

Dreifach-Fixpunktstrahler zur Kalibrierung von Strahlungsthermometern

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Ilmenau

von Herrn
Dipl.-Ing. Marc Schalles
geboren am 04.09.1977 in Eisenach/ Deutschland

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Grünwald, Technische Universität Ilmenau

Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Bauer, Universität Duisburg-Essen

PD Dr.-Ing. Frank Bernhard, Technische Universität Ilmenau

Eingereicht am: 15.04.2009

Verteidigt am: 21.12.2009

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2009000454

Kurzfassung

Hochgenaue Kalibrierungen von Strahlungsthermometern auf Basis der Internationalen Temperaturskala ITS-90 werden mittels Einzel-Fixpunktstrahlern realisiert. Dabei werden mindestens drei dieser Strahler mit unterschiedlichen Referenztemperaturen benötigt, um die gewöhnlich nichtlineare Kennlinie von Strahlungsthermometern zu bestimmen. Jeder dieser Strahler ist dabei in einen separaten Messaufbau bestehend aus einem Rohrofen mit Wärmerohr und Regeleinrichtung zur homogenen Temperierung, einer temperierten Blendenanordnung und Positioniereinrichtung eines Strahlungsthermometers integriert, wodurch ein erheblicher gerätetechnischer Aufwand bei einer Dreipunkt-Kalibrierung entsteht. Um diesen zu minimieren und zusätzlich den Justageaufwand für die Ausrichtung eines Strahlungsthermometers und die Dauer einer solchen Kalibrierung zu reduzieren, wurde ein Dreifach-Fixpunktstrahler (DFS) für Kalibrierungen im Temperaturbereich von 200 °C bis 700 °C entwickelt, der drei unterschiedliche Fixpunktsubstanzen in einer Zellen-Bauform enthält. An ihm kann ein Strahlungsthermometer die Temperaturen der drei Liquidus- und Solidusvorgänge dieser Fixpunktsubstanzen nach einmaliger Justage und in einem einzigen Aufheiz- und Abkühlvorgang messen und an ihnen kalibriert werden.

Zu Beginn der Entwicklung wurden für den DFS als geeignetste Fixpunktsubstanzen Aluminium (Erstarrungstemperatur 660,323 °C), Zink (419,527 °C) und Zinn (231,928 °C) und als das unter thermisch-mechanischen Gesichtspunkten geeignetste Zellenkörpermaterial die Aluminiumoxidkeramik C799 ausgewählt. Auf Grundlage dieser Materialauswahl erfolgte danach die optimale Dimensionierung der Bauform. Dazu wurden zunächst FEM-Berechnungen zur Grundanordnung der Fixpunktmaterialkammern und danach optimierende Berechnungen zur Dimensionierung dieser koaxialen, radialsymmetrischen Grundbauform durchgeführt. Deren Ziel war es, deutlich ausgeprägte Phasenumwandlungsvorgänge mit metrologisch gut auswertbaren Temperaturplateaus im Strahlerinneren und damit eine geringe Unsicherheit der Temperaturdarstellung zu erreichen. Die Berechnungen begleitend wurde diese Bauform schrittweise aufgebaut und Untersuchungen zu ihrer mechanischen Belastbarkeit und metrologischen Qualität durchgeführt. Nach erfolgreichen Tests des DFS wurden zwei unterschiedlich befüllte Varianten des DFS hergestellt.

Da bei Emissionsgradmessungen ein zu geringer spektraler Wandemissionsgrad der verwendeten Aluminiumoxidkeramik festgestellt wurde, erfolgte eine zusätzliche Beschichtung des Strahlerhohlraumes mit Hochtemperatur-Emissionsgradlack. Der daraus resultierende deutlich höhere effektive Hohlraumemissionsgrad des Strahlers wurde in Berechnungen nach der Monte-Carlo-Methode zu 0,99987 bestimmt.

Die Fixpunkttemperaturverläufe des DFS wurden mit einem Transfer-Strahlungsthermometer vermessen und in einer umfangreichen Messunsicherheitsbetrachtung die Fixpunkttemperaturen des DFS ermittelt. Dabei wurden unter anderem Einflüsse auf die Phasenumwandlungstemperatur selbst, aber auch Emissionsgradeffekte des Strahlerhohlraumes oder Wärmetransportvorgänge im DFS berücksichtigt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Unsicherheiten der DFS-Fixpunkttemperaturen im Bereich von 30 mK bis 90 mK liegen und damit Werte vergleichbarer Einzel-Fixpunktstrahler erreichen.

Abstract

High precision calibrations of radiation thermometers are performed by means of fixed-point blackbodies. In this case the determination of the typical nonlinear characteristic line of the thermometers requires at least three blackbodies with different reference temperatures. Each of them is integrated into a separate measurement setup consisting the following: a tubular furnace with heat pipe and temperature controller, a cooled diaphragm and the radiation thermometers positioning system. It is therefore an expensive process to achieve the calibration results. To minimize this high expenditure and to decrease the duration of such a multi-point calibration a triple-fixed-point blackbody (TFP) for calibrations between 200C and 700C was developed which contains three different fixed-point substances in its design. With TFP a radiation thermometer can be calibrated at the three liquidus and solidus temperatures of the substances within one heating and cooling cycle after only a single adjustment of the radiation thermometer.

At the beginning of the development aluminium (660,323 °C), zinc (419,527 °C) and tin (231,928 °C) were chosen as the most appropriate fixed-point substances. For the fixed-point cells crucible the ceramic alumina C799 was selected due to its well suiting thermo-mechanical properties. Based on this choice of materials the evaluation of the TFB's optimal design followed next. At first FEM-calculations of the arrangement of the three chambers filled with the fixed-point substances were carried out. Here it was found that most distinctive phase transformations with metrologically well analysable plateau curves develop in a coaxial, circular design of the TFP. In order to achieve a low uncertainty of the fixed-point temperature, the dimensions of the TFB were optimised in further calculations. Concomitantly to this the design was successively assembled with the mechanical strength and metrological quality validated.

After these tests passed successfully, two differently filled versions of the TFB were produced and the optimal parameters of the furnace heating cycles were determined.

Emissivity measurements using the alumina showed a wall emissivity which was not sufficient for the achievement of a high effective cavity emissivity. Therefore the cavity's wall was additionally painted with a high emissivity paint. Monte-Carlo-Calculations proved an increased blackbody emissivity to 0,99987 due to the measures named above.

The plateau temperature curves at the fixed-points were measured with a transfer standard radiation thermometer and the triple-fixed point blackbody's fixed-point temperatures were calculated using an uncertainty budget. Among others in this budget the influences on the phase transformation temperature itself, emissivity deviations of the cavity and heat transfer inside the TFB were considered. Thus it was proved that the uncertainties of the TFB's fixed-point temperatures lie within the range from 30 mK to 90 mK. Hence they are comparable with uncertainties achievable with conventional single fixed-point blackbodies

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Prozessmess- und Sensortechnik der Technischen Universität Ilmenau. Die Entwicklung des hier vorgestellten Dreifach-Fixpunktstrahlers fand im Rahmen eines Forschungsvorhabens der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) statt, der ich für die Bereitstellung der Finanzierung danke.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Dr. h.c. mult. Gerd Jäger, dem Leiter des Institutes, und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Grünwald, die es mir ermöglichten diese Arbeit anzufertigen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Frank Bernhard, dem Leiter der Forschungsgruppe Temperatur in Ilmenau, für wertvolle fachliche Ratschläge und kritische Diskussionen bei der Erstellung der Arbeit.

Außerdem möchte ich den Kollegen der Forschungsgruppe Temperatur, Dipl.-Ing. Silke Augustin, Dipl.-Ing. Helge Mammen, Dipl.-Ing. Gunter Krapf und Dr.-Ing. Götz Blumröder, den Kollegen des Instituts, insbesondere Dr.-Ing. Falko Hilbrunner und Mathias Röser, für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. Günther Neuer und Dipl.-Phys. Ekkehard Schreiber des Institutes für Kernenergetik der Universität Stuttgart für die interessante Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes und die Bereitstellung des Linearpyrometers.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bauer und Herrn Dipl.-Phys. Alexander Moldenhauer von der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Durchführung der Emissionsgradmessungen.

Den Kollegen der Physikalisch Technischen Bundesanstalt Berlin, Abteilung Strahlungsthermometrie, möchte ich für interessante Diskussionen und Unterstützung bei den Emissionsgradberechnungen danken.

Bei Frau Dr.-Ing. Kerstin Pfeiffer von der TU Ilmenau bedanke ich mich für die Erstellung der REM-Aufnahmen und die Durchführung der EDX-Messungen.

Besonders danke ich Katja, Pauline und Greta.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
Danksagung	VII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Die Darstellung der Temperatur	3
2.2. Strahlungsthermometer und ihre Kalibrierung	4
2.2.1. Arten von Strahlungsthermometern	4
2.2.2. Referenztemperaturstrahler zur Thermometerkalibrierung	6
2.2.3. Vergleich von Kalibriermethoden mit Hohlraumstrahlern	8
2.3. Phasenumwandlungen von Reinstmetallen	10
2.3.1. Schmelzen von Reinstmetallen	10
2.3.2. Erstarren von Reinstmetallen	11
3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers	13
3.1. Zielstellung und Randbedingungen	13
3.1.1. Messtechnische Zielstellung	13
3.1.2. Konstruktive Randbedingungen	14
3.2. Messaufbau mit Wärmerohrofen	14
3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs	15
3.3.1. Auswahl der Fixpunktmaterialien	15
3.3.2. Auswahl des Zellenkörperwerkstoffs	16
3.3.3. Erhöhung des Wandemissionsgrades durch Emissionsgradlack	19
3.3.4. Berechnung des effektiven Hohlraumemissionsgrades	20
3.4. Dimensionierung, Konstruktion und Realisierung des DFS	25
3.4.1. FEM-Berechnungen zur Ermittlung der Grundanordnung der mit Fixpunktmaterial befüllten Kammern	25
3.4.2. FEM-Berechnungen zur Optimierung der Zellenbauform	27
3.4.3. Konstruktion der optimierten DFS-Bauform	31
3.4.4. Untersuchungen zur mechanisch-thermischen Stabilität der Bauform	32
3.4.5. Befüllung der DFS-Bauform	32
3.4.6. Verschluss der DFS-Bauform	33
4. Messung der Fixpunkttemperaturen	35
4.1. Verwendete Strahlungsthermometer	35
4.1.1. Linearpyrometer LP 5	35

4.1.2.	IGA 12 TSP	36
4.1.3.	IGA 5	36
4.2.	Ermittlung der Fixpunkttemperatur aus dem Plateauverlauf	37
4.2.1.	Ermittlung der Liquidustemperatur	37
4.2.2.	Ermittlung der Solidustemperatur	39
4.3.	Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes	40
4.3.1.	Variante 1 - Aluminium in der äußeren Kammer	41
4.3.2.	Variante 2 - Aluminium in der inneren Kammer	46
4.4.	Messung der Fixpunkttemperaturen des DFS	50
4.4.1.	Gemessene Temperaturverläufe und ermittelte Solidus- und Liquidustemperaturen des DFS	50
5.	Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit	53
5.1.	Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}	54
5.1.1.	Druckabhängigkeit der Fixpunkttemperatur - δT_p	54
5.1.2.	Verunreinigungen der Fixpunktmaterialien - δT_{imp}	56
5.1.3.	Einfluss von thermischen Fluktuationen und der Struktur der Fixpunktsubstanz auf die Phasenumwandlungstemperatur - δT_{strukt}	63
5.1.4.	Budget der Abweichung der realen Phasenumwandlungstemperatur	64
5.2.	Temperaturabweichung durch Wärmetransportvorgänge im DFS - δT_{heat}	65
5.2.1.	Änderung der Bodentemperatur des Strahlers durch Strahlungswärmeverlust - δT_{rad}	65
5.2.2.	Änderung der Bodentemperatur durch axiale Wärmeleitung im DFS - δT_{cond}	67
5.2.3.	Budget der Fixpunkttemperaturänderung durch Wärmetransport	68
5.3.	Einfluss des effektiven Hohlraumemissionsgrades auf die Fixpunktstrahlertemperatur - δT_{ϵ}	69
5.3.1.	Berechnung des isothermen Hohlraumemissionsgrades - ϵ_{iso}	69
5.3.2.	Messung des Wandemissionsgrades - $\delta \epsilon_{\lambda}$	69
5.3.3.	Auftrag des Emissiongradlacks - $\delta \epsilon_{\text{lack}}$	69
5.3.4.	Fertigungstoleranz des Strahlerhohlraumes - $\delta \epsilon_{\text{fert}}$	70
5.3.5.	Nichtisothermie des Strahlerhohlraumes - $\delta \epsilon_{\text{non-iso}}$	70
5.3.6.	Unsicherheitsbudget des effektiven Hohlraumemissionsgrades	72
5.4.	Einfluss der Plateauauswertung auf die Fixpunkttemperatur - δT_{est}	74
5.4.1.	Bestimmung der Fixpunkttemperatur aus dem gemessenen Plateauverlauf - δT_{ind}	74
5.4.2.	Abweichung der Plateauform - δT_{form}	74
5.4.3.	Budget der Plateauauswertung	76
5.5.	Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen - δT_{rep}	76
5.6.	Gesamtunsicherheitsbudget der Fixpunkttemperaturen	77
5.7.	Vergleich der Fixpunkttemperaturen des Budgets und der LP 5-Messung	79
5.7.1.	Mittlere gemessene Fixpunkttemperatur - T_{fp}^*	79
5.7.2.	Unsicherheit der Kalibrierung des Strahlungsthermometers - δT_{kal}	79
5.7.3.	Reproduzierbarkeit - δT_{rep}	80
5.7.4.	Einfluss der Umgebungstemperatur - δT_u	80
5.7.5.	Size-of-Source-Effect - δT_{sse}	80
5.7.6.	Drift der Thermometerkennlinie - δT_{drift}	81

5.7.7. Messunsicherheitsbudget der pyrometrischen Temperaturmessung . . .	81
5.7.8. Vergleich der Fixpunkttemperaturen aus Budget und Messung	83
6. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen	85
7. Zusammenfassung	89
A. Anhang	93
Thesen zur Dissertation	107

1. Einleitung

Die Strahlungstemperaturmessung, auch Pyrometrie genannt, ist ein primäres Temperaturmessverfahren, mit dem aus der berührungslos gemessenen Strahldichte der Temperaturstrahlung direkt die Temperatur eines Messobjekts bestimmt werden kann. Häufige Anwendung findet sie bei Messungen an unzugänglichen Stellen, bei hohen Temperaturen oder wenn bei Temperaturmessungen das Messobjekt selbst nicht angetastet werden kann.

Im Hochtemperaturbereich ist die Strahlungstemperaturmessung von besonderer Bedeutung, da die Internationale Temperaturskala ITS-90 für Temperaturen oberhalb 961 °C mittels Strahldichteverhältnissen definiert ist. Die Temperaturskala wird damit direkt aus einer radiometrischen Messung abgeleitet. Im Niedertemperaturbereich bis unterhalb der Raumtemperatur nimmt der Anteil der Strahlungstemperaturmessung und damit auch die Häufigkeit von Kalibrierungen im Laufe der letzten Jahre kontinuierlich zu. Ein direkter Anschluss der Strahlungsthermometer an die ITS-90 wird hier über Niedertemperatur-Fixpunktstrahler z.B. am Zinn-, Zink- und Aluminiumerstarrungspunkt hergestellt.

Da die meisten Strahlungsthermometer eine deutlich nichtlineare Kennlinie besitzen, ist zu ihrer Bestimmung oder der Ermittlung einer Abweichungsfunktion eine Kalibrierung bei mehreren Referenztemperaturen nötig. Wird diese mit hochgenauen Einzel-Fixpunktstrahlern realisiert, um eine minimale Kalibrierunsicherheit zu erhalten, entsteht ein hoher gerätetechnischer und finanzieller Aufwand. Durch den notwendigen Einsatz eines speziellen Ofens mit Regeleinrichtung und Wärmerohr für jeden Fixpunktstrahler, sowie einer Positioniereinrichtung für das zu kalibrierende Strahlungsthermometer wird der messtechnische Vorteil einer Fixpunktkalibrierung mit direktem ITS-90-Anschluss relativiert.

Durch Integration mehrerer Fixpunkte in einen Strahler, ließe sich eine Vereinfachung des Messaufbaus und eine zeitliche Optimierung des Kalibrierverfahrens erreichen.

Mehrfach-Fixpunktzellen werden seit den achtziger Jahren zur Kalibrierung von Standard-Platinwiderstandsthermometern benutzt [17]. Mit diesen so genannten Multicells werden Tieftemperatur-Fixpunkte unterhalb der Temperatur des Eispunkts realisiert und versuchsweise auch Kalibrierungen bis zum Indium-Erstarrungspunkt erprobt [52]. Deren Bauformen sind jedoch, nicht nur wegen des anderen Temperaturbereiches der Fixpunkte, nicht zur Kalibrierung von Strahlungsthermometern geeignet.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist deshalb die Entwicklung eines Mehrfach-Fixpunktstrahlers im für die Kalibrierung von Strahlungsthermometern interessanten Temperaturbereich der Metallfixpunkte (156 °C - 1084 °C), dessen Fixpunkttemperaturen geringe Unsicherheiten um 100 mK, ähnlich Einzel-Fixpunktstrahlern, besitzen.

Es wurde untersucht, ob eine Konstruktion eines thermisch optimierten Mehrfach-Fixpunktstrahlers möglich ist, die einerseits die technologisch geeignete Fertigung und Befüllung der Fixpunktzelle mit Reinstmaterialien und die hohen thermisch-mechanischen Anforderungen an deren Werkstoff berücksichtigt, andererseits aber die Darstellung reproduzierbarer, langzeitstabiler und zur Kalibrierung geeigneter Fixpunkttemperaturen in einem Strahlerhohlraum ermöglicht.

Im Rahmen der Arbeit wurde, basierend auf FEM-Berechnungen, ein Dreifach-Fixpunkt-

1. Einleitung

strahler (DFS) entworfen und aufgebaut. In ihn sind drei Einzelfixpunkte mit den Fixpunktmaterialien Zinn, Zink und Aluminium integriert, deren Erstarrungstemperaturen laut ITS-90 $\theta_{\text{al}} = 660,323^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{zn}} = 419,527^\circ\text{C}$ und $\theta_{\text{sn}} = 231,928^\circ\text{C}$ betragen.

Vor einer Kalibrierung erfolgt eine einmalige Justage des Kalibrierobjekts am Dreifach-Fixpunktstrahler. Danach kann das Strahlungsthermometer in einem dynamischen Kalibriervorgang, bei dem die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der drei Materialien nacheinander realisiert werden, kalibriert werden. Die dabei vom Strahlungsthermometer aufgezeichnete Pyrometersignal (Y) - Zeit - Charakteristik ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

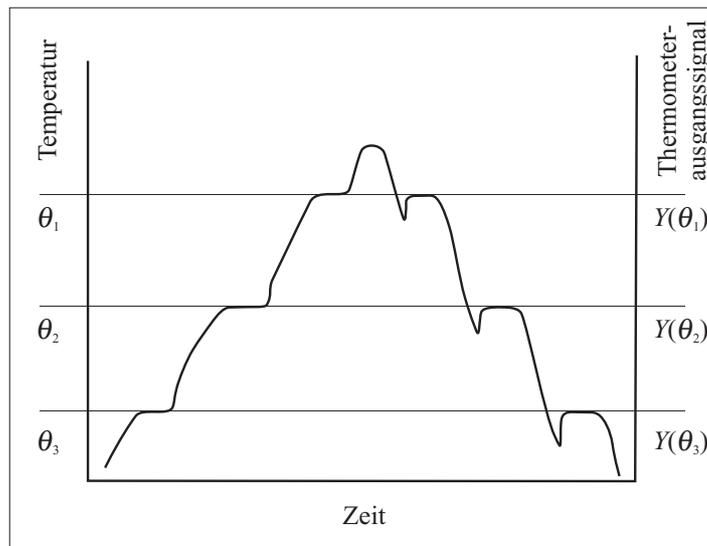


Abbildung 1.1. – Prinzipdarstellung einer Kalibrierkurve des Dreifach-Fixpunktstrahlers

Fixpunktstrahler mit den Phasenumwandlungstemperaturen von Zinn, Zink und Aluminium sind besonders für Kalibrierungen von Strahlungsthermometern mit Indium-Gallium-Arsenid-Detektor (InGaAs) von Interesse, da deren Einsatztemperaturbereich bei ca. 230°C in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes von Zinn beginnt. Die messtechnische Überprüfung des Dreifach-Fixpunktstrahlers erfolgte daher auch mit Strahlungsthermometern mit InGaAs-Detektor.

2. Grundlagen

2.1. Die Darstellung der Temperatur

Die Temperatur ist die grundlegende physikalische Größe der Thermodynamik. Ihre Einheit ist das Kelvin (K). Der absolute Nullpunkt der thermodynamischen Temperaturskala von 0 K kann mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik definiert werden [9]. Mit einer zweiten bekannten Temperatur, der Temperatur des Wassertripelpunktes, an dem Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht sowohl in festem, flüssigem und gasförmigen Zustand vorliegt, ist die thermodynamische Temperaturskala praktisch realisiert. Die Phasenumwandlungstemperatur des Wassertripelpunktes wurde auf der 10. Conference Generale des Poids et Measures (CGPM) auf 273,16 K festgelegt, woraus sich die Einheit Kelvin als der 273,16-te Teil der thermodynamischen Temperatur des Wassertripelpunktes ergibt [14].

Neben der thermodynamischen Temperaturskala gibt es mehrere historisch entstandene Temperaturskalen, wobei die gebräuchlichste die Celsiusskala ist. Der Betrag ihrer Einheit Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$) ist gleich dem Betrag des Kelvin der thermodynamischen Temperaturskala, wobei ihr Nullpunkt am Soliduspunkt des Wassers liegt. Die Umrechnung der Celsius-Temperatur aus der Kelvinskala ergibt sich zu

$$\frac{\theta}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15 . \quad (2.1)$$

Die thermodynamische Temperatur kann mit Primärmessverfahren bestimmt werden, deren präzise Umsetzung aber sehr aufwändig ist. Deshalb wurde als Alternative eine praktische Temperaturskala aufgestellt, die eine leichtere Darstellung thermodynamischer Temperaturen ermöglicht. Die aktuelle Version ist die Internationale Temperaturskala aus dem Jahre 1990, kurz ITS-90 [54, 55, 76]. In ihr sind die thermodynamischen Temperaturen der Phasenumwandlungspunkte ausgewählter Elemente und Wasser unter Normbedingungen aufgelistet. Durch die Realisierung dieser Temperaturen in Fixpunkt-Kalibriereinrichtungen erhält man Anschluss an die thermodynamische Temperaturskala. Davon ausgehend können dann mit Hilfe von in der ITS-90 beschriebenen Interpolationsgeräten und -verfahren alle Temperaturen bis zur Erstarrungstemperatur von Silber (1234,93 K) praktisch realisiert werden.

Oberhalb des Silber-Erstarrungspunktes ist die beliebige Temperatur T_{90} der ITS-90 Temperaturskala über das Verhältnis zweier gemessener Vakuumstrahldichten eines schwarzen Strahlers bei der Wellenlänge λ definiert:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90}(X))} = \frac{e^{(c_2 \cdot [\lambda \cdot T_{90}(X)]^{-1})} - 1}{e^{(c_2 \cdot [\lambda \cdot T_{90}]^{-1})} - 1} . \quad (2.2)$$

Die Temperatur $T_{90}(X)$ ist hierbei die Temperatur des Erstarrungspunktes von Silber, Gold (1337,33 K) oder Kupfer (1357,77 K), auf die das jeweilige Strahldichteverhältnis bezogen ist.

2. Grundlagen

Die Temperaturabhängigkeit der spektralen Strahlendichte $L_\lambda(T)$ ergibt sich aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz (Gl. 2.3). Es wurde 1900 von Max Planck formuliert und gilt im Vakuum:

$$L_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda(T) \cdot \frac{c_1}{\pi \cdot \Omega_0 \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right)} - 1} \quad (2.3)$$

- $c_1 = 3,741771 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ – 1. Planck'sche Strahlungskonstante, [48]
- $c_2 = 1,438775 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ – 2. Planck'sche Strahlungskonstante, [48]
- $\Omega_0 = 1 \text{ sr}$ – Raumwinkel des Halbraums über dem Strahler multipliziert mit $1/(2\pi)$

Darin ist $\varepsilon_\lambda(T)$ der spektrale Emissionsgrad, der das von der Struktur, der Beschaffenheit und der Temperatur abhängige spektrale Emissionsvermögen einer Oberfläche beschreibt. Er lässt sich aus

$$\varepsilon_\lambda(T) = \varepsilon_{\lambda,s}(T) \cdot \frac{L_\lambda(T)}{L_{\lambda,s}(T)} \quad (2.4)$$

bestimmen. Dabei wird die spektrale Strahlendichte der Oberfläche ins Verhältnis zur spektralen Strahlendichte $L_{\lambda,s}(T)$ eines idealen, schwarzen Strahlers gesetzt. Dieser besitzt ein ideales Strahlungsverhalten, da er 100 % des seiner Temperatur entsprechend möglichen Wärmestrahlungsflusses in allen Wellenlängenbereichen ($\varepsilon_{\lambda,s} \equiv 1$) emittiert und er mit konstanter Strahlendichte in alle Raumrichtungen strahlt.

Gemäß dem Planck'schen Strahlungsgesetz erhöht sich $L_{\lambda,s}$ mit steigenden Temperaturen und das Maximum verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen (Abb. 2.1).

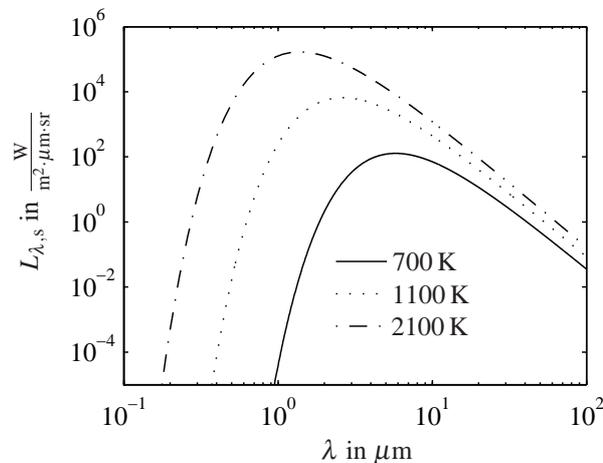


Abbildung 2.1. – Verläufe der spektralen Strahlendichte eines schwarzen Strahlers bei verschiedenen Temperaturen entsprechend dem Planck'schen Strahlungsgesetz

2.2. Strahlungsthermometer und ihre Kalibrierung

2.2.1. Arten von Strahlungsthermometern

Das Funktionsprinzip aller Strahlungsthermometer mit elektrischer Ausgangsgröße ist identisch (Abb. 2.2). Die vom Messobjekt ausgesandte Wärmestrahlung wird über eine Optik und

2.2. Strahlungsthermometer und ihre Kalibrierung

Filteranordnung auf einen strahlungsempfindlichen Detektor abgebildet und in ein elektrisches Signal Y_d umgewandelt. Die nachfolgende Auswertungsschaltung bereitet das Signal auf und wandelt es in ein der Strahldichte des Messobjekts proportionales Signal Y um [75].

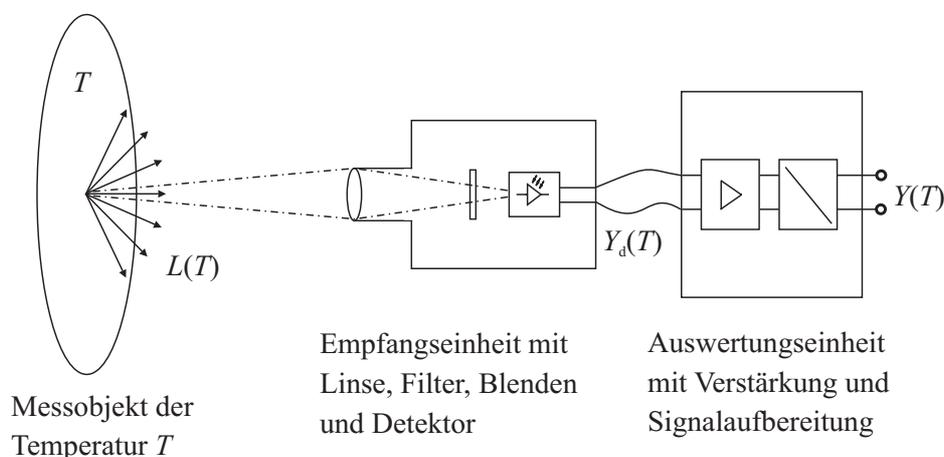


Abbildung 2.2. – Funktionsprinzip eines Strahlungsthermometers

Wesentliche Unterschiede zwischen den Strahlungsthermometern bestehen vor allem in der Art ihrer Empfänger. Deren spektrale Detektivität entscheidet über den Arbeitstemperaturbereich der Thermometer. So benötigen z.B. Strahlungsthermometer für niedrige Temperaturen Detektoren mit einer hohen Empfindlichkeit im IR-Bereich, weil die vom Messobjekt ausgesandte Strahlungsenergie hauptsächlich im infraroten Bereich liegt und die Intensität der Strahlung gering ist (vgl. Abb. 2.1). In der Tabelle 2.1 sind gebräuchliche Detektortypen und deren Kennwerte aufgelistet.

Tabelle 2.1. – Übersicht typischer Detektortypen von Strahlungsthermometern und deren Parameter bei 25 °C

Typ und Hersteller	Funktionsprinzip	Detektivität $D_{\max}^*(\lambda)$ in $\frac{\text{cm}}{\sqrt{\text{HzW}}}$	Spektralbereich $\lambda_{\min} \dots \lambda_{\max}$ in μm
InGaAs (EG&G Opto)	Fotodiode	$1 \cdot 10^{12}$ ($2,1 \mu\text{m}$)	0,7 ... 2,2
Si (Advanced Photonics)	Fotodiode	$4 \cdot 10^{14}$ ($0,95 \mu\text{m}$)	0,2 ... 1,1
PbSe (CalSensors)	Fotowiderstand	$2,5 \cdot 10^{10}$ ($4 \mu\text{m}$)	3 ... 5
Thermopile Bi-Sb (Dexter Research Center)	thermisch	$3,5 \cdot 10^8$ ($4 \mu\text{m}$)	UV...FIR

Entsprechend der Messaufgabe wird der spektrale Arbeitsbereich der Strahlungsthermometer meist zusätzlich durch optische Komponenten und Filter begrenzt. Spektrale Absorp-

2. Grundlagen

tion der Strahlung an Gasen der Messumgebung oder durch Fenster, sowie Nichtlinearitäten des Detektors können dadurch umgangen werden [20].

Üblich ist die Einteilung der Strahlungsthermometer nach der Bandbreite der von ihnen ausgewerteten Strahlung [12, 75]. So genannte Gesamtstrahlungspyrometer bewerten mindestens 90 % der vom Messobjekt ausgesandten Strahlungsenergie. Ist der Spektralbereich stärker begrenzt spricht man von Bandstrahlungsthermometern. Ist die Bandbreite der Empfänger geringer als $\frac{1}{20}$ der mittleren Wellenlänge des Detektors, handelt es sich um Spektralpyrometer. Sie arbeiten nahezu monochromatisch.

2.2.2. Referenztemperaturstrahler zur Thermometerkalibrierung

Zur Kalibrierung von Strahlungsthermometern werden Referenzstrahlungsquellen mit bekannter Ausstrahlung verwendet. Je nach dem Art des Kalibrierobjekts, seinem Arbeitsbereich und der geforderten Unsicherheit der Kalibrierung können unterschiedliche Strahlungsreferenzen eingesetzt werden [77]. Möglich ist die Verwendung von Hohlraumstrahlern mit integriertem Fixpunktmaterial (Fixpunktstrahler), temperaturvariablen Hohlraumstrahlern, Wolframbandlampen oder Flächenstrahlern.

Wolframbandlampen haben eine sehr kleine Strahlerfläche ($d \approx 2$ mm), weshalb sie nur zur Kalibrierung von Transfer-Strahlungsthermometern (TSRT) mit kleinem Messfleck verwendet werden können.

Flächenstrahler eignen sich aufgrund ihres häufig geringen und wellenlängenabhängigen Emissionsgrades ($\epsilon_\lambda < 0,96$) und wegen nicht zu vernachlässigenden Temperaturgradienten auf der Strahleroberfläche nicht für Präzisionskalibrierungen.

2.2.2.1. Temperaturvariable Hohlraumstrahler

Der ideale Emissionsgrad von $\epsilon_{\lambda,s}(T) \equiv 1$ lässt sich technisch nur im Inneren von vollständig umschlossenen, isothermen Hohlräumen erreichen (Abb. 2.3, links). Ist der Transmissionsgrad $\tau_\lambda(T)$ der Hohlraumwand gleich 0, wird die von den Innenflächen ausgehende Wärmestrahlung bis zum Erreichen ihrer vollständigen Absorption reflektiert. Durch die letztendlich vollständige Absorption wird der lokale Absorptionsgrad $\alpha_{\lambda,s}(T)$ nach dem Kirchhoff'schen Gesetz

$$\epsilon_{\lambda,s}(T) = \alpha_{\lambda,s}(T) \quad (\text{Kirchhoff'sches Gesetz}) \quad (2.5)$$

auch der Emissionsgrad des Hohlraumes zu $\epsilon_{\lambda,s}(T) \equiv 1$. Weil die Strahlung einen solchen Körper aber nicht verlässt, ist er als technische Strahlungsreferenz nicht nutzbar.

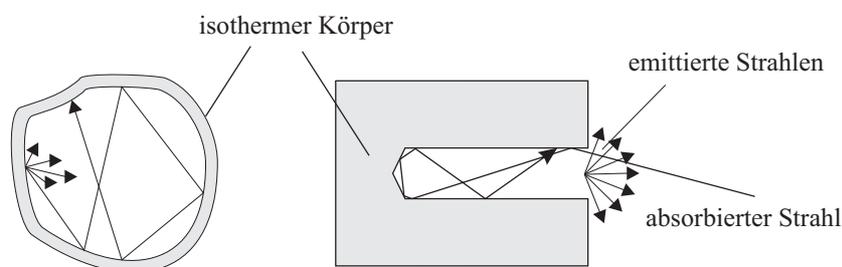


Abbildung 2.3. – Skizze eines idealen Strahlers (links) und Hohlraumstrahlers (rechts)

2.2. Strahlungsthermometer und ihre Kalibrierung

Eine gute Näherung des idealen Strahlers sind sogenannte Hohlraumstrahler (schwarze Strahler, blackbodies). Dies sind isotherme, ausreichend lange Hohlzylinder oder Hohlkugeln mit einer kleinen Öffnung (Abb. 2.3, rechts). Durch die häufige Reflexion der Temperaturstrahlung im Inneren und Absorption der von außen einfallenden Strahlung, emittieren sie gut angenähert nur Strahlung einer Strahldichte, die der Temperatur des Hohlraumes entspricht. An der Strahleröffnung können so effektive spektrale Hohlraumemissionsgrade bis zu 0,9999 erreicht werden.

Die Hohlraumstrahler werden mit Hilfe eines homogen temperierten Ofens und einer präzisen Regeleinrichtung auf eine konstante Temperatur gebracht. Um den Bezug dieser Temperatur zur ITS-90 herzustellen, ist es notwendig diese Hohlraumtemperatur in einer Vergleichsmessung mit einem der ITS-90 entsprechend kalibrierten TSRT ([6, 29, 70]) oder einem Standard-Platinwiderstandsthermometer, (SPRT) zu bestimmen.

2.2.2.2. Fixpunktstrahler

Fixpunktstrahler unterscheiden sich von den temperaturvariablen Hohlraumstrahlern dadurch, dass sich in ihnen eine Kammer befindet, die mit einer Fixpunktsubstanz gefüllt ist (Abb. 2.4). Erhitzt man einen solchen Strahler, schmilzt diese Fixpunktsubstanz, wobei sich im Hohlraumstrahler die bekannte, zur Kalibrierung verwendete Schmelztemperatur einstellt. Sie bleibt während der gesamten Phasenumwandlung konstant. Auch während der Erstarrung der Fixpunktsubstanz kann eine Kalibrierung erfolgen.

Bei der Verwendung von Fixpunktstrahlern entfällt die Bestimmung der Strahlertemperatur. Da die Phasenumwandlungstemperatur der Fixpunktmaterialien $T_{90}(\text{FP})$ und der Hohlraumemissionsgrad ε und damit die Hohlraumstrahldichte $L(T_{90}(\text{FP}))$ bekannt sind, kann man diese direkt mit der vom Kalibrierobjekt detektierten Strahldichte vergleichen und das Ausgangssignal des Strahlungsthermometers $Y(T_{90})$ bestimmen.

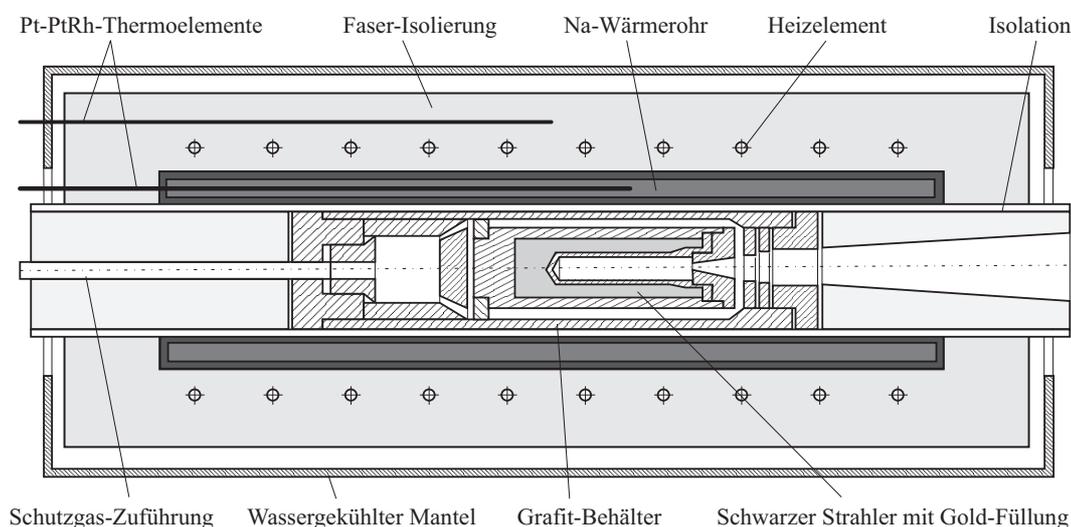


Abbildung 2.4. – Aufbau des Gold-Fixpunktstrahlers der PTB, Quelle: [12]

2. Grundlagen

Die Unsicherheit der dargestellten Temperatur liegt sowohl bei sehr guten temperaturvariablen Strahlern als auch bei Fixpunktstrahlern im Bereich um und unter 100 mK (Tab. 2.2), Fixpunktstrahler bieten aber zusätzlich den Vorteil der direkten Kalibrierung.

Tabelle 2.2. – Übersicht von Hohlraum- und Fixpunktstrahlern und deren Unsicherheit der Temperaturdarstellung

Normal	Kalibriertemperatur θ in °C	Unsicherheit $U(\theta)$, $k = 2$	Informationen zur Unsicherheitsangabe
Hohlraumstrahler 480 Optronic Lab. [50]	100...1200 °C	$0,1\text{ °C} + 0,002 \cdot \theta$	Herstellerangabe
Na-Wärmerohrstrahler PTB [37]	500...962 °C	0,12...0,22 K 0,16...0,28 K	800 °C (1,6 – 10 μm) 960 °C (1,6 – 10 μm)
Cs-Wärmerohrstrahler PTB [37]	270...650 °C	0,2...0,2 K 0,04...0,1 K	300 °C (1,6 – 10 μm) 400 °C (1,6 – 10 μm)
Zn-Fixpunktstrahler NIM [81]	419,527 °C	0,17 K	Thermometer mit Si-Fotodiode, 1000 nm
Al-Fixpunktstrahler NIM [83]	660,323 °C	0,035 K	Thermometer mit Si-Fotodiode, 950 nm
Ag-Fixpunktstrahler NPL [82]	961,78 °C	0,103 K	Thermometer AP-1, Si-Fotodiode, 650 nm
Au-Fixpunktstrahler NPL [82]	1064,18 °C	0,121 K	Thermometer AP-1, Si-Fotodiode, 650 nm

2.2.3. Vergleich von Kalibriermethoden mit Hohlraumstrahlern

Bei einer Kalibrierung eines Strahlungsthermometers an drei Referenztemperaturpunkten unter Verwendung von Hohlraumstrahlern, sind drei grundsätzliche Kalibrierschemata zu unterscheiden (Abb 2.5)[77]:

(a) Vergleichskalibrierung mittels temperaturvariablem Hohlraumstrahler

Bei Kalibrierungen an temperaturvariablen Hohlraumstrahlern wird die Referenztemperatur des Hohlraumes mit einem zuvor an Fixpunkten der ITS-90 kalibrierten Transfer-Strahlungsthermometer oder mit einem kalibrierten Standard-Platinwiderstandsthermometer ermittelt. Diese Kalibrierungen von Strahlungsthermometern sind also Vergleichskalibrierungen mit Referenzthermometern. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass im Arbeitstemperaturbereich des Hohlraumstrahlers jede beliebige Referenztemperatur eingestellt und gehalten werden kann. Der Nachteil der Methode liegt in der vergleichsweise langen Kalibrierkette und dem höheren Aufwand durch die Vergleichskalibrierung.

Die Kalibrierung an temperaturvariablen Hohlraumstrahlern ist sehr gebräuchlich. Die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) in Berlin führt zum Beispiel die Kalibrierung von Strahlungsthermometern ab -60 °C bis 962 °C mit mehreren, an Fixpunkte angeschlossenen, Hohlraumstrahlern durch. Die Einsatztemperaturbereiche sind aufeinander abgestimmt

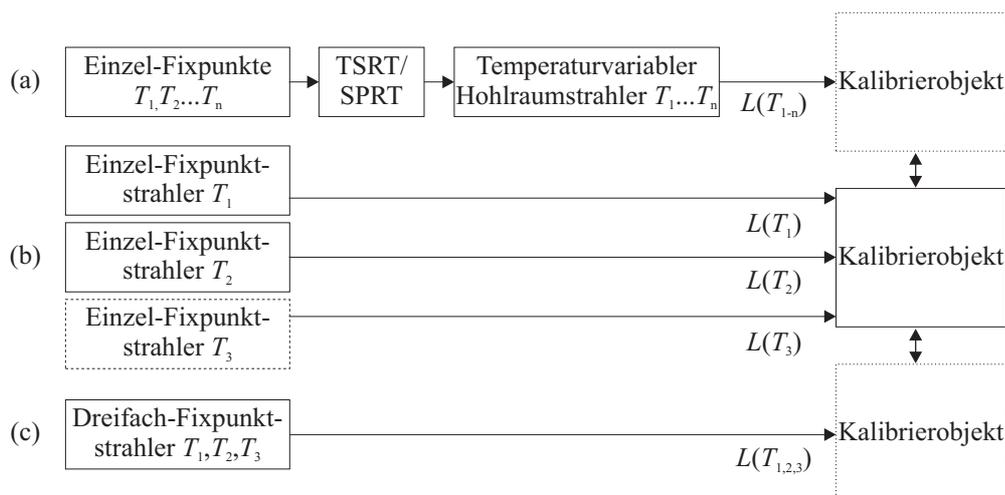


Abbildung 2.5. – Schematische Darstellung von Methoden zur Kalibrierung eines Strahlungsthermometers an Hohlraumstrahlern bei drei Referenztemperaturen

und überlappen sich an deren Grenzen [37]. Die Hohlraumstrahler der Laboratorien des Deutschen Kalibrierdienstes (DKD) oder betrieblicher Kalibrierlaboratorien sind üblicherweise über eine weitere Vergleichskalibrierung an diese Hohlraumstrahler der PTB angeschlossen.

(b) Kalibrierung an mehreren Einzelfixpunktstrahlern

Eine im Vergleich zu Schema (a) kurze Kalibrierkette besteht bei der Verwendung von drei Einzelfixpunktstrahlern mit den Phasenumwandlungstemperaturen T_1 , T_2 und T_3 . Die dabei auftretenden Kalibrierunsicherheiten sind äußerst gering (s. Tab. 2.2), weshalb Fixpunktstrahler in den metrologischen Staatsinstituten als nationale Temperaturnormale eingesetzt werden [81, 82, 83]. Dabei nimmt man in Kauf, dass die Kalibrierung nur bei ausgewählten Temperaturen vorgenommen werden kann.

Aufgrund des hohen gerätetechnischen Aufwands bei der Verwendung von Einzelfixpunktstrahlern, werden diese hauptsächlich zur Kalibrierung von TSRT zum Anschluß temperaturvariabler Hohlraumstrahler an die ITS-90 genutzt.

(c) Kalibrierung an einem Dreifach-Fixpunktstrahler

Den metrologischen Vorteil einer direkten Kalibrierung mit kurzer Kalibrierkette hat man auch bei der Verwendung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers. Man erhält ebenfalls drei fixe Kalibriertemperaturen T_1 bis T_3 . Im Vergleich zur Kalibrierung an drei Einzelfixpunktstrahlern, reduziert sich der gerätetechnische Aufwand jedoch auf ein Drittel, da nur ein Ofen mit Wärmerohr und Regeleinrichtung benötigt wird. Weiterhin ist es vorteilhaft, dass das Thermometer nur einmal an einem Fixpunktstrahler justiert werden muss und während der Kalibrierung die Fixpunkttemperaturen in einem Messvorgang erfasst. Durch die wegfallende Mehrfach-Justage reduziert sich im Messunsicherheitsbudget der Kalibrierung auch der Unsicherheitsbeitrag der Positionierung.

2.3. Phasenumwandlungen von Reinstmetallen

Während der Schmelze und der Erstarrung von Reinstmetallen in Fixpunkteinrichtungen finden verschiedene thermodynamische Vorgänge in der Fixpunktsubstanz statt, welche die Ausbildung der zur Kalibrierung genutzten Temperaturplateaus und damit die messbare Fixpunkttemperatur beeinflussen. Sie werden in diesem Abschnitt erläutert. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Metalle in einer hochreinen Form vorliegen und eine Legierungsbildung durch verunreinigende Fremdatome nicht berücksichtigt werden muss.

2.3.1. Schmelzen von Reinstmetallen

Metalle besitzen in der festen Phase eine kristalline Struktur, deren Stabilität sich aus den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfen ergibt. Beim Übergang zur flüssigen Phase wird diese regelmäßige Struktur aufgebrochen, die Metallbindungen werden überwunden und die Atome gehen in der Schmelze in eine freie Bewegung über. Die Schmelztemperatur ergibt sich aus dem Verlauf der Gibbsschen freien Enthalpie des Feststoffes G_s und der freien Enthalpie der Schmelze G_l in J, bzw. deren volumenbezogenen Größen g_s und g_l in $\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ [53, 59]. Sie sind im Diagramm 2.6 beispielhaft für Aluminium aufgetragen.

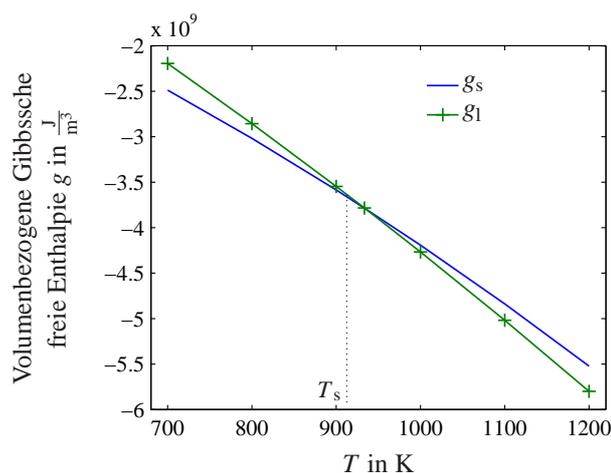


Abbildung 2.6. – Volumenbezogene Gibbssche freie Enthalpie von festem (g_s) und flüssigem (g_l) Aluminium am Schmelzpunkt [5]

Es ist zu erkennen, dass sich diese beiden Kurven am Schmelzpunkt T_s schneiden. Da das Metall immer den energetisch günstigeren Phasenzustand annehmen wird, verflüssigt es sich bei T_s und folgt bei Temperaturen oberhalb T_s der grünen Kurve.

Induziert man durch kontinuierliche Energiezufuhr eine Materialschmelze, führt die zugeführte Energie am Schmelzpunkt zur Phasenumwandlung. Zwischen der festen und flüssigen Phase entsteht eine Phasengrenze mit der Temperatur T_s , die sich in Richtung der festen Phase bewegt. Vermeidet man durch räumlich homogene Wärmezufuhr und durch den Eintrag geringer Energiemengen große Temperaturgradienten im Material, so dass sich die Phasengrenze in einer Fixpunktzelle radial nach innen bewegt, ergibt sich im Inneren der Fixpunktzelle ein typischer Liquidustemperaturverlauf mit sehr flachem Plateau (Abb. 2.7).

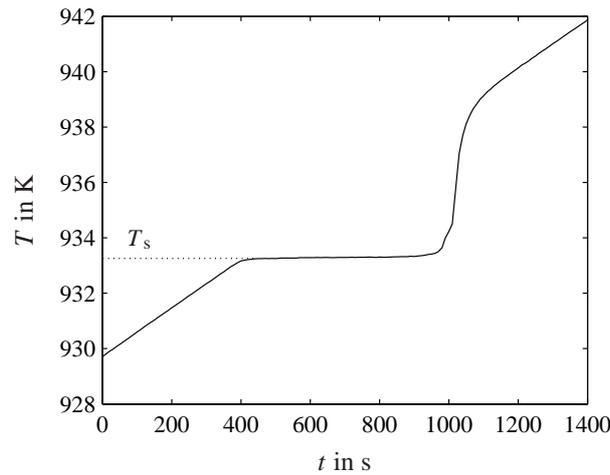


Abbildung 2.7. – Typischer Temperaturverlauf während eines Schmelzvorgangs in einer Aluminium-Miniatur-Fixpunktzelle [16]

Liegen im noch festen Metall beim Erreichen der Temperatur T_s hohe Temperaturgradienten vor, wie es bei Materialien geringer Wärmeleitfähigkeit und bei ungleichmäßigem Wärmeeintrag vorkommen kann, wird der Schmelzvorgang in der Fixpunktzelle lokal zu verschiedenen Zeitpunkten einsetzen und sich keine radialsymmetrische Phasenfront ausbilden. Nach partiell vollzogener Schmelze können dann lokal verteilt Bereiche fester Phase mit $T < T_s$ und Bereiche flüssiger Phase mit $T > T_s$ vorliegen. Dadurch kann sich ein größerer Anstieg des Liquidusplateaus ergeben.

2.3.2. Erstarren von Reinstmetallen

Das Erstarren eines Metalls aus einer Schmelze heraus ist ein komplexerer Vorgang als das Aufschmelzen [43]. Hierzu sind Kristallisationskeime, auch Cluster genannt, nötig. Dies sind bereits erstarrte Kristalle des Metalls (homogene Kristallisation), Fremdelemente in der Schmelze oder auch Wandflächen (heterogene Kristallisation), an denen der Kristallisationsprozess starten kann [25].

Bei hochreinen Schmelzen fungieren hauptsächlich aus der Schmelze ausgefallene Kristalle als Kristallisationskeime. Damit diese sich bilden können, muss die Temperatur der Schmelze auf $T < T_s$ gesenkt werden ($g_l(T) > g_s(T)$). Durch diese Unterkühlung ergibt sich eine positive Energiedifferenz der volumenbezogenen Gibbschen freien Enthalpie, welche eine Kristallisation fordert:

$$\Delta g_{sl} = g_l(T) - g_s(T) > 0 \quad (2.6)$$

Durch thermische Fluktuationen bilden sich in der unterkühlten Schmelze metastabile Atomcluster aus, bei deren Wachstum die Energie Δg_{sl} frei wird. Gleichzeitig wird aber für die Ausbildung einer Phasengrenze zwischen Festkörper und Flüssigkeit die Grenzflächenenergie γ_{sl} benötigt. Dies führt bei der Bildung eines kugelförmigen Keims zu folgender Änderung der freien Enthalpie bei der Kristallisation:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{sl} + 4\pi r^2 \gamma_{sl} \quad [43]. \quad (2.7)$$

2. Grundlagen

Der rechte Summand gibt die Energie G_{surf} an, die zur Bildung einer Obergflächengrenze benötigt wird. Sie ist proportional zum quadratischen Keimradius. Der linke Summand beschreibt den Energiegewinn G_{vol} bei der Bildung eines Keims.

Besitzen die Keime zunächst nur sehr kleine Radien, können sie nur durch Energiezufuhr weiter wachsen, da $G_{\text{vol}} < G_{\text{surf}}$ ist. Die unterkühlte Schmelze besitzt dann einen metastabilen Zustand und sie erstarrt nicht. Erreicht ein Keim jedoch durch weitere Unterkühlung oder Fluktuationen in der Schmelze den kritischen Radius r_k , kann er unter Freisetzung von Energie weiter wachsen und die Schmelze beginnt zu Erstarren. Ihre Temperatur steigt danach wieder auf T_s .

Der zur Erstarrung nötige kritische Keimradius ist abhängig von der Stärke der Unterkühlung. Je ausgeprägter die Unterkühlung, umso kleiner ist r_k und umso wahrscheinlicher wird eine Kristallisation eines Materials. Zusätzlich dazu variiert der kritische Keimradius sehr stark zwischen verschiedenen Materialien. Zink zum Beispiel erreicht im Allgemeinen schon bei Unterkühlungen von wenigen 100 mK den zur Erstarrung nötigen Keimradius. Aluminium (Abb. 2.8) und Zinn, die beiden anderen Fixpunktsubstanzen des DFS, zeigen dagegen stärkere Unterkühlungen [19]. An Zinn-Fixpunkten betragen diese z.B. bis zu einigen 10 K. Diese unterschiedlichen Unterkühlungsneigungen müssen bei der Temperierung des DFS berücksichtigt werden (Abschnitt 4.3).

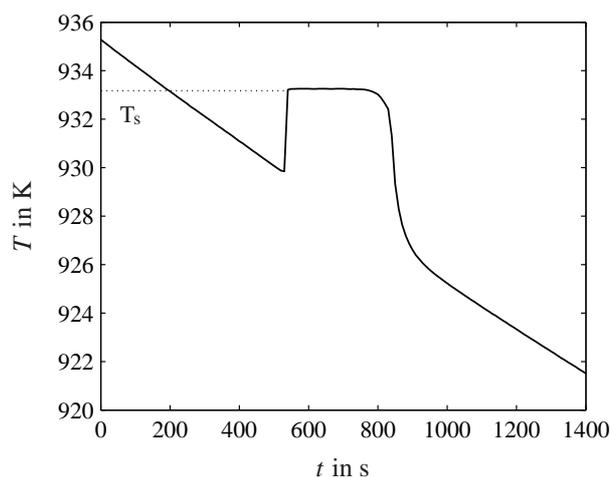


Abbildung 2.8. – Typischer Temperaturverlauf während eines Erstarrungsvorgangs in einer Aluminium-Miniatur-Fixpunktzelle

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

3.1. Zielstellung und Randbedingungen

Der in dieser Arbeit entwickelte DFS soll die prinzipielle Eignung des Dreifach-Strahler-Prinzips für Kalibrierungen mit geringen Unsicherheiten beweisen. Er ist deshalb für den Einsatz bei niederen bis mittleren Temperaturen von 200 °C bis 700 °C konzipiert, weil hier die mechanisch-thermischen Belastungen geringer als bei hohen Temperaturen sind und der Funktionsnachweis besser erbracht werden kann. Die Bauform soll trotzdem eine mögliche Verwendung des DFS bei höheren Temperaturen offen halten.

Der gewählte Temperaturbereich ist von besonderem Interesse für die Kalibrierung von Strahlungsthermometern mit Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs)-Detektor, deren Messbereich bei 200 °C bis 250 °C beginnt. Dort ist eine Kalibrierung besonders wichtig, da aufgrund des schlechten Signal-Rauschspannungs-Verhältnisses der InGaAs-Detektoren die Unsicherheit der Temperaturmessung am Messbereichsanfang am höchsten ist. Für die Bestimmung der Fixpunkttemperaturen und die metrologische Bewertung des DFS wurden deshalb auch InGaAs-Strahlungsthermometer verwendet.

3.1.1. Messtechnische Zielstellung

An allen drei Fixpunkten des DFS sollen sowohl bei der Schmelze, als auch während der Erstarrung sehr gut auswertbare Temperaturverläufe entstehen, die eine hohe Reproduzierbarkeit, Langzeitstabilität über mehrere Jahre und eine geringe Unsicherheit in der Darstellung der Fixpunkttemperatur erreichen. Als metrologische Zielstellung werden deshalb die Kennwerte vergleichbarer Einzel-Fixpunktstrahler angenommen [47, 81, 82]:

- Erweiterte Unsicherheit der Fixpunktstrahlertemperatur $U(T_{fp}) < 100 \text{ mK}$
- Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen $< 10 \text{ mK}$
- effektiver Hohlraumemissionsgrad $\epsilon_{\text{eff},\lambda} > 0,9995$

Werden diese Parameter bei jeder Phasenumwandlung erreicht, könnten sowohl die drei Liquidusplateaus, als auch die drei Solidusplateaus zur Kalibrierung verwendet werden. Damit wären bei einmaligem Aufheizen und Abkühlen des DFS nacheinander zwei Dreipunkt-Kalibrierungen von Strahlungsthermometern möglich. Bei der Kalibrierung nur eines Strahlungsthermometers innerhalb eines Heizzyklusses, könnte zusätzlich seine Kurzzeitstabilität zwischen Schmelze und Erstarrung überprüft werden. Natürlich könnte auch jeder der drei Fixpunkte für eine Einpunktkalibrierung verwendet werden.

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

3.1.2. Konstruktive Randbedingungen

Trotz der Verwendung dreier verschiedener Fixpunktsubstanzen sollen bei der Herstellung eines DFS die Kosten eines Einzel-Fixpunktstrahlers nicht überschritten werden. Deshalb soll der DFS nicht größer und die Gesamtmenge des verwendeten Fixpunktmaterials nicht höher als in Einzel-Fixpunktstrahlern sein. Die Maße des DFS wurden daher wie folgt festgelegt:

- Durchmesser 50 mm, maximale Länge 150 mm
- Apertur des Hohlraumes 10 mm
- Gesamtmasse der Fixpunktmaterialien $< 0,5$ kg

Zum Erreichen einer homogenen Temperierung soll der DFS in ein Cäsium-Wärmerohr (Arbeitstemperaturbereich 250 °C bis 660 °C) oder bei höheren Temperaturen in ein Natrium-Wärmerohr (550 °C bis 1100 °C) eingesetzt werden. Angepasst an die verfügbaren Wärmerohre muss der Außendurchmesser 50 mm betragen. Um eine schlechte Temperaturdynamik oder unerwünschte Temperaturgradienten bei einer zu großen DFS-Bauform zu vermeiden, wurde die Länge des DFS auf 150 mm begrenzt.

Niedertemperatur-Fixpunktstrahler (In, Sn, Zn) haben typischerweise Aperturen mit Durchmessern kleiner 10 mm [31, 47]. Diese können mit zusätzlichen Blenden auf wenige Millimeter verkleinert werden, wodurch höhere effektive Hohlraumemissionsgrade erreicht werden. Damit auch industrielle Strahlungsthermometer mit einem maximalen Messfleck von ca. 4 mm und größerem Size-of-Source-Effect kalibriert werden können, wurde der Durchmesser der DFS-Apertur auf 10 mm festgelegt.

3.2. Messaufbau mit Wärmerohrofen

Für den Dreifach-Fixpunktstrahler wurde ein spezieller Wärmerohr-Ofen aufgebaut (Abb. 3.1).

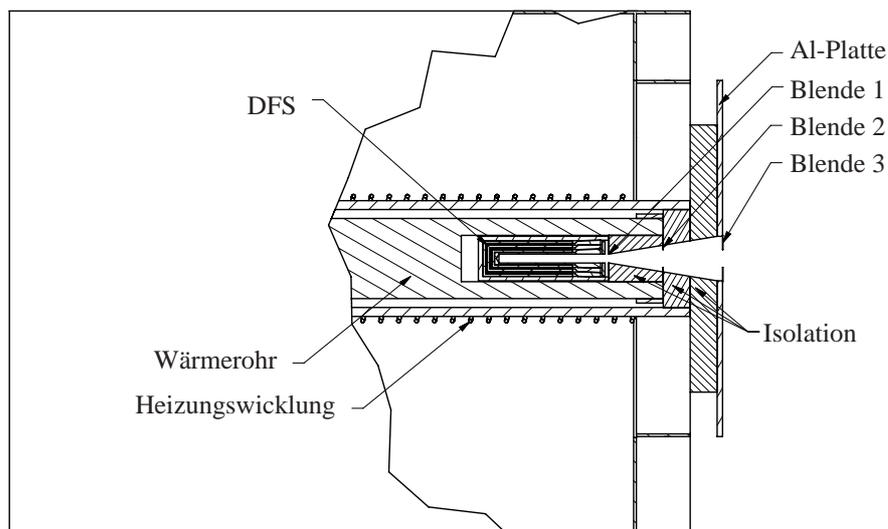


Abbildung 3.1. – Detailansicht des Wärmerohrofens mit Dreifach-Fixpunktstrahler

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

In diesem ist das Wärmerohr so gelagert, dass sich seine Lage aufgrund thermischer Ausdehnung während des Aufheizens oder Abkühlens nicht verändert und somit auch der DFS an der gleichen Position bleibt. Diese Halterung, die Strahlungsschilde im Ofen und das Wärmerohr sind vollständig aus Inconel 600 gefertigt. Zur Isolation der Anordnung wurden Keramikfaserkörper eingesetzt, die vor dem Einsatz ausgeglüht wurden. Die gesamte Ofenanordnung wird während der Messungen mit Reinstargon (99,995%) gespült, um eine Verunreinigung der Fixpunktmaterialien durch ausgasende Ofenwerkstoffe weitgehend zu vermeiden und die Oxidation der Fixpunktmaterialien zu reduzieren.

Direkt vor dem DFS befindet sich die Blende 1 mit einem Durchmesser von 10 mm. Sie reduziert den Strahlungswärmeverlust des Hohlraumstrahlers. Die Blende 2 zwischen den Isolationsschichten begrenzt den Wärmeverlust durch Strahlung an der Wärmerohröffnung. An der Ofenfront ist eine Aluminiumplatte befestigt, deren Oberfläche zur Erniedrigung des Reflexionsgrades angeraut ist. Damit sollen Einspiegelungen von Strahlungsquellen aus dem Raum in die Optik des Strahlungsthermometers vermieden werden. Die Aluminiumplatte wird von Wasser durchflossen und damit auf 25 °C temperiert. Auf die Platte ist die schwarz eloxierte Blende 3 montiert, deren Öffnung auf bis zu 2 mm Durchmesser verringert werden kann.

Vor dem Ofen befindet sich eine Positioniereinrichtung zur Ausrichtung eines Strahlungsthermometers auf die Fixpunktstrahlerapertur, die eine laterale und horizontale Verschiebung sowie eine Neigung des zu positionierenden Strahlungsthermometers erlaubt.

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

3.3.1. Auswahl der Fixpunktmaterialien

Die folgende Grafik gibt einen Überblick über Fixpunktsubstanzen, deren Erstarrungstemperaturen im Arbeitsbereich des Na- und Cs-Wärmerohrs liegen.

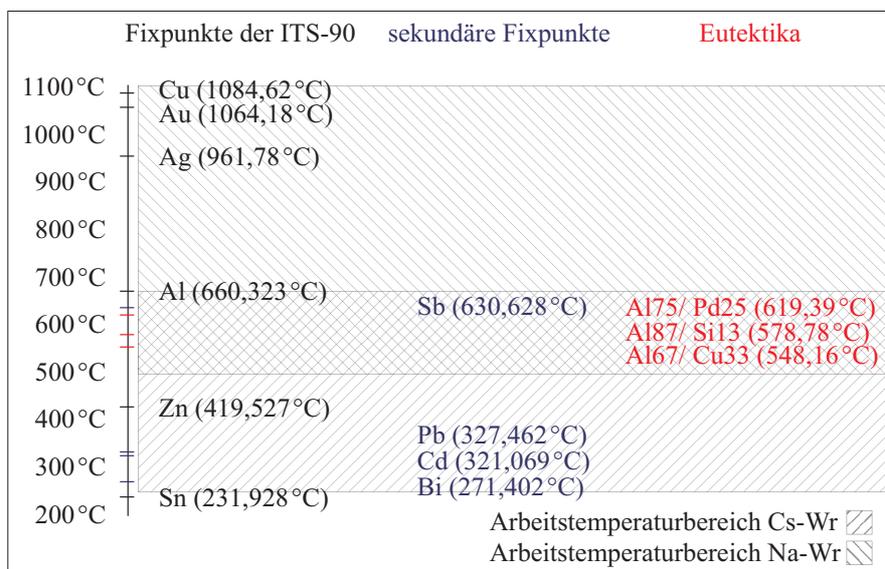


Abbildung 3.2. – Übersicht zu Fixpunktmaterialien mit Erstarrungstemperaturen in den Arbeitstemperaturbereichen der Wärmerohre des DFS-Rohrofens

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

Im angestrebten Temperaturbereich sind die Elemente Zinn (Sn), Blei (Pb), Zink (Zn) und Aluminium (Al) am besten als Fixpunktsubstanzen geeignet, da sich mit ihnen der Temperaturbereich von 200 °C bis 700 °C mit nahezu äquidistanten Referenztemperaturpunkten überdecken lässt. Sie wurden zunächst in den Kombinationen Zinn, Zink und Aluminium bzw. Blei, Zink und Aluminium in Testversionen des DFS gefüllt. Am Pb-Zn-Al Dreifachstrahler stellten sich am Pb-Liquidus- und Pb-Soliduspunkt die aufgrund der geringen Latenten Wärme des Bleis erwarteten, kurzen Temperaturplateaus ein (s. Tab. 3.1)[64]. Da diese aber sehr verschliffen waren, wurde Blei nicht für weitere Untersuchungen verwendet und weitere Dreifach-Fixpunktstrahler nur mit Sn, Zn und Al befüllt.

Zwischen 200 °C und 700 °C liegen auch die Schmelzpunkte von Wismut (Bi), Cadmium (Cd) und Antimon (Sb), die jedoch aufgrund ihrer Toxizität (Bi und Cd) bzw. ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit nicht verwendet wurden.

Sollte der Arbeitsbereich des DFS zu höheren Temperaturen ausgedehnt werden, könnten auch Silber (Ag), Gold (Au) und Kupfer (Cu) verwendet werden. Problematisch hierbei ist lediglich die große Temperaturlücke zwischen dem Aluminium- und dem Silberpunkt, welche bei der Approximation einer Kalibrierkurve zu höheren Unsicherheiten führen kann.

Referenztemperaturen zwischen den Schmelzpunkten der Reinstmaterialien lassen sich mit binären eutektischen Legierungen (z.B. Al67/Cu33 - $\theta_{fp} = 548,16^\circ\text{C}$) realisieren [16, 41]. Hierbei können aber zusätzliche Probleme durch lokale Entmischungen, das Auftreten verschiedener Legierungsphasen, örtliche Inhomogenitäten der Materialeigenschaften und damit Verschleifen und Verlagern der Temperaturplateaus auftreten. Deshalb wird auf die Verwendung von Legierungen im Dreifach-Fixpunktstrahler verzichtet.

Tabelle 3.1. – Materialdaten der im DFS erprobten Fixpunktsubstanzen [5, 32]

Fixpunktsubstanzen	Erstarrungstemperatur θ_{90} in °C	Dichte (20 °C) ρ in $\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$	spez. Wärmekapazität (25 °C) c_p in $\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	Wärmeleitfähigkeit (25 °C) λ in $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	Latente Wärme L in $\frac{\text{kJ}}{\text{cm}^3}$
Zinn (Sn)	231,928	7,29	213	74	0,43
Blei (Pb)	327,462	11,34	129	35	0,26
Zink (Zn)	419,527	7,13	288	116	0,8
Aluminium (Al)	660,323	2,69	900	237	1,08

3.3.2. Auswahl des Zellenkörperwerkstoffs

3.3.2.1. Thermische und mechanische Eigenschaften

Der Grundkörper der Fixpunktzelle muss drei verschiedene Fixpunktmaterialien aufnehmen und diese mechanisch und chemisch langzeitstabil voneinander trennen. Eine Verunreinigung der Fixpunktmaterialien untereinander bzw. durch das Zellenmaterial selbst muss dabei ausgeschlossen werden. Deshalb darf es selbst keine Verunreinigungen enthalten, muss hochtemperaturstabil und nicht reaktiv mit den Fixpunktmaterialien und der umgebenden Atmosphäre sein. Weiterhin muss es eine hohe Schmelztemperatur, gute Druck- und Scherfestigkeit sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, um eine hohe mechanische Belastbarkeit und gute thermische Eigenschaften zu erreichen.

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

Einzel-Fixpunktstrahler werden typischerweise aus Grafit gefertigt. Es besitzt eine hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Wärmekapazität und einen hohen Emissionsgrad. Seine mechanische Belastbarkeit ist aufgrund der schwachen Bindungen der Grafit-Strukturen allerdings gering, weshalb es gerade im Dreifach-Fixpunktstrahler, in dem sich Fixpunktmaterialien mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten befinden, zu Materialabrieb oder -bruch kommen kann. Deshalb wird Grafit nicht im DFS verwendet.

Bei oben geschilderten Materialanforderungen werden in der Technik häufig Keramiken eingesetzt. Ihre enorme Vielfalt ermöglicht eine gezielte Auswahl des Werkstoffs entsprechend dem Anwendungsfall. Wählt man aus ihrer großen Bandbreite nur Keramiken für den Hochtemperatureinsatz mit guter Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit, kommen die in Tabelle 3.2 aufgeführten Werkstoffe für eine Verwendung im DFS in Frage.

Tabelle 3.2. – Zusammenstellung von Materialdaten gut wärmeleitender Keramiken für den Hochtemperatureinsatz [79]

Werkstoff	Dichte (20 °C) ρ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	mittl. lin. Ausdehnungs- koeff. (30..1000 °C) α in $\frac{10^{-6}}{\text{K}}$	Biege- festigkeit (20 °C) σ_b in MPa	Wärmeleit- fähigkeit (30..100 °C) λ in $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	spez. Wärme- kapazität (30..1000 °C) c_p in $\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$
Aluminium- oxid C799	3700	7...8	300	19..30	850...1050
Aluminium- nitrid C910	3000	4,5...5	200	150	800...900
Bornitrid C920	2500	5	20	10... 50	970...1050
Berylliumoxid C810	2800	7..8,5	150	150...220	1000...1250
Siliziumnitrid C930	3000	2,5..3,5	300	15...45	750...850
Siliziumcarbid SISIC	3100	4,3..4,8	270..350	110...160	650...1000

Unter Berücksichtigung thermischer, mechanischer und fertigungstechnischer Gesichtspunkte ist Aluminiumoxid C799 mit einem Reinheitsgrad von 99,7 % insgesamt am besten für den Einsatz im DFS geeignet.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) wird in der Industrie vielfältig eingesetzt, weswegen zahlreiche Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren für diesen Werkstoff existieren. Seine Verarbeitung ist im Vergleich zu anderen Reinstkeramiken sehr einfach: Die Formgebung erfolgt durch isostatisches Pressen des Keramikpulvers. Das dabei entstandene Grünteil kann mit einfachen Verfahren (z.B. Schleifen, Drehen) weiter bearbeitet werden und wird anschließend bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 1600 °C bis 1800 °C gesintert.

In seiner reinsten Form besitzt Aluminiumoxid eine sehr hohe Härte (die Mohs-Härte beträgt 8) und ist gut auf Druck und Zug belastbar. Bei Biege- und Scherbelastungen neigt es schnell zum Bruch, weshalb diese durch konstruktive Maßnahmen zu vermeiden sind. Es besitzt eine geringe Porosität und hohe Reaktionsträgheit, wodurch es sich sehr gut zur Einfassung der Metallschmelzen eignet.

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

Mit Al_2O_3 wurden bereits Miniatur-Fixpunktzellen (MFPZ) zur Kalibrierung von Thermoelementen hergestellt. Die Zellen mit Wandstärken von 0,4 mm wurden im industriellen Einsatz bei bis zu 660 °C und im Labor bis zum Gold-Schmelzpunkt (1064 °C) betrieben, wobei die Keramik eine gute mechanische und chemische Beständigkeit zeigte [13]. Die Fixpunktmaterialien der Zellen wiesen nach deren Einsatz nur geringe Verunreinigungen von ca. 40 ppm der Gesamtatomanzahl auf, die jedoch nicht direkt auf die Verwendung von Al_2O_3 zurückzuführen sind [16].

Die anderen in Tabelle 3.2 aufgeführten Keramiken werden aus unterschiedlichen Gründen nicht im DFS benutzt. Aluminiumnitrid, Siliziumnitrid und siliziuminfiltriertes oder drucklos gesintertes Siliziumcarbid sind z.B. wesentlich teurer als Al_2O_3 , da sie selten in der Industrie verwendet werden oder, wie SSIC/ SISIC, einen aufwendigen Herstellungsprozess haben. Außerdem existieren im Vergleich zu Al_2O_3 weniger Fertigungstechniken, weswegen eine Konstruktion des DFS komplizierter würde. Berylliumoxid besitzt eine exzellente Wärmeleitfähigkeit, ist aber giftig. Bornitrid besitzt eine hohe Thermoschockbeständigkeit, ist aber mechanisch nur gering belastbar und muss bei Temperaturen oberhalb 850 °C zwingend unter Schutzgas gehalten werden. Außerdem reagiert es mit geschmolzenem Aluminium [30].

3.3.2.2. Spektraler Emissionsgrad

Die Berechnung des effektiven Hohlraumemissionsgrades des DFS setzt die Kenntnis des spektralen Emissionsgrades ϵ_λ der Keramik voraus. Deshalb wurden am Institut für Angewandte Materialforschung (IAM), Fachgebiet Energieeinsatz/Feuerfeste Baustoffe, der Universität Duisburg-Essen spektrometrische FT-IR Messungen an Proben der Al_2O_3 -Keramik durchgeführt und ihr spektraler Emissionsgrad bestimmt [7, 8]. Abbildung 3.3 zeigt die Ergebnisse.

Es ist gut zu erkennen, dass der Emissionsgrad stark wellenlängen- und auch temperatu-

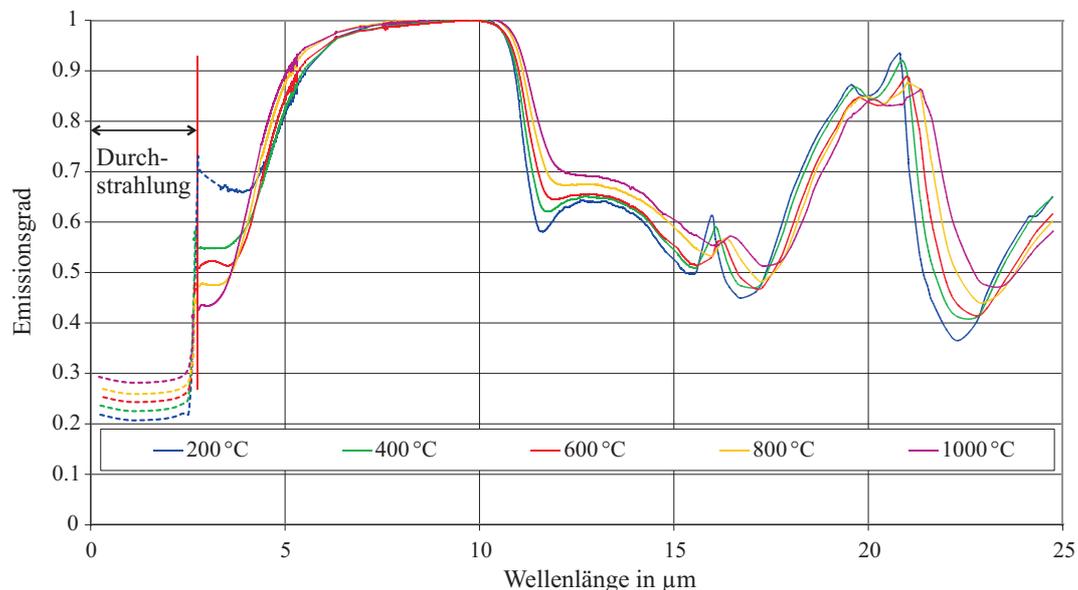


Abbildung 3.3. – Temperaturabhängiger spektraler Emissionsgrad ϵ_λ der verwendeten Aluminiumoxidkeramik C799, gemessen am IAM der Universität Duisburg-Essen. Bei gestricheltem Kurvenverlauf findet Durchstrahlung der Keramik statt

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

abhängig ist. Während Al_2O_3 im Spektralbereich von $5\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ einen sehr hohen Emissionsgrad hat, ist es bei Wellenlängen $< 3\ \mu\text{m}$ durchscheinend ($\tau_\lambda \neq 0$). Dadurch sinkt der spektrale Emissionsgrad im Wellenlängenbereich der InGaAs-Detektoren um $1,5\ \mu\text{m}$ auf niedrige Werte von $\varepsilon_\lambda = 0,2 \dots 0,3$ ab.

Für die Fixpunkttemperaturen von Sn, Zn und Al wurden die in der folgenden Tabelle gelisteten spektralen Emissionsgrade ε_λ aus den Messreihen der Abbildung 3.3 grafisch interpoliert. Diese Werte stimmen gut mit Daten aus anderen Literaturstellen überein [74].

Tabelle 3.3. – Aus Abb. 3.3 interpolierter spektraler Emissionsgrad ε_λ von Al_2O_3 bei $\lambda = 1,5\ \mu\text{m}$

Temperatur in °C	spektraler Emissionsgrad ε_λ
660	0,25
420	0,23
232	0,23

3.3.3. Erhöhung des Wandemissionsgrades durch Emissionsgradlack

Aufgrund des geringen spektralen Wandemissionsgrades ($\varepsilon_\lambda \leq 0,25$), lassen sich mit Al_2O_3 nur bei Hohlraumaperturdurchmessern von wenigen Millimetern hohe effektive Hohlraumemissionsgrade größer 0,999 erreichen. Weil der DFS aber eine Apertur von 10 mm haben soll, muss eine zusätzliche Erhöhung des Wandemissionsgrades vorgenommen werden. Deshalb wurde auf die Hohlraumstrahlerwand eine ca. $50\ \mu\text{m}$ dicke Schicht Hochtemperatur-Emissionsgradlack HE23 der Firma Rollce Royce aufgetragen [18]. Der spektrale Emissionsgrad der mit HE23 beschichteten Aluminiumoxidkeramik wurde anschließend ebenfalls am IAM der Universität Duisburg-Essen bestimmt (Abb. 3.4).

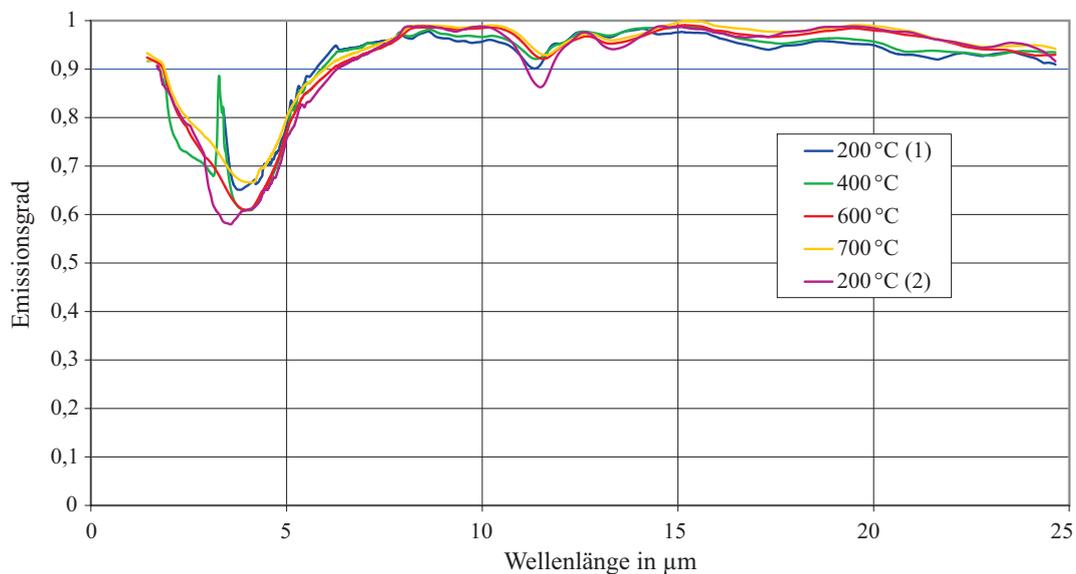


Abbildung 3.4. – Temperaturabhängiger spektraler Emissionsgrad ε_λ des HE23-Lacks auf Al_2O_3 -Substrat, gemessen am IAM der Universität Duisburg-Essen. Bei $200\ \text{°C}$ wurden zwei Messungen durchgeführt.

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

Aus dem Diagramm kann man erkennen, dass der Lack in weiten Wellenlängenbereichen, insbesondere im MIR, einen sehr hohen spektralen Emissionsgrad aufweist. Zwischen $2\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ zeigt sich jedoch bei allen Temperaturen ein Absinken der $\varepsilon(T)$ -Kurven bis zu einem Minimum von $\varepsilon_\lambda = 0,6$. Somit eignet sich der lackierte Strahler weniger für Kalibrierungen von Strahlungsthermometern mit diesen Arbeitswellenlängen. In Richtung kürzerer Wellenlängen steigt der spektrale Emissionsgrad jedoch wieder an und erreicht bei $\lambda = 1,5\ \mu\text{m}$ Werte von $\varepsilon_\lambda > 0,9$. Hier und bei Wellenlängen oberhalb $10\ \mu\text{m}$ ist der Emissionsgrad deutlich höher als bei blankem Al_2O_3 .

Bei $1,5\ \mu\text{m}$ wurde eine Erhöhung des spektralen Emissionsgrades der Strahlerwand um $\Delta\varepsilon_\lambda \approx 0,68$ im Vergleich zur blanken Al_2O_3 -Keramik erreicht (Tab. 3.4).

Tabelle 3.4. – Aus Abb. 3.4 grafisch interpolierter spektraler Emissionsgrad ε_λ von HE23 auf Al_2O_3 bei $\lambda = 1,5\ \mu\text{m}$

Temperatur in °C	spektraler Emissionsgrad ε_λ
660	0,923
420	0,918
232	0,911

3.3.4. Berechnung des effektiven Hohlraumemissionsgrades

Die mit der Lackierung des Hohlraumes erreichte Erhöhung des Wandemissionsgrades ε_λ , hat eine Erhöhung des effektiven Hohlraumemissionsgrades $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ zur Folge, dessen genaue Kenntnis von entscheidender Bedeutung für die exakte Messung der Temperatur des Dreifach-Fixpunktstrahlers ist.

Bei einem isothermen Strahler hängt $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ nur von der Geometrie des Strahlerhohlraumes, dem richtungsabhängigen lokalen Wandemissionsgrad der Hohlraumwandung ε_λ und dem Strahlengang des zur Messung verwendeten Strahlungsthermometers ab und kann bei Kenntnis dieser Parameter mit geringer Unsicherheit im Bereich 10^{-5} berechnet werden. Am DFS wurden diese Berechnungen nach der Monte-Carlo-Methode (MCM) durchgeführt. Um deren Ergebnisse zu überprüfen wurde zusätzlich dazu die Integrative-Cavity-Methode (ICM) angewandt.

Eine messtechnische Ermittlung von $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ wurde nicht durchgeführt, da sich bei ihr eine höhere Unsicherheit als bei der Berechnung von $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ ergibt. Mit einem InGaAs-Transfer-Strahlungsthermometer kann z.B. eine Temperaturlösung von 1 mK erreicht werden. Diese Auflösung entspricht am Aluminiumfixpunkt einer relativen Emissionsgradänderung von $1 \cdot 10^{-5}$. Die Unsicherheit einer Emissionsgradmessung selbst wäre um 1 bis 2 Größenordnungen höher ($10^{-4} \dots 10^{-3}$) [4, 45, 60]. Dies entspräche einem Beitrag von einigen 10 mK zur Unsicherheit der zu bestimmenden Fixpunkttemperatur allein durch die Emissionsgradmessung. Die angestrebte erweiterte Unsicherheit der Fixpunkttemperaturbestimmung kleiner 100 mK wäre damit nur schwer zu erreichen.

3.3.4.1. Monte-Carlo-Methode

Bei der MCM [51, 61] wird die Einstrahlung von Photonen [72] oder Strahlenbündeln [49] in zufälliger Richtung in den Hohlraumstrahler simuliert. Der maximale Einstrahlwinkel wird

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

dabei durch den Öffnungswinkel α des Strahlungsthermometers vorgegeben (Abb. 3.5). Treffen die Photonen an einer Stelle der Hohlraumwand auf, werden sie dort entsprechend der örtlichen Absorptions- und Reflexionseigenschaften absorbiert, bzw. reflektiert, wobei der lokal bestehende Absorptionsgrad dabei in eine Wahrscheinlichkeit der Absorption umgerechnet wird. Der Verlauf der reflektierten Strahlung wird anschließend weiter verfolgt, bis eine vollständige Absorption stattgefunden (gestrichelte Linien) oder die Strahlung den Hohlraum wieder verlassen hat (durchgezogene Linie). Das Verhältnis der Anzahl der im Strahler absorbierten Photonen zu der Zahl der gesamt in den Strahler gesendeten Photonen entspricht dem effektiven Hohlraumemissionsgrad des Hohlraumstrahlers. Diese und ähnliche Ray-Tracing-Methoden eignen sich sehr gut zur Berechnung komplexer Strahlerhohlräume oder um Richtungsabhängigkeiten bei nicht diffuser Reflexion zu berücksichtigen.

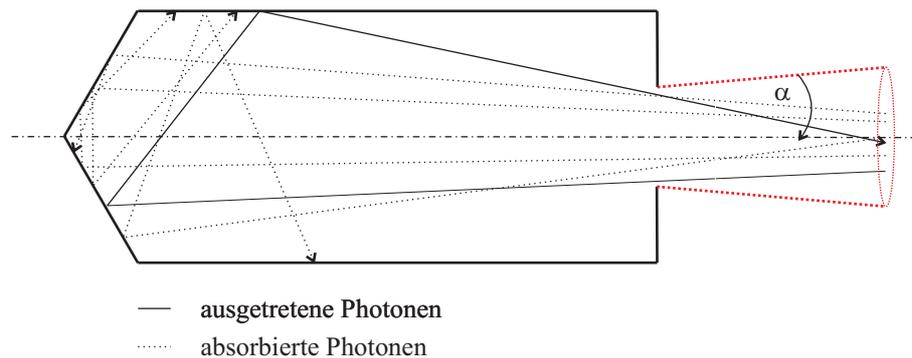


Abbildung 3.5. – Schaubild MCM - Schnitt durch einen Strahlerhohlraum mit eingestrahlenen Photonen

Für die Monte-Carlo-Berechnungen wurde ein Berechnungstool der PTB verwendet [72]. Aufgrund der Unkenntnis des winkelabhängigen spektralen Emissionsgrades des HE23-Lacks, wurde von diffuser Reflexion ausgegangen. Diese Annahme ist insofern berechtigt, da die Richtungsabhängigkeit des hohen Emissionsgrades fein strukturierter, rauer technischer Oberflächen und von Emissionsgradlacken, die mit feinen Partikeln versetzt sind, im Allgemeinen gering ist [44].

3.3.4.2. Integrative-Cavity-Method

Weil der Strahlerhohlraum des Dreifach-Fixpunktstrahlers eine einfache Geometrie hat und an der Strahlerwand von diffuser Reflexion ausgegangen wird, konnten zum Vergleich Berechnungen nach der Integrative-Cavity-Methode durchgeführt werden [10, 11, 68]. Diese Methode basiert auf einer analytischen Beschreibung des Strahlungsaustauschs im Hohlraum. Sie ist abgeleitet vom Fotometrischen Grundgesetz, welches den ausgetauschten Strahlungsfluss $\phi_{\lambda,1-2}$ von Fläche A_1 zu A_2 beschreibt (Abb. 3.6) [67]. Setzt man diesen zwischen den Flächen ausgetauschten spektralen Strahlungsfluss $\phi_{\lambda,1-2}$ ins Verhältnis zum gesamten, von einer Fläche in den oberen Halbraum abgegebenen Strahlungsfluss $\phi_{\lambda,1-H}$, ergibt sich der dimensionslose, geometrische Formfaktor dF_{1-2} :

$$dF_{1-2} = \frac{dA_2 \cdot \cos\gamma_1 \cdot \cos\gamma_2}{\Pi \cdot D^2}. \quad (3.1)$$

Dieser gibt das Verhältnis der an der Empfängerfläche A_2 angekommenen, zu der von der Sendefläche A_1 ausgesendeten Strahlung an. Ist $dF_{1-2} = 1$ fällt die gesamte von der Sende-

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

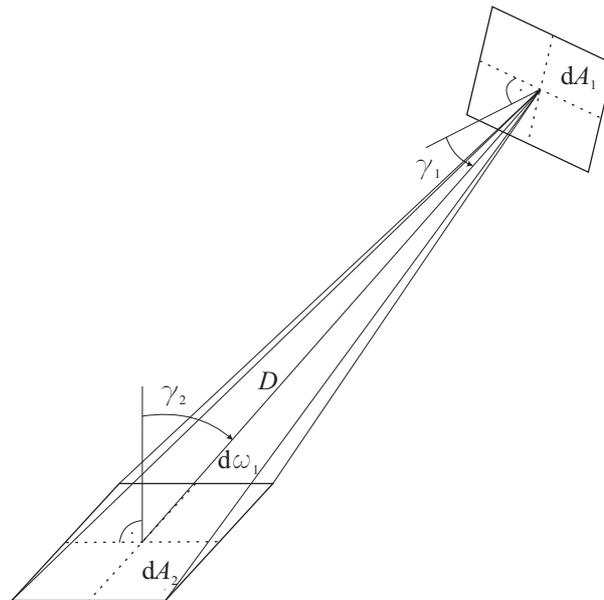


Abbildung 3.6. – Skizze zum Strahlungsaustausch von Flächenelement dA_1 zu dA_2

fläche abgegebene Strahlung auf das empfangende Flächenelement, bei $dF_{1-2} = 0$ hingegen wird keine Strahlung empfangen.

Diese Beschreibungsweise der relativ übertragenen Strahlungsenergie wird in der ICM zur Berechnung des effektiven Hohlraumemissionsgrades genutzt. Dazu wird die Wandung des Hohlraumstrahlers in gleichmäßige Flächenstücke aufgeteilt (Abb. 3.7). Die Zylinderwand wird in n koaxiale Mantelflächen A_z der Breite dx , der Strahlerboden in m konzentrische Kegelausschnitte A_k der Höhe dr zerlegt.

Die Formfaktoren $F_{A_{z,i}-A_{z,i}}, F_{A_{z,i}-A_{k,j}}, F_{A_{k,j}-A_{z,i}}, F_{A_{k,j}-A_{k,j}}$ zwischen den Flächenelementen des Zylinders und des Konus werden ermittelt, um auszudrücken, welcher Anteil der von einem Flächenelement ausgesendeten Strahlungsenergie auf das jeweils andere Flächenelement gelangt.

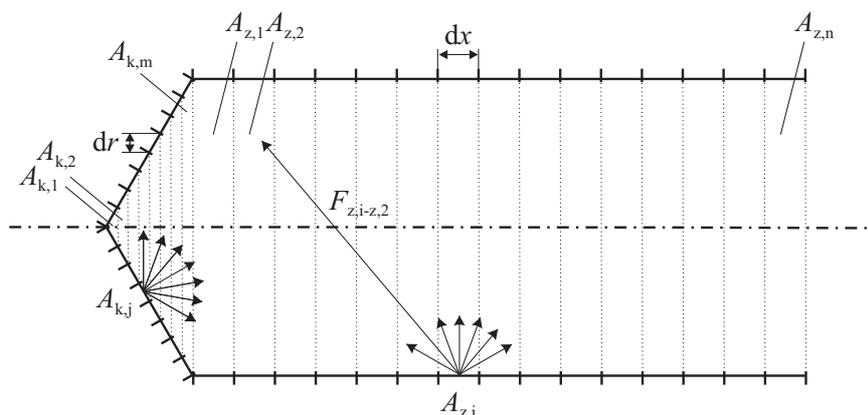


Abbildung 3.7. – Schaubild ICM - Schnitt durch einen in Flächensegmente A_k und A_z zerlegten Strahlerhohlraum

3.3. Auswahl der Fixpunktmaterialien und des Zellenwerkstoffs

Abbildung 3.8 zeigt als Beispiel die Formfaktoren zwischen dem Flächenelement $A_{z,100}$ und den Flächenelementen $A_{z,i}$ für einen in 200 Elemente zerlegten Zylindermantel. Wie am Maximum zu erkennen ist, fällt der größte Anteil der Strahlung auf das Element $A_{z,100}$ selbst und der geringste Teil auf die Randbereiche des Zylinders.

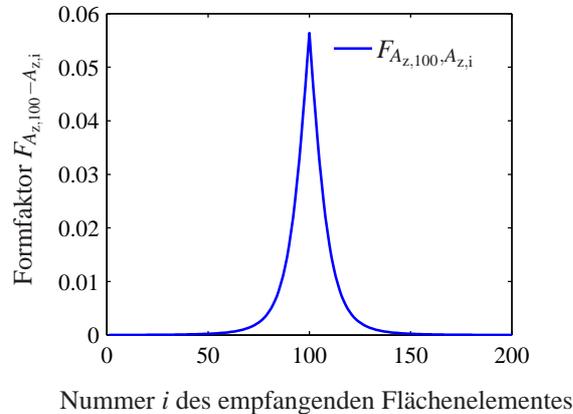


Abbildung 3.8. – Formfaktoren $F_{A_{z,100}-A_{z,i}}$ bei 200 Zylindersegmenten

Wird ein Teil der von einem Flächenelement empfangenen Strahlung wieder reflektiert, erhöht sich der vom Element abgegebene Strahlungsfluss, was zur Erhöhung des lokalen effektiven Wandemissionsgrades führt. Durch iterative Berechnung der Strahlungsbilanzen aller Flächenelemente lässt sich daraus der lokale effektive Wandemissionsgrad am Boden und am Zylindermantel berechnen.

Die Berechnungen des DFS-Hohlraumemissionsgrades wurden mit dem Programm EMIS-CALC und einem selbst programmierten, auf Matlab basierenden Berechnungstool durchgeführt. Damit erhält man z.B. am Aluminiumfixpunkt ($\epsilon_\lambda = 0,923$) die in Abb. 3.9 und Abb. 3.10 dargestellten Verläufe des resultierenden lokalen Wandemissionsgrades am Konusboden und an der Zylinderwand.

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass die Dimensionierung des Hohlraumstrahlers sehr günstig gewählt wurde, so dass am Boden ein örtlich nahezu konstanter Wandemissionsgrad (Differenz Mitte-außen $< 1 \cdot 10^{-5}$ in Abb. 3.10) erreicht wurde. Auch auf der Zylinderfläche ist der Wandemissionsgrad sehr hoch und über Dreiviertel der Strahlerlänge nahezu konstant (Abb. 3.9).

Durch Integration über die Flächenelemente, die im Strahlengang eines Strahlungsthermometers liegen, ergibt sich aus den lokalen Wandemissionsgradverläufen der effektive Hohlraumemissionsgrad ϵ_{iso} des Strahlers.

3.3.4.3. Ergebnisse der Berechnung des effektiven Hohlraumemissionsgrades ϵ_{iso}

Die mit der Monte-Carlo-Methode und der ICM berechneten effektiven Hohlraumemissionsgrade des als isotherm angenommenen, blanken Al_2O_3 -Strahlers und des als isothermen angenommenen, mit HE 23 lackierten Strahlers sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Sie gelten für den DFS mit zylindrischem Strahlerhohlraum von 118 mm Länge, 10 mm Durchmesser und konisch geformten Boden. Der Konus mit einem Öffnungswinkel von 120° bewirkt eine zusätzliche Erhöhung des effektiven Hohlraumemissionsgrades.

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

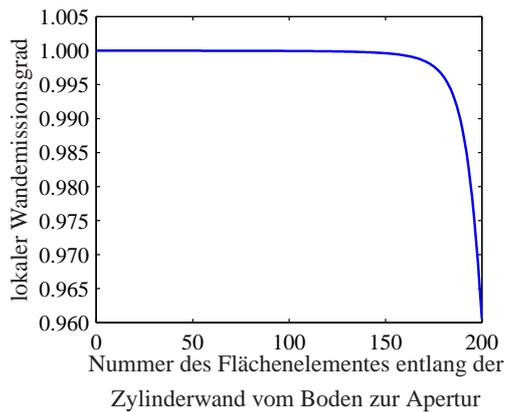


Abb. 3.9. – Emissionsgradverlauf entlang der Zylinderwand vom Boden zur Apertur des Zylinders

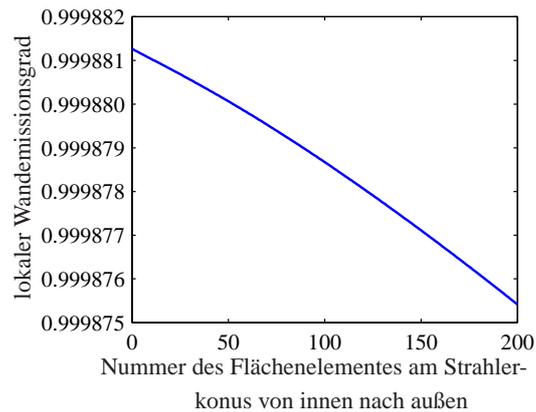


Abb. 3.10. – Emissionsgradverlauf am Strahlerboden von der Konusspitze zum Konusrand

Bei den Berechnungen wurde als Strahlungsthermometer ein LP 5 angenommen (s. Abschnitt 4.1.1). Es ist auf die Apertur des DFS fokussiert. Sein Messfleck mit einem Durchmesser von 3 mm hat von der Öffnungsblende des LP 5 (Durchmesser 37 mm) einen Abstand von 750 mm, woraus sich ein Öffnungswinkel von ca. $1,3^\circ$ ergibt. Durch diese optischen Parameter liegt das Sichtfeld des Strahlungsthermometers nur am Boden des Hohlraumstrahlers. Wird der Size-of-Source-Effect des Strahlungsthermometers nicht berücksichtigt, kann angenommen werden, dass es keine Strahlung von der Zylinderwand empfängt.

Tabelle 3.5. – Berechneter effektiver spektraler Hohlraumemissionsgrad ϵ_{iso} des DFS bei beschichteter und unbeschichteter Strahlerwandung bei Messung mit dem LP 5

Fixpunkt	Oberfläche	$\epsilon_{\text{iso-ICM}}$	$\epsilon_{\text{iso-MCM}}$	$(\epsilon_{\text{iso-ICM}} - \epsilon_{\text{iso-MCM}}) / \epsilon_{\text{iso-MCM}}$
Al	Al ₂ O ₃	0,99783	0,99772	$1,1e^{-4}$
Al	HE23	0,99988	0,99987	$1,0e^{-5}$
Zn	Al ₂ O ₃	0,99764	0,99751	$1,3e^{-4}$
Zn	HE23	0,99987	0,99987	$< 1,0e^{-5}$
Sn	Al ₂ O ₃	0,99764	0,99751	$1,3e^{-4}$
Sn	HE23	0,99986	0,99986	$< 1,0e^{-5}$

An diesen Ergebnissen ist gut zu erkennen, dass durch die Beschichtung eine signifikante Erhöhung des effektiven Hohlraumemissionsgrades von 0,9976 - 0,9978 bei blanker Keramik, auf 0,99986 - 0,99988 bei lackiertem Strahlerhohlraum erreicht wurde. Am Aluminiumfixpunkt ergibt sich aus dieser Emissionsgraderhöhung von 0,99772 auf 0,99987 nach dem Wien'schen Strahlungsgesetz eine Änderung der gemessenen Strahlertemperatur um 205 mK von 660,106 °C auf 660,311 °C. Am Zinkfixpunkt beträgt die Erhöhung 124 mK, am Zinnfixpunkt 67 mK.

Vergleicht man die Berechnungsergebnisse von MCM und ICM, so ist deren gute Übereinstimmung festzustellen. Die relativen Abweichungen am HE23-lackierten DFS liegen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$, entsprechend 1 mK Temperaturabweichung am Aluminiumfixpunkt.

3.4. Dimensionierung, Konstruktion und Realisierung des DFS

Bei der Entwicklung des Dreifach-Fixpunktstrahlers musste sowohl auf die thermisch günstige Dimensionierung der Bauform, gute mechanische Belastbarkeit als auch auf die konstruktive Realisierbarkeit eines Dreifach-Fixpunktstrahlers geachtet werden. Deshalb wurde zunächst mit Hilfe von FEM-Berechnungen eine Grundbauform des DFS bestimmt, aus welcher dann nach Optimierung die Endbauform des DFS konstruiert wurde.

3.4.1. FEM-Berechnungen zur Ermittlung der Grundanordnung der mit Fixpunktmaterial befüllten Kammern

Die Anordnung der Fixpunktmaterialkammern im DFS hat einen großen Einfluss auf die Ausbildung der Fixpunkttemperaturplateaus. Sie sollte so gewählt sein, dass während der Phasenumwandlung der Fixpunktsubstanzen die Temperatur im Strahlerhohlraum örtlich und zeitlich nahezu konstant und von Umgebungs- und Ofentemperaturänderungen unbeeinflusst bleibt. Thermische Fehler durch Wärmeableitung sollten minimiert sein, um eine gut auswertbare Form der Temperaturplateaus mit geringem Plateauanstieg von maximal 1 mK/min bis 2 mK/min und einer Plateaudauer von mindestens 20 min an allen drei Fixpunkten sicherzustellen.

Um die günstigste Grundanordnung der Kammern zu bestimmen, wurden deshalb stationäre und transiente Temperaturfeldberechnungen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) durchgeführt und dabei die Anordnung der Kammern im Dreifach-Fixpunktstrahler variiert.

Vier grundlegende Varianten der Anordnung der Kammern sind dabei denkbar:

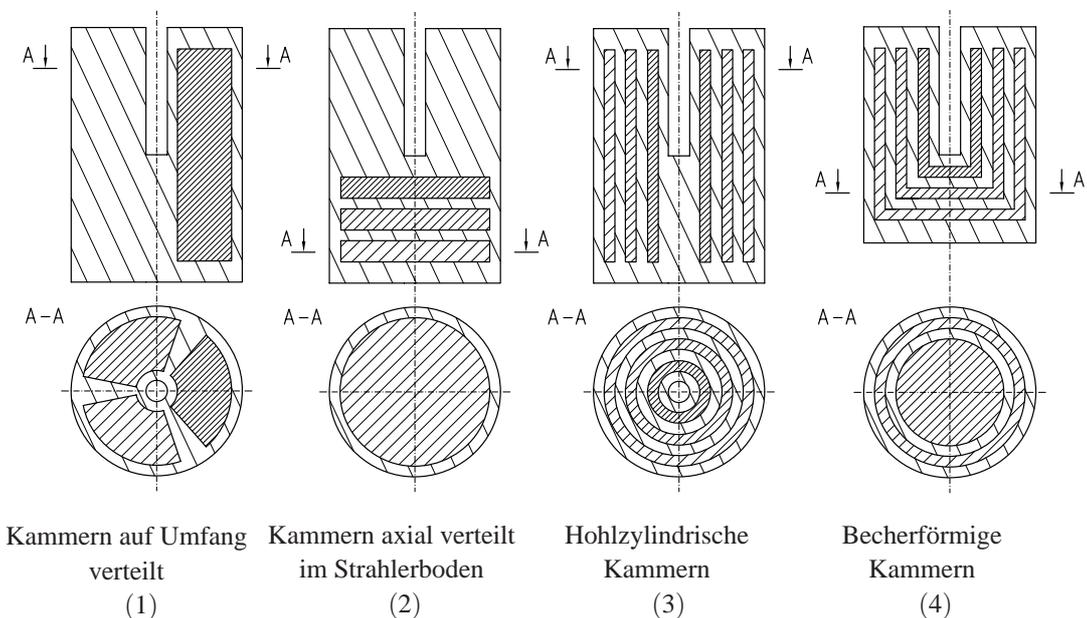


Abbildung 3.11. – Mögliche Anordnungen der Kammern im Dreifach-Fixpunktstrahler

Diese vier verschiedenen Ausführungen wurden im FEM-Programm ANSYS [34] modelliert und anschließend die berechneten Temperaturverteilungen im DFS während der Schmelze verglichen [63]. Im Folgenden dargestellt ist jeweils die Temperaturverteilung im Fix-

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

punktstrahler während der Schmelze von Aluminium, da hierbei die größten Differenzen zwischen Fixpunktstrahlertemperatur und Umgebungstemperatur bestehen und damit Wärmeableitungsfehler am stärksten auftreten. Das Aluminium befindet sich in der dem Strahlerhohlraum nächsten, Zink und Zinn in den weiteren Kammern. Als Temperatur der Strahleraußenfläche (Ofentemperatur während der Phasenumwandlung) wurden 665 °C angenommen.

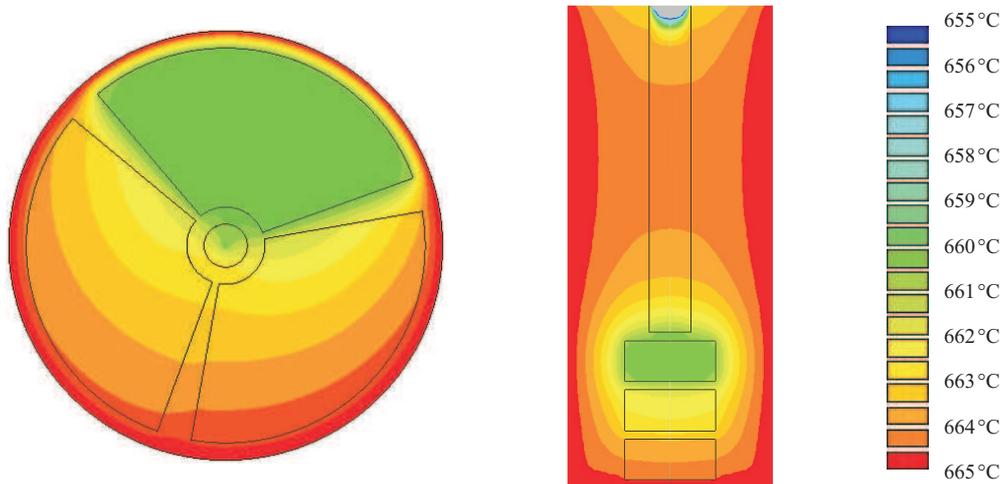


Abbildung 3.12. – Temperaturfelder in Modellen der Variante 1 und Variante 2 während der Schmelze des Aluminiums

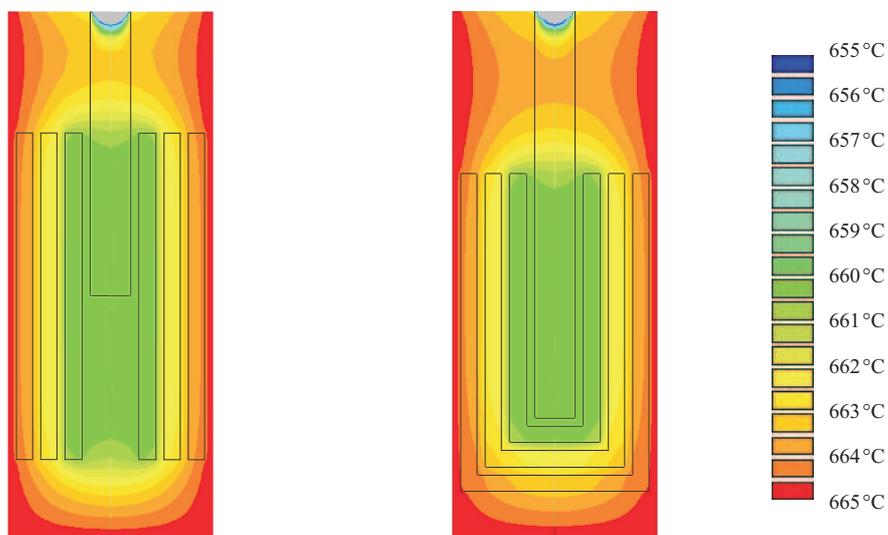


Abbildung 3.13. – Temperaturfelder in Modellen der Variante 3 und Variante 4 während der Schmelze des Aluminiums

Es zeigte sich, dass bei Variante 1 und Variante 2 die Kammern sehr ungünstig positioniert sind, da sich während der Phasenumwandlung des Aluminiums (grüne Bereiche) kein homogenes Temperaturfeld im Strahlerhohlraum ausbildet. Bei beiden Ausführungen kann sich die Phasenumwandlungstemperatur nicht im Hohlraumstrahler einstellen, so dass große Temperaturgradienten von mehreren Kelvin entlang der Hohlraumstrahlerwand entstehen. Eine Aus-

3.4. Dimensionierung, Konstruktion und Realisierung des DFS

bildung gut detektierbarer und auswertbarer Temperaturplateaus ist deshalb nicht möglich. Bei beiden Varianten haben regelungsbedingte Ofentemperaturschwankungen einen direkten Einfluss auf die gemessene Hohlraumstrahlertemperatur.

Deutlich bessere Ergebnisse können mit der hohlzylindrischen Kammeranordnung der Variante 3 erreicht werden, da hier der Hohlraumstrahler weitgehend von den Fixpunktsubstanzen umschlossen ist. Jedoch kann auch hier eine Drift der Bodentemperatur des Hohlraumstrahlers aufgrund von Wärmeinleitung vom offenen Kammerende am Boden nicht ausgeschlossen werden. Diese Drift würde zu einem nicht erwünschten höheren Anstieg der Temperaturplateaus führen.

Die Modellrechnungen ergaben, dass Variante 4 die thermisch günstigste Kammeranordnung besitzt. Die Kammern umschließen den Hohlraum koaxial und am Boden. Da hier die Hohlraumstrahlerwandung gleichmäßig erhitzt wird, breiten sich die bei einer Phasenumwandlung entstehenden Isothermenfronten nahezu nur in radialer Richtung aus, weshalb die Temperatur des Strahlerbodens lange konstant bleibt und sehr ausgeprägte Temperaturplateaus entstehen. Diese becherförmige Anordnung der Kammern wurde deshalb im DFS realisiert.

Aus den Berechnungen und den konstruktiven Randbedingungen (Abschnitt 3.1.2) wurde eine Grundbauform des DFS abgeleitet. Sie besteht aus 4 Keramikzylindern, zwischen denen sich die Kammern der Fixpunktsubstanzen in zueinander gleichen Abständen angeordnet befinden. Kegelschliffe mit Passungen an der Front des DFS zentrieren die Zylinder und verschließen gleichzeitig die einzelnen Kammern. Der Hohlraumstrahler muss zum Erreichen eines hohen effektiven Hohlraumemissionsgrades mindestens eine Länge $l > 100 \text{ mm}$ haben, um ein Verhältnis von $l/d > 10$ zu erhalten. Der Boden des Hohlraumes ist konisch geformt (Öffnungswinkel 120°), um eine zusätzliche Homogenisierung des Bodenemissionsgrades zu erreichen. Zusätzlich dazu verringert die Neigung des Bodens gegen die Strahlerachse die Rückreflexion von Umgebungsstrahlung in das Strahlungsthermometer.

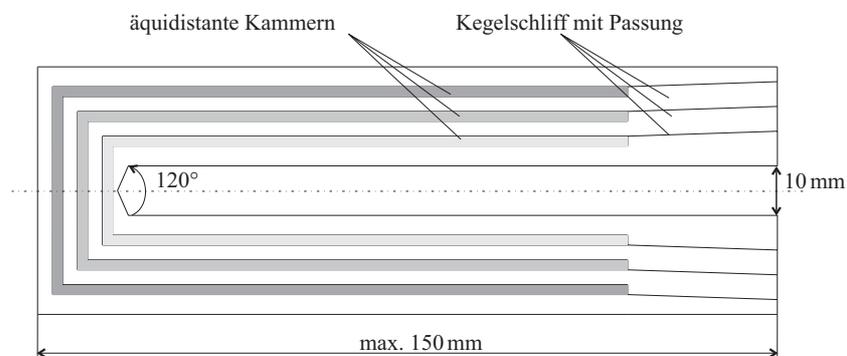


Abbildung 3.14. – Grundbauform des DFS mit koaxial angeordneten, becherförmigen Kammern

3.4.2. FEM-Berechnungen zur Optimierung der Zellenbauform

Die Abmessungen der DFS-Grundbauform wurden mit Hilfe von FEM-Berechnungen optimiert, um einen bestmöglichen zeitlichen Verlauf der Phasenumwandlungen zu erhalten. Dabei sollten bei Verwendung einer möglichst geringen Menge Fixpunktmaterial folgende Ziele erreicht werden:

- örtlich homogene Materialschmelze bzw. -erstarrung,

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

- axiale Temperaturgradienten entlang der Hohlraumwand von <1 K,
- radiale Temperaturgradienten am Strahlerboden von maximal 5 mK
- Phasenumwandlungsdauern >20 min.

Die optimale Geometrie der Mehrfach-Fixpunktzelle wurde bestimmt, indem Simulationen des Schmelzvorganges der drei Fixpunktsubstanzen durchgeführt und die dabei entstehenden Temperaturfelder ausgewertet wurden. Eine Simulation des Erstarrungsvorganges war nicht durchführbar, weil eine Modellierung der stochastisch auftretenden Unterkühlung in ANSYS nicht möglich ist. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass konstruktive Änderungen an der Geometrie des Modells, die einen positiven Einfluss auf die berechneten Schmelzplateaus haben, auch zu besser ausgebildeten Erstarrungsplateaus führen.

Bei der Modellerstellung wurde auf die geometrische Modellierung des Ofens und des Wärmerohres verzichtet, da das Wärmerohr ein örtlich ausreichend homogenes Temperaturfeld hat und der Wärmeaustausch zwischen Wärmerohr und DFS somit durch eine korrekte Beschreibung der thermischen Randbedingungen formuliert werden kann. Die Isolierung des Ofens im Frontbereich hingegen wurde im Modell nachgebildet, weil das Temperaturfeld im DFS maßgeblich durch die stattfindenden Wärmetransportvorgänge zur Umgebung beeinflusst wird.

Ein typisches für die Berechnungen benutztes Modell des DFS ist in Abbildung 3.15 dargestellt:

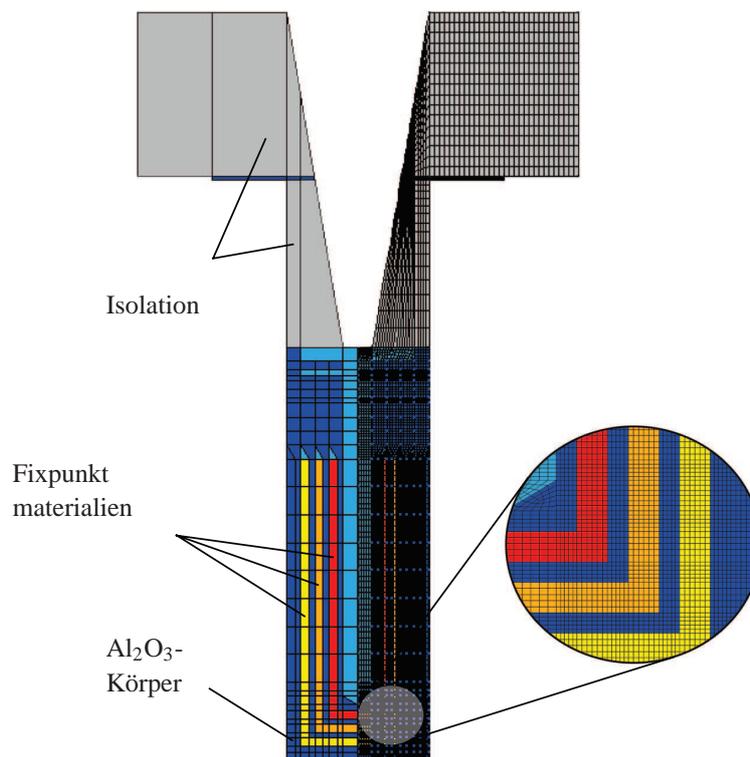


Abbildung 3.15. – FEM-Modell des Dreifachstrahlers in doppelter Darstellung mit Vernetzung

Darin wurde die zylindersymmetrische Geometrie des DFS durch 2-dimensionale Modelle mit Elementen des Typs PLANE55 nachgebildet, wodurch eine Minimierung der Knoten-

3.4. Dimensionierung, Konstruktion und Realisierung des DFS

anzahl und eine Verringerung der Rechenzeit erreicht werden konnte. Im rechten Teil der Abbildung ist maßstabsgerecht die Vernetzung des Modells dargestellt.

Die verschiedenen Materialien des Modells sind in diesem Bild durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Die grauen Flächen sind die Isolationsschichten aus Keramikfasermaterial, die zur Verringerung des Wärmeverlustes die Front des Strahlers und des Wärmerohres bedecken. Die dunkelblauen Flächen gehören zum Zellenkörper, die Kammer des Aluminiums ist gelb, die Kammer des Zinks orange und die Kammer des Zinns ist rot eingefärbt.

Bei den Berechnungen wurden die Wandstärke der Zylinder, die Kammervolumina und das Verhältnis von Hohlraumstrahlerlänge zu Kammerlänge variiert und die Auswirkung auf die Phasenumwandlung untersucht. Da die in der Zielstellung formulierten Parameter abhängig von der vorgegebenen Ofentemperatur sind, wurde am Sn-, Zn- und Al-Fixpunkt von einer um 5 K zur Phasenumwandlungstemperatur erhöhten Ofentemperatur ausgegangen.

Nachfolgend sind beispielhaft einige der erstellten Modelle dargestellt (Abb. 3.16) und die damit am Aluminiumfixpunkt erzielten Temperaturverläufe im Hohlraumstrahler in einem Diagramm zusammengefasst (Abb. 3.18). Es soll daran gezeigt werden, wie sich die Veränderung einzelner geometrischer Parameter auf die Ausbildung der Temperaturfelder im DFS auswirkt.

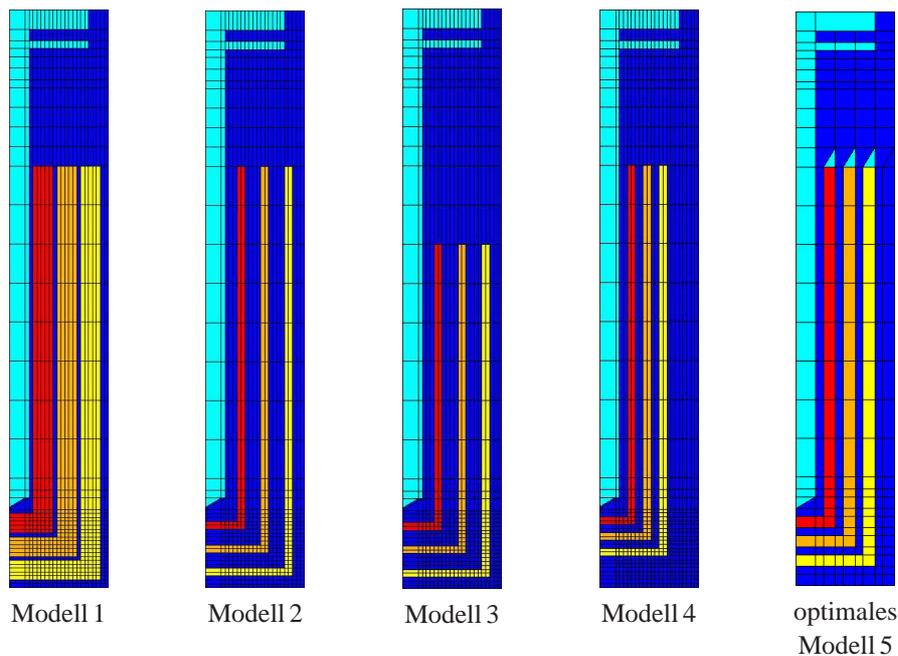


Abbildung 3.16. – Verschiedene FEM-Modelle des Dreifach-Strahlers

Modell 1 besitzt mit einem Gesamtvolumen von 141 cm^3 die größten Kammern. Sie sind äquidistant über dem Radius verteilt. Damit lassen sich bei der vorgegebenen Temperierung des Ofens sehr lange Phasenumwandlungen von ca. 3000 s Dauer erzielen. Nachteilig an diesem Modell ist, dass in die Kammern ca. 600 g Material eingefüllt werden müsste, wodurch die Bauform schwer und vergleichsweise teuer würde. Zusätzlich dazu besteht bei den geringen Wandstärken der Zylinder von 1 mm ein hohes Risiko des Keramikbruchs.

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

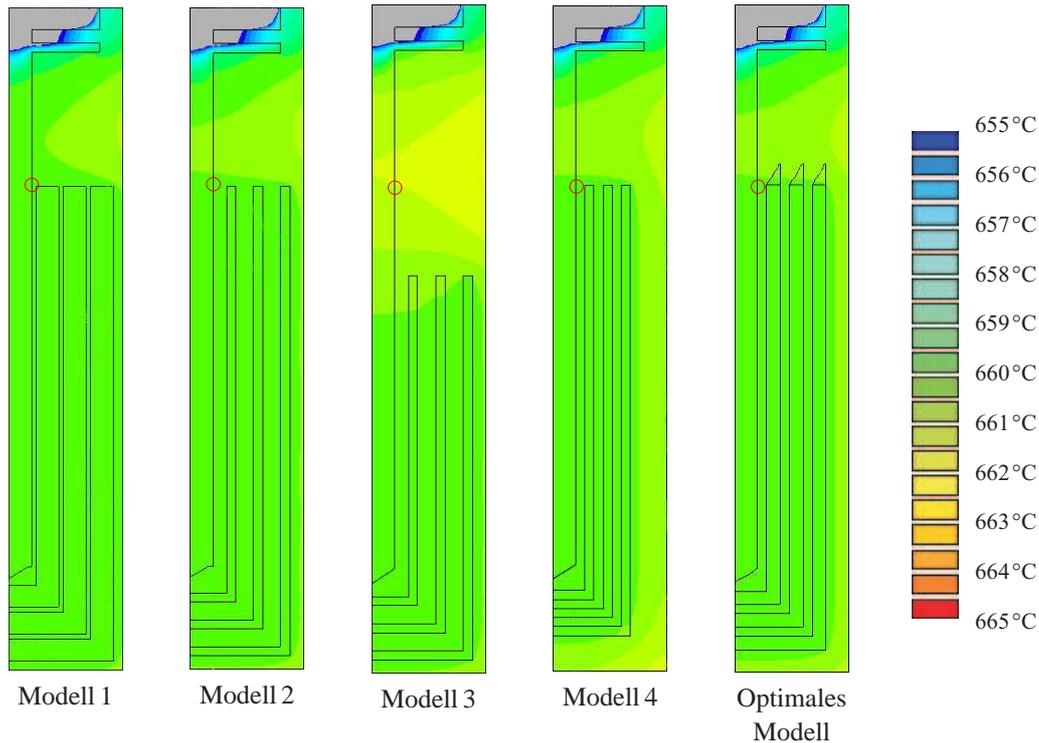


Abbildung 3.17. – Temperaturverteilung in verschiedenen FEM-Modellen des DFS nach einer Berechnungsdauer von $t=1000$ s

Es ist daher günstiger die Kammerdicke wie in Modell 2 auf 2 mm zu verringern und die Wandstärke auf 3 mm zu erhöhen. Durch die Reduktion der Fixpunktmaterialmenge, verkürzt sich die Phasenumwandlungsdauer auf ca. 1250 s und der Anstieg des Temperaturplateaus erhöht sich von ca. 0,5 mK/min auf ca. 1,3 mK/min (Abb. 3.18).

Eine zusätzliche Verringerung der Kammerlänge wie in Modell 3 bringt keinen Vorteil. Es erhöhen sich dadurch die zeitlich veränderlichen Temperaturgradienten entlang des Hohlraumstrahlers (Abb. 3.17, gelbe Bereiche), wodurch sich eine dynamische Änderung des effektiven Hohlraumemissionsgrades des Strahlers und damit eine Drift der mit dem Strahlungsthermometer gemessenen Temperatur ergibt. Eine solche Bauform mit kurzen Kammern ist deshalb nicht verwendbar.

Eine Reduzierung der radialen Temperaturgradienten kann man erreichen, wenn man wie in Modell 4 geringe Wandstärken von 2 mm realisiert. Dadurch werden die Wärmeleitungs-widerstände zwischen Fixpunktsubstanz und Hohlraumstrahler verringert. Der dabei entstehende dickere Außenzylinder erhöht die mechanische Belastbarkeit der Bauform und verringert das Risiko eines Keramikbruches.

Weil sich durch die Verlagerung der Kammern nach innen die Kammervolumina weiter verringern und die Phasenumwandlungsdauer unter den angestrebten Wert von 1000 s sinkt, wurde die Kammerdicke in Modell 5 auf 3 mm erhöht. Mit dieser Ausführung lassen sich nun ausreichend lange Phasenumwandlungen bei gleichzeitig geringem Plateauanstieg von ca. 1 mK/min und geringen Temperaturgradienten im Hohlraumstrahler erreichen.

Weil eine DFS-Bauform nach Modell 5 neben guten thermischen Eigenschaften auch eine hohe mechanische Belastbarkeit besitzt, wurde das Modell als Grundlage der DFS-Konstruktion verwendet.

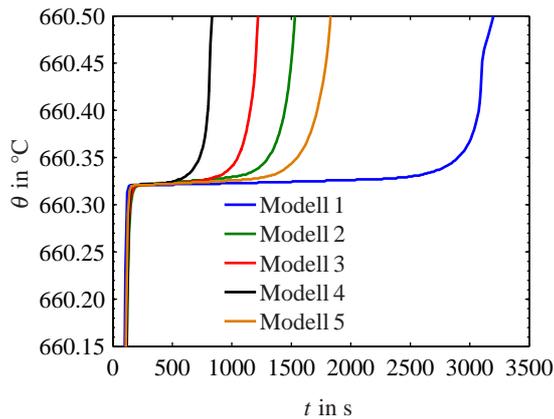


Abb. 3.18. – Berechnete Temperaturverläufe am Hohlraumstrahlerboden bei verschiedenen DFS-Geometrien

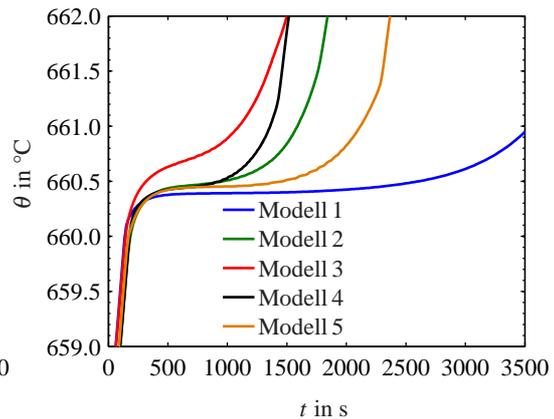


Abb. 3.19. – Berechnete Temperaturverläufe an der Hohlraumstrahlerwand (roter Kreis in Abb. 3.17)

3.4.3. Konstruktion der optimierten DFS-Bauform

Bei der Konstruktion des Dreifach-Fixpunktstrahlers wurde auf folgende Punkte besonderes Augenmerk gelegt:

- Einhaltung notwendiger Gestaltungsmerkmale keramischer Formteile (Vermeidung von scharfen Kanten und Scherspannungen)
- Anpassung der Bauform an die Vorgaben des Keramik-Produktionsprozesses (gute Entformbarkeit der Presswerkzeuge, Vermeidung von Hinterschneidungen, Reduktion der Weißbearbeitung)
- Berücksichtigung der Methodik zur Befüllung und Fertigung des DFS (Befüllung bei Raumtemperatur mit festem Fixpunktmaterial, schrittweiser Zusammenbau des DFS bei jeweils geschmolzenem Fixpunktmaterial (s. Abschnitt 3.4.5))
- Verschlusstechnik der Kammern (Verhinderung von Materialaustritt, Berücksichtigung der höheren Ausdehnungskoeffizienten der Metalle im Vergleich zur Keramik)

Daraus entstand eine vierteilige Bauform, wie sie in der Abbildung 3.20 dargestellt ist.

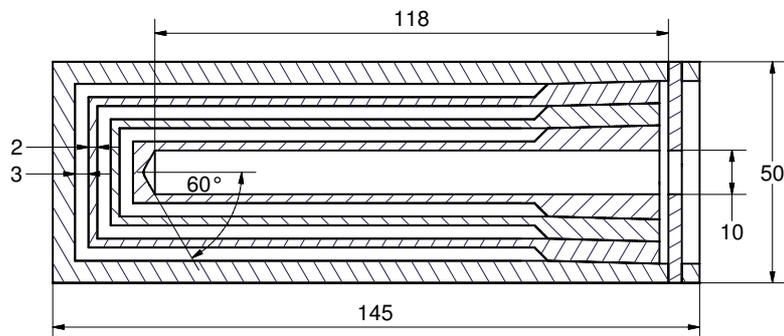


Abbildung 3.20. – Schnittzeichnung des Dreifach-Fixpunktstrahlers (Maße in mm)

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

3.4.4. Untersuchungen zur mechanisch-thermischen Stabilität der Bauform

Zur experimentellen Erprobung des Dreifach-Fixpunktstrahlers wurden zunächst nur Ein- und Zweikammerausführungen aus Al_2O_3 hergestellt. Um die Stabilität der Bauform zu überprüfen, wurden die Strahler bis auf 800°C erhitzt, um hohe thermisch-mechanischen Belastungen zu erzeugen. Bei diesen Versuchen blieben alle Strahler intakt, wodurch die Konstruktion der Bauform und auch die Verwendbarkeit der Al_2O_3 -Keramik in DFS prinzipiell bestätigt wurden.

Um die Porosität der verwendeten Keramikkörper zu bestimmen und um Inhomogenitäten in der Al_2O_3 -Mikrostruktur zu untersuchen, wurden am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau REM-Aufnahmen und EDX-Analysen (Energie-Dispersive-Röntgenspektroskopie) der benutzten Keramik gemacht. Abbildung 3.21 zeigt eine dieser Aufnahmen eines Keramikschnittes.

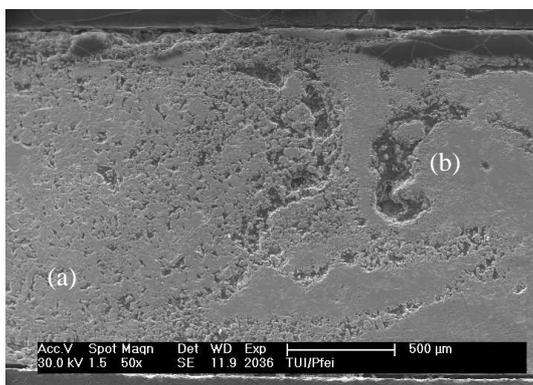


Abb. 3.21. – REM-Aufnahme eines Al_2O_3 -Schnittes

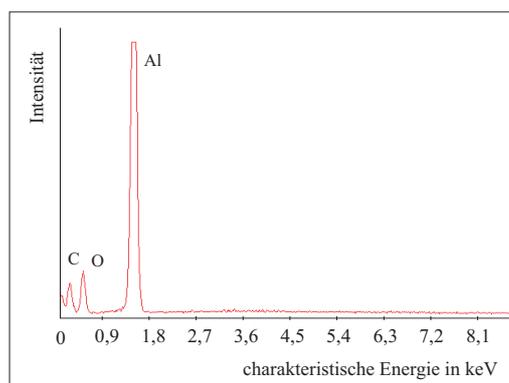


Abb. 3.22. – EDX-Signalspektrum einer Messung der Al_2O_3 -Keramik

Es wurde festgestellt, dass die Keramik sehr dicht gesintert ist, sodass die Metallschmelzen nicht durch poröse Strukturen in der Keramikwandung in die benachbarten Kammern gelangen können (a). Da jedoch innerhalb des Schnittbildes auch Bereiche inhomogener Struktur gefunden wurden (b), wurde bei der Fertigung der Keramik-Rohlinge vom isostatischen zum heiß-isostatischen Pressen übergegangen. Bei dieser Methode, die insbesondere für große Keramikkörper angewendet wird, ergibt sich eine bessere Homogenisierung der Struktur des Al_2O_3 -Grünteils, wodurch eine Verringerung der Porosität der Keramik erzielt wird.

Neben der Struktur wurde auch die chemische Beständigkeit der Keramik überprüft. Mit Hilfe der EDX wurde eine qualitative Analyse der Elementzusammensetzung der Keramik vorgenommen (Abb. 3.22). Dabei wurden die Elemente Al, O und C nachgewiesen. Aluminium und Sauerstoff sind in der Keramik enthalten. Der Kohlenstoff stammt aus der Diamantschleifpaste, mit welcher der Schnitt vor der Untersuchung poliert wurde. Andere Elemente lieferten keine deutlichen Anteile am Messsignal, woraus geschlossen werden kann, dass die benutzte Keramik in sehr reiner Form vorliegt und auch nicht durch die Fixpunktmaterialien verunreinigt wurde.

3.4.5. Befüllung der DFS-Bauform

Für die Reihenfolge der Materialbefüllung existieren zwei unterschiedliche Varianten, die nach den FEM-Berechnungen vergleichbar gute Temperaturplateaus erwarten lassen. Bei Va-

3.4. Dimensionierung, Konstruktion und Realisierung des DFS

riante 1 wird das höchstschmelzende Material Aluminium in die äußere Kammer, Zink in die mittlere und das tiefstschmelzende Material Zinn in die innere Kammer gefüllt. Bei Variante 2 erfolgt die Befüllung in umgekehrter Reihenfolge der Materialanordnung (s. Tabelle 3.6).

Für die Fertigung dieser beiden DFS-Varianten wurde eine spezielle Befüllungsmethodik entwickelt, welche das Risiko einer möglichen Verunreinigung der Fixpunktsubstanzen minimiert. Sie wird nachfolgend am Beispiel der Variante 1 erklärt:

Vor der Befüllung werden die Keramikzylinder zunächst mit Salzsäure und Aceton gereinigt und anschließend bei 1000 °C ausgeglüht, um organische und anorganische Rückstände zu beseitigen. Danach wird die Befüllung der einzelnen Kammern in getrennten Arbeitsschritten vollzogen.

Zuerst wird die äußere Kammer befüllt, die das höchstschmelzende Material enthalten soll. Das in einer staubfreien Atmosphäre abgewogene Granulat wird dazu bei Raumtemperatur in den äußeren Keramikzylinder der Kammer eingefüllt. Die Materialmenge ist dabei so gewählt, dass der Füllgrad in kaltem Zustand bei ca. 82% bis 83% des Kammervolumens liegt. Mit dieser Festlegung, die sowohl die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Metalle und der Keramik als auch die Volumenerhöhung der Metalle beim Schmelzen und ein geringes Reservevolumen berücksichtigt, wird verhindert, dass die Kammern beim folgenden Verschließen überlaufen.

Nach der Befüllung mit dem Granulat werden der befüllte und der nächst kleinere Zylinder im Fertigungssofen coaxial positioniert, wobei letzterer an einer Haltevorrichtung über dem befüllten Zylinder hängt. Der Ofen wird über die Schmelztemperatur des befüllten Fixpunktmaterials aufgeheizt und das Material in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon verflüssigt. Nach der vollständigen Schmelze des Fixpunktmaterials wird der innere Zylinder bis zum Verschluss der Kammer in die Schmelze gedrückt und die Kammer damit verschlossen. Nach der Abkühlung des DFS können diese Arbeitsschritte entsprechend zur Befüllung der verbleibenden Kammern durchgeführt werden.

Variante 1 ist bei der Fertigung am einfachsten zu realisieren, da dabei der massive Mantelkörper im Ofen durch ein Werkzeug gehalten wird und die inneren Zylinder nacheinander in diesen gesteckt werden. Die vorgestellte Methodik lässt sich aber auch auf Variante 2 anwenden.

Tabelle 3.6. – Daten zur Befüllung bei DFS-Variante 1 und DFS-Variante 2

	innere Kammer	mittlere Kammer	äußere Kammer	gesamt
Kammervolumen	15,4 cm ³	26,3 cm ³	38,6 cm ³	80,3 cm ³
Variante 1	Sn - 91,8 g	Zn - 153,7 g	Al - 86,3 g	331,8 g
Variante 2	Al - 34,3 g	Zn - 153,7 g	Sn - 231,0 g	419 g

3.4.6. Verschluss der DFS-Bauforn

Der Verschluss der Kammern erfolgt mit konischen Passungen, welche am Weißteil mittels Diamantschleifpaste eingeschliffen werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass Konusachse und Körperachse deckungsgleich liegen, da nur dann ein funktionierender Formschluss entsteht. Eine hohe Präzision dieses Arbeitsgangs ist deshalb wichtig.

Da die Metallschmelzen einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Keramik besitzen und auch während des Schmelzvorganges ihr Volumen erhöhen, besteht bei

3. Entwicklung eines Dreifach-Fixpunktstrahlers

ungenauer Fertigung der Passungen trotzdem die Möglichkeit, dass die Keramikzylinder aus den Passungen herausgedrückt werden und Fixpunktmaterial austritt. Um dies zu verhindern, wurden während der Entwicklung des Strahlers verschiedene Technologien zur zusätzlichen Arretierung der Zylinder überprüft.

Ein Verkleben der Zylinder gegeneinander mit speziellem Hochtemperatur-Keramikleber, sowie eine Versiegelung mit Keramikemaille auf Al_2O_3 - und MgO - Basis, welche bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde, ergaben keinen dauerhaften Verschluss, da die Emaille und der Kleber den zyklischen Scherbeanspruchungen beim Ausdehnen und Zusammenziehen der Zylinder nicht standhielten. Zudem haben die Klebungen den Nachteil, dass die Keramikmatrix des Klebers in flüssigem Zustand mit einem Bestandteil Bindemittel fixiert ist, welches beim Austrocknen zur Verunreinigung der Schmelzen führen kann.

Eine Alternative dazu bietet eine zusätzliche Verschlussicherung durch Laserschweißen oder -löten. Die Keramik wird dabei an der Schweißstelle mit Hilfe eines Lasers auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und mit einem zweiten Laser verschweißt. Diese Methode hat den Vorteil, dass als Lot eine reine Keramik verwendet werden kann und damit Verunreinigungen des Fixpunktmaterials ausgeschlossen werden. Die starken Temperaturgradienten in der Keramik während des Verschweißens können allerdings leicht zu Verspannungen und zum Bruch führen. Zusätzlich dazu könnten die Fixpunktmaterialien während des Schweißens über ihre Siedetemperatur (Zink 907°C) erhitzt werden und partiell verdampfen. Deshalb wurde diese Verschlussmethode nicht angewendet.

Als günstigste Variante zur Arretierung der Zylinder erwies sich das Anbringen eines mechanischen Anschlags. Eine Keramikplatte wird deshalb nach der Befüllung in den Mantelkörper eingeschoben, wodurch die Bewegung der Zylinder gegeneinander verhindert wird (Abb. 3.23). Die Platte wird von außen mit Keramik Kitt (Ceramabond 503, Firma Karger) abgedichtet, wobei darauf geachtet werden muss, dass kein Kitt in das Innere der Bauform gelangt. Durch das Verkitten wird auch ein eventueller Materialaustritt bei einem Bruch der inneren Zylinder verhindert.

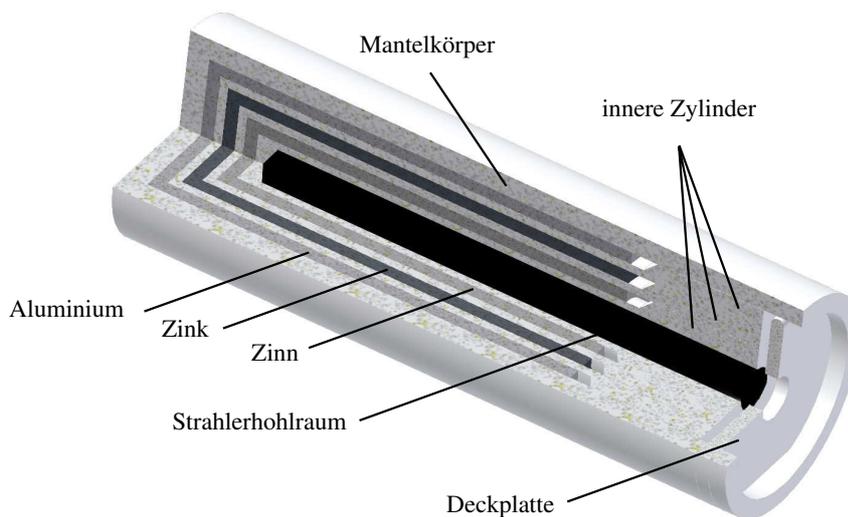


Abbildung 3.23. – Schnittdarstellung eines befüllten DFS der Variante 1 mit Deckplatte

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

Die Fixpunkttemperaturen des DFS wurden mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Messaufbau bestimmt, in welchem jedoch das Cs-Wärmerohr durch das Na-Wärmerohr ersetzt werden musste, da dieses während eines Vorversuchs beschädigt wurde und nicht mehr verwendet werden konnte.

Durch den Wechsel zum Na-Wärmerohr lag nur noch der Aluminium-Fixpunkt im Arbeitsbereich des Wärmerohrs. Bei den niedrigen Temperaturen des Zink- und Zinnfixpunktes setzt die für den Wärmerohreffekt nötige Verdampfung des Natriums noch nicht ein, weshalb hier die Wärmeleitfähigkeit des Wärmerohrs auf $\lambda \approx 15 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ erniedrigt ist. Dadurch lagen am Sn- und Zn-Fixpunkt während der gesamten nachfolgend beschriebenen Messungen ein schlechterer Wärmeeintrag in den Dreifach-Fixpunktstrahler und höhere Temperaturgradienten im Wärmerohr vor als in den FEM-Berechnungen angenommen wurden.

4.1. Verwendete Strahlungsthermometer

Die Messungen am Dreifach-Fixpunktstrahler wurden mit zwei Transfer-Strahlungsthermometern, dem LP 5 und dem IGA 12 TSP durchgeführt. Da diese nur zeitweise zur Verfügung standen, wurde zusätzlich ein industrielles Strahlungsthermometer IGA 5 für Langzeitmessungen verwendet. Die messtechnischen Eigenschaften der drei Thermometer werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert und in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

4.1.1. Linearpyrometer LP 5

Das Linearpyrometer LP 5, hergestellt von der K+E Technologie GmbH Stuttgart, ist ein Spektralstrahlungsthermometer. Es ist eine Weiterentwicklung des LP 4 [29, 40, 65] und besitzt wie dieses einen InGaAs-Detektor. In seiner Optik wird ein Apochromat F143 verwendet, dessen sehr gute Abbildungseigenschaften im Spektralbereich von 950 nm bis 1600 nm konstant sind [65]. Ausgestattet mit einem schmalbandigen Interferenzfilter, arbeitet es bei einer Wellenlänge von 1550 nm, und kann deshalb schon ab Temperaturen von ca. 230 °C aufwärts verwendet werden.

Das Linearpyrometer zeichnet sich durch eine hohe Auflösung von 1 mK und einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem Fotostrom als Detektorausgangsgröße und der Strahldichte als Eingangsgröße des Thermometers aus. Es wird in metrologischen Instituten als Transfer-Strahlungsthermometer eingesetzt. Wegen seiner sehr stabilen Kennlinie dient es dabei als Referenz zur strahldichtebasierten Weitergabe der ITS-90.

Das LP 5 stand nur über einen kurzen Zeitraum von drei Wochen zur Verfügung und wurde deshalb nur für eine Vergleichskalibrierung der drei DFS-Fixpunkte genutzt. Es wurde vor und nach den Messungen am DFS an je einem Sn-, Zn- und Al-Einzelfixpunktstrahler kalibriert. Die drei Einzelfixpunkte sind dabei die Referenznormale der Vergleichskalibrierung, das Linearpyrometer ist das Transfornormal.

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

4.1.2. IGA 12 TSP

Das Transferstrahlungspyrometer IGA 12 TSP ist eine Neuentwicklung der Firma Impac Infrared GmbH, basierend auf dem industriellen Thermometer IGA 12 mit InGaAs-Detektor. Im Gegensatz zu diesem hat es einen gekühlten Filter und Detektor und arbeitet im Spektralbereich von $\lambda = 1,57\mu\text{m} \dots 1,8\mu\text{m}$ mit einer Auflösung von 10 mK. Der Strahlengang der verwendeten Variooptik 2 ist wie beim LP 5 sehr schmal, mit einem kleinen Messfleck von 2,2 mm, weswegen es sich gut für Messungen am Hohlraumstrahler eignet. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit für Messungen bei verschiedenen Ofen-Heizregimes verwendet, um deren Einfluss auf die Ausbildung der Fixpunktplateaus zu untersuchen.

4.1.3. IGA 5

Das IGA5 ist ein industrielles Bandstrahlungsthermometer der Firma Impac mit einer für solche Geräte typischen Auflösung von 0,1 K. Es hat einen sehr kleinen Öffnungswinkel (Apertur 8 mm), sein Messfleck hat jedoch den zweifachen Durchmesser des Messflecks der Transferpyrometer. Aufgrund des dadurch größeren Size-of-Source-Effects und der geringeren Auflösung, verglichen mit dem LP 5 und dem IGA 12 TSP, wurde es nur zur Überprüfung der Stabilität der Plateaufornen eingesetzt.

Tabelle 4.1. – Parameter der verwendeten Strahlungsthermometer

	LP 5	IGA 12	IGA 5
Hersteller	KE GmbH	Impac GmbH	Impac GmbH
Spektralbereich	1,57 μm	1,57 μm - 1,8 μm	1,45 μm - 1,8 μm
Sensortyp	InGaAs-Fotodiode	InGaAs-Fotodiode	InGaAs-Fotodiode
Auflösung	1 mK	10 mK	100 mK
Messbereich	200 °C - 2500 °C	200 °C - 2550 °C	250 °C - 2000 °C
kleinster Messfleckdurchmesser	2,6 mm x 2,9 mm	2,2 mm	4,8 mm
bei Messentfernung	750 mm	385 mm	500 mm
Öffnungswinkel	1,3 °	1,1 °	0,18 °

Die drei Strahlungsthermometer wurden mit der vom Hersteller im eigenen Kalibrierlabor bestimmten Kennlinie benutzt und nicht nachkalibriert.

Die in den nachfolgenden Abschnitten dargestellten Messergebnisse zeigen die Originalmesswerte der pyrometrischen Messungen. Je nach verwendetem Strahlungsthermometer gibt es unterschiedliche Messabweichungen durch die verschiedenen zur Kalibrierung verwendeten Temperaturnormale. Durch die Inhomogenität der Strahldichte im Messfeld und die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Strahlungsthermometer (SSE, Messfeldgröße) entstehen weitere Messabweichungen. Ihre mögliche Korrektur erfolgt im Messunsicherheitsbudget in Abschnitt 5.7.

4.2. Ermittlung der Fixpunkttemperatur aus dem Plateauverlauf

Zur Kalibrierung eines Strahlungsthermometers am DFS wird während der Phasenumwandlung der Fixpunktsubstanz der zeitliche Verlauf der Hohlraumstrahlertemperatur $T(t)$ gemessen und daraus nachfolgend die gemessene Liquidus- oder Solidustemperatur bestimmt. Weil die dabei gemessenen Temperaturplateaus aber kürzer und ihr Plateau ein- und Plateauauslauf stärker verschliffen sind als Temperaturplateaus von Einzel-Fixpunktstrahlern, können die Methoden zur Ermittlung der Fixpunkttemperatur an Einzel-Fixpunktstrahlern nicht direkt übernommen werden.

In diesem Abschnitt werden deshalb verschiedene Methoden zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperatur aus dem Gebiet der Fixpunkt kalibrierung und der Differenzthermoanalyse (DTA) verglichen und die für den DFS geeignetste ausgewählt.

4.2.1. Ermittlung der Liquidustemperatur

4.2.1.1. ... in der Differenzthermoanalyse

Zur Ermittlung der Liquidustemperatur der Probe während der Schmelze, wird bei der Differenzthermoanalyse (DTA) zunächst die Differenz zwischen Ofentemperatur T_{ofen} und Proben temperatur T_{probe} ermittelt (Abb. 4.1). Anschließend wird aus deren Verlauf die Zeit $t(T_e)$ am extrapolierten Peak anfang bestimmt und an diesem Zeitpunkt aus dem Verlauf $T_{\text{probe}}(t)$ die Temperatur T_e ermittelt [22, 21]. Alternativ dazu kann auch die Temperatur am Peakmaximum T_p bestimmt werden. Dieser Punkt ist jedoch deutlich stärker von den Parametern der Messung, wie z.B. der Heizrate und der Materialmenge, abhängig als T_e .

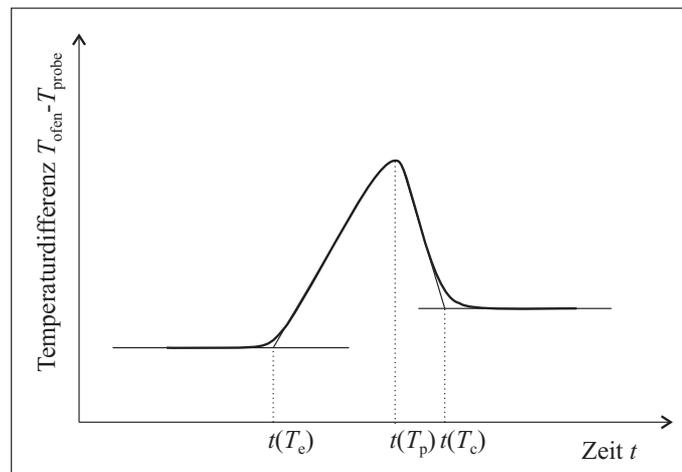


Abbildung 4.1. – Darstellung eines typischen Verlaufs der Temperaturdifferenz $T_{\text{ofen}} - T_{\text{probe}}$ in der DTA während einer Materialschmelze

4.2.1.2. ... an Reinstmetall-Fixpunkten

Im charakteristischen Liquidustemperaturverlauf von Metallfixpunkten (s. Abb. 2.7) wird häufig mittels Geradenapproximation auf die Temperatur T_e am Plateauende extrapoliert. Diese ist weitgehend unbeeinflusst von Verunreinigungen, da nur wenige Elemente existieren, welche Liquidustemperatur erhöhen und damit die Temperatur am Plateauende verfälschen. Die

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

Plateauendtemperatur stimmt bei ausreichend langen Plateaus mit geringem Anstieg mit der Peakmaximumtemperatur T_p der DTA überein.

Die Temperatur T_a am extrapolierten Plateauanfang ist weniger zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur geeignet, da die häufig auftretenden den Schmelzpunkt erniedrigenden Verunreinigungen ein Verschleifen des Plateaubeginns erzeugen. Dies erhöht die Unsicherheit der Extrapolation auf T_a [1].

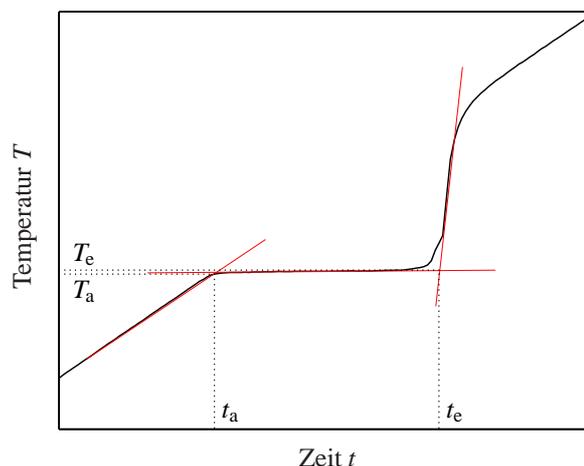


Abbildung 4.2. – Ermittlung von T_e und T_a mittels Geradenapproximation aus einem Schmelzplateau

4.2.1.3. ... an Kohlenstoff-Eutektika

Im Gegensatz zu den Reinstmetallfixpunkten erreichen Liquidusplateaus von Kohlenstoff-Eutektika in der Regel nie einen Anstieg $m_1 = 0$. Deshalb wird an ihnen die Temperatur des Wendepunkts im Liquidusverlauf ermittelt [80]. Dieser kann aufgefunden werden, indem der Plateauverlauf mit einem Polynom 3. Ordnung approximiert, der Zeitpunkt des Wendepunktes bestimmt und der dazugehörige Temperaturwert abgelesen wird [24].

4.2.1.4. ... am Dreifach-Fixpunktstrahler

Am Dreifach-Fixpunktstrahler, insbesondere bei der Phasenumwandlung des Aluminiums in der äußeren Kammer, ist die im Hohlraum gemessene Phasenumwandlungstemperatur von thermischen Ausgleichsvorgängen im Zelleninneren beeinflusst. Ein verschliffenes Plateau mit verformtem Plateauanfang und Plateauende ist die Folge. Die Temperaturen des extrapolierten Plateauanfangs und des Plateauendes sind von der Ofentemperatur während der Phasenumwandlung abhängig und nicht zur Bestimmung der Liquidustemperatur verwendbar [42]. Weil die Liquidusverläufe des DFS, wie auch die Temperaturverläufe der Kohlenstoff-Eutektika, keinen Anstieg $m_1 = 0$ erreichen, wird ebenfalls der sehr gut ermittelbare und gut reproduzierbare Wendepunkt des Schmelzplateaus zur Bestimmung der Liquidustemperatur genutzt (Bild 4.3 oben). Seine Temperatur T_{wp} bleibt bei Änderung der Ofentemperatur nahezu konstant, obwohl sich dabei seine relative Position im Plateau verändern kann (s. Abschnitt 4.3).

4.2. Ermittlung der Fixpunkttemperatur aus dem Plateauverlauf

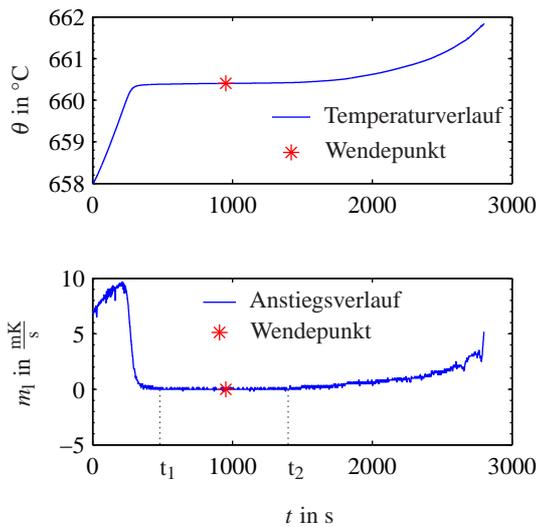


Abb. 4.3. – Auswertung eines mit dem LP5 gemessenen Al-Liquidusplateaus

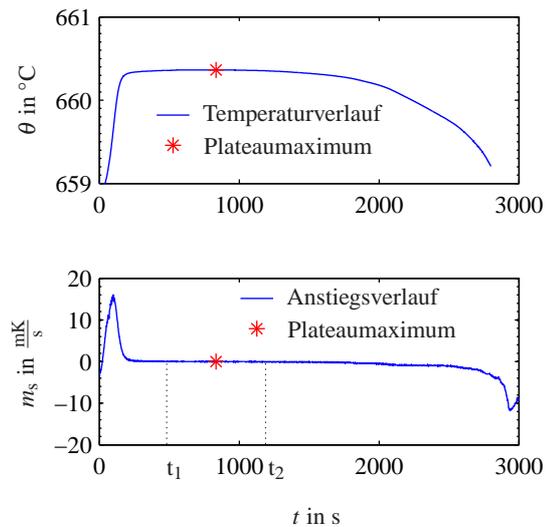


Abb. 4.4. – Auswertung eines mit dem LP5 gemessenen Al-Solidusplateaus

Der Wendepunkt des Plateaus wird wie folgt ermittelt: Aus den im Abstand von 1 s aufgezeichneten Messwerten einer Phasenumwandlung wird gleitend der Mittelwert über 10 Einzelmesswerte gebildet um das Messsignal zu glätten. Danach wird daraus der Anstieg m_l des gemittelten Messsignals durch numerische Differenzierung bestimmt (Abb. 4.3 unten). Im Verlauf dieses Anstieges ergibt sich kein diskreter Wendepunkt, sondern ein breiter Bereich gleichen Anstieges von t_1 bis t_2 . Der Mittelpunkt dieses Bereichs t wird als Wendepunkt des Plateaus und seine Temperatur T_{wp} als Liquidustemperatur definiert.

Die bei Kohlenstoff-Eutektika zur Wendepunktbestimmung angewendete Methode der Polynomapproximation kann an den verschliffenen Liquidusplateaus des DFS nicht eingesetzt werden, da die Wendepunktlage und damit auch die ermittelte Liquidustemperatur stark von der Breite und Position des zur Approximation gewählten Plateaubereichs abhängt.

4.2.2. Ermittlung der Solidustemperatur

4.2.2.1. ... in der Differenzthermoanalyse

Zur Bestimmung der Solidustemperatur einer Probe werden die Temperaturen T_e und T_p wie bei der Ermittlung der Liquidustemperatur bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die im Liquidusverlauf reproduzierbarere Temperatur T_e jetzt deutlich von der Stärke der Unterkühlung beim Kristallisationsvorgang beeinflusst wird. Hier ist deshalb T_p besser zur Bestimmung der Solidustemperatur geeignet.

4.2.2.2. ... an Reinstmetall-Fixpunkten und Kohlenstoff-Eutektika

An Reinstmetall-Fixpunkten und Kohlenstoff-Eutektika entsteht nach dem Abklingen der thermischen Ausgleichsvorgänge zu Erstarrungsbeginn ein waagrechtes Solidusplateau konstanter Temperatur. Die Temperatur dieses Plateaus, die bei ausreichender Menge an Fixpunktsubstanz über einen Zeitraum von vielen Minuten bis zu Stunden vorliegt, ist die Solidustemperatur des Fixpunktes.

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

4.2.2.3. ... am Dreifach-Fixpunktstrahler

Die Solidustemperatur der DFS-Fixpunkte wird auch am Maximum des Solidusplateaus bestimmt. Dazu werden wie am Liquidusplateau die Messwerte mittelwertgefiltert und der Anstieg m_s des Solidusverlaufs bestimmt. Der Bereich von t_1 bis t_2 mit $m_s = 0$ wird herausgesucht und die mittlere Temperatur dieses Bereichs, also die Solidustemperatur des Plateaus, bestimmt (Abb. 4.4 unten).

4.3. Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes

Im Ofenheizregime sind die Sollwerte der Ofentemperatur $\theta_{\text{ofen}}(t)$ vorgegeben, mit denen sich an den Fixpunkten optimal ausgeprägte Temperaturplateaus, das heißt eine zur Kalibrierung ausreichend lange Phasenumwandlungsdauer Δt_{ph} und geringe Anstiege der Plateautemperatur m_l und m_s , ergeben. Es wurde vor den Messungen zur Ermittlung der Fixpunkttemperaturen bestimmt.

Ein typischer Heizzyklus an einem der drei Fixpunkte ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Zunächst wird die Temperatur im Rohrofen von einer Temperatur θ_{min} unterhalb des Schmelzpunktes mit konstantem Anstieg auf eine Temperatur θ_{max} oberhalb des Schmelzpunktes erhöht. Diese wird über die Haltezeit Δt bis zur vollständigen Schmelze des Fixpunktmaterials beibehalten. Danach wird der Ofen zum Auslösen der Erstarrung mit konstantem Temperaturabfall unter die Erstarrungstemperatur gekühlt. Diese Temperatur bleibt bis zur vollständigen Erstarrung bestehen, wonach der Zyklus erneut beginnen kann.

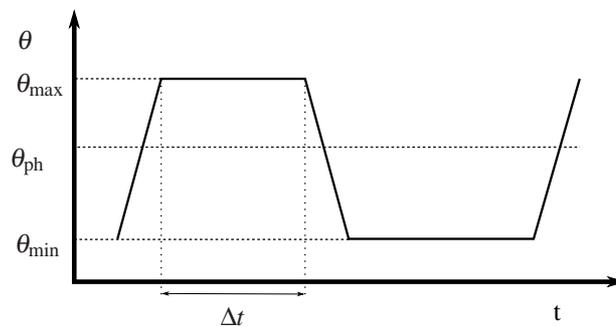


Abbildung 4.5. – Schematische Darstellung eines Ofenheizzyklus

Zur Optimierung der Heizzyklen wurden unterschiedlich hohe Haltetemperaturen θ_{max} oder θ_{min} von 1 K bis 16 K über oder unter der jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur T_{ph} bei jeweils gleicher Temperaturänderungsrate von 1 K/min bzw. -1 K/min eingestellt. Diese Rate ist so gewählt, dass die Zeit des Übergangs zwischen den Haltetemperaturen kurz ist (ca. 10 bis 15 min) und gleichzeitig hohe thermisch-mechanische Belastungen des DFS bei zu schneller Temperaturänderung vermieden werden.

Mit dem IGA 12 TSP wurden die Temperaturverläufe im Hohlraumstrahler bei unterschiedlichen Ofenheizregimes gemessen. Die Messungen wurden jeweils an einem Strahler der in Abschnitt 3.4.5 vorgestellten Befüllungsvariante 1 und einem Strahler der Variante 2 durchgeführt.

4.3.1. Variante 1 - Aluminium in der äußeren Kammer

4.3.1.1. Al-Fixpunkt

In Abbildung 4.6 sind mit dem IGA 12 TSP gemessene Temperaturverläufe $\theta(t)$ am Al-Fixpunkt bei verschiedenen Einstellungen der Ofentemperatur θ_{\max} und θ_{\min} dargestellt. Von Messreihe eins bis vier wurde θ_{\max} der Schmelze von 669 °C auf 665 °C verringert und in Messreihe fünf (orange) θ_{\min} der Erstarrung auf 655 °C erhöht.

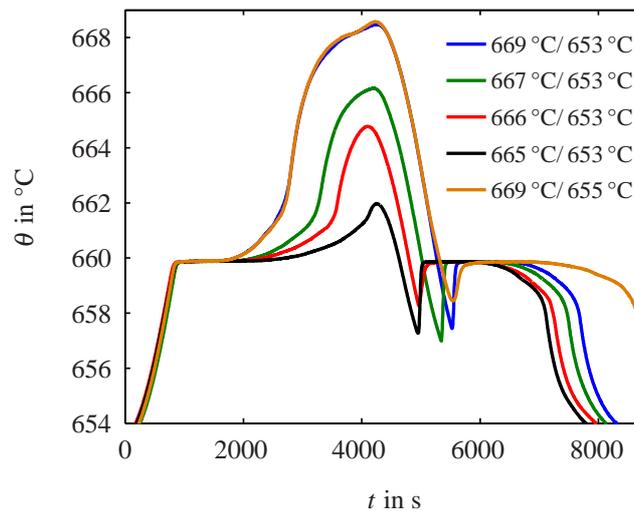


Abbildung 4.6. – Vergleich von Temperaturverläufen am Al-Schmelzpunkt und Al-Erstarrungspunkt bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} und θ_{\min} .

Verringert man die Differenz zwischen Ofentemperatur und Fixpunkttemperatur (660,3 °C), indem die Ofentemperatur während der Schmelze von 669 °C auf 665 °C gesenkt und während der Erstarrung von 653 °C auf 655 °C erhöht wird, reduziert sich der Wärmestrom zum oder vom Fixpunktmaterial. Dadurch vollziehen sich die Phasenumwandlungen langsamer und die Liquidusplateaus und Solidusplateaus verlängern sich. Aus dieser Verlängerung ergeben sich aber keine besser geformten Plateauverläufe, da das Plateauende unabhängig von der jeweiligen Ofentemperatur einen abgerundeten, verschliffenen Auslauf hat, der sich bei langsamer Phasenumwandlung sogar vergrößert. Lediglich der Anstieg m_l der Liquidusplateaus verringert sich durch die länger andauernde Phasenumwandlung von 2,5 mK/min auf 1 mK/min, wodurch sich aber keine Vorteile für die Auswertbarkeit der Temperaturverläufe ergeben. Die Ofentemperaturen $\theta_{\max} = 667$ °C und $\theta_{\min} = 653$ °C sind deshalb am Al-Fixpunkt wegen der schnelleren Phasenumwandlung und der daraus folgenden Zeitersparnis während der Dreipunkt-Kalibrierung am geeignetsten.

Die Form der Solidusplateaus wird von der Ausbildung der Unterkühlung ΔT_u beeinflusst. Bei geringer Unterkühlung wird am Beginn der Erstarrung weniger Wärme freigesetzt, wodurch sich ein abgerundeter Plateaubeginn ergibt und sich der Plateaubereich maximaler Temperatur ($\Delta t_{\max} = t_2 - t_1$, Abb. 4.4) verkürzt (rote Kurve $\Delta T_u = 1,6$ K, $\Delta t_{\max} = 350$ s). Im Gegensatz dazu erhöht sich bei stärkerer Unterkühlung (grüne Kurve $\Delta T_u = 2,8$ K) der Plateaubereich maximaler Temperatur auf $\Delta t_{\max} = 650$ s, obwohl die Phasenumwandlungsdauer Δt_{ph} bei beiden Messungen ca. 2000 s beträgt.

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

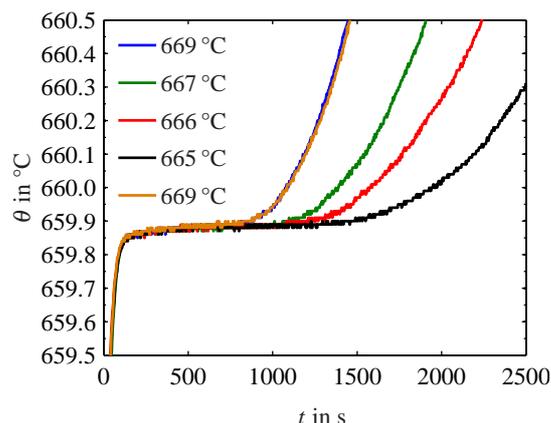


Abb. 4.7. – Vergrößerung der Liquidusverläufe der Abb.4.6. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} .

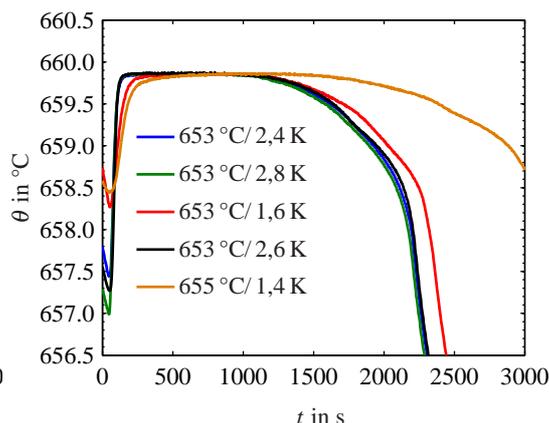


Abb. 4.8. – Vergrößerung der Solidusverläufe der Abb.4.6. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\min} und die Unterkühlung ΔT_u .

Eine Optimierung der Plateauform durch Beeinflussung der Unterkühlung z.B. durch Veränderung der Ofentemperatur ist nicht möglich. Ebenso ausgeschlossen ist ein Induzieren der Erstarrung durch Einführen eines kalten Stabes, wie es bei Fixpunktzellen für berührend messende Thermometer angewendet wird, da dabei der Emissionsgradlack beschädigt werden kann.

In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Parameter der dargestellten Temperaturplateaus und die jeweilige ermittelte Fixpunkttemperatur zusammengefasst.

Tabelle 4.2. – Kennwerte der dargestellten Al-Plateaus bei verschiedenen Heizzyklen

Heiz- zyklus $\theta_{\max}/\theta_{\min}$	Schmelze			Erstarrung			
	$\theta(\text{WP})$ in °C (IGA 12)	Δt_{ph} in s	WP-Lage in % von Δt_{ph}	$\theta(\text{Max})$ in °C (IGA 12)	Δt_{ph} in s	Max-Lage in % von Δt_{ph}	Unter- kühlung ΔT_u in K
669 °C/ 653 °C	659,877	1520	29,5	659,856	2010	28,5	2,4
667 °C/ 653 °C	659,880	2150	27	659,857	2020	26,5	2,8
666 °C/ 653 °C	659,881	2600	27	659,852	2100	35	1,6
665 °C/ 653 °C	659,884	2980	24	659,862	2000	26,5	2,6
669 °C/ 655 °C	659,886	1560	29	659,853	2870	34,5	1,4

Die Streuung von $\theta(\text{WP})$ und $\theta(\text{Max})$ von ca. ± 5 mK ist zufällig und hängt nicht vom verwendeten Heizregime ab. Sie resultiert aus der Reproduzierbarkeit der Messung und der Fixpunktermittlung. Es konnte im Rahmen der variierten Ofentemperaturen keine Abhängigkeit der ermittelten Fixpunkttemperatur vom verwendeten Heizzyklus festgestellt werden.

4.3.1.2. Zn-Fixpunkt

Die Phasenumwandlungstemperatur von Zink liegt mit $419,527$ °C ca. 130 K unterhalb des Arbeitsbereiches des Na-Wärmerohres. Da die Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge im Inneren hier nicht mehr stattfinden, ist die Wärmeleitfähigkeit des Wärmerohrs im Ver-

4.3. Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes

gleich zum Al-Fixpunkt deutlich herabgesetzt. Trotzdem reichen seine verbleibende Wärmeleitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit des Edelstahlrohres noch aus, um deutlich ausgeprägte Temperaturplateaus zu erhalten. Die Liquidus- und Solidusplateaus sind im Vergleich zum Aluminiumfixpunkt sogar weniger verschliffen (Abb. 4.10,4.9).

Der Temperaturverlauf am Anfang und am Ende des Liquidusplateaus ist schärfer ausgebildet und der Wendepunkt liegt fast in der Mitte des Plateaus. Der Anstieg der Plateaus ist größer als am Al-Liquiduspunkt. Er liegt im Bereich von 2,5 mK/min (424 °C Ofentemperatur) bis 4 mK/min (427 °C Ofentemperatur).

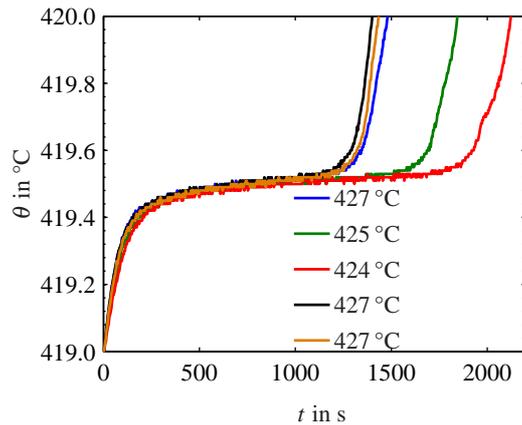


Abb. 4.9. – Temperaturverläufe am Zn-Schmelzpunkt bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} der Heizzyklen.

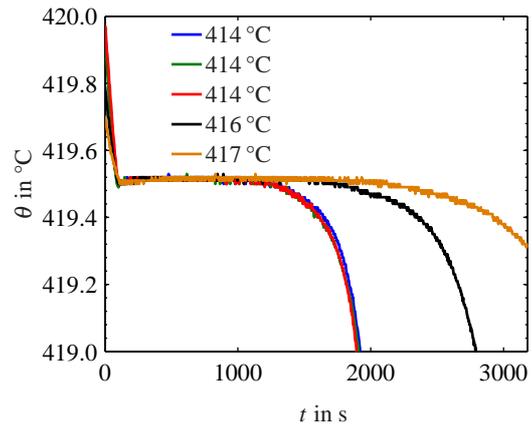


Abb. 4.10. – Temperaturverläufe am Zn-Erstarrungspunkt bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\min} der Heizzyklen.

Die Solidustemperaturverläufe zeigen eine sehr geringe Unterkühlung von ca. 30 bis 50 mK, wodurch schnell der Maximalwert der Fixpunkttemperatur im Plateauverlauf erreicht und lange beibehalten wird. Bei einer Gesamtdauer der Phasenumwandlung von ca. 1700 s bleibt die Fixpunkttemperatur ca. 900 s konstant.

Die Form der Zn-Temperaturplateaus und die erreichte Phasenumwandlungsdauer ermöglichen sehr gut eine Kalibrierung von Strahlungsthermometern. Die ermittelten Fixpunkttemperaturen schwanken sehr gering um ± 4 mK und sind nicht von θ_{\min} und θ_{\max} abhängig.

Tabelle 4.3. – Kennwerte der dargestellten Zn-Plateaus bei verschiedenen Heizzyklen

Heiz- zyklus $\theta_{\max}/\theta_{\min}$	Schmelze			Erstarrung		
	θ (WP) in °C (IGA 12 TSP)	Δt_{ph} in s	WP-Lage in % von Δt_{ph}	θ (Max) in °C (IGA 12 TSP)	Δt_{ph} in s	Max-Lage in % von Δt_{ph}
427 °C/ 414 °C	419,504	1250	46,5	419,515	1710	31
425 °C/ 414 °C	419,505	1540	52	419,515	1680	31,5
424 °C/ 414 °C	419,507	1580	54,5	419,516	1660	29,5
427 °C/ 416 °C	419,505	1200	49	419,517	2350	32
427 °C/ 417 °C	419,500	1175	49	419,516	2720	38

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

4.3.1.3. Sn-Fixpunkt

Das Zinn befindet sich in der dem Hohlraumstrahler nächsten und damit thermisch günstigsten, aber auch kleinsten Kammer des Dreifach-Fixpunktstrahlers. Seine Phasenumwandlungstemperatur liegt 320 K unterhalb des Arbeitstemperaturbereiches des Na-Wärmerohrs, wodurch ein ungleichmäßiger Wärmeeintrag in das Fixpunktmaterial entsteht. Dieser führt, zusammen mit der geringeren Menge Zinn (Kammer mit Aluminium hat doppeltes Volumen), zu einer im Vergleich zum Zn- und Al-Liquiduspunkt kurzen Phasenumwandlungsdauer von 1250 s bis 1550 s.

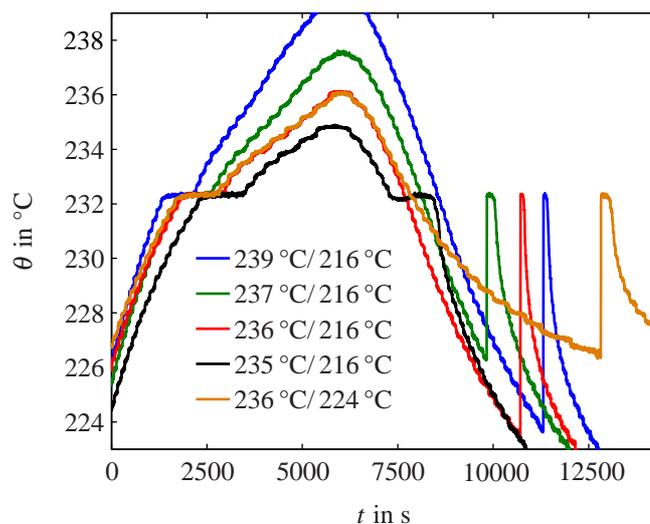


Abb. 4.11. – Vergleich von Temperaturverläufen am Sn-Schmelzpunkt und Sn-Erstarrungspunkt bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} und θ_{\min} der Heizzyklen.

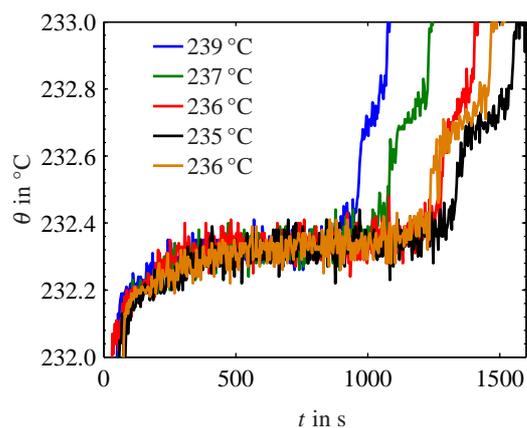


Abb. 4.12. – Vergrößerung der Liquidusverläufe der Abb. 4.11. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} der Heizzyklen.

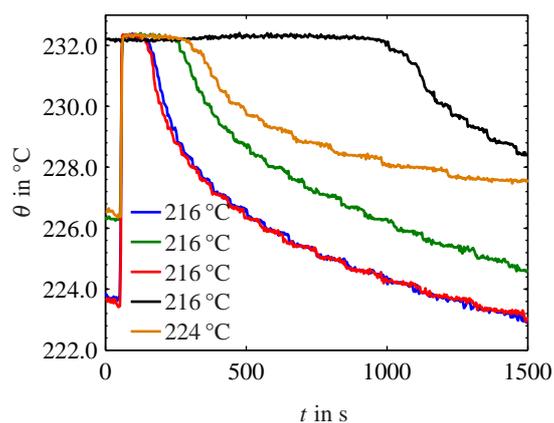


Abb. 4.13. – Vergrößerung der Solidusverläufe der Abb. 4.11. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\min} der Heizzyklen.

4.3. Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes

Die Solidusplateaus sind geprägt durch die sehr starke Unterkühlung des Zinns. Sie sind sehr kurz, da nach dem Einsetzen der Erstarrung ein großer Teil der frei werdenden Latenten Wärme aufgebraucht wird, um den Strahler wieder auf die Erstarrungstemperatur aufzuheizen. Die Fixpunkttemperatur der Plateaus wird von der Ausbildung der Unterkühlung nicht oder nur sehr gering beeinflusst (Abb. 4.14). Sie schwankt hauptsächlich durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis des Strahlungsthermometers am Sn-Fixpunkt und die damit verschlechterte Reproduzierbarkeit der Messung.

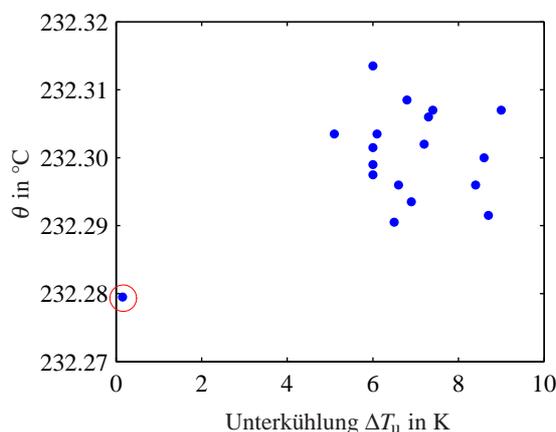


Abb. 4.14. – Mit dem IGA 12 TSP gemessene Fixpunkttemperaturen am Sn-Soliduspunkt bei unterschiedlicher Unterkühlung. Rot eingekreist ist die zu niedrige Fixpunkttemperatur bei ausbleibender Unterkühlung.

Eine Plateauverlängerung durch Veränderung von θ_{\max} und θ_{\min} ist nicht möglich. θ_{\min} muss einerseits ca. 15 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur liegen, weil die Unterkühlung bis zu 9 K betragen kann und bei höheren Ofentemperaturen unter Umständen keine Erstarrung einsetzt. Andererseits muss θ_{\max} während der vorhergehenden Schmelze mindestens 236 °C betragen, da sonst die Schmelze aufgrund der Temperaturgradienten in der Fixpunktzelle nicht vollständig ist und eine Phasengrenze flüssig-fest im Zinn bestehen bleibt. Wird jetzt eine Erstarrung eingeleitet, wandert diese Phasengrenze zurück und die Unterkühlung bleibt aus (Abb. 4.13 schwarze Kurve). Die Fixpunkttemperatur eines solchen Plateaus ist um ca. 20 mK zu gering (Abb. 4.14 im Kreis).

Tabelle 4.4. – Kennwerte der dargestellten Sn-Plateaus bei verschiedenen Heizzyklen

Heiz- zyklus $\theta_{\max}/\theta_{\min}$	Schmelze			Erstarrung		
	θ (WP) in °C (IGA 12 TSP)	Δt_{ph} in s	WP-Lage in % von Δt_{ph}	θ (Max) in °C (IGA 12 TSP)	Δt_{ph} in s	Unter- kühlung ΔT_u in K
239 °C/ 216 °C	232,320	900	55,5	232,303	115	8,6
237 °C/ 216 °C	232,321	980	52	232,323	235	6,0
236 °C/ 216 °C	232,342	1120	51	232,347	110	8,7
235 °C/ 216 °C	232,328	1190	49,5	232,279	975	0,2
236 °C/ 224 °C	232,332	1055	54	232,315	285	5,9

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

Zusammenfassend konnte an den drei Fixpunkten festgestellt werden, dass:

- die Höhe der ermittelten Fixpunkttemperatur der Liquidus- und Solidustemperaturplateaus an keinem der Fixpunkte von den Ofentemperaturen des Heizzyklus abhängt, bzw. der Einfluss der Ofentemperatur auf die Temperatur des Fixpunktplateaus kleiner als die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung ist.
- die Plateauform der Al- und Sn-Erstarrungsplateaus deutlich von der Stärke der Unterkühlung abhängt und die Plateaulänge zu ihr indirekt proportional ist.
- auch bei kurzer Phasenumwandlungsdauer deutlich ausgeprägte Plateaus entstehen.

Als Ergebnis wurden die in der folgenden Tabelle gelisteten Heizzyklen als optimal für die weiteren Messungen festgelegt. Die damit entstehenden schnellen Phasenumwandlungen ermöglichen eine zügige Mehrpunkt-Kalibrierung eines Strahlungsthermometers bei niedriger Kalibrierunsicherheit. Die geringe Abkühlrate von -0,3 K/min am Zinn-Erstarrungspunkt ist die maximal mögliche Abkühlrate des Rohrofens bei dieser Temperatur.

Tabelle 4.5. – Ermittelte optimale Parameter der Heizzyklen des DFS-Rohrofens

	Heizrate in $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Haltetemperatur in °C	Haltezeit in min
Al Schmelze	1	667	55
Al Erstarrung	-1	653	60
Zn Schmelze	1	425	55
Zn Erstarrung	-1	416	70
Sn Schmelze	1	238	100
Sn Erstarrung	-0.3	216	120

4.3.2. Variante 2 - Aluminium in der inneren Kammer

Die Messungen mit dem IGA 12 TSP bei verschiedenen Heizregimes wurden auch am DFS der Variante 2 durchgeführt. Sie werden in den folgenden Abschnitten mit den Messergebnissen der Variante 1 verglichen.

4.3.2.1. Al-Fixpunkt

Weil sich das Aluminium in Variante 2 in der inneren Kammer näher am Hohlraumstrahler befindet, bilden sich die Temperaturplateaus am Al-Fixpunkt weniger verschliffen heraus als in Variante 1. Die Temperatur am Plateauende steigt nach der Phasenumwandlung schneller an. Durch die bessere Lage der Kammer zum Hohlraumstrahler, reduziert sich auch der Temperaturgradient zwischen Fixpunktmaterial und Strahlerwand, weswegen die Fixpunkttemperatur in Variante 2 ca. 35 mK höher ist als in Variante 1. Die Plateaus der Variante 2 sind aufgrund der deutlich geringeren Menge an Fixpunktmaterial (86 g) im Vergleich zu Variante 1 (231 g) kürzer.

4.3. Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes

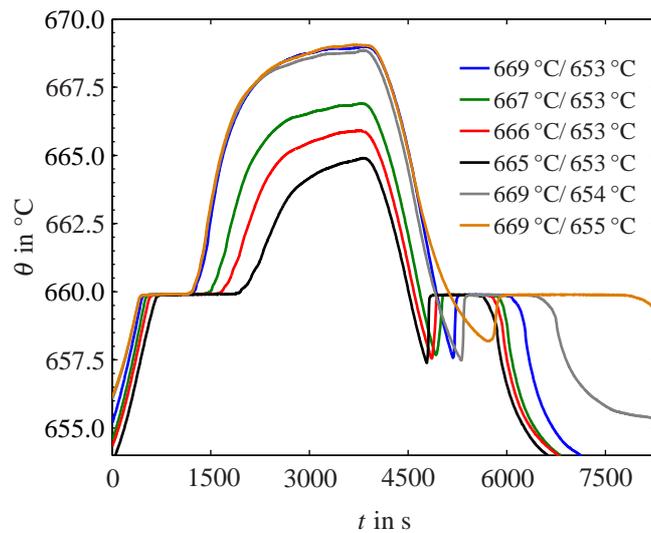


Abb. 4.15. – Vergleich von Temperaturverläufen am Al-Schmelzpunkt und Al-Erstarrungspunkt des DFS der Variante 2 bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} und θ_{\min} der Heizzyklen.

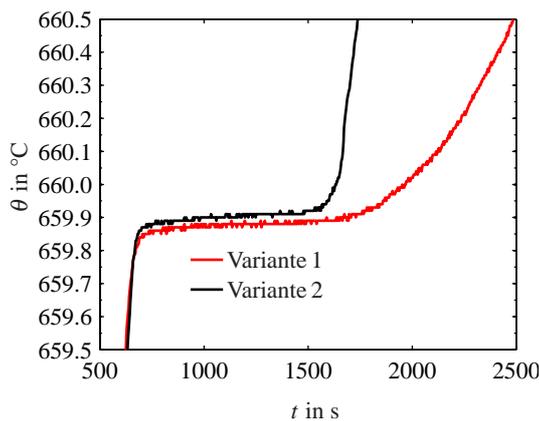


Abb. 4.16. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Al-Schmelzpunkt bei $\theta_{\max} = 667$ °C. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

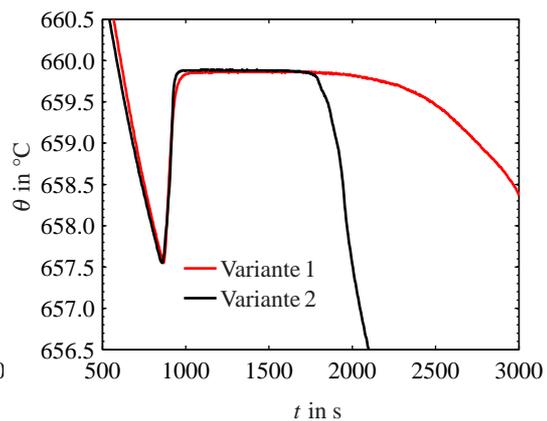


Abb. 4.17. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Al-Erstarrungspunkt bei $\theta_{\min} = 653$ °C. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

4.3.2.2. Zn-Fixpunkt

Die Verläufe der Zn-Plateaus sind abgerundeter und liegen niedriger als die Verläufe der Variante 1. Dies resultiert aus der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums ($\lambda \approx 235 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$), welches sich in Variante 2 in der inneren Kammer befindet. Im Vergleich zu einer mit Zinn ($\lambda \approx 75 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$) gefüllten Kammer, wird mehr Wärme vom Inneren des DFS zur kälteren Front abgeleitet, wodurch die Temperatur des Hohlraumbodens sinkt. Diese Temperaturabweichung ist reproduzierbar und kann korrigiert werden.

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

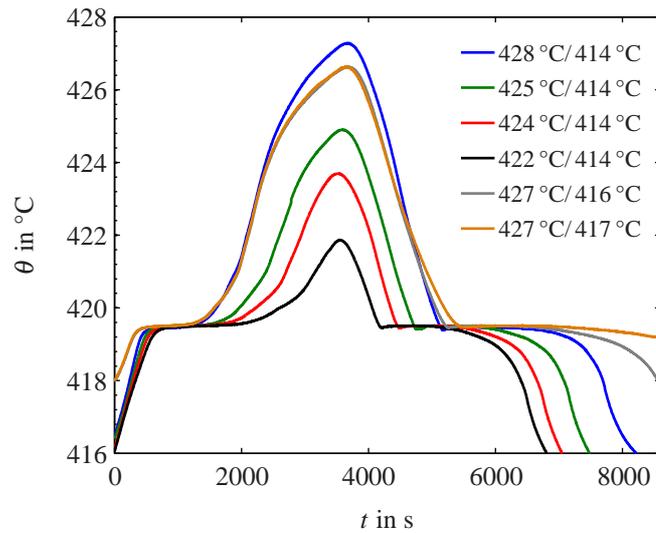


Abb. 4.18. – Vergleich von Temperaturverläufen am Zn-Schmelzpunkt und Zn-Erstarrungspunkt des DFS der Variante 2 bei verschiedenen Heizzyklen. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP. Die Legendenbeschriftung enthält θ_{\max} und θ_{\min} der Heizzyklen.

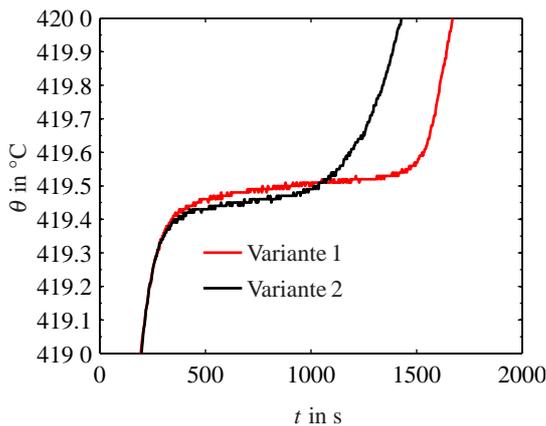


Abb. 4.19. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Zn-Schmelzpunkt bei $\theta_{\max} = 427^\circ\text{C}$. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

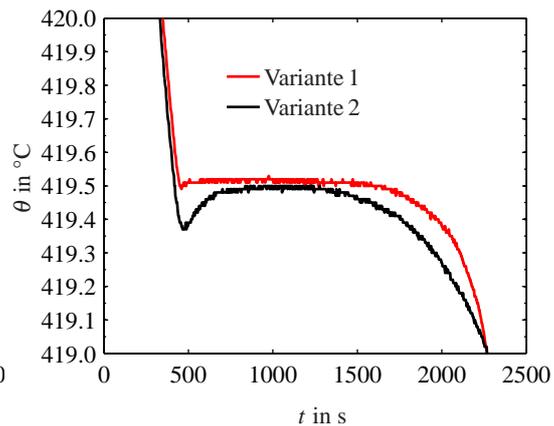


Abb. 4.20. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Zn-Erstarrungspunkt bei $\theta_{\min} = 414^\circ\text{C}$. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

4.3.2.3. Sn-Fixpunkt

In Variante 2 befindet sich das Zinn in der messtechnisch ungünstigsten Kammer des DFS. Drei Keramikschichten, Zink und Aluminium liegen zwischen dem Fixpunktmaterial und dem Hohlraumstrahler. Zusammen mit der in diesem Temperaturbereich reduzierten Funktionalität des Wärmerohrs und dem dadurch verstärkt inhomogenen Schmelzverhalten des Zinns, führt dies zu stark verformten Liquidus-Temperaturverläufen, an denen keine Fixpunkttemperatur ermittelt werden kann (Abb. 4.21).

Obwohl sich die Sn-Solidusplateaus deutlicher als die Liquidusplateaus herausbilden, sind

4.3. Ermittlung des optimalen Ofenheizregimes

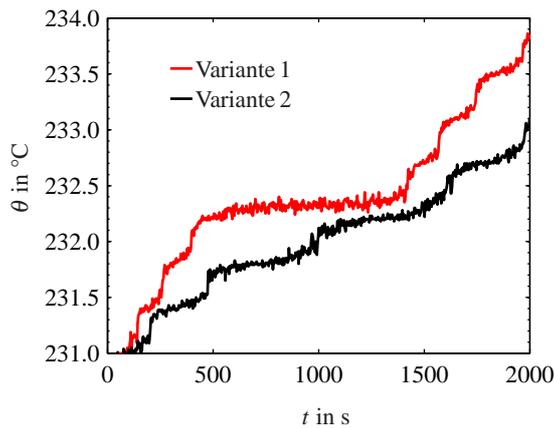


Abb. 4.21. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Sn-Schmelzpunkt bei $\theta_{\max}=237^{\circ}\text{C}$. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

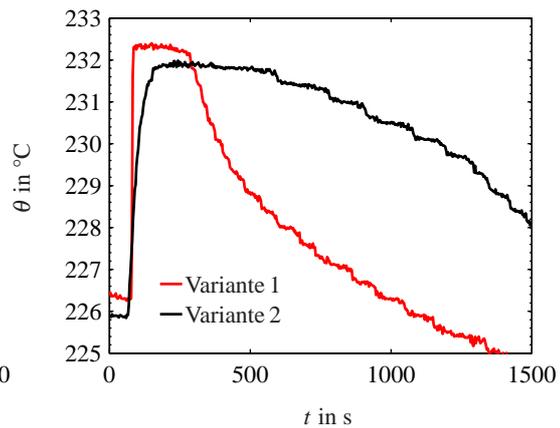


Abb. 4.22. – Vergleich von Temperaturverläufen der Variante 1 und Variante 2 am Sn-Erstarrungspunkt bei $\theta_{\min}=216^{\circ}\text{C}$. Die Messung erfolgte mit dem IGA 12 TSP.

sie ebenfalls nicht für eine Kalibrierung verwendbar. Weil die frei werdende Erstarrungswärme nicht ausreicht, um das Strahlerinnere wieder auf die Phasenumwandlungstemperatur aufzuwärmen, ist die sich einstellende Plateautemperatur abhängig von der Stärke der vorher aufgetretenen Unterkühlung.

Eine scheinbare Abhängigkeit der Solidustemperatur von der Unterkühlung kann auch aus einer Änderung des effektiven Hohlraumemissionsgrades durch mit der Unterkühlung variierende Temperaturgradienten im Hohlraumstrahler resultieren. Es wurden deshalb die Temperaturverläufe am Boden des Hohlraumstrahlers mit einem Thermoelement Typ S gemessen und daraus die Fixpunkttemperatur am Boden bestimmt (Abb. 4.23). Sie sank ebenfalls mit zunehmender Unterkühlung, woraus geschlossen werden kann, dass keine gravierende Änderung des Hohlraumemissionsgrades vorliegt.

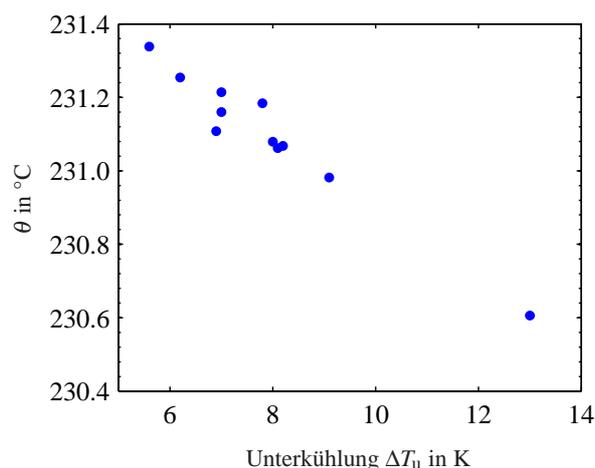


Abbildung 4.23. – Ermittelte Solidustemperatur der Bodentemperaturverläufe gemessen mit einem Thermoelement Typ S aufgetragen gegen die Unterkühlung ΔT_u

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

Nach den FEM-Berechnungen, die die Verwendung eines voll funktionsfähigen Cs-Wärmerohres voraussetzten, waren die schlechteren Sn-Temperaturplateaus der DFS-Variante 2 nicht zu erwarten. Die Ursache der Verschlechterung liegt folglich in der nicht geplanten Verwendung des Na-Wärmerohrs, welches für diese niedrigen Temperaturen wenig geeignet ist. Ein DFS mit der Materialanordnung der Variante 2 hätte bei der Verwendung eines Cs-Wärmerohrs bessere Plateauverläufe gezeigt.

Da die DFS-Variante 2 bei Verwendung des Na-Wärmerohrs nicht für Kalibrierungen geeignet ist, wurden die in den folgenden Abschnitten gezeigten Messungen deshalb nur am DFS der Variante 1 durchgeführt.

4.4. Messung der Fixpunkttemperaturen des DFS

Die bisher dargestellten mit dem IGA 12 TSP gemessenen Temperaturverläufe dienten der Ermittlung von optimalen Heiz- und Abkühlregimes (Tab. 4.5). Mit diesen wurden an einem DFS der Variante 1 an jedem der drei Fixpunkte mehrfach Schmelz- und Erstarrungsvorgänge ausgelöst, die Temperaturverläufe der Phasenumwandlungen gemessen und aus den Plateauverläufen anschließend die Liquidustemperaturen und die Solidustemperaturen ermittelt. Die Messungen wurden jetzt mit dem Linearpyrometer LP 5 durchgeführt, da mit diesem eine exaktere Bestimmung der Fixpunkttemperatur möglich ist. Dazu wurde das LP 5 vor und nach diesen Messungen durch das IKE Stuttgart an einem Al-, Zn- und Sn-Einzel-Fixpunktstrahler kalibriert.

4.4.1. Gemessene Temperaturverläufe und ermittelte Solidus- und Liquidustemperaturen des DFS

Die mit dem LP 5 gemessenen Plateauformen (Abb. 4.24 bis 4.26) gleichen den in Abschnitt 4.3.1 mit dem IGA 12 TSP gemessenen Verläufen, da die Optiken beider Strahlungsthermometer ähnliche Kennwerte, wie z.B. Messfleckdurchmesser und Öffnungswinkel, besitzen. Auch die Lage der Wendepunkte und Maxima im Plateauverlauf ist trotz der 10-fach höheren Auflösung des Linearpyrometers fast identisch. Sie ist in den Diagrammen eingezeichnet.

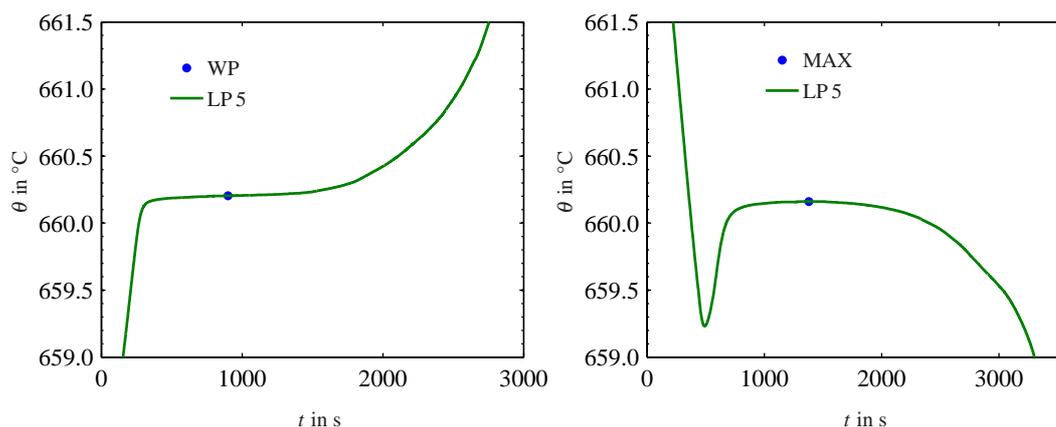


Abb. 4.24. – Aluminium-Liquidustemperaturverlauf (links) und Solidustemperaturverlauf (rechts) bei Messung mit dem LP 5 am DFS der Variante 1

4.4. Messung der Fixpunkttemperaturen des DFS

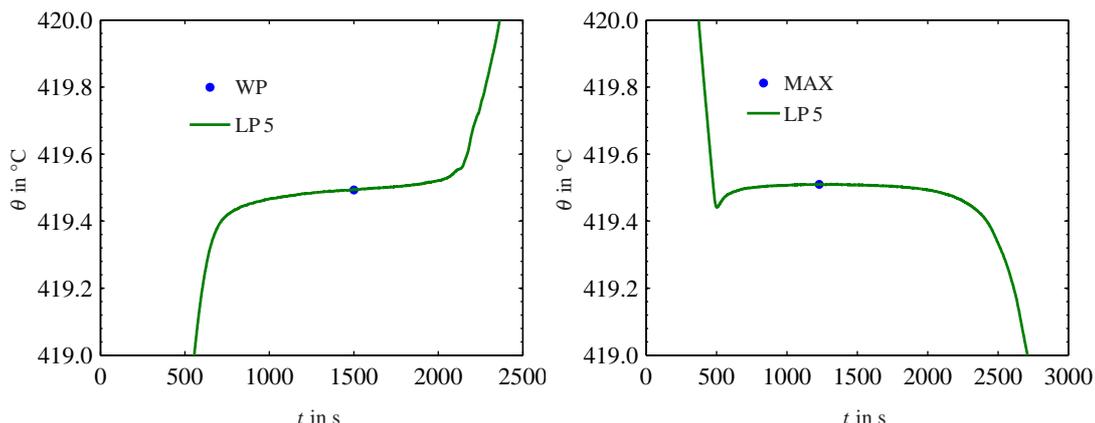


Abb. 4.25. – Zink-Liquidustemperaturverlauf (links) und Solidustemperaturverlauf (rechts) bei Messung mit dem LP 5 am DFS der Variante 1

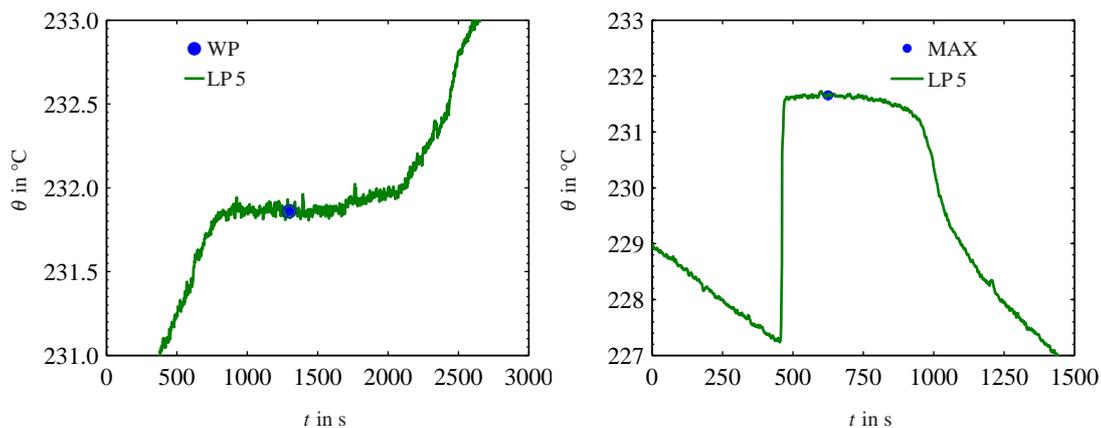


Abb. 4.26. – Zinn-Liquidustemperaturverlauf (links) und Solidustemperaturverlauf (rechts) bei Messung mit dem LP 5 am DFS der Variante 1

Aus den Temperaturverläufen der aufeinanderfolgenden Phasenumwandlungen wurden die Liquidus- und Solidustemperaturen nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden bestimmt. Sie sind in den drei Diagrammen der Abbildung 4.27 dargestellt.

Durch Mittelwertbildung wurden aus den dargestellten Fixpunkttemperaturen die mittlere Liquidustemperatur $\theta_{fp,l}^*$ und die mittlere Solidustemperatur $\theta_{fp,s}^*$ der Messreihen und zusätzlich die Standardabweichung $s(\theta_{fp,l}^*)$ und $s(\theta_{fp,s}^*)$ der Messwerte berechnet (Tab. 4.6). Zur besseren Unterscheidung zu den im Messunsicherheitsbudget in Kapitel 5 berechneten Temperaturen sind die durch Messung ermittelten Größen mit * gekennzeichnet.

$s(\theta_{fp,l}^*)$ und $s(\theta_{fp,s}^*)$ beinhalten die Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen im DFS, die Reproduzierbarkeit der rechnerischen Fixpunktbestimmung und die Reproduzierbarkeit der Messung mit dem LP 5. Sie sind am Aluminium- und Zinkfixpunkt mit 3 mK bis 9 mK sehr gering und steigen am Sn-Fixpunkt aufgrund des schlechteren Signal-Rauschspannungs-Verhältnisses des Strahlungsthermometers und der geringen Plateaulänge auf 20 mK an. Insgesamt sind die gemessenen Fixpunkttemperaturen sehr gut im Bereich weniger mK reproduzierbar.

4. Messung der Fixpunkttemperaturen

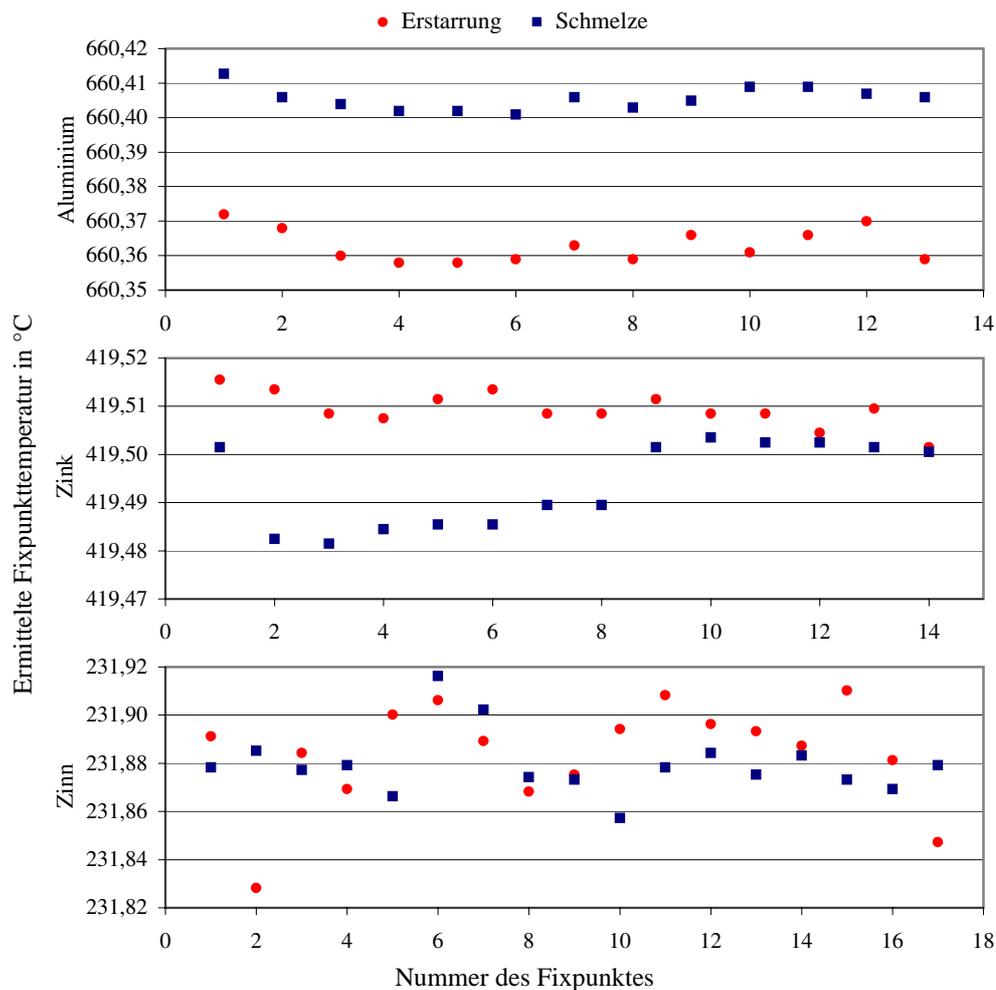


Abbildung 4.27. – Ermittelte Fixpunkttemperaturen aus den LP 5-Messungen am DFS der Variante 1

Zwischen den Liquidus- und Solidustemperaturen besteht eine korrigierbare systematische Temperaturdifferenz. Sie entsteht hauptsächlich durch unterschiedliche Wärmetransportvorgänge im DFS während des Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgangs. Da dieser Wärmetransport auch von der Temperaturdifferenz zur Umgebung abhängt, liegt z.B. die Liquidustemperatur am Al-Fixpunkt 41 mK über, die Zn-Liquidustemperatur aber 15 mK unter der Solidustemperatur. Am Sn-Fixpunkt ist die Differenz $\Delta\theta_{fp}^* = \theta_{fp,s}^* - \theta_{fp,l}^* = 4 \text{ mK}$.

Tabelle 4.6. – Mittlere Fixpunkttemperaturen der LP 5-Messungen am DFS der Variante 1

Fixpunkt	Schmelze		Erstarrung		$\Delta\theta_{fp}^*$ in mK
	$\theta_{fp,l}^*$ in °C	$s(\theta_{fp,l}^*)$ in mK	$\theta_{fp,s}^*$ in °C	$s(\theta_{fp,s}^*)$ in mK	
Al	660,405	3	660,364	5	41
Zn	419,494	9	419,509	4	-15
Sn	231,880	13	231,884	20	4

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Um eine Kalibrierung von Strahlungsthermometern am Dreifach-Fixpunktstrahler durchföhren zu können, ist es notwendig die wahren Temperaturen T_{fp} der drei Fixpunkte und ihre Unsicherheit $u(T_{fp})$ zu kennen. Deshalb wurde ein Modell der DFS-Fixpunkttemperatur und ihrer Einflussgrößen aufgestellt (Abb. 5.1) und T_{fp} in einem Unsicherheitsbudget berechnet. Die Struktur des Budgets ist dabei für die drei Fixpunkte identisch. Die Ergebnisgröße des Budgets ist die Fixpunkttemperatur T_{fp} , die sich bei einer Messung mit einem fehlerfreien Strahlungsthermometer ergeben würde.

Bei der Modellbildung wurde das Standard-GUM-Verfahren angewendet, bei dem zunächst ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Messgröße Y , also T_{fp} und ihren Einflussgrößen ($X_1 \dots X_n$) erstellt werden muss [39]:

$$Y = f(X, X_1 \dots X_n) \rightarrow T_{fp} = f(\delta T_{ph}, \delta T_{heat}, \delta T_{\epsilon} \dots).$$

Aus diesem Modell kann dann der Schätzwert y der Ergebnisgröße Y , in diesem Fall T_{fp} und dessen Unsicherheit $u(T_{fp})$ bestimmt werden.

Obwohl die abzuschätzende Größe T_{fp} eine Modellgröße und keine Ergebnisgröße einer direkten Messung ist, kann das GUM-Verfahren trotzdem angewendet werden weil „... in den meisten Fällen ... eine Messgröße Y nicht direkt gemessen, sondern aus n weiteren Größen $X_1 \dots X_n$... berechnet“ wird ([39] Abs. 4.1.1). Außerdem gilt „der Leitfaden auch für die Ermittlung und Angabe der Unsicherheit, die mit ... der theoretischen Analyse von Experimenten und Messmethoden ... verbunden ist“ ([39] Abs. 1.3).

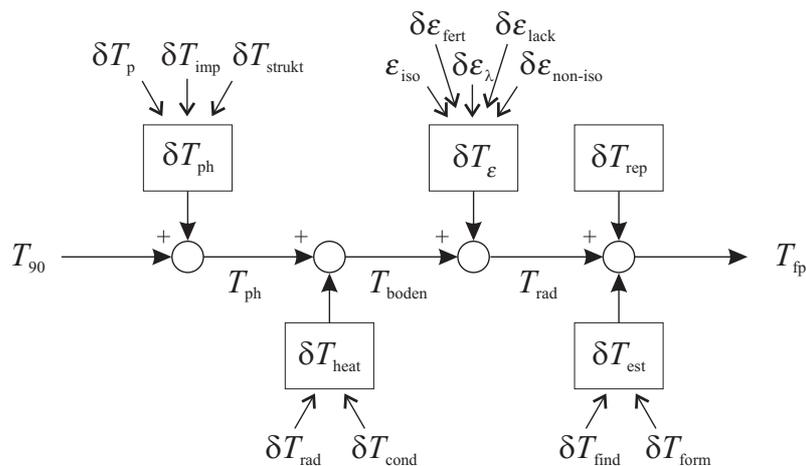


Abbildung 5.1. – Modell der DFS-Fixpunkttemperatur

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Das Modell der Fixpunkttemperatur besitzt 13 verschiedene Einflussgrößen, welche nach ihrer Ursache sortiert und in fünf Untermodellen erfasst wurden. Die Ergebnisgrößen der Untermodelle sind:

δT_{ph} - Differenz der realen Phasenumwandlungstemperatur T_{ph} der DFS-Fixpunktsubstanz zur Temperatur T_{90} der reinen Fixpunktsubstanz unter Normaldruck,

δT_{heat} - Veränderung der Hohlraumstrahlertemperatur T_{boden} durch Wärmeaustausch mit der Umgebung und dem Ofen

δT_{ε} - Temperaturabweichung der zu messenden Strahlungstemperatur T_{rad} durch Emissionsgradabweichungen

δT_{rep} - Abweichungen durch die endliche Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen

δT_{est} - bei der rechnerischen Ermittlung der Fixpunkttemperatur aus dem Plateauverlauf entstehende Temperaturabweichungen.

Mit diesen Modellgrößen und der entsprechenden Temperatur T_{90} der Fixpunkte laut ITS-90 Definition, ergibt sich die Gleichung der Fixpunkttemperatur T_{fp} zu:

$$T_{\text{fp}} = T_{90} + \delta T_{\text{ph}} + \delta T_{\text{heat}} + \delta T_{\varepsilon} + \delta T_{\text{rep}} + \delta T_{\text{est}} \quad (5.1)$$

Die Untermodelle und ihre Einflussgrößen werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

5.1. Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}

Die sich tatsächlich in den Kammern einstellende Phasenumwandlungstemperatur T_{ph} wird durch den Kammerdruck während der Phasenumwandlung und die Reinheit und Struktur der Fixpunktsubstanzen beeinflusst. Sie weicht um die Größe δT_{ph} von der idealen Phasenumwandlungstemperatur T_{90} ab. Die Einflussgrößen von δT_{ph} sind:

5.1.1. Druckabhängigkeit der Fixpunkttemperatur - δT_p

Betrachtet man das p - T -Phasendiagramm einer Fixpunktsubstanz, so ist der Anstieg der Phasengrenzlinie Festkörper-Schmelze durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben (Gl. 5.2). Mit der Volumenänderung ΔV des Fixpunktmaterials während der Phasenumwandlung und der latenten Wärme L , lässt sich damit die Änderung der Phasenumwandlungstemperatur ΔT_p aufgrund einer Druckänderung Δp berechnen [23].

$$\Delta T_p = \frac{\Delta p \cdot T_{\text{ph}} \cdot \Delta V}{L}. \quad (5.2)$$

Die Kammern des DFS sind nicht gasdicht verschlossen, damit ein ständiger Austausch des Schutzgases der Kammern mit dem Gas des gespülten Ofens und damit auch ein Druckausgleich stattfinden kann. Durch den Gasaustausch stellt sich in den Kammern Umgebungsdruck ein, obwohl sich die Fixpunktmaterialien mit zunehmender Temperatur stärker als das Al_2O_3 ausdehnen, ein größeres Volumen einnehmen und Schutzgas verdrängen.

5.1. Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}

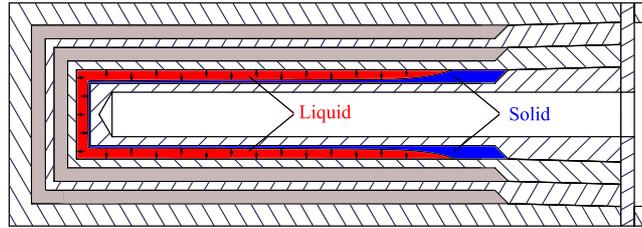


Abbildung 5.2. – Skizze zur Entstehung eines erhöhten Kammerinnendrucks während einer Phasenumwandlung des Fixpunktmaterials der inneren Kammer

Trotz des zeitweisen Gasaustausches kann bei örtlich inhomogenem Verlauf der Schmelze oder der Erstarrung ein Überdruck in den Kammern entstehen. Wenn z.B. zunächst das Fixpunktmaterial am Boden einer Kammer aufschmilzt (Zinn in Bild 5.2) und die Fixpunktsubstanz in der Nähe der Kammeröffnung noch fest bleibt, kann die Schmelze durch das noch feste Metall eingeschlossen werden. Da sich dann beim Fortschreiten des Schmelzvorganges das flüssige Metall stärker als das feste Metall ausdehnt, steigt der Druck in der abgeschlossenen Schmelze.

Ein erhöhter Druck kann sich auch während der Erstarrung einstellen. Erstarrt zunächst die Fixpunktsubstanz nahe der Öffnung, zieht sie sich zusammen und komprimiert dabei die verbleibende Schmelze.

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_{ph}} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_{ph}} \quad (5.3)$$

und der relativen Volumenänderung der Fixpunktsubstanzen während der Phasenumwandlung (Anhang Tabelle A.4.4) wurde die maximal auftretende Änderung des Kammerinnendrucks Δp berechnet. Sie beträgt 19 kPa am Sn-Fixpunkt, 38 kPa am Zn-Fixpunkt und 60 kPa am Al-Fixpunkt.

Zusätzlich dazu kann der Kammerinnendruck auch durch Änderung des Umgebungsdruckes im Labor (bis zu 10 kPa) oder den hydrostatischen Druck der Metallschmelzen (bis 2 kPa) vom Normaldruck laut ITS-90 Definition abweichen. Die maximale Differenz des Kammerinnendrucks zum Normaldruck beträgt deshalb 31 kPa bis 72 kPa, woraus sich nach Gl. 5.2 die Phasenumwandlungstemperaturen um 1,3 mK bis 4,2 mK verringern können (Tab. 5.1).

Dass sich der Kammerinnendruck tatsächlich vom Umgebungsdruck unterscheidet konnte experimentell nicht nachgewiesen werden. Deshalb wird δT_p als rechteckverteilte Unsicherheitskomponente mit den Grenzen $\pm \delta T_p(\Delta p_{\max})$ und dem Erwartungswert 0 im Unsicherheitsbudget berücksichtigt.

Tabelle 5.1. – Maximale Veränderung der Phasenumwandlungstemperatur $\delta T_p(\Delta p_{\max})$ durch Änderung des Kammerinnendrucks

	Δp_{\max} in kPa	$\frac{\Delta T_p}{\Delta p}$ in $\frac{\text{mK}}{\text{kPa}}$ nach Gl. 5.2	$\delta T_p(\Delta p_{\max})$ in mK
Al	72	0,059	4,2
Zn	50	0,039	2,0
Sn	31	0,043	1,3

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

5.1.2. Verunreinigungen der Fixpunktmaterialien - δT_{imp}

Die Phasenumwandlungstemperatur der Fixpunktsubstanzen ist von deren Reinheitsgrad abhängig. Bei ideal reinen Substanzen befindet sich das System aus Schmelze und fester Phase während der Phasenumwandlung bei T_{90} im Gleichgewichtszustand. Es diffundieren bei konstanter Diffusionsrate Atome aus der Schmelze in den Festkörper und umgekehrt. Ist die Schmelze durch einen nichtflüchtigen Stoff verunreinigt, ist die Anzahldichte der Teilchen des Lösungsmittels (Schmelze) an der Phasengrenzfläche niedriger und die Diffusionsrate aus der Schmelze verringert. Das Gleichgewicht der Diffusion kann sich erst nach einem Absenken der Temperatur wieder einstellen. Die neu eingestellte Gleichgewichtstemperatur ist die im Vergleich zur Reinstsubstanz um δT_{imp} verringerte Phasenumwandlungstemperatur der verunreinigten Lösung. Im Falle einer Verunreinigung der festen Phase erhöht sich analog die Phasenumwandlungstemperatur.

Als Fixpunktmaterialien werden in der Regel Substanzen höchster Reinheit mit gelösten Verunreinigungen im ppm-Bereich verwendet. Deshalb ist wegen der geringen Teilchenzahl der Fremdatome eine Interaktion der Fremdatome untereinander sehr unwahrscheinlich. Bei der Untersuchung des Einflusses der Verunreinigungen auf die Veränderung der Phasenumwandlungstemperatur kann daher vereinfachend angenommen werden, dass nur die Elemente selbst als Verunreinigungen auftreten. Eventuell auftretende Oxidation oder binäre und ternäre Legierungsbildung der einzelnen Verunreinigungs-komponenten, bzw. deren Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperatur, ist damit vernachlässigbar.

5.1.2.1. Messung der Verunreinigung der Fixpunktsubstanzen

Um den Anteil der Fremdatome in den benutzten Fixpunktsubstanzen zu bestimmen, wurde, nach Durchführung von 150 bis 200 Phasenumwandlungen je Fixpunkt, ein Strahler der Variante 1 (DFS 1) und ein Strahler der Variante 2 (DFS 2) geöffnet und den einzelnen Kammern Fixpunktmaterial entnommen. Diese 6 Proben (2x Al, 2x Zn, 2x Sn) und jeweils eine Materialprobe des vom Hersteller gelieferten Rohmaterials der Reinheit 4N (99,99%) wurden von der AQura GmbH in Hanau mit einem Massenspektrometer VG 9000 auf ihre Verunreinigungen untersucht.

Bei dieser Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GDMS) wird eine Multielement-Spurenanalyse durchgeführt [36]. Die zu untersuchende Probe wird dabei in eine mit Schutzgas, meistens Argon, gefüllte Niederdruckkammer gebracht. An diese Kammer wird ein Potential angelegt, wobei die Probe als Kathode agiert. Die in diesem Feld entstehenden Gasionen sputtern die Probenoberfläche und lösen aus ihr Atome heraus. Im vorliegenden Plasma werden diese Atome ionisiert, zu einem Massenspektrometer geleitet und ihre Anzahl bestimmt.

Bedingt durch das Messprinzip können einige Elemente nicht oder nur mit hoher Unsicherheit nachgewiesen werden [78]. Wasserstoff hat eine zu geringe Masse. Die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff variieren stark mit der Reinheit des Probengases, dem Kammerdruck und Absorptions- und Desorptionseigenschaften der Probe. Außerdem sind die gemessenen Konzentrationswerte von Tantal, aus dem der Probenhalter besteht, sowie von Fluor und Chlor, die schlecht kalibrierbar sind, fehlerhaft und daher nicht verwendbar [71].

Die mit der GDMS erreichbaren Auflösungen liegen im ppb-Bereich ($\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$) [69], wobei die Unsicherheit der Messung stark vom nachzuweisenden Element, der Probenmatrix und der Kalibrierung abhängt [58]. Entsprechend der Kalibrierung des Messgerätes wird deshalb zu

5.1. Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}

jedem nachgewiesenen Element eine so genannte Sicherheit S der gemessenen Konzentration c_i angegeben. Ist das Messgerät direkt an Kalibrierproben der Grundmatrix (z.B. Al) mit bekannter Menge eines Spurenelements (z.B. Zn) kalibriert worden, beträgt $S = 0,2$ bei $k = 2$. Die Unsicherheit der normalverteilten Konzentration c_i errechnet sich dann aus $U(c_i) = S \cdot c_i$. Bei der indirekten Kalibrierung kann die Abweichung der Messwerte bis zum Doppelten der gemessenen Konzentration betragen ($S = 2$). Kann keine Kalibrierung vorgenommen werden, können Abweichungen bis zum 5-fachen des gemessenen Wertes auftreten ($S = 5$). Für $S = 2$ und $S = 5$ wird typischerweise von einer Gleichverteilung von c_i ausgegangen, wobei der Messwert innerhalb des Intervalls $[S \cdot c_i \dots c_i/S]$ liegt.

Die vollständigen Ergebnisse der Materialanalysen sind im Anhang A in den Tabellen A.1 - A.3 aufgelistet. Dort sind die Konzentrationen aller nachgewiesenen Verunreinigungen in ppm der Gesamtatomanzahl und zusätzlich auch die Sicherheit des Einzelmesswertes angegeben.

Im folgenden Abschnitt sind nur auszugsweise die Konzentrationen von Sn, Zn und Al und die Gesamtverunreinigung der Proben aufgelistet, damit zu erkennen ist, inwiefern eine gegenseitige Verunreinigung der Fixpunktsubstanzen, z.B. durch Austausch verdampften Fixpunktmaterials, stattgefunden hat.

Aluminium

Die Materialanalysen zeigen, dass sich im Aluminium während der Benutzung der Fixpunktstrahler keine wesentlichen Verunreinigungen angesammelt haben. Die Konzentration von Sn und Zn sind im Vergleich zum Ausgangsmaterial konstant geblieben. Lediglich in der Probe des DFS 2 sind 120 ppm Silizium gemessen worden, welches während der Probenaufbereitung in die Probe gelangt ist. Dadurch ist der Gesamtanteil der Verunreinigungen an der Probe des DFS 2 mit 124,5 ppm höher als im DFS 1 und im Rohmaterial.

Tabelle 5.2. – Anteile von Sn und Zn an den Aluminiumproben

	Probe Rohmaterial (99,99 %)	Probe DFS 1	Probe DFS 2
Sn	0,6 ppm	1,0 ppm	0,3 ppm
Zn	0,5 ppm	0,8 ppm	0,2 ppm
Verunreinigung gesamt	12,5 ppm	15,1 ppm	124,5 ppm

Zink

Das vom Hersteller gelieferte Zink besitzt nicht die angegebene Reinheit von 99,99%, einem Fremdatomanteil von 100 ppm entsprechend. Stattdessen wurden 172 ppm Fremdatome im Rohmaterial nachgewiesen. Auffällig daran ist der hohe Anteil an Aluminium von 84 ppm. Dieser Anteil erhöhte sich im DFS 1 auf 380 ppm und im DFS 2 auf 240 ppm, was auf eine Verunreinigung des Zinks während des Betriebes oder Konzentrationsschwankungen im Rohmaterial zurückzuführen ist.

Tabelle 5.3. – Anteile von Al und Sn an den Zinkproben

	Probe Rohmaterial (99,99 %)	Probe DFS 1	Probe DFS 2
Al	84 ppm	380 ppm	240 ppm
Sn	0,04 ppm	2500 ppm	0,06 ppm
Verunreinigung gesamt	171,9 ppm	2948 ppm	285 ppm

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Die Probe des DFS 1 weist außerdem einen sehr hohen Zinnanteil auf. Dieses Zinn ist vermutlich kurz vor der Öffnung des Strahlers durch einen Riss oder einen Spalt in der Pasung in die Zink-Kammer gelangt. Ein Beleg dafür sind Messungen am DFS 1, die nach einer langen Periode hoher Stabilität der Fixpunkttemperatur ein in der Form verändertes Phasenumwandlungsplateau mit erniedrigter Phasenumwandlungstemperatur zeigen (Abb. 5.3).

Da die starke Verunreinigung des DFS 1 mit Zinn auf einen mechanischen Defekt der Bauform zurückzuführen ist, zeigt sich auch daran, dass Zinn in der Probe DFS 2 nur in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden konnte, obwohl an diesem Strahler vergleichbar viele Phasenumwandlungen durchgeführt wurden.

Für die Berechnung von δT_{imp} am Zinkfixpunkt, wird wegen des Defekts des DFS 1 die Materialanalyse des DFS 2 verwendet.

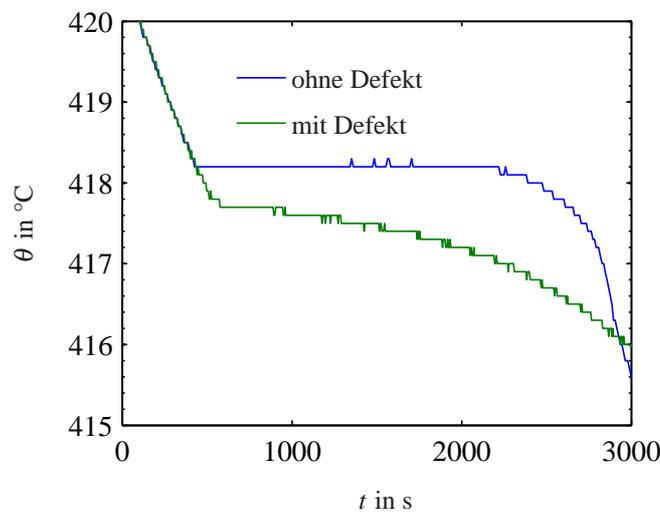


Abb. 5.3. – Mit dem IGA 5 gemessene Erstarrungstemperaturverläufe am Zn-Fixpunkt des intakten und defekten DFS 1

Zinn

Das Zinn in beiden DFS zeigt eine sehr gute Reinheit. Der Anteil an Fremdatomen hat sich im DFS 2 im Vergleich zum Rohmaterial von 6,4 ppm auf 7,8 ppm nicht signifikant erhöht. Lediglich in der Probe des DFS 1 sind geringfügig höhere Anteile an Aluminium und Zink zu finden, was vermutlich auch auf oben beschriebenen Defekt der Bauform zurückzuführen ist. Zieht man diesen Anteil ab ergibt sich ein Restanteil der Fremdatome von 4,8 ppm.

Tabelle 5.4. – Anteile von Al und Zn an den Zinnproben

	Probe Rohmaterial (99,99 %)	Probe DFS 1	Probe DFS 2
Al	0,3 ppm	14 ppm	0,2 ppm
Zn	0,2 ppm	1,7 ppm	0,2 ppm
Verunreinigung gesamt	6,4 ppm	20,5 ppm	7,8 ppm

5.1.2.2. Berechnung von δT_{imp} nach der SIE-Methode

Nachdem die Anteile der Verunreinigungen in den Fixpunktsubstanzen bestimmt wurden, können die durch sie bewirkten Änderungen der Phasenumwandlungstemperaturen berechnet werden.

Im Prinzip kann dazu das Raoult'sche Gesetz verwendet werden. Es gilt allerdings streng nur für den selten zutreffenden Fall, dass die Verunreinigungen nur in der Schmelze, nicht aber in der festen Phase der Fixpunktsubstanz gelöst sind:

$$\delta T_{imp} = T_{ph} - T_{imp} = -\frac{c_1}{F \cdot A}. \quad (5.4)$$

Der Faktor F gibt den Anteil der aktuell geschmolzenen Phase an der Gesamtphase an (am Schmelzpunkt ist $F = 1$). A ist die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels (Fixpunktsubstanz). Das Raoult'sche Gesetz in dieser Form wird angewandt, wenn nur der Grad der gesamten Verunreinigung der Schmelze c_1 , nicht aber die einzelnen Konzentrationen der beteiligten Stoffe bekannt sind. Dabei ist zu beachten, dass dies häufig zu einer Unterschätzung der Veränderung der Phasenumwandlungstemperatur führt [26].

Für eine genauere Berechnung von δT_{imp} muss die Löslichkeit der einzelnen Verunreinigung i in der festen Phase berücksichtigt werden. Die Gleichung der Änderung der Phasenumwandlungstemperatur durch eine Verunreinigung lautet dann:

$$\delta T_i = T_{ph} - T_i = -\frac{c_{1,i} \cdot m_{1,i}}{F^{1-k_{0,i}}} \quad (5.5)$$

$c_{1,i}$ ist die Konzentration der einzelnen Verunreinigung bei vollständig geschmolzenem Material ($F = 1$). Der Gleichgewichtskoeffizient $k_{0,i}$ ist das Maß der Löslichkeit der Verunreinigung [35]. Er berechnet sich aus dem Verhältnis der Konzentration der Verunreinigung in der festen Phase $c_{s,i}$ zur Konzentration der Verunreinigung in der Schmelze $c_{1,i}$ und kann aus dem binären Phasendiagramm Fixpunktsubstanz-Verunreinigung ermittelt werden. $m_{1,i}$ ist der Anstieg der Liquiduslinie des Phasendiagramms bei der Konzentration $c_{1,i}$.

Für n Verunreinigungen die sich gegenseitig nicht beeinflussen, ergibt sich die Gesamttemperaturabweichung δT_{imp} aus der Summe der Einzelabweichungen δT_i .

$$\delta T_{imp} = T_{ph} - T_{imp} = \sum_{n=1}^i \delta T_i = -\sum_{n=1}^i \frac{c_{1,i} \cdot m_{1,i}}{F^{(1-k_{0,i})}}, \quad (5.6)$$

Diese Gleichung gilt für ideal dünne Lösungen, bei denen keine Diffusion der Verunreinigungen in der festen Phase und vollständige Mischbarkeit in der Schmelze vorliegen. Diese Bedingung wird am DFS hinreichend erfüllt.

Um diese Gleichung für die Berechnungen des DFS nutzen zu können, muss der Anteil der geschmolzenen Phase an der Gesamtphase F am Wendepunkt des Liquidusplateaus und am Maximum des Solidusplateaus bestimmt werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da durch thermische Inhomogenitäten im Strahler keine vollständige radial-planare Phasengrenze in den Kammern vorliegt und deshalb der Anteil der Schmelze zu diesem Zeitpunkt nicht exakt ermittelt werden kann. Deshalb wird δT_{imp} für den Schmelzpunkt ($F = 1$) berechnet.

Damit vereinfacht sich die Gleichung 5.6 zur Gleichung der SIE-Methode (Sum of Individual Estimates):

$$\delta T_{imp} = T_{ph} - T_{imp} = -\sum_{n=1}^i c_{1,i} \cdot m_{1,i}, \quad (5.7)$$

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Die SIE-Methode wird bevorzugt angewandt um die Abweichung der Phasenumwandlungstemperatur von Fixpunkten aufgrund von Verunreinigungen zu berechnen [15, 27].

Die für die Berechnung nötigen Anstiege $m_{1,i}$ der Liquiduslinie lassen sich direkt aus in der Literatur verfügbaren binären Phasendiagrammen grafisch ermitteln, welche jedoch für sehr kleine Konzentrationen $c_i < 1\%$ oft ungenau sind. Eine höhere Genauigkeit lässt sich mit software-berechneten Phasendiagrammen erzielen [58]. Deshalb wurden Phasendiagramme des Kalkulationstools FactSage genutzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperaturen der Phasengrenzlinien nur bei diskreten Konzentrationswerten bis zu Konzentration von 10 ppm vorliegen. Zwischen den einzelnen Werten muss die Phasengrenzlinie approximiert werden. Deren Verlauf bei geringen Konzentrationen wurde mit geringer Unsicherheit durch eine Gerade approximiert. Der Anstieg dieser Approximationsgeraden entspricht $m_{1,i}$.

Ein Vergleich der Anstiege so berechneter Phasengrenzlinien und gemessener Phasengrenzlinien (z.B. am Sn-Fixpunkt [27]) ergab, dass die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung kleiner 20% sind. Deshalb wurde in der Unsicherheitsberechnung $m_{1,i}$ als rechteckverteilt angenommen, wobei die halbe Breite der Verteilung $0,2 \cdot m_{1,i}$ beträgt.

Bei Materialien, für die keine berechneten Phasendiagramme verfügbar waren, wurde auf die grafische Ermittlung der Anstiege aus Phasendiagrammen der Literatur zurückgegriffen [46]. Für diese Materialien wurde die halbe Breite der Verteilung auf $0,5 \cdot m_{1,i}$ festgelegt.

Für nur wenige verunreinigende Substanzen in den Materialien Sn, Zn und Al konnten keine Phasendiagramme gefunden werden. Für die Anstiege deren Phasengrenzlinien wurde die Näherung $m_{1,i} = 1/A$ (Raoult'sches Gesetz, Gl. 5.4) verwendet. Die halbe Breite der Rechteckverteilung dieser Anstiege beträgt $1/A$.

Gemäß der SIE-Methode wurde für jeden der drei Fixpunkte ein Budget aufgestellt und die Temperaturabweichung durch Verunreinigungen δT_{imp} bestimmt. Die Unsicherheit $u(\delta T_{\text{imp}})$ ergibt sich mit den Unsicherheiten der Elementkonzentrationen $u(c_i)$ und den Unsicherheiten der elementspezifischen Anstiege der Phasengrenzlinien $u(m_i)$ aus

$$u(\delta T_{\text{imp}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n [(m_{1,i} \cdot u(c_i))^2 + (c_i \cdot u(m_{1,i}))^2]}. \quad (5.8)$$

Aluminium

Die meisten im Aluminium durch die GDMS nachgewiesenen Fremdatome senken seine Phasenumwandlungstemperatur. Wenige Elemente, wie z.B. Wolfram, Titan, Chrom, Molybdän und Zirkon erhöhen sie, weil die Liquiduslinie in deren Phasendiagrammen einen positiven Anstieg hat. Dies wurde bereits durch Messungen bestätigt [1]. Durch die von Eisen, Silizium, Magnesium und Calcium hervorgerufene negative Temperaturabweichung wird deren Beitrag aber teilweise kompensiert.

Bei rechnerischer Berücksichtigung aller nachgewiesener Verunreinigungen ergibt sich deshalb eine geringe Gesamtabweichung der Fixpunkttemperatur von $-4,2 \text{ mK} \pm 1,3 \text{ mK}$ bei $k = 1$ (Tab. 5.5).

Anzumerken ist, dass Schwefel und Kalium aufgrund der hohen Unsicherheit von c_i und $m_{1,i}$ größere Unsicherheitsbeiträge zum Budget liefern als z.B. Eisen, obwohl dieses Element mit der höchsten Konzentration nachgewiesen wurde.

5.1. Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}

Tabelle 5.5. – Budget der Änderung der Al-Phasenumwandlungstemperatur δT_{imp} durch Verunreinigungen des DFS 1. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 5.7 und Gl. 5.8. Die größten Beiträge zu δT_{imp} oder $u(\delta T_{imp})$ sind rot markiert. Die Anstiege $m_{1,i}$ der mit ¹ markierten Elemente wurden Factsage entnommen und der mit ² markierten Elemente grafisch aus Phasendiagrammen bestimmt. Bei einer Markierung mit ³ wurden für das Element keine Phasendiagramme gefunden.

Verunreinigung	Konzentration c_i in ppm	Unsicherheitsbeitrag $u(c_i)$ in ppm	Anstieg $m_{1,i}$ in $\frac{K}{At\%}$	Unsicherheitsbeitrag $u(m_{1,i})$ in $\frac{K}{At\%}$	Schätzwert δT_i in mK	Unsicherheitsbeitrag $u(\delta T_i)$ in mK
Fe ¹	2,3	0,23	-6,6	0,8	-1,52	0,23
Si ¹	1,8	0,18	-6,0	0,7	-1,09	0,17
Mg ¹	1,8	0,18	-4,6	0,5	-0,82	0,13
Ca ¹	1,6	0,16	-6,0	0,7	-0,96	0,15
Sn ¹	1,0	0,10	-5,7	0,7	-0,57	0,09
W ¹	1,0	1,15	10,2	1,2	1,02	1,19
Zn ¹	0,8	0,08	-4,0	0,5	-0,32	0,05
Na ²	0,6	0,06	-5,2	1,5	-0,31	0,10
Cd ²	0,6	0,06	-5,9	1,7	-0,36	0,11
Cu ¹	0,5	0,05	-5,6	0,6	-0,28	0,04
P ¹	0,4	0,04	-6,9	0,8	-0,27	0,04
K ³	0,4	0,46	-6,7	3,9	-0,27	0,35
S ³	0,4	0,46	-6,7	3,9	-0,27	0,35
Mo ¹	0,4	0,04	15,9	1,8	0,64	0,10
Ti ¹	0,2	0,02	63,1	7,3	1,26	0,19
Cr ¹	0,2	0,02	8,9	1,0	0,18	0,03
Ga ¹	0,2	0,02	-5,7	0,7	-0,11	0,02
Se ³	0,2	0,23	-6,7	3,9	-0,13	0,17
Zr ¹	0,2	0,02	14,2	1,6	0,28	0,04
Ce ¹	0,1	0,01	-6,8	0,8	-0,07	0,01
B ¹	0,1	0,01	-5,6	0,6	-0,06	0,01
Ni ¹	0,1	0,01	-6,0	0,7	-0,06	0,01
Ge ¹	0,1	0,12	-6,6	0,8	-0,07	0,08
Sb ¹	0,1	0,01	-6,8	0,8	-0,07	0,01
Σ	15,1				-4,2 mK	$u = 1,3 \text{ mK}$

Zink

In der Zn-Probe dominieren drei Verunreinigungen: Aluminium, Eisen und Cadmium. Sie senken die Fixpunkttemperatur um ca. 100 mK. Dies entspricht ca. 96% der Gesamtabweichung der Fixpunkttemperatur. Phosphor, welcher nur in vergleichsweise geringer Konzentration nachgewiesen wurde, liefert neben Aluminium und Eisen den drittgrößten Beitrag zur Unsicherheit. Dies ergibt sich durch die schlechte Kalibrierbarkeit und die Unkenntnis des Phasendiagramms P-Zn wodurch $u(c_i)$ und $u(m_{1,i})$ hoch ausfallen.

Die Anteile von Kupfer und Silber erhöhen wie erwartet die Phasenumwandlungstemperatur geringfügig [2], wonach sich insgesamt eine Temperaturabweichung des Fixpunktes

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

von -103,1 mK ergibt, deren Unsicherheit durch die sichere Messung der Konzentration von Aluminium mit 13,5 mK gering ist.

Als Folgerung dieses Ergebnisses sollte in zukünftig gefertigten DFS Zn-Ausgangsmaterial von mindestens 99,9999% Reinheit verwendet werden, um Temperaturabweichungen durch Verunreinigungen zu minimieren.

Tabelle 5.6. – Budget der Änderung der Zn-Phasenumwandlungstemperatur δT_{imp} durch Verunreinigungen des DFS 2. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 5.7 und Gl. 5.8.

Die größten Beiträge zu δT_{imp} oder $u(\delta T_{\text{imp}})$ sind rot markiert. Die Anstiege $m_{1,i}$ der mit ¹ markierten Elemente wurden Factsage entnommen und der mit ² markierten Elemente grafisch aus Phasendiagrammen bestimmt. Bei einer Markierung mit ³ wurden für das Element keine Phasendiagramme gefunden.

Verunreinigung	Konzentration c_i in ppm	Unsicherheitsbeitrag $u(c_i)$ in ppm	Anstieg $m_{1,i}$ in $\frac{\text{K}}{\text{At\%}}$	Unsicherheitsbeitrag $u(m_{1,i})$ in $\frac{\text{K}}{\text{At\%}}$	Schätzwert δT_i in mK	Unsicherheitsbeitrag $u(\delta T_i)$ in mK
Al ¹	240,0	24,00	-3,6	0,4	-86,06	13,15
Fe ¹	19,0	1,90	-3,8	1,1	-7,25	2,22
Cd ¹	11,0	1,10	-4,7	0,5	-5,22	0,80
Cu ¹	3,8	0,38	1,4	0,2	-0,53	0,08
Pb ¹	2,9	0,29	-5,2	0,6	-1,51	0,23
P ²	2,8	3,23	-5,4	3,1	-1,50	1,94
Sb ¹	1,5	1,73	-5,1	0,6	-0,76	0,89
Si ¹	0,8	0,92	-5,4	0,6	-0,43	0,50
S ³	0,7	0,81	-5,4	3,1	-0,38	0,49
Ag ¹	0,6	0,69	7,8	0,9	0,47	0,54
Mg ²	0,4	0,04	-7,1	2,1	-0,28	0,09
Mn ²	0,3	0,35	-3,8	1,1	0,11	0,14
Na ²	0,3	0,35	-4,8	1,4	-0,15	0,17
Se ³	0,3	0,35	-5,4	3,1	-0,16	0,21
Ni ²	0,2	0,23	-5,1	1,5	-0,10	0,12
As ³	0,1	0,12	-5,4	3,1	-0,05	0,07
Bi ¹	0,1	0,12	-5,3	0,6	-0,05	0,06
Te ³	0,1	0,12	-5,4	3,1	-0,05	0,07
Tl ³	0,1	0,29	-5,4	3,1	-0,05	0,16
Σ	285,0				-103,1	$u = 13,5 \text{ mK}$

Zinn

Das Zinn ist durch Aluminium einer vergleichsweise hohen Konzentration verunreinigt. Da die Liquiduslinie im Phasendiagramm Al-Sn aber einen geringen Anstieg hat, liefern Zink und das in noch geringerer Konzentration nachgewiesene Eisen zusammen ebenfalls einen großen Beitrag zur Temperaturänderung δT_{imp} von ca. 25%. Antimon ist das einzige Element, dass einen positiven Anstieg der Phasengrenzlinie hat und die Fixpunkttemperatur erhöht [3]. Aufgrund seiner vergleichsweise geringen Konzentration wirkt es sich aber kaum auf T_{imp} aus.

5.1. Einflüsse auf die reale Phasenumwandlungstemperatur - δT_{ph}

Tabelle 5.7. – Budget der Änderung der Sn-Phasenumwandlungstemperatur δT_{imp} durch Verunreinigungen des DFS 1. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 5.7 und Gl. 5.8. Die größten Beiträge zu δT_{imp} oder $u(\delta T_{imp})$ sind rot markiert. Die Anstiege $m_{1,i}$ der mit ¹ markierten Elemente wurden Factsage entnommen und der mit ² markierten Elemente grafisch aus Phasendiagrammen bestimmt. Bei einer Markierung mit ³ wurden für das Element keine Phasendiagramme gefunden.

Verunreinigung	Konzentration c_i in ppm	Unsicherheitsbeitrag $u(c_i)$ in ppm	Anstieg $m_{1,i}$ in $\frac{K}{At\%}$	Unsicherheitsbeitrag $u(m_{1,i})$ in $\frac{K}{At\%}$	Schätzwert δT_i in mK	Unsicherheitsbeitrag $u(\delta T_i)$ in mK
Al ¹	14,0	1,4	-1,5	0,2	-2,14	0,33
Zn ¹	1,7	0,2	-3,0	0,3	-0,51	0,08
Bi ¹	1,0	0,1	-2,5	0,3	-0,25	0,04
Cu ¹	0,7	0,1	-3,6	0,4	-0,25	0,04
Si ²	0,7	0,1	-3,0	1,7	-0,21	0,12
Fe ²	0,6	0,1	-8,1	2,3	-0,49	0,15
Pb ¹	0,5	0,1	-2,6	0,3	-0,13	0,02
Sb ¹	0,5	0,1	3,2	0,4	0,16	0,02
S ²	0,3	0,03	-3,0	1,7	-0,09	0,05
Ni ²	0,3	0,03	-2,5	0,7	-0,07	0,02
Ca ²	0,2	0,02	-4,9	1,4	-0,10	0,03
Σ	20,5				-4,1	$u = 0,40\text{mK}$

5.1.3. Einfluss von thermischen Fluktuationen und der Struktur der Fixpunktsubstanz auf die Phasenumwandlungstemperatur - δT_{strukt}

Die Phasenumwandlungstemperatur der Fixpunktsubstanzen wird auch von deren Struktur und durch thermisch induzierte Materialeffekte beeinflusst. Diese Änderungen sind unter δT_{strukt} zusammengefasst.

Einen Beitrag dazu liefert der sogenannte Krümmungseffekt, bei dem die Phasenumwandlungstemperatur vom Radius nicht ebener Liquidus-Solidus-Grenzflächen beeinflusst wird. Da zur Ausbildung von Grenzflächen mit kleinen Radien eine größere Oberflächenenergie nötig ist als bei einer ebenen Phasenfront, ist die an der Grenzfläche der gekrümmten Front vorliegende Phasenumwandlungstemperatur niedriger. Dieser Effekt kann mit Hilfe der Kelvin-Gleichung berechnet werden [56].

Im DFS bleiben die Temperaturabweichungen durch den Krümmungseffekt aber vernachlässigbar gering. Die Radien der Phasenumwandlungsfronten sind hier vermutlich größer als 1 mm, da bei den schnellen Phasenumwandlungen im DFS radial-planare Erstarrung dominiert, woraus sich Temperaturabweichungen $< 1\text{mK}$ ergeben.

Durch Fluktuationen im Schmelz- und Erstarrungsprozess aufgrund der thermisch induzierten Bewegung der Teilchen, wird die Bildung und der Abbau von Kristallen und Erstarrungskeimen beeinflusst. Ihre Auswirkungen auf die Phasenumwandlungstemperatur können als ebenfalls vernachlässigbar ($< 1\text{mK}$) angenommen werden.

Lokal verschiedenes Kornwachstum oder die Korngrenzenbildung können ebenfalls die Phasenumwandlungstemperatur beeinflussen [73]. Da die in den Korngrenzen gebundene Energie bei einigen $100 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ liegt und damit im Vergleich zur inneren Energie der Fixpunktsub-

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

stanzen sehr gering ist, sind die aus der unterschiedlichen Korngrenzenstruktur resultierenden Änderungen der Phasenumwandlungstemperatur kleiner 5 mK [38].

Weil der Einfluss der Korngrenzenausbildung auf δT_{strukt} dominiert, wurde insgesamt von einer maximalen Temperaturabweichung von 5 mK und einer Rechteckverteilung ausgegangen ($\delta T_{\text{strukt}} = -5 \dots 5 \text{ mK}$).

5.1.4. Budget der Abweichung der realen Phasenumwandlungstemperatur

Die Modellgleichung von δT_{ph} und die Gleichung der kombinierten Standardunsicherheit lauten:

$$\delta T_{\text{ph}} = \delta T_p + \delta T_{\text{imp}} + \delta T_{\text{strukt}} \quad (5.9)$$

$$u(\delta T_{\text{ph}}) = \sqrt{u(\delta T_p)^2 + u(\delta T_{\text{imp}})^2 + u(\delta T_{\text{strukt}})^2}. \quad (5.10)$$

Daraus ergibt sich das sowohl am Liquidus- und am Solidusfixpunkt geltende Budget der Temperaturabweichung δT_{ph} zur Phasenumwandlungstemperatur T_{90} :

Tabelle 5.8. – Unsicherheitsbudget der Temperaturabweichung δT_{ph} und der realen Phasenumwandlungstemperatur θ_{ph} der Fixpunkte

Größe X_i, Y	Schätz- wert x_i	Standard- unsicherheit $u(x_i)$	Verteilung	Sensitivitäts- koeffizient- c	Unsicherheits- beitrag $u(y_i)$
Aluminium ($\theta_{90} = 660,323^\circ\text{C}$)					
δT_p	0	2,5 mK	Rechteck	1	2,4 mK
δT_{imp}	-4,2 mK	1,3 mK	Normal	1	1,3 mK
δT_{strukt}	0	2,9 mK	Rechteck	1	2,9 mK
δT_{ph}	-4 mK	4 mK			
θ_{ph}	660,329 °C	$\pm 8 \text{ mK } (k = 2)$			
Zink ($\theta_{90} = 419,527^\circ\text{C}$)					
δT_p	0	1,1 mK	Rechteck	1	1,2 mK
δT_{imp}	-103,1 mK	13,5 mK	Normal	1	13,5 mK
δT_{strukt}	0	2,9 mK	Rechteck	1	2,9 mK
δT_{ph}	-103 mK	14 mK			
θ_{ph}	419,424 °C	$\pm 28 \text{ mK } (k = 2)$			
Zinn ($\theta_{90} = 231,928^\circ\text{C}$)					
δT_p	0	0,8 mK	Rechteck	1	0,8 mK
δT_{imp}	-4,1 mK	0,4 mK	Normal	1	0,4 mK
δT_{strukt}	0	2,9 mK	Rechteck	1	2,9 mK
δT_{ph}	-4 mK	3 mK			
θ_{ph}	231,924 °C	$\pm 6 \text{ mK } (k = 2)$			

5.2. Temperaturabweichung durch Wärmetransportvorgänge im DFS - δT_{heat}

Am Al- und Sn-Fixpunkt ergeben sich Korrekturen der Phasenumwandlungstemperatur um $\delta T_{\text{ph}} = -4$ mK bei einer erweiterten Unsicherheit von 8 mK bzw. 6 mK. Am Zinkfixpunkt muss aufgrund der stärkeren Verunreinigung der Fixpunktsubstanz T_{90} um -103 mK korrigiert werden. Die erweiterte Unsicherheit steigt deshalb auf 28 mK an.

5.2. Temperaturabweichung durch Wärmetransportvorgänge im DFS - δT_{heat}

Im Inneren des DFS sowie zwischen DFS und Umgebung wird Wärme durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung übertragen. Dadurch entstehen die nachfolgend beschriebenen Temperaturabweichungen δT_{rad} und δT_{cond} , welche die Bodentemperatur des Strahlerhohlraumes um δT_{heat} verändern.

5.2.1. Änderung der Bodentemperatur des Strahlers durch Strahlungswärmeverlust - δT_{rad}

Ein geringer Teil der von der Strahlerbodenfläche A ausgesendeten Strahlung verlässt den Hohlraumstrahler ohne Reflektion direkt durch seine Öffnung. Dabei fließt ein Wärmestrom ϕ_{rad} von der Bodenfläche zur Umgebung. Befindet sich der Fixpunktstrahler während der Phasenumwandlung im thermischen Gleichgewicht, fließt durch die Materialschichten im Boden ein Wärmestrom ϕ gleichen Betrags. Durch den thermischen Widerstand R_{λ} der Keramik und der Fixpunktsubstanzen entsteht eine dem Wärmestrom proportionale Temperaturdifferenz zwischen Fixpunktmaterial und Hohlraumstrahlerboden:

$$\delta T_{\text{rad}} = R_{\lambda} \cdot \phi_{\text{rad}} \quad (5.11)$$

Die Größen ϕ_{rad} und R_{λ} wurden wie folgt berechnet:

5.2.1.1. Berechnung von ϕ_{rad}

Der den Hohlraumstrahler verlassende Wärmestrom ϕ_{rad} wurde aus der hemisphärischen Ausstrahlung am Zellenboden bestimmt:

$$\phi_{\text{rad}} = \sigma \cdot \varepsilon (T_{\text{fp}}^4 - T_{\text{u}}^4) \cdot A_{\text{apertur}} \cdot F_{\text{boden-apertur}} \quad (5.12)$$

Der Formfaktor $F_{\text{boden-apertur}}$ (s. Abschnitt 3.3.4) zwischen Strahlerboden und Strahlerapertur beträgt 0,0018, d.h. es verlassen 0,18% der vom Boden ausgesendeten Strahlung direkt den Hohlraumstrahler.

Setzt man bei der Berechnung eine Umgebungstemperatur von 25 °C voraus, ergeben sich an den Fixpunkten die in Tabelle 5.9 aufgelisteten Wärmeströme. Berücksichtigt man die Unsicherheit von ε und T_{u} ergibt sich eine Unsicherheit des Wärmestroms am Al-Fixpunkt von $u(\phi_{\text{rad}}) \approx 4,6 \cdot 10^{-5}$, entsprechend einer relativen Unsicherheit von ca. 1%. Am Zn-Fixpunkt beträgt die relative Unsicherheit 1,3 % und am Sn-Fixpunkt ca. 3%.

5.2.1.2. Berechnung von R_{λ}

Für eine Abschätzung von R_{λ} wurden zunächst zwei Fälle betrachtet:

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Im ersten Fall fließt nur ein axialer Wärmestrom direkt aus den hinter dem Strahlerboden liegenden Zellenbereichen (zwischen den blauen gepunkteten Pfeilen in Abb. 5.4).

Im zweiten Fall wird Wärme auch stärker von der Seite zugeführt, die durchströmten Bereiche haben die Form eines Kreiskegelstumpfes (zwischen den rot gestrichelten Pfeilen).

Für beide Fälle wurden die Wärmeleitwiderstände der Keramikschichten R_{k1} , R_{k2} und R_{k3} , sowie der Metallschichten R_{al} , R_{zn} , R_{sn} und der Lack-schicht R_{he} berechnet. Mit Hilfe einer thermisch-elektrischen Ersatzschaltung, in der die Wärmeleitwiderstände der Zellenmaterialien in Reihe geschaltet sind, wurde der Gesamtwärmeleitwiderstand des Zellenbodens bestimmt:

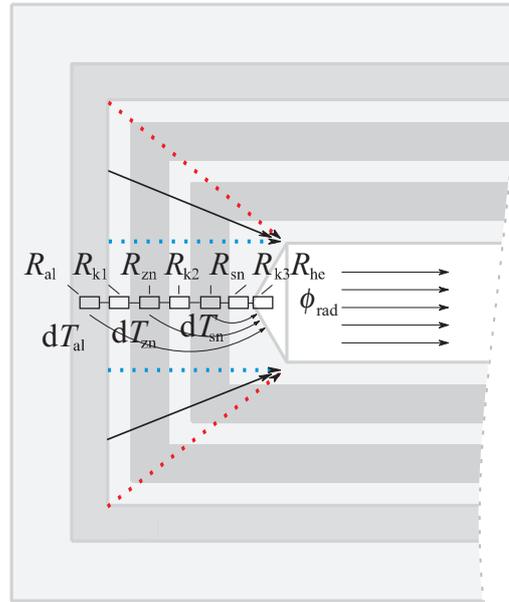


Abb. 5.4. – Skizze zum Wärmeverlust durch Wärmestrahlung

$$R_{\lambda} = R_{k1} + R_{k2} + R_{k3} + R_{al} + R_{zn} + R_{sn} + R_{he}. \quad (5.13)$$

Weil der für realistische Modellrechnungen relevante, vom Wärmestrom durchflossene Bereich zwischen diesen beiden Annahmen liegt, wurde der Widerstand des mittleren Ausschnittes berechnet (durchgezogene schwarze Pfeile) und als Erwartungswert des tatsächlichen Wärmeleitwiderstandes angenommen. Die beiden berechneten Extremfälle bilden die Grenzen der Verteilung des Widerstandes.

Somit beträgt beispielsweise am Al-Liquiduspunkt $R_{\lambda} = 6,1 \frac{K}{W}$ (Tab. 5.9), mit einer maximalen Abweichung von $\pm 2,0 \frac{K}{W}$ (Rechteckverteilung). Berücksichtigt man noch eine Unsicherheit der zur Berechnung benutzten Wärmeleitfähigkeit λ der Materialien [32], ergibt sich eine Unsicherheit $u(R_{\lambda}) = 1 \frac{K}{W}$ ($k = 1$), was einer relativen Unsicherheit des Widerstandes $\frac{\delta R_{\lambda}}{R_{\lambda}}$ am Al-Fixpunkt von ca. 17 % entspricht. Diese sinkt bis zum Sn-Fixpunkt auf ca. 6 %, da die Unsicherheit des vom Wärmestrom durchflossenen Bereichs sinkt.

Die Unsicherheit der Temperaturabweichung δT_{rad} berechnet sich wie folgt:

$$u(\delta T_{rad}) = \sqrt{(R_{\lambda})^2 \cdot u(\phi_{rad}(T_{ip}))^2 + (\phi_{rad}(T_{ip}))^2 \cdot u(R_{\lambda})^2} \quad (5.14)$$

Die Größen der Berechnung sind in Tabelle 5.9 zusammengestellt.

Tabelle 5.9. – Budget der Temperaturänderung durch Strahlungswärmeverlust δT_{rad}

Fixpunkt	ϕ_{rad} in W	$u(\phi_{rad})$ in W	R_{λ} in $\frac{K}{W}$	$u(R_{\lambda})$ in $\frac{K}{W}$	δT_{rad} in mK	$u(\delta T_{rad})$ in mK, ($k=1$)
Al liq/ sol	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	6,1/ 6,3	1,0	36,4/ 37,7	6,1
Zn liq/ sol	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	3,6/ 3,7	0,43	6,5/ 6,6	0,8
Sn liq/ sol	$0,48 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1,9/ 2,3	0,15	0,9/ 1,1	0,1

5.2.2. Änderung der Bodentemperatur durch axiale Wärmeleitung im DFS - δT_{cond}

Das Innere des DFS ist nicht isotherm. Es bestehen geringe Temperaturdifferenzen im Fixpunktmaterial, dem Strahlerboden und der Zellenfront, zwischen denen ausgleichende Wärmeströme fließen.

Ist z.B. die Temperatur der Zellenfront aufgrund der überhöhten Ofentemperatur während der Schmelze des Aluminiums um bis zu 1,5 K höher als die Temperatur des Strahlerbodens (Abb. 5.7), fließt ein Wärmestrom zum Boden, wodurch die Bodentemperatur erhöht wird (Pfeil a in Abb. 5.5). Fließt der Wärmestrom während der Erstarrung zur Front der Zelle wird der Boden abgekühlt (b). Zusätzlich dazu findet Wärmetransport zu der um wenige Kelvin kälteren Front des DFS statt (c).

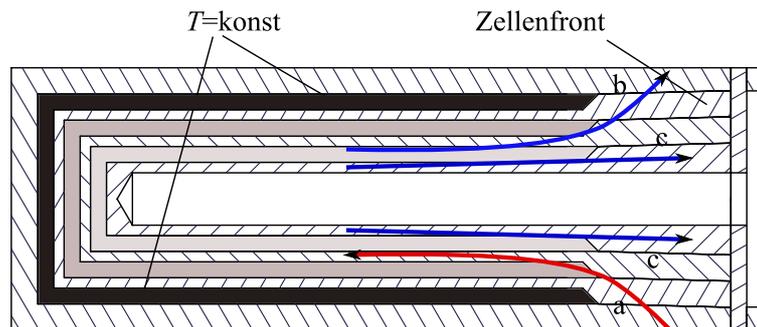


Abbildung 5.5. – Wärmeströme im DFS während der Schmelze (unten, a und c) und der Erstarrung (oben, b und c) des Aluminiums der äußeren Kammer

Diese unterschiedlichen Wärmetransportvorgänge verursachen eine Differenz der Bodentemperatur ΔT_{cond} zwischen Schmelze und Erstarrung. Um diese zu bestimmen, wurden mit einem Thermoelement TYP S die Liquidus- und Solidusplateaus am Boden des DFS gemessen und deren Phasenumwandlungstemperatur ermittelt. Dabei ergaben sich reproduzierbare Differenzen $\Delta T_{\text{cond}} = T_{\text{ph,l}} - T_{\text{ph,s}}$. Am Al-Fixpunkt lag die Liquidustemperatur im Mittel um 15 mK und am Sn-Fixpunkt um 8 mK höher als die Solidustemperatur. Am Zn-Fixpunkt hingegen lag sie um 33 mK niedriger.

Es bleibt die Frage zu klären, ob die mit dem Thermoelement gemessene Liquidus- oder die Solidustemperatur von der axialen Wärmeableitung unbeeinflusst bleibt, oder ob beide Temperaturen durch die Wärmeableitung verändert werden. Einen Anhaltspunkt dafür liefert die Form des Solidusplateaus. Ergibt sich während der Phasenumwandlung ein langes, waagerechtes Solidusplateau, kann man davon ausgehen, dass dessen Temperatur von der Wärmeleitung unbeeinflusst ist. Einflüsse von Verunreinigungen der Fixpunktsubstanz auf die Plateautemperatur werden dabei vernachlässigt.

Die Analyse der gemessenen Plateauformen ergab, dass Temperaturen der Al- und Zn-Solidusplateaus über ca. 45% des gesamten Plateaus konstant waren. Daraus wurde geschlossen, dass die Solidustemperaturen nicht oder nur sehr gering von Wärmeleitung beeinflusst werden und deshalb nur die Liquidustemperaturen um ΔT_{cond} korrigiert werden müssen.

Im Gegensatz dazu bildeten sich die Sn-Solidusplateaus deutlich abgerundeter heraus. Daraus folgt, dass die Solidustemperatur genau wie die Liquidustemperatur des Sn-Fixpunkts durch Wärmeableitung beeinflusst wird. Deshalb werden sowohl die Liquidus- als auch die Solidustemperaturen jeweils um $\Delta T_{\text{cond}}/2$ korrigiert.

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Als Unsicherheit des Beitrags δT_{cond} , wird die Standardabweichung der gemessenen Differenzen $T_{\text{ph,l}} - T_{\text{ph,s}}$ angenommen. Sie beträgt 10 mK und 9 mK für Al und Zn und steigt am Sn-Fixpunkt aufgrund der kurzen Erstarrungsplateaus und der stärkeren Streuung der gemessenen Fixpunkttemperaturen auf 27 mK.

5.2.3. Budget der Fixpunkttemperaturänderung durch Wärmetransport

Die Temperaturänderung der Fixpunkttemperatur δT_{heat} durch Einflüsse der Wärmeleitung und Wärmestrahlung und deren Unsicherheit $u(\delta T_{\text{heat}})$ berechnet sich wie folgt:

$$\delta T_{\text{heat}} = \delta T_{\text{rad}} + \delta T_{\text{cond}} \quad (5.15)$$

$$u(\delta T_{\text{heat}}) = \sqrt{u(\delta T_{\text{rad}})^2 + u(\delta T_{\text{cond}})^2}. \quad (5.16)$$

Mit diesen Gleichungen ergibt sich in Tabelle 5.10 aufgelistete Budget. Im Budget ist gut zu erkennen, dass die Wärmetransportvorgänge im DFS einen deutlichen Einfluss auf die Temperatur im Strahlerhohlraum haben. Bedingt durch die koaxiale Anordnung der Kammern und deren unterschiedlichen Abstand zum Strahlerhohlraum, wirken sie sich am Aluminiumfixpunkt mit -21 mK bzw. -38 mK am stärksten und am Zinn-Fixpunkt mit 3 mK bzw. -5 mK am schwächsten aus. Am Zinn-Fixpunkt besteht deshalb auch die geringste Differenz zwischen Liquidus- und Solidustemperatur.

Tabelle 5.10. – Budget der Fixpunkttemperaturänderung δT_{heat} durch Wärmetransportvorgänge

Größe	Schätzwert Liqu./ Sol.	Standardunsicherheit Liqu./ Sol.	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag Liqu./ Sol.
X_i, Y	x_i	$u(x_i)$		c	$u(y_i)$
Aluminium					
δT_{rad}	-36,4 mK/ -37,7 mK	6,1 mK	Normal	1	6,1 mK
δT_{cond}	15 mK/ 0 mK	10 mK	Normal	1	10 mK
δT_{heat}	-21 mK/ -38 mK	12 mK			
Zink					
δT_{rad}	-6,5 mK/ -6,6 mK	0,8 mK	Normal	1	0,8 mK
δT_{cond}	-33 mK/ 0 mK	9 mK	Normal	1	9 mK
δT_{heat}	-40 mK/ -7 mK	9 mK			
Zinn					
δT_{rad}	-0,9 mK/ -1,1 mK	0,1 mK	Normal	1	0,1 mK
δT_{cond}	4 mK/ -4 mK	27 mK	Normal	1	27 mK
δT_{heat}	3 mK/ -5 mK	27 mK			

5.3. Einfluss des effektiven Hohlraumemissionsgrades auf die Fixpunktstrahlertemperatur - δT_{ϵ}

Der effektive Hohlraumemissionsgrad ϵ_{eff} hängt von mehreren in den folgenden Abschnitten beschriebenen Faktoren ab.

Zunächst werden der Wandemissionsgrad der Hohlraumstrahlerwand ϵ_{λ} und die optischen Parameter des Strahlungsthermometers (LP 5) für die Berechnung des Emissionsgrades bei isothermem Strahlerhohlraum ϵ_{iso} benötigt (Abschnitt 3.3.4). Aus diesem ergibt sich dann unter Berücksichtigung von Fehlern der Wandbeschichtung ($\delta\epsilon_{\text{lack}}$), Geometrieabweichungen des Hohlraumes ($\delta\epsilon_{\text{fert}}$) und Temperaturgradienten im Strahlerhohlraum ($\delta\epsilon_{\text{non-iso}}$) der resultierende effektive Hohlraumemissionsgrad ϵ_{bb} des Strahlers:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{iso}} + \delta\epsilon_{\lambda} + \delta\epsilon_{\text{lack}} + \delta\epsilon_{\text{fert}} + \delta\epsilon_{\text{non-iso}}. \quad (5.17)$$

5.3.1. Berechnung des isothermen Hohlraumemissionsgrades - ϵ_{iso}

Der effektive isotherme Hohlraumemissionsgrad des lackierten Strahlers wurde mit der MCM und der ICM in Abschnitt 3.3.4.3 berechnet. Die Ergebnisse dieser beiden Berechnungen waren nahezu identisch, ϵ_{iso} differierte maximal um $1 \cdot 10^{-5}$. Diese Differenz wurde als Schätzwert der Berechnungsunsicherheit ($k = 1$) angenommen. Es wurde von einer Normalverteilung ausgegangen. Als Erwartungswert von ϵ_{iso} wurde das Ergebnis der MCM-Berechnung verwendet.

5.3.2. Messung des Wandemissionsgrades - $\delta\epsilon_{\lambda}$

Die Unsicherheit der spektrometrischen Messungen des HE23-Emissionsgrades $\epsilon_{\lambda}(T)$ (Abschnitt 3.3.3) wird durch folgende Einflüsse wesentlich bestimmt:

Entscheidend ist zunächst die Kenntnis der tatsächlichen Proben­temperatur während der Messung, welche durch variierende Schichtdicke des Lacks, Wärmeübergangswiderstände in der Probe oder thermische Inhomogenitäten verfälscht werden kann. Zusätzlich dazu ergeben sich durch das Messsystem, dessen Empfindlichkeit und Auflösung bei niedrigerer Proben­temperatur geringer ist, ebenfalls Beiträge zur Unsicherheit der Messung.

In [7] wurde an Messungen von Schamotten und Korundsteinen die gute Auflösung und Stabilität des verwendeten Messsystems gezeigt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Unsicherheit im Bereich weniger Prozent liegt, weshalb als Worst-Case eine maximale Abweichung des gemessenen Emissionsgrades von 10 % angenommen wurde.

Deshalb wurde mit den um 10 % reduzierten Wandemissionsgradwerten erneut ϵ_{iso} berechnet, wobei sich Emissionsgradveränderungen $\Delta\epsilon_{\lambda}$ um $-1,6 \cdot 10^{-4}$ (Al), $-1,7 \cdot 10^{-4}$ (Zn) und $-1,8 \cdot 10^{-4}$ (Sn) ergaben.

Da die maximale Abweichung des Hohlraumemissionsgrades von 10 % eine Worst-Case-Abschätzung darstellt, wird $\delta\epsilon_{\lambda}$ als rechteckverteilt angenommen. $\Delta\epsilon_{\lambda}$ ist dabei die Halbbreite der Verteilung, der Erwartungswert ist $\delta\epsilon_{\lambda} = 0$.

5.3.3. Auftrag des Emissionsgradlacks - $\delta\epsilon_{\text{lack}}$

Der Emissionsgradlack wird manuell auf die Strahlerinnenwand aufgetragen, wobei lokal unterschiedliche Schichtdicken des Lacks entstehen können. Bei zu geringen Schichtdicken wird der Lack durchscheinend, wodurch der lokale Wandemissionsgrad sinkt.

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Um die Güte der Wandbeschichtung zu bestimmen, wurden deshalb die Strahler nach dem Betrieb zerlegt. Es zeigte sich, dass der Strahlerboden und bodennahe Bereiche des Zylinders sehr gleichmäßig lackiert waren. Am Zylindermantel hingegen waren mehrere Bereiche (einige cm²) ungenügender Lackierung verteilt.

Um deren Auswirkung auf den Hohlraumemissionsgrad zu bestimmen, wurde zunächst der Flächenanteil der schlechter lackierten Bereiche zur gesamten Mantelfläche abgemessen. Er betrug ca. 10 %. Danach wurde der effektive Hohlraumemissionsgrad des Strahlers mit um 10 % reduziertem Wandemissionsgrad am Zylindermantel erneut berechnet. Es ergaben sich dabei nur geringfügige Änderungen. Am Aluminiumfixpunkt sank ε_{iso} um $2 \cdot 10^{-6}$, am Zinkfixpunkt und am Zinnfixpunkt um $3 \cdot 10^{-6}$.

Bei einem Erwartungswert von $\delta\varepsilon_{\text{lack}} = 0$ gehen diese Abweichungen als Halbbreite einer Rechteckverteilung in die Unsicherheitsbetrachtung ein.

5.3.4. Fertigungstoleranz des Strahlerhohlraumes - $\delta\varepsilon_{\text{fert}}$

Keramikformteile unterliegen im Laufe ihres Fertigungsprozesses einer Schwindung und können deshalb ohne spezielle Nachbearbeitung nur mit geringer Maßhaltigkeit (Toleranz 1 % bis 2 %) hergestellt werden. Aus diesem Grund können die Abmessungen des Strahlerhohlraumes von der Vorgabe abweichen. Dadurch kann sich aber der effektive Hohlraumemissionsgrad des DFS verändern, weswegen die Toleranzen berücksichtigt werden müssen. Es entstehen Emissionsgradunsicherheiten durch Abweichungen der Hohlraumlänge ($\delta\varepsilon_l$), des Hohlraumdurchmessers ($\delta\varepsilon_d$) und des Konuswinkels ($\delta\varepsilon_\beta$) am Strahlerboden.

Die Strahlerhohlräume von acht DFS wurden ausgemessen und die Unsicherheit der Maße bestimmt. Es ergaben sich $\delta l = 0,3 \text{ mm}$, $\delta d = 0,1 \text{ mm}$, $\delta\beta = 2^\circ$. Damit wurden die Emissionsgradunsicherheiten entsprechend den in [28] aufgestellten empirischen Gleichungen wie folgt berechnet :

$$u(\delta\varepsilon_l) \approx (1 - \varepsilon_{\text{bb}}) \cdot 2 \frac{\delta l}{l} \quad (5.18)$$

$$u(\delta\varepsilon_d) \approx (1 - \varepsilon_{\text{bb}}) \cdot 2 \frac{\delta d}{d} \quad (5.19)$$

$$u(\delta\varepsilon_\beta) \approx (1 - \varepsilon_{\text{bb}}) \cdot \cot\beta \cdot \delta\beta \quad (5.20)$$

Aus der Kombination dieser Größen ergibt sich die fertigungsbedingte Emissionsgradunsicherheit $u(\delta\varepsilon_{\text{fert}})$:

$$u(\delta\varepsilon_{\text{fert}}) = \sqrt{(\delta\varepsilon_l)^2 + (\delta\varepsilon_d)^2 + (\delta\varepsilon_\beta)^2}.$$

Sie beträgt $3 \cdot 10^{-6}$ am Aluminiumfixpunkt und $4 \cdot 10^{-6}$ am Zink- und Zinnfixpunkt. Es liegt eine Normalverteilung vor.

Rundheitsabweichungen der Konusspitze wurden nicht berücksichtigt, da die durch sie hervorgerufene Emissionsgradänderung in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-7}$ liegt und damit vernachlässigbar gering ist.

5.3.5. Nichtisothermie des Strahlerhohlraumes - $\delta\varepsilon_{\text{non-iso}}$

Entlang der Hohlraumstrahlerwand treten in axialer Richtung sowohl positive als auch negative Temperaturgradienten auf. Sie führen zu einer scheinbaren Veränderung des effektiven

5.3. Einfluss des effektiven Hohlraumemissionsgrades auf die Fixpunktstrahlertemperatur - δT_{ε}

Hohlraumemissionsgrades, weil die von diesen Bereichen abgegebene Wärmestrahlung, aufgrund von Mehrfachreflexion am Boden, in das Gesichtsfeld des Strahlungsthermometers gelangt.

Diese Wandtemperaturgradienten wurden mit einem Drahtthermoelement an 4 Punkten der Hohlraumstrahlerwand während der Phasenumwandlung aufgezeichnet. In Abbildung 5.6 sind die Temperaturmesspunkte am Boden (0 mm), in 40 mm, in 80 mm und in 118 mm Entfernung vom Boden eingezeichnet.

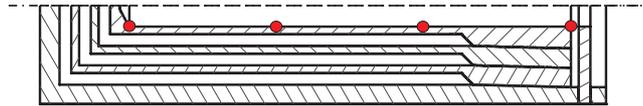


Abbildung 5.6. – Position der Messpunkte bei der Bestimmung der Wandtemperaturgradienten

Aus den aufgezeichneten Temperaturverläufen wurde jeweils die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Boden und Wand bestimmt. Dies erfolgte direkt am Wendepunkt des Liquidusplateaus und am Maximum des Solidusplateaus, an denen sich die Fixpunkttemperatur am Boden einstellt. Die Temperaturdifferenz wurde mit einem Spline approximiert (Abb. 5.7).

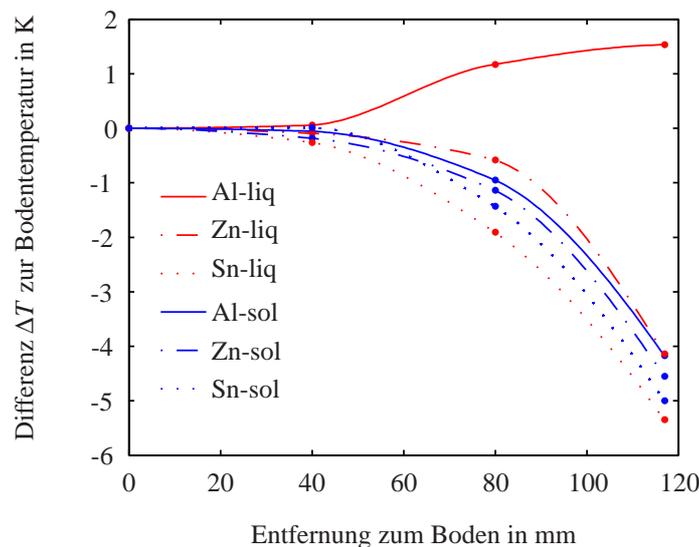


Abbildung 5.7. – Temperaturgradienten an der Hohlraumstrahlerwand vom Boden zur Apertur. Die Temperatur des Bodens ($l = 0$ mm) ist die Fixpunkttemperatur.

Mit Hilfe des Monte-Carlo-Algorithmus wurde danach der effektive Hohlraumemissionsgrad bei Nichtisothermie bestimmt. Die Temperaturverläufe wurden dazu durch ein Polynom 6. Ordnung approximiert. Der Boden des Strahlers wurde als isotherm angenommen.

Wie zu erwarten war, ergab sich am Aluminium-Liquiduspunkt eine Erhöhung des effektiven Hohlraumemissionsgrades auf 0,99989, weil entlang der Zylinderwand positive lokale Temperaturgradienten vorlagen. Am Soliduspunkt, an dem die Wandtemperatur geringer als die Bodentemperatur war, stellte sich dagegen ein geringerer Hohlraumemissionsgrad als am isothermen Strahler ein. An allen anderen Fixpunkten lag der berechnete nicht-isotherme Hohlraumemissionsgrad ebenfalls niedriger als bei isothermem Strahlerhohlraum. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.11 zusammengefasst.

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Tabelle 5.11. – Emissionsgradabweichung durch Nichtisothermie des Strahlerhohlraumes

Fixpunkt	ϵ_{iso}	$\epsilon_{\text{non-iso}}(\Delta T)$	$\Delta\epsilon_{\text{non-iso}} = \epsilon_{\text{non-iso}} - \epsilon_{\text{iso}}$
Al liquidus	0,99987	0,99989	$2 \cdot 10^{-5}$
Al solidus	0,99987	0,99985	$-2 \cdot 10^{-5}$
Zn liquidus	0,99987	0,99986	$-1 \cdot 10^{-5}$
Zn solidus	0,99987	0,99983	$-4 \cdot 10^{-5}$
Sn liquidus	0,99986	0,99973	$-1,3 \cdot 10^{-4}$
Sn solidus	0,99986	0,99981	$-5 \cdot 10^{-5}$

Durch Mehrfachmessungen der Temperaturgradienten wurde festgestellt, dass die gemessenen Temperaturgradienten maximal um 20 % vom Mittelwert abweichen. Um die Unsicherheit $u(\delta\epsilon_{\text{non-iso}})$ der berechneten Emissionsgradabweichungen zu bestimmen, wurden deshalb an jedem Fixpunkt die Berechnungen mit um 20 % erhöhter Wandtemperaturdifferenz ($\Delta T \cdot 1,2$) und 20 % erniedrigter Wandtemperaturdifferenz zum Boden wiederholt ($\Delta T \cdot 0,8$). Die sich ergebenden maximalen Emissionsgraddifferenzen wurden als Grenzen einer Rechteckverteilung im Unsicherheitsbudget berücksichtigt. Damit errechnet sich $u(\delta\epsilon_{\text{non-iso}})$ aus:

$$u(\delta\epsilon_{\text{non-iso}}) = \frac{|\epsilon_{\text{non-iso}}(\Delta T \cdot 1,2) - \epsilon_{\text{non-iso}}(\Delta T \cdot 0,8)|}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (5.21)$$

Tabelle 5.12. – Bestimmung der Unsicherheit von $\delta\epsilon_{\text{non-iso}}$

Fixpunkt	$ \epsilon_{\text{non-iso}}(\Delta T \cdot 1,2) - \epsilon_{\text{non-iso}}(\Delta T \cdot 0,8) $	$u(\delta\epsilon_{\text{non-iso}})$
Al liquidus	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
Al solidus	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
Zn liquidus	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
Zn solidus	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Sn liquidus	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Sn solidus	$3 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$

5.3.6. Unsicherheitsbudget des effektiven Hohlraumemissionsgrades

Die für das Gesamtbudget notwendige emissionsgradbedingte Temperaturabweichung am Fixpunkt $\delta T_{\epsilon}(T_{90})$ berechnet sich mit dem Wien'schen Strahlungsgesetz aus

$$\delta T_{\epsilon}(T_{90}) = T_{\epsilon}(\epsilon_{\text{eff}}) - T_{90} = \frac{1}{\frac{1}{T_{90}} - \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln \epsilon_{\text{eff}}} - T_{90}. \quad (5.22)$$

Ihre Standardunsicherheit berechnet sich aus:

$$u(\delta T_{\epsilon}) = \frac{\lambda \cdot T_{90}^2}{c_2} \cdot \sqrt{u(\delta\epsilon_{\text{iso}})^2 + u(\delta\epsilon_{\lambda})^2 + u(\delta\epsilon_{\text{lack}})^2 + u(\delta\epsilon_{\text{fert}})^2 + u(\delta\epsilon_{\text{non-iso}})^2}. \quad (5.23)$$

Bei der Berechnung des Empfindlichkeitskoeffizienten $c = \frac{\lambda T_{90}^2}{c_2}$ wird davon ausgegangen, dass die reale Phasenumwandlungstemperatur T_{ph} im DFS nahe T_{90} liegt und deshalb als Näherung $\frac{\lambda T_{90}}{c_2} = \frac{\lambda T_{\text{ph}}}{c_2}$ angenommen werden kann. Aus dieser Vereinfachung würde am Alu-

5.3. Einfluss des effektiven Hohlraumemissionsgrades auf die Fixpunktstrahlertemperatur - δT_ε

miniumfixpunkt mit einer angenommenen Fixpunktdifferenz $T_{\text{ph}} - T_{90} = -100 \text{ mK}$ eine vernachlässigbare Änderung von $u(\delta T_\varepsilon)$ der Größenordnung $10 \mu\text{K}$ resultieren.

Das Unsicherheitsbudget des effektiven Hohlraumemissionsgrades und der daraus folgenden Temperaturabweichung δT_ε an den Fixpunkten ist in Tabelle 5.13 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass der erreichte effektive Hohlraumemissionsgrad nur gering von 1 abweicht und die Nichtisothermie des Hohlraumstrahlers insbesondere am Sn-Fixpunkt den größten Beitrag liefert. Die resultierenden Temperaturabweichungen liegen im Bereich von -10 mK.

Die Unsicherheit des Hohlraumemissionsgrades ist gering ($\approx 1 \cdot 10^{-4}$). Sie wird hauptsächlich durch die Unsicherheit des gemessenen Wandemissionsgrades ε_λ bestimmt.

Tabelle 5.13. – Unsicherheitsbudget der Temperaturabweichung δT_ε aufgrund der Abweichung des effektiven Hohlraumemissionsgrades des DFS von $\varepsilon = 1$

Größe	Schätz- wert Liqu./ Sol.	Standard- unsicherheit Liqu./ Sol.	Verteilung	Sensiti- vitäts- koeffizient	Unsicherheits- beitrag Liqu./ Sol.
X_i, Y	x_i	$u(x_i)$		c	$u(y_i)$
Aluminium					
ε_{iso}	0,99987	$1 \cdot 10^{-5}$	Normal	95,1 K	1 mK
$\delta\varepsilon_\lambda$	0	$9,2 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	95,1 K	8,7 mK
$\delta\varepsilon_{\text{lack}}$	$-0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	95,1 K	0,1 mK
$\delta\varepsilon_{\text{fert}}$	0	$0,3 \cdot 10^{-5}$	Normal	95,1 K	0,3 mK
$\delta\varepsilon_{\text{non-iso}}$	$2 \cdot 10^{-5}/$ $-0,6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	95,1 K	0,6 mK
ε_{eff}	0,99989/ 0,99985	$9,3 \cdot 10^{-5}$			
δT_ε	-11 mK/ -14 mK	9 mK			
Zink					
ε_{iso}	0,99987	$1 \cdot 10^{-5}$	Normal	52,4 K	0,5 mK
$\delta\varepsilon_\lambda$	0	$9,8 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	52,4 K	5,1 mK
$\delta\varepsilon_{\text{lack}}$	$-0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	52,4 K	0,1 mK
$\delta\varepsilon_{\text{fert}}$	0	$0,4 \cdot 10^{-5}$	Normal	52,4 K	0,2 mK
$\delta\varepsilon_{\text{non-iso}}$	$-1 \cdot 10^{-5}/ -4 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}/ 1,2 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	52,4 K	0,3 mK/ 0,6 mK
ε_{eff}	0,99986/ 0,99983	$9,9 \cdot 10^{-5}$			
δT_ε	-8 mK/ -9 mK	5 mK			
Zinn					
ε_{iso}	0,99986	$1 \cdot 10^{-5}$	Normal	27,8 K	0,3 mK
$\delta\varepsilon_\lambda$	0	$10,4 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	27,8 K	2,9 mK
$\delta\varepsilon