im flüssigen Zustand. Um die Temperatur mit einem kalibrierten Pyrometer absolut messen zu können, was für Metalle oder Legierungen deren Schmelzübergang pyrometrisch nicht aufgelöst werden kann, notwendig ist, wird eine Kenntnis des Verlaufes $\varepsilon(\lambda,T)$ benötigt. Aus diesem Grunde sollte das Verhalten des Emissionskoeffizient im flüssigen Zustand der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein; auch deshalb, weil diese Daten für technische Anwendungen von großer Bedeutung sind.

4.2 Die Enthalpie

Die Enthalpie H des Drahtes ist bei isobarer Versuchsdurchführung (was bei Entladungen in atmosphärischer Luft hinreichend erfüllt ist) gleich der in den Draht durch ohmsche Aufheizung eingebrachten Wärme Q. Sie ist nach dem JOULschen Gesetz:

$$H(t) - H_{298 K} = Q(t) = \frac{1}{m} \int_{0}^{t} U(t) \cdot I(t) \cdot dt$$
(11)

 $(H_{298}$ _K Enthalpie bei Raumtemperatur, Q eingebrachte Wärme, U(t) Spannungsabfall am Draht, I(t) Strom durch den Draht, m Masse, t Zeit).

Da H ₂₉₈ = 0 gesetzt werden kann, wird anstelle des Ausdruckes $H(t) - H_{298}$ im Weiteren nur mehr H(t) geschrieben. Die Masse wird aus der Dichte, dem Durchmesser sowie der Länge des Drahtes zwischen den Spannungsschneiden bestimmt, wobei der Abstand der Schneiden mittels eines Meßkathetometers mit einer Genauigkeit von ± 0,05 mm bestimmt werden kann.

4.3 Die spezifische Wärmekapazität

Für die in den Draht eingebrachte Enthalpie gilt neben Gleichung (11) auch:

$$H(T) = \int_{298 \text{ K}}^{T} c_p(T) \cdot dT$$
(12)

(c_p spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck).

Aus dieser Gleichung erhält man durch einfache Umformung:

$$c_{p}(T) = \frac{\partial H(T)}{\partial T}.$$
(13)

Das heißt, man kann die spezifische Wärmekapazität aus der Steigung der Kurve H(T) bestimmen.

4.4 Die Expansion

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, wird alle 10,13 μ s ein Bild eines kurzen Bereiches des Drahtes aufgenommen. Gleichzeitig wird auch der Strom sowie der Spannungsabfall entlang der Probe gemessen. Damit ist es möglich das Verhältnis $\frac{r}{r_0}$ zu gewissen Zeitpunkten, sowie die Enthalpie zeitaufgelöst zu erfassen. Bestimmt man die Enthalpie zu den Zeitpunkten, an denen ein Drahtbild aufgenommen wurde, so ergeben sich bei einer Entladung bis zu sechs Meßpunkte $\frac{r}{r_0}$ (H). Nach ca. 10 solchen Experimenten liegen genügend Meßpunkte vor, um einen Least - Squares - Fit durch diese Punkte zu legen. Abb. 17 zeigt den Verlauf der Größe $\left(\frac{r}{r_0}\right)^2$ in Abhängigkeit von der Enthalpie H für die Legierung Fe40/Ni60.



<u>Abb. 17:</u> Querschnittszunahme r^2/r_0^2 in Abhängigkeit von der Enthalpie H für die Fe40/Ni60 Legierung. Die Punkte stellen die einzelnen Meßdaten dar, die gerade Linie ergibt sich als Least - Squares - Fit dieser Punkte.

Da der Draht in der kurzen Zeit nicht in der Lage ist, axial zu expandieren, erhält man mit dieser Messung auch den Verlauf derVolumsexpansion und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Enthalpie durch die einfachen Beziehungen:

$$V(H) = V_0 \cdot \frac{r^2(H)}{r_0^2}$$
(14)

$$d(H) = \frac{m}{V(H)}$$
(15)

 $(V_0 Volumen bei Raumtemperatur, r(H) Radius in Abhängigkeit von der Enthalpie, r_0 Radius bei Raumtemperatur, d(H) Dichte in Abhängigkeit von der Enthalpie).$

Die Temperaturabhängigkeit der Volumsexpansion bzw. der Dichte erhält man durch die Verknüpfung der entsprechenden Größe mit dem Ausdruck H(T).

4.5 Der Widerstand

Der elektrische Widerstand R eines stromdurchflossenen Objekts ist definiert als das Verhältnis von Spannungsabfall U an dem Objekt zu dem durchfließenden Strom I.

$$R = \frac{U}{I}$$
(16)

Für einen zylinderförmigen, homogenen Körper ergibt sich als Abhängigkeit von seinen Abmessungen:

$$R = \rho \cdot \frac{1}{A}$$
(17)

 $(\rho \text{ spezifischer elektrischer Widerstand}, 1 Länge des Zylinders, A Querschnitt des Zylinders).$

Mit diesen beiden Gleichungen erhält man für den "unkorrigierten" spezifischen elektrischen Widerstand:

$$\rho_0(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{r_0^2 \cdot \pi}{1}$$
(18)

(r₀ Radius bei Raumtemperatur).

"Unkorrigiert" bedeutet hier. daß die Zunahme des Probenquerschnittes nicht berücksichtigt wird. Diese Werte sind insofern von Bedeutung, da es nicht bei jedem in der Literatur beschriebenen Pulsheizexperiment möglich war, die Expansion des Drahtes genau zu erfassen, und somit Vergleichswerte nur für den unkorrigierten Widerstand stehen. Berücksichtigt zur Verfügung man die Querschnittszunahme so erhält man anstelle von $\rho_0(T)$:

$$\rho_{\text{korr}}(T) = \rho_0(T) \cdot \frac{r(T)^2}{r_0^2}.$$
(19)

Die Zeitabhängigkeit mußte insofern zuerst in eine Temperaturabhängigkeit umgewandelt werden, da eine simultane Messung der Querschnittszunahme und der Temperatur bei dem hier beschriebenen Experiment nicht möglich war. Also bleibt nur die Möglichkeit als Verbindungsglied entweder die Temperatur oder die Enthalpie zu wählen. Da aber die Temperaturabhängigkeit für die praktische Anwendung von größerer Bedeutung ist, wird die Temperatur und nicht die Enthalpie (für die der Fehler geringer wäre) als Bezugsgröße gewählt.

Die Berechnung der Größen T(t), H(t), $\rho_0(t)$, H(T), sowie $\rho_0(T)$ wurde mit einer von K. Boboridis entwickelten Software durchgeführt [Boboridis, 1996], die weitere Auswertung erfolgte unter Zuhilfenahme des Datenanalyseprogramms Origin.

4.6 Die Wärmeleitfähigkeit

Sowohl die Fähigkeit Wärme zu leiten, als auch die elektrische Leitfähigkeit beruhen in Metallen weitestgehend auf dem selben Mechanismus. Man kann nämlich ein Metall als ein Kristallgitter, bestehend aus positiv geladenen Ionen, betrachten, das von einem freien Elektronengas umgeben ist. Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ ergibt sich mit der Annahme, daß sich dieses Elektronengas wie ein ideales Gas verhält und mit dem Ionengitter im thermodynamischen Gleichgewicht ist, folgender Ausdruck (siehe [Bergmann Schaefer II, 1987]):

$$\sigma = \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}^2 \cdot \bar{\mathbf{l}}}{6 \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \cdot \mathbf{v}_{\text{th}}$$
(20)

(σ spez. elektrische Leitfähigkeit, n Anzahl der Elektronen pro Volumen, $\overline{1}$ mittlere freie Weglänge der Elektronen, k BOLTZMANN - Konstante, T Thermodynamische Temperatur, v_{th} thermische Geschwindigkeit). Vernachlässigt man den Phononenanteil, was für Metalle nach [Weißmantel u. Hamman, 1980] zulässig ist, so kann man die Wärmeleitfähigkeit λ mit demselben Ansatz berechnen und erhält:

$$\lambda = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{\text{th}}$$
(21)

(λ Wärmeleitfähigkeit).

Bildet man nun das Verhältnis beider Größen, so ergibt sich die einfache Beziehung:

$$\frac{\sigma}{\lambda} = 3 \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T.$$
(22)

Umgeformt erhält man aus dieser Beziehung das WIEDEMANN - FRANZsche Gesetz in der von L. LORENTZ 1872 angegebenen Form:

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = 3 \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 = L \qquad bzw. \qquad \lambda = \frac{L \cdot T}{\rho_{korr}}$$
(23)

(L LORENTZ - Zahl).

Für die LORENTZ - Zahl werden in der Literatur neben dem theoretischen Wert von L = $2,23.10^{-8}$ V²/K² noch andere Werte angegeben. In [Weißmantel - Hamman, 1980] ist von einer LORENTZ -Zahl mit dem Wert L = $2,6.10^{-8}$ V²/K² die Rede. In [Bergmann Schaefer II, 1987] wird L mit 2,25. 10^{-8} V²/K² angegeben. In dieser Arbeit wird mit dem ebenfalls in [Weißmantel u. Hamman, 1980] angegebenen Wert L = $2,45.10^{-8}$ V²/K² gerechnet und auf geringfügige Temperaturabhängigkeiten dieser Größe, wie sie etwa bei [Peletskii , 1988] behandelt werden, nicht eingegangen.

Bei der Herleitung von Gleichung (20) wurden zwei Vorraussetzungen getroffen:

- 1.) Für die Geschwindigkeit v_{th} der Elektronen wurde der Wert v_{th} = $\sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_e}}$ angenommen, und nicht, wie es richtig wäre, mit einer MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung gerechnet.
- 2.) Es wird angenommen, daß sich das Elektronengas im thermischen Gleichgewicht mit dem Ionengitter befindet. Wäre dies der Fall, so müßten die Elektronen, nach dem Äquipartitions Theorem, einen Beitrag von $\frac{3}{2} \cdot \mathbb{R}$ zur spezifischen Wärmekapazität des Festkörpers liefern, was aber nicht der Fall ist.

Diesen Problemen zum Trotz erweist sich das WIEDEMANN -FRANZsche Gesetz als sehr leistungsfähig, vor allem bei höheren Temperaturen (T > 250 K), sodaß damit die Wärmeleitfähigkeit λ (und daraus die Temperaturleitfähigkeit a) aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden kann.

4.7 Die Temperaturleitfähigkeit

Betrachtet man die Wärmeleitungsgleichung für ein Volumselement ohne innere Wärmequellen, so erhält man:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_{p} \cdot d} \cdot \Delta T$$
(24)

 $(\Delta$ Laplace - Operator, T Temperatur, c_p spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, d Dichte, t Zeit).

Die Werte $\frac{\lambda}{c_p \cdot d}$ lassen sich zu einer neuen Größe, der Temperaturleitfähigkeit a zusammenfassen:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot d}.$$
(25)

Diese Größe ist in der Thermophysik insofern von großer Bedeutung, als bei vielen Experimenten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (z. B. Laserflashmethode) nur die Temperaturleitfähigkeit direkt bestimmt werden kann, und daher für diese Größe mehr Vergleichsdaten zur Verfügung stehen.

Die Wärmeleitungsgleichung für den Fall, daß keine Wärmequellen im Inneren des Volumens vorhanden sind, hat eine große Ähnlichkeit mit dem 1. FICKschen Gesetz, welches die Diffusion beschreibt. Aus diesem Grund wird die Größe a (Temperaturleitfähigkeit) im Englischen auch thermal diffusivity genannt. Als Analogon zur Temperaturleitfähigkeit a kann man dabei die Diffusionskonstante D betrachten, die auch dieselbe Einheit (cm²/s) hat.

5. Ergebnisse

Für die Durchführung der Experimente wurden folgende Parameter an der Apparatur eingestellt:

<u>Tab. 2:</u> Versuchsparameter: U_L Ladespannung, R_V Vorwiderstand, 1 Länge des Drahtes zwischen den Spannungsschneiden,

Parameter	Fe20/Ni80	alle anderen Legierungen
$\mathrm{U_L}$, kV	7,0	6,5
$ m R_V$, $ m \Omega$	0,5	1,5
l, mm	25-35	25-35
d, mm	0,75	0,5
λ , nm	850	850

d Durchmesser des Drahtes, λ Wellenlänge des Pyrometers

Damit wurde folgender Satz von Daten, im Temperaturbereich von 1200K bis 2400 K, bestimmt:

- a) Die Enthalpie H
- b) Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p
- c) Der spezifische elektrische Widerstand ohne Berücksichtigung der Querschnittszunahme ρ_0
- d) Der spezifische elektrische Widerstand mit Berücksichtigung der Querschnittszunahme ρ_{korr}
- e) Die Massendichte d
- f) Die Wärmeleitfähigkeit λ
- g) Die Temperaturleitfähigkeit a

Alle diese Größen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, da eine Abhängigkeit von der Enthalpie zwar genauer, aber wie oben bereits erwähnt, von geringerem Interesse für die technische Verwertung dieser Daten wäre. Da sechs verschiedene Legierungen untersucht wurden und das zu einer großen Menge von Daten führte, wird an dieser Stelle nur der Datensatz für die Legierung Fe40/Ni60 näher beschrieben. Die anderen Ergebnisse werden anhand von Least - Squares - Fits präsentiert.

5.1 Die Fe40/Ni60 Legierung

Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Enthalpie von der Temperatur. Sie kann durch folgende Polynome - die sich als Least -Squares - Fits von etwa zehn Einzelmessungen ergeben - angegeben werden:



<u>Abb. 18:</u> Die spezifische Enthalpie H in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die volle Linie gibt die eigenen Messungen an, die gestrichelte Linie einen aus c_p -

Messungen von Kaschnitz, [1996 a] errechneten Enthalpieverlauf.

Die strichlierte Kurve gibt Werte an, die aus der spezifischen Wärmekapazität errechnet wurden. Die Übereinstimmung der gemessenen mit der aus der Wärmekapazität gerechneten Enthalpie ist für alle hier untersuchten Legierungen so gut wie in dem gezeigten Fall.

Der Verlauf der Wärmekapazität wurden von Kaschnitz mit einem Differential - Scanning - Kalorimeter am Österreichischen Gießereiinstitut in Leoben gemessen [Kaschnitz, 1996a]. Das Ergebniss dieser Messung an Fe40/Ni60 ist in Abbildung 19 dargestellt.



<u>Abb. 19:</u> Die spezifische Wärmekapazität c_p von Fe40/Ni60 in Abhängigkeit von der Temperatur T, aus Messungen mittels eines Differential - Scanning -Kalorimeters [Kaschnitz, 1996 a].

Die Abweichung der gemessenen Enthalpie von jener aus den c_p -Werten errechneten liegt zwar innerhalb der Fehlerbalken, dürfte aber trotzdem ein systematischer Fehler sein, da bei allen fünf Legierungen (für die Invar - Legierung war es nicht möglich, solche Messungen durchzuführen, da das Metall nicht in den benötigten Dimensionen zur

Verfügung stand) die durch Pulsheizung erhaltenen Werte etwas zu hoch waren. Dies läßt sich dadurch erklären, daß durch die kurze Aufheizdauer der Festkörper nicht in der Lage ist, nach dem Phasenübergang bei etwa 830 K, in den energetisch niederen Zustand zu relaxieren, d. h. die Spitze in der Wärmekapazität spez. (Abb. 19) geht nicht soweit wie im thermodynamischen Gleichgewicht zurück, was zu den etwas höheren Enthalpiewerten führt. Diese Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht gleicht sich aber spätestens beim Schmelzübergang aus, so daß die Werte für den flüssigen Bereich wieder jenen im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen.

Die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht während des Schmelzüberganges kommt dadurch zustande, daß die Legierung in einen ungeordneten Zustand übergeht, in dem die Wechselwirkung der Atome (z. B. durch Gitterkräfte) wesentlich geringer ist. Außerdem können Ortswechsel von Atomen in einer Flüssigkeit wesentlich schneller stattfinden, da sie auf Konvektion und nicht wie im Festkörper auf der wesentlich langsameren Diffusion beruhen.

Für den unkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur:

Polynom (ρ_0 in $\mu\Omega$.m) gilt im	Temperaturbereich
$\rho_0(T) = 1,068 + 5,041 \ge 10^{-5} T$	1200 K < T < 1707 K
$\rho_0(T) = 1,169 + 3,591 \text{ x } 10^{-5} \text{ T}$	1710 K < T < 2400 K

Für den spez. Widerstand unter Berücksichtigung der Querschnittszunahme erhält man folgende Polynome:

Polynom (ρ_{korr} in $\mu\Omega.m$) gilt im	Temperaturbereich
$\rho_{korr}(T) = 1,015 + 1,299 \text{ x } 10^{-4} \text{ T}$	1200 K < T < 1707 K
$\rho_{\text{korr}}(T) = 1,053 + 1,844 \text{ x } 10^{-4} \text{ T}$	1710 K < T < 2400 K

Diese Zusammenhänge sind in Abb. 20 graphisch dargestellt:



<u>Abb. 20:</u> Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ von der Temperatur T. Die strichlierte Kurve zeigt die Werte ohne Korrektur der Querschnittszunahme, die volle Linie gibt die korrigierten Werte an.

Für die Widerstandswerte stehen keine Vergleichswerte zur Verfügung, da Messungen an Legierungen mittels der ohmschen Pulsheizmethode eine hier neue Anwendung dieser Methode ist. Außerdem bietet das Gebiet der Legierungen eine beinahe unbegrenzte Möglichkeit von Kombinationen, so daß es selbst bei Beschränkung auf technisch wichtige Legierungen sehr unwahrscheinlich ist, Daten für eine gewünschte Legierungen zu erhalten. Die ermittelten Widerstandswerte für die sechs Legierungen liegen zwischen den Werten der Reinelemente (siehe Abb. 36), sodaß auch die Ergebnisse für den spezifischen elektrischen Widerstand, innerhalb der Fehlerbalken, als richtig betrachtet werden können.

Aus den Messungen für die Querschnittszunahme kann man mittels Gleichung (21) direkt die Dichte der Legierung bestimmen, da eine Expansion in axiale Richtung in der kurzen Zeit des Experimentes nicht stattfindet. Man erhält für die Dichte (graphische Darstellung in Abb. 21):



<u>Abb. 21:</u> Dichte d in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die volle Linie gibt die eigene Messung an, die gestrichelte Linie einen Dichteverlauf, berechnet aus Dilatometermessungen [Kaschnitz, 1996 b].

Die Dichtewerte stimmen für dieses Material sehr gut mit den aus einer statischen Meßmethode erhaltenen Werten überein. Für Legierungen, welche im festen Zustand eine Phasenumwandlung durchmachen, ist dies nicht immer der Fall, wie in Abb. 25 gezeigt wird.

Die Wärmeleitfähigkeit λ ergibt sich aus Gleichung (24) und führt zu dem in Abbildung 22 gezeichneten Verlauf.

Polynom (λ in W/ K.m) gilt im	Temperaturbereich
$\lambda(T) = 4,500 + 1,717 \times 10^{-2}.T$	1200 K < T < 1707 K
$\lambda(T) = 9,063 + 1,261 \times 10^{-2}.T$	1710 K < T < 2400 K



<u>Abb. 22:</u> Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur T.

Für diese Werte stehen keine Vergleichsdaten aus der Literatur zur Verfügung, jedoch erscheint der Verlauf qualitativ richtig und in der gleichen Größenordnung wie die Wärmeleitfähigkeit von technisch verwendeten Stählen [Kaschnitz, 1996 c]. Die Richtigkeit des WIEDEMANN - FRANZschen Gesetzes kann durch einen Vergleich der Werte für die Temperaturleitfähigkeit mit Ergebnissen von Laserflash - Messungen überprüft werden [Groboth, 1996].

Aus den Wärmeleitfähigkeitsdaten erhält man in weiterer Folge die Temperaturleitfähigkeit a. Diese Größe hat den Vorteil, daß die Korrektur für die Querschnittszunahme keinen Einfluß hat, da sie in Gleichung 25 nicht eingeht. Es ergibt sich für a (Darstellung in Abb. 23):

Polynom (a in cm²/s) gilt im Temperaturbereich a(T) = 4,679 x 10^{-7} + 4,841 x 10^{-9} T 1200 < T < 1707 K a(T) = 3,291 x 10^{-7} + 2,610 x 10^{-9} T 1710 < T < 2400 K



<u>Abb. 23:</u> Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die Punkte geben Messungen von Ing. G. Groboth (Institut für Werkstoffcharakterisierung, Seibersdorf) an, die volle Linie resultiert aus eigenen Messungen.

Wie man sieht ist das Pulsheizverfahren auch hier zu schnell, um die Vorgänge im festen Zustand aufzulösen, d. h. den Phasenumwandlungen bleibt nicht genug Zeit um sich dem Gleichgewichtszustand zu nähern, und es ergeben sich daher mit diesem schnellen Entladekreis im festen Zustand zu hohe Werte. Nach dem Schmelzübergang dürfte sich die Legierung aber wieder dem thermodynamischen Gleichgewicht genähert haben, so daß diese Werte besser gesichert sind.

Daß diese Methode (Ermittlung von λ und a mit Hilfe des WIEDEMAN - FRANZschen Gesetzes) im Prinzip zulässig ist, zeigt die Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit aus Messungen an einem langsamen Entladungskreis für Eisen (Abb. 24).



<u>Abb. 24:</u> Temperaturleitfähigkeit a von reinem Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die Punkte sind aus Werten von Cezairliyan u. McClure [1973], die mit einer Aufheizrate von ca. 3000 K/s ermittelt wurden, gerechnet, die volle Linie zeigt Daten von Groboth, [1996].

Man sieht aus dieser Abbildung, bei der in einem langsamen Entladungskreis (dT/dt ≈ 2500 K/s, also um fünf Größenordnungen langsamer als in dieser Arbeit) von Cezairliyan u. McClure [1973] ermittelte Werte zur Berechnung von a für reines Eisen verwendet wurden, daß das WIEDEMANN - FRANZsche Gesetz prinzipiell Gültigkeit hat, und die Anwendung im festen Zustand von der Aufheizrate abhängt. Die Unterbrechung der Meßdaten bei etwa 1700 K rühren von der γ - δ Phasenumwandlung her, wo keine Werte ermittelt wurden.

Da der Schmelzübergang auch bei hohen Aufheizraten nur wenige Kelvin vom thermodynamischen Gleichgewicht abweicht, kann man annehmen, daß auch die Werte für die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit im flüssigen Zustand solchen im Gleichgewicht entsprechen. Zur Zeit wird von einigen Arbeitsgruppen daran gearbeitet, die Laserflashmethode zur Bestimmung von a für den flüssigen Bereich zu adaptieren, so daß eine Überprüfung dieser Vermutung schon in nächster Zeit möglich sein wird. Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse für die Legierung Fe40/Ni60 findet sich in Tabelle 3.

Т	Н	$ ho_{korr}$	λ	а
1200	542,4	1,171	25,10	6,28 x 10 ⁻²
1300	591,0	1,184	26,82	6,76 x 10 ⁻²
1400	639,6	1,197	28,54	7,25 x 10 ⁻²
1500	688,2	1,210	30,26	7,73 x 10 ⁻²
1600	736,8	1,223	31,97	8,21 x 10 ⁻²
1700	785,4	1,236	33,69	8,70 x 10 ⁻²
1707 (s)	788,8	1,237	33,81	8,73 x 10 ⁻²
1710 (l)	1065,5	1,368	30,63	4,80 x 10 ⁻²
1800	1140,3	1,385	31,76	5,03 x 10 ⁻²
1900	1223,4	1,403	33,02	5,29 x 10 ⁻²
2000	1306,5	1,421	34,28	5,55 x 10 ⁻²
2100	1389,6	1,440	35,54	5,81 x 10 ⁻²
2200	1427,7	1,459	36,80	$6,07 \ge 10^{-2}$
2300	1555,8	1,477	38,07	6,33 x 10 ⁻²
2400	1638,9	1,500	39,33	$6,59 \ge 10^{-2}$

<u>Tab. 3:</u> Wertetabelle der wichtigsten thermophysikalischen Daten für Fe40/Ni60. H Enthalpie, ρ_{korr} korrigierter elektrischer Widerstand, λ Wärmeleitfähigkeit, a Temperaturleitfähigkeit.

5.2 Meßergebnisse der fünf anderen Legierungen

Die Meßergebnisse der restlichen fünf Legierungen werden in Form von Least - Squares - Fits präsentiert, und nur falls die Kurven eine Besonderheit aufweisen, als Abbildung gezeigt.

Tabelle 4 gibt die Einheiten an, die im weiteren Verlauf in diesem Kapitel verwendet werden, Tabelle 5 zeigt die Größen welche zur Auswertung der Meßgrößen notwendig sind.

<u>Tab. 4:</u> Verwendete Einheiten, T Temperatur, H Enthalpie, ρ spez. elektrischer Widerstand, d Dichte, λ Wärmeleitfähigkeit, a Temperaturleitfähigkeit

Größe	Einheit
Т	K
Н	kJ/kg
ρ	μ Ω.m
d	kg/m ³
λ	W/K.m
a	cm ² /s

<u>Tab. 5:</u> Schmelzbeginn T_s , Schmelzende T_1 und Dichte bei Raumtemperatur d_0 . Werte für T_S und T_L aus [Hansen, 1958], Werte für d_0 aus eigenen Messungen.

Legierung	T _S	T _L	d_0
Fe20/Ni80	1712	1715	8734
Fe40/Ni60	1707	1710	8583
Fe50/Ni50	1709	1715	8328
Fe64/Ni36	1717	1727	8000
Fe80/Ni20	1740	1755	8038
Fe90/Ni10	1763	1777	8150

Die Tabellen 6 bis 11 geben die Koeffizienten für die Least -Squares - Fits an. Dabei gilt in allen Fällen folgende Bezeichnung:

fest: physik. Größe = a + b.T

flüssig: physik. Größe = c + d.T

Größe	а	b	С	d
Н	-41,4	0,480	-186,3	0,736
$ ho_0$	0,732	1,566.10 ⁻⁴	1,068	4,908.10 ⁻⁵
ρ_{korr}	0,738	1,970.10 ⁻⁴	1,073	1,102.10 ⁻⁴
d	8526	-0,238	8555	-0,337
λ	9,460	$1,726.10^{-2}$	6,585	1,558.10 ⁻²

а	$2,045.10^{-2}$	4,650.10 ⁻⁵	5,632.10 ⁻³	2,978.10 ⁻⁵
	1001:00			

<u>Tab. 7:</u> Fe40/Ni60

Größe	а	b	С	d
Н	-40,8	0,483	-340,0	0,828
$ ho_0$	1,068	5,041.10 ⁻⁵	1,169	3,591.10 ⁻⁵
ρ_{korr}	1,015	1,299.10 ⁻⁴	1,053	1,844.10 ⁻⁴
d	8898	-0,519	8996	-0,746
λ	4,500	1,717.10 ⁻²	9,063	1,261.10 ⁻²
a	4,679.10 ⁻³	4,841.10 ⁻⁵	3,291.10-3	2,610.10 ⁻⁵

<u>Tab. 8:</u> Fe50/Ni50

Größe	а	b	С	d
Н	-50,6	0,486	-355,5	0,831
$ ho_0$	1,093	6,680.10 ⁻⁵	1,210	3,392.10 ⁻⁵
$ ho_{korr}$	1,060	1,543.10 ⁻⁴	1,116	1,904.10 ⁻⁴
d	8441	-0,495	8563	-0,724
λ	4,705	1,576.10 ⁻²	7,956	1,235.10 ⁻²
a	6,202.10 ⁻³	4,949.10 ⁻⁵	$2,784.10^{-3}$	2,631.10-5

Tab. 9: Fe64/Ni36 (Invar®)

Größe	а	b	с	d
Н	-104,5	0,519	-334,7	0,800
$ ho_0$	1,156	7,382.10 ⁻⁵	1,312	1,099.10 ⁻⁵
$ ho_{korr}$	1,150	$1,605.10^{-4}$	1,278	1,409.10 ⁻⁴
d	7902	-0,410	7977	-0,566
λ	4,821	1,438.10 ⁻²	5,432	1,296.10 ⁻²
a	6,482.10 ⁻³	4,222.10-5	8,988.10 ⁻⁴	2,823.10-5

<u>Tab. 10:</u> Fe80/Ni20

Größe	a	b	С	d
Н	-39,2	0,513	-354,7	0,858
$ ho_0$	1,057	9,939.10 ⁻⁵	1,169	5,582.10 ⁻⁵
$ ho_{korr}$	1,001	2,053.10 ⁻⁴	1,038	2,395.10 ⁻⁴
d	8248	-0,557	8354	-0,782
λ	6,196	1,448.10 ⁻²	9,927	1,114.10 ⁻²

	a	8,518.10 ⁻³	4,339.10 ⁻⁵	4,681.10 ⁻³	2,538.10-5
--	---	------------------------	------------------------	------------------------	------------

Größe	а	b	с	d
Н	77,5	0,459	-368,3	0,875
$ ho_0$	1,050	9,192.10 ⁻⁵	1,205	$2,104.10^{-5}$
$ ho_{korr}$	0,988	1,953.10 ⁻⁴	1,042	2,188.10 ⁻⁴
d	8425	-0,572	8684	-0,904
λ	6,216	1,486.10 ⁻²	9,616	1,171.10 ⁻²
a	9,054.10-3	4,890.10 ⁻⁵	1,818.10 ⁻³	2,664.10 ⁻⁵

Tab. 11: Fe90/Ni10

Eine Besonderheit weist der Dichteverlauf der Legierung Fe90/Ni10 auf, der in Abbildung 25 dargestellt ist.



<u>Abb. 25:</u> Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur für die Fe90/Ni10 Legierung. Die strichlierte Linie gibt Werte aus Dilatometermessungen an [Kaschnitz, 1996 b], die volle Linie resultiert aus eigenen Messungen.

Aus dieser Abbildung erkennt man, daß der Festkörper bei einer Temperatur von etwa 900 K eine Phasenumwandlung durchmacht.

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 1) kann man entnehmen, daß das eine Umwandlung von einem kubisch raumzentrierten α - Kristall zu einem kubisch flächenzentrierten γ - Kristall ist. Dabei zieht sich der Festkörper aufgrund des dichteren Baues der γ - Phase zusammen. Dies benötigt aber wegen der relativ langsamen Diffusionsvorgänge einige Zeit, die dem Kristall bei der Pulsheizmethode nicht zur Verfügung steht. Deshalb wird diese Kontraktion "überfahren", d. h. der Draht dehnt sich weiter aus, und erreicht erst nach dem Schmelzübergang (zwischen 1763 K und 1777 K) wieder annähernd das thermodynamische Gleichgewicht.

Große Probleme bereitete die Widerstandsmessung des Werkstoffes Fe90/Ni10. Diese Werte zeigten eine Abweichung der Einzelmessungen untereinander von bis zu 20 %. Da die Reproduzierbarkeit der Messungen in allen anderen Fällen sehr gut war (Abweichungen untereinander geringer als 2 %) wurde die Ursache für diesen Sachverhalt in der Kristallstruktur des Drahtes vermutet. Abbildung 26 zeigt ein Schliffbild des nicht wärmebehandelten Drahtes.



<u>Abb. 26:</u> Elektronenmikroskopbild [Gollob, 1996], des nicht wärmebehandelten Fe90/Ni10 Drahtes mit einer Vergrößerung von V = 810.

Die Größe der Körner kann mit durchschnittlich 0,03 mm angenommen werden. Nach einer Glühbehandlung, (die von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Leisch, am Institut für Festkörperphysik der TU - Graz im Hochvakuum durchgeführt wurde)

- 200 Minuten bei 900 °C
 - 90 Minuten bei 1100 °C

wurde die in Abbildung 27 gezeigte Korngröße erreicht. Man sieht, das die Körner, nicht wie vorgesehen kleiner, sondern größer wurden. Das führte zu einer noch schlechteren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Erst in einem zweiten Glühversuch mit:

- 15 Minuten bei 1100 °C
- 60 Minuten bei 900 °C

wurde das erwünschte feine Gefüge (siehe Abb. 28) erreicht und eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen erhalten.



<u>Abb. 27:</u> Gefügeschliff des Fe90/Ni10 Drahtes nach einer falsch gewählten Glühbehandlung. Die Vergrößerung beträgt V = 810 [Gollob, 1996].



<u>Abb. 28:</u> Gefügeschliff des Fe90/Ni10 Drahtes nach erfolgreicher Wärmebehandlung. Vergrößerung V = 810 [Gollob, 1996].

Aus der Tatsache, daß feinkörnige Proben reproduzierbarere Messungen ermöglichen, kann man schließen, daß die Phasenumwandlungen für diese feinen Gefüge schneller vor sich gehen (kleinere Diffusionswege) und der Draht dem thermodynamischen Gleichgewicht näher ist. Eine Untersuchung, wie stark die Werte von der Korngröße abhängen und ob die Temperaturleitfähigkeit eines feinkörnigen Drahtes weniger von den in Seibersdorf ermittelten Werten abweicht, konnte in dieser Arbeit nicht überprüft werden, da eine Anlage zur Wärmebehandlung der Drähte nicht direkt zur Verfügung stand und für die Legierung Fe90/Ni10 auch keine Temperaturleitfähigkeitsdaten vorliegen.

Weiters sind an dieser Stelle noch die Werte für die Temperaturleitfähigkeit a der beiden anderen, von Herrn Ing. G. Groboth in Seibersdorf, gemessenen Legierungen von Interesse, da man daraus erkennen kann, daß die Phasenumwandlungen im festen Zustand "überfahren" werden. D. h. der Knick kurz nach dem Minimum bei etwa 680 K kann mit der Pulsheizmethode nicht aufgelöst werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, daß sich die Legierung während des Schmelzvorganges wieder dem Gleichgewichtszustand nähert und die Daten für den flüssigen Zustand neben dem in Kapitel 6 angegebenen Fehler keinen zusätzlichen systematischen Fehler aufweisen.



<u>Abb. 29:</u> Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die Fe50/Ni50 - Legierung. Die Punkte sind Werte aus [Groboth, 1996], die volle Linie zeigt die aus eigenen Messungen ermittelte Werte.



<u>Abb. 30:</u> Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die Fe80/Ni20 - Legierung. Die Punkte stellen

ieder Werte aus [Groboth, 1996] dar, die Linie zeigt eigene Ergebnisse.

Man sieht auch bei diesen beiden Legierungen, daß unterhalb des Schmelzbereiches eine Abweichung der hier ermittelten Werte von den in Seibersdorf gemessenen Daten auftritt. Man könnte zwar durch Variation der LORENTZ - Zahl L (diese bewegt sich laut Literaturangaben in einem Bereich von 2,25.10⁻⁸ V^2/K^2 bis 2,6.10⁻⁸ V^2/K^2) die gerechneten Werte so verändern, daß im Überlappungsbereich eine bessere Übereinstimmung mit den Werten von Groboth zustande kommt, jedoch wird davon abgesehen, da über die

Von Groboth zustande kommt, jedoch wird davon abgesenen, da über die LORENTZ - Zahl hier nicht spekuliert werden soll und die Übereinstimmung der Daten von Cezairliyan und Groboth mit $L = 2,45.10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ausgezeichnet ist.

5.3 Vergleich der Ergebnisse untereinander

Tabelle 12 zeigt die thermophysikalischen Daten am Schmelzübergang sämtlicher sechs Legierungen.

<u>Tab. 12:</u> Schmelzübergangswerte der sechs untersuchten Fe - Ni - Legierungen. Enthalpie am Schmelzbeginn H_s und am Schmelzende H_L, Schmelzenthalpie Δ H, spezifischer Widerstand am Schmelzbeginn ρ_{s} und am Schmelzende ρ_{L} sowie spezifische Wärmekapazität in der flüssigen Phase c_{pL} . Werte für Nickel aus [Obendrauf, 1993], für Eisen aus [Beutel, 1994].

Legierung	Hs	H_{L}	ΔH	$ ho_{\rm S}$	$ ho_{ m L}$	c_{pL}
Nickel	800,0	1107,0	307,0	0,600	0,847	760,0
Fe20/Ni80	780,6	1076,5	295,8	1,075	1,261	736,3
Fe40/Ni60	788,8	1065,5	276,3	1,237	1,368	827,7
Fe50/Ni50	779,7	1069,4	289,7	1,324	1,442	830,9
Fe64/Ni36	786,7	1047,7	261,0	1,426	1,521	800,5
Fe80/Ni20	853,8	1150,7	296,9	1,358	1,458	857,8
Fe90/Ni10	886,6	1185,7	299,1	1,332	1,431	874,5
Eisen	1040,0	1306,0	266,0	1,420	1,500	825,0

Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der Enthalpie von der Eisenkonzentration am Ende des Schmelzüberganges.



<u>Abb. 31:</u> Enthalpie am Ende des Schmelzüberganges H_L in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration (in Gewichtsprozenten).

Aus dieser Abbildung sieht man, daß die Werte für die Enthalpie von den Nickelwerten dominiert werden. Besonders interessant ist, daß die Enthalpie von Fe64/Ni36 unter dem Wert von reinem Nickel liegt. Die Enthalpiewerte sinken von reinem Nickel bis zur Fe64/Ni36 - Legierung, die das Minimum darstellt. Für Fe80/Ni20 und Fe90/Ni10 nähern sich die Werte jenem des reinen Eisens.

Dieses Minimum bei Fe64/Ni36 steht wieder mit den vielen Anomalien des Invar - Werkstoffes in einem Zusammenhang. In Abbildung 32, die den spezifischen elektrischen Widerstand am Ende des Schmelzübergangs der sechs Legierungen in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration zeigt, ist eine so starke Dominanz einer der beiden Legierungselemente nicht zu erkennen, jedoch liegen alle Werte der Legierungen näher an den Werten für reines Eisen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 36 noch etwas besser zu erkennen.



<u>Abb. 32:</u> Widerstand am Ende des Schmelzüberganges ρ_0 in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration (ohne Berücksichtigung der Querschnittszunahme).

Dieser Verlauf wurde für den spezifischen Widerstand ohne Berücksichtigung der Querschnittszunahme gezeigt, da solche Vergleichsdaten für Nickel und Eisen zur Verfügung stehen und die Fehler dieser Werte geringer sind.

Ein Zusammenhang der Meßergebnisse mit der MATHIESSEN - Regel

(26)
$$\rho_{1-2} = \rho_0 + \chi_1 \cdot \rho_0 + \chi_2 \cdot \rho_2$$

 $(\rho_{1-2} \text{ spezifischer Widerstand einer Legierung}, \rho_0 \text{ Konstante}, \rho_{1,2} \text{ spez. Widerstand der Legierungskomponente 1 bzw. 2,}$

 $\chi_{1,2}$ molare Konzentration der Legierungskomponente 1 bzw. 2)

ist hier nicht festzustellen. Außerdem bereitet die Ermittlung der Konstanten ρ_0 im allgemeinen große Schwierigkeiten, so daß einer Abschätzung des Widerstandes mit Hilfe dieser Regel kaum eine praktische Bedeutung zukommt. Ein Vergleich der gemessenen Werte mit Werten aus der MATHIESSEN - Regel für Pulsheizexperimente wurde erstmals von Cezairliyan, [1974] durchgeführt.

Eine bessere Übereinstimmung der Meßdaten mit einem anderen empirischen Gesetz der Metallphysik, der KOPP - NEUMANN - Regel, ist bei der spezifischen Wärmekapazität des flüssigen Zustands gegeben. Abbildung 33 zeigt den konzentrationsabhängigen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität

im flüssigen Zustand, die strichpunktierte Gerade gibt den mittels der KOPP - NEUMANN - Regel erhaltenen Verlauf an.



<u>Abb. 33:</u> Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck im flüssigen Zustand c_{pL} in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration. Die strichlierte Linie zeigt die mit der KOPP - NEUMANN - Regel berechneten Werte.

Die KOPP - NEUMANN - Regel besagt, daß sich die spezifische Wärmekapazität additiv aus den Werten der einzelnen Legierungsbestandteile zusammensetzt:

$$c_{p1-2} = \kappa_1 \cdot c_{p1} + \kappa_2 \cdot c_2$$
(27)

 $(c_{p1-2} \text{ spezifische Wärmekapazität einer Legierung,}$ $\kappa_{1,2}$ Massenkonzentrationen der Legierungselemente 1 bzw. 2, $c_{p1,2}$ spez. Wärmekapazitäten der Legierungselemente 1 bzw. 2)

Diese Regel ist vor allem im flüssigen Zustand gut erfüllt, da es in diesem Bereich keine intermetallischen Verbindungen gibt und die Schmelze aus zwei Flüssigkeiten besteht, die nur gering miteinander in Wechselwirkung stehen.

Den konzentrationsabhängigen Verlauf der Schmelzenthalpien zeigt Abbildung 34. Die Schmelzenthalpie ist im gesamten Konzentrationsbereich etwa gleich groß. Das rührt daher, daß die beiden Elemente Eisen und Nickel im Periodensystem nur durch ein Element (Co) voneinander getrennt sind Eigenschaften (wie z. B. und ähnliche atomare Atomradius und daß Atomgewicht) haben. Das führt dazu. im gesamten Konzentrationsbereich eine vollständige Mischbarkeit beiden der vorliegt Unabhängigkeit Komponenten und nahezu eine der Schmelztemperaturen von der Konzentration besteht.





Eine Zusammenstellung der vollständigen Enthalpieverläufe zeigt Abbildung 35.



<u>Abb. 35:</u> Enthalpie H in Abhängigkeit von der Temperatur T für sämtliche sechs Legierungen. Werte für Eisen aus [Beutl, 1994], für Nickel aus [Obendrauf, 1993]. Der Fehler der Enthalpiemessung beträgt 3 %, jener der Temperaturmessung 4 %.

Wie bereits in Abbildung 31 zu erkennen war, sieht man in dieser Abbildung, daß die Enthalpiewerte für Invar (Fe64/Ni36) niedriger als die Werte von reinem Nickel sind. Die Dominanz des Nickels in der Abhängigkeit H(T) ist auch hier wieder zu erkennen. Den Verlauf der unkorrigierten spezifischen Widerstände sämtlicher sechs Legierungen zeigt Abbildung 36.



<u>Abb. 36:</u> Spezfischer Widerstand ρ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur T für sämtliche vermessenen Legierungen. Werte für Eisen aus [Beutl, 1994], für Nickel aus [Obendrauf, 1993]. Der Fehler der Widerstandsmessung beträgt 3 %, jener der Temperaturmessung 4 %.

Diese Abbildung zeigt, daß die spezifischen elektrischen Widerstände der Eisen - Nickel Legierungen in der Nähe des Eisenwertes liegen. Außerdem ist die Änderung des Widerstandssprunges am Schmelzübergang gut ersichtlich. Nickel hat eine sehr große Widerstandsänderung am Schmelzpunkt. Man kann erkennen, daß die Zugabe von Eisen diesen Sprung verkleinert und sich die Widerstandsänderung am Schmelzübergang stetig dem Eisenwert nähert.

6. Fehlerbetrachtung

In diesem Kapitel wird der Fehler der einzelnen Meßgrößen und der daraus berechneten Werte abgeschätzt. Die gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit Literaturdaten, vor allem von reinen Elementen (siehe z. B. [Melnitzky, 1991]), läßt vermuten, daß die geschätzten Höchstfehler jedoch nicht erreicht werden.

Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen, und die Tatsache, daß die Polynome den Mittelwert von jeweils ungefähr 10 Einzelmessungen darstellen, läßt den statistischen Fehler gegenüber dem systematischen als vernachlässigbar erscheinen.

Der Fehler der Strommessung setzt sich aus dem Fehler der Stromsonde, der vom Werk mit 0,5 % angegeben wird, dem Digitalisierungsfehler der etwa gleich groß ist, und dem Einfluß des Skineffektes zusammen. Letzterer ist sehr schwer abzuschätzen. Aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse mit jenen aus statischen Methoden kann aber angenommen werden, daß der Gesamtfehler der Strommessung geringer als 1 % ist.

Die Spannungsmessung wird durch den Fehler der Spannungsteiler (0,5 %) und der Ungenauigkeit der Kompensation des induktiven Spannungsanteiles verfälscht. Der Fehler dürfte aber 2 % nicht überschreiten.

Mit dem Meßkatetometer kann die Länge des Meßdrahtes auf $\pm 0,1$ mm bestimmt werden. Der daraus resultierende Fehler ist sehr gering, und übersteigt gemeinsam mit dem Fehler des Durchmessers und der Massendichte die

0,5 % - Marke nicht.

Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, ist der Fehlereinfluß des Emissionskoeffizienten auf die Temperaturmessung gering. Einen größeren Einfluß hat die Nichtlinearität des Pyrometerverstärkers, das führt zu einer Unsicherheit der Temperaturmessung von bis zu 4 %.

Eine weitere Unsicherheit stellt die Ermittlung der radialen Expansion des Drahtes mit der CCD - Kamera dar. Die ausgezeichnete Übereinstimmung des Dichteverlaufes mit den statisch ermittelten Werten (Abb. 22) und der Umstand, daß das Ergebnis der Mittelwert mehrer Messungen ist, läßt die Annahme zu, daß der Fehler der Querschnittskorrektur und der daraus ermittelten Dichte nicht größer als 3 % ist.

Die Enthalpiemessung wird durch die Annahme eines isobaren Experimentverlaufes nur gering verfälscht. Von Kaschnitz, [1992] wurde der Fehler der Enthalpie mit 3 % abgeschätzt.

Die Schmelzenthalpie ist die Differenz zweier Enthalpiewerte. Der doppelte Fehler der Einzelergebnisse ist 6 % und wird sicher nicht erreicht.

Die spezifische Wärmekapazität ist mit dem Fehler der Enthalpieund dem der Temperaturmessung behaftet. Er beträgt im festen Zustand nicht mehr als

10 %. Im flüssigen Zustand erhält man für die Ausgleichsgerade einer Einzelmessung einen Regressionsgrad der größer als 0.995 ist. Außerdem streuen die Ergebnisse der Einzelmessungen weniger als 5 %. Der Gesamtfehler wird zur Sicherheit mit 7 % angegeben.

Der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand wird durch Fehler der Strommessung und der Spannungsmessung verfälscht. Der Fehler kann mit 3 % angegeben werden. Für den korrigierten Wert dieser Größe kommt noch der Fehlereinfluß der Expansionsmessung dazu, er dürfte aber insgesamt 5 % nicht überschreiten.

Der Fehler der Wärmeleitfähigkeit sowie der Temperaturleitfähigkeit wird vor allem durch die Unsicherheit der LORENTZ - Zahl bestimmt. Im festen Zustand kommt noch der Fehler durch die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht dazu. Eine Angabe des Fehlers ist für den festen Zustand nicht möglich, im flüssigen dürften die Werte mit einem Fehler von weniger als 15 % behaftet sein.

Einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Meßergebnisse hat die zeitliche Korrelation der Meßsignale und die Reinheit der Probe.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden die thermophysikalische Daten des Legierungssystems Eisen - Nickel mit Hilfe von ohmscher Pulsaufheizung von Drahtproben in einem Kondensatorentladungskreis bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die Untersuchung von Legierungssystemen mit dieser Methode prinzipiell möglich ist.

Abweichend von analogen Untersuchungen an Reinelementen wurden in dieser Arbeit erstmalig die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit aus dem Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Verwendung des WIEDEMANN - FRANZschen Gesetzes berechnet. Die Übereinstimmung mit Vergleichsdaten zeigt, daß dieses Verfahren angewendet werden kann, im festen Zustand jedoch zu Problemen führt, da die Legierung durch die schnelle Aufheizung vom thermodynamischen Gleichgewicht abweicht.

Die KOPP - NEUMANN Regel läßt eine Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Legierung aus den Werten der Reinelemente zu. Die Gültigkeit dieses empirischen Gesetzes konnte gezeigt werden. Eine Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch die MATHIESSEN - Regel ist ohne genau Kenntnis der darin vorkommenden Konstante nicht möglich.

Eine Abhängigkeit der Meßdaten von der Korngröße wurde nicht näher verfolgt. Es konnten jedoch Hinweise dafür gefunden werden, daß diesbezüglich Effekte auftreten.

Um von Legierungen im festen Zustand die thermophysikalischen Daten genau zu ermitteln (Phasenumwandlungen könnten aufgelöst werden) müßte ein noch langsamerer Entladekreis (im Millisekunden Bereich) aufgebaut werden. Weiters müßte dazu ein absolut messendes Pyrometer eingesetzt werden. Für eine genauere Bestimmung der Temperatur, sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand ist eine Bestimmung des Emissionskoeffizienten, etwa durch Ellipsometrie unumgänglich notwendig.

8. Literaturverzeichnis

- Bergmann L. und Schaefer C., 1987: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II 7. Auflage, Walter de Gruyter, New York
- Beutl M., Pottlacher G. and Jäger H., 1994: *Thermophysical Properties of Liquid Iron*, International Journal of Thermophysics, Vol. 15, No. 6, p 1323 1331
- Boboridis K., 1996: Kritische Daten von Gold, Diplomarbeit
- Cezairliyan A. and McClure J. M., 1973: *Thermophysical Measurements* on Iron Above 1500 K Using a Transient (Subsecond) Technique, Journal of Research of NBS. Vol 78, No. 1, p 1 - 4
- Cezairliyan A., 1974:Simultaneous measurements of heat capacity, electric resistivity, and hemispherical total emmitance of an alloy of niobium, tantalum, and tungsten in the range 1500 to 2800 K, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 6, p 735
- Gollob P., 1996: *Elektronenmikroskopische Untersuchung verschiedener Eisen - Nickel Legierungen*, private Mitteilung
- Goodfellow, 1996: *Temperature treatment of Fe Ni wires*, private Mitteilung von A. Scott
- Groboth G., 1996: *Temperaturleitfähigkeit verschiedener Eisen Nickel Legierungen*, gemessen am Institut für Werksoffkarakterisierung, Forschungszentrum Seibersdorf, private Mitteilung
- Hansen M., 1958: Constitutions of binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, New York
- Hixson R. S. and Winkler M. A., 1990: *Thermophysical Properties of solid and liquid Tungsten*, Int. Journal of Thermophys. Vo. 11, p 709 718
- Kaschnitz E., 1992: Bestimmung thermophysikalischer Daten verschiedener Metalle bei ohmscher Pulsaufheizung im Mikrosekundenbereich, Dissertation

- Kaschnitz E., 1996 a: Spezifische Wärmekapazität verschiedener Eisen -Nickel Legierungen, gemessen am Österreichischen Gießereiinstitut Leoben, private Mitteilung
- Kaschnitz E., 1996 b: *Expansionskoeffizienten verschiedener Eisen Nickel Legierungen*, gemessen am Österreichischen Gießereiinstitut Leoben, private Mitteilung
- Kaschnitz E., 1996 c: *Wärmeleitfähigkeit einiger technischer Stähle*, gemessen am Österreichischen Gießereiinstitut Leoben, private Mitteilung
- Kaschnitz E., Pottlacher G. and Jäger H., 1992: A New Microsecond Pulse-Heating System to Investigate Thermophysical Properties of Solid and Liquid Metals, Int. J. of Thermophysics, Vo. 13, p 699 -710
- Melnitzky S., 1991: Zur Problematik der Messung thermophysikalischer Daten von Graphit, Diplomarbeit
- Nussbaumer G., 1993: Weiterentwicklung der zeitaufgelösten Expansions- und Spannungsmessung bei Mikrosekunden-Pulsheizexperimenten, Diplomarbeit
- Obendrauf W., Kaschnitz E., Pottlacher G. and Jäger H., 1993: Measurements of Thermophysical Properties of Nickel with a New Highly Sensitive Pyrometer, International Journal of Thermophysics, Vol. 14, No. 3, p 417 - 426
- Peletskii V. E.,1988: Thermophysical properties of iron specimens of different purities at high temperatures, High Temperature - High Pressures, Vo. 21, p 377 - 382
- Weißmantel Ch. und Hamman C., 1980: Grundlagen der Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin

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

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

Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Konstantinos Boboridis und Dr. Wolodimir Didouch, die neben ihrer kompetenten Hilfeleistung weitersdafür sorgten, daß im Labor neben der Arbeit auch Spaß einzug fand.

Für die Durchführung mir nicht möglicher Messungen sei herzlichst den Herren Dr. Peter Gollob, Ing. Gerhard Groboth und ganz besonders Dr. Erhard Kaschnitz, der mir auch als Berater und Ideenspender zur Verfügung stand, gedankt.

Mein Dank gilt auch den Herren Rupert Mayerhofer von der Institutswerkstätte und Ing. Josef Pichler, der selbst wenn er keine Zeit hatte noch Zeit für mich hatte, sowie allen ungenannten Mitgliedern dieses Institutes, für das angenehme Arbeitsklima.

Achim Seifter

Institut für Experimentalphysik A - 8010, Graz Tel.: (0043316) 873 - 8649

Lebenslauf

Geburtsdatum:	19. Jänner 1972
Geburtsort:	Friesach Kärnten
Staatsbürgerschaft:	Österreich
Vater:	Jürgen Seifter, geb. 28. 8. 1952, ÖBB - Beamter
Mutter:	Sigrid Seifter, geb. 6. 11. 1949, Hausfrau
Geschwister:	Patrick Mohr, geb. 14. 3. 1969, Fachhochschüler
Heimatadresse:	Teufenbach 152
1978 - 1982:	Volksschule, Teufenbach
1982 - 1986:	Hauptschule, Scheifling
1986 - 1991:	Höhere Technische Bundeslehranstalt für Maschinenbau in Zeltweg
Mai 1991:	Reifeprüfung, Ausgezeichneter Erfolg
1991 - 1996:	Studium Technische Physik
Jän. 1994:	1. Staatsprüfung
SS 1996:	Laborassistent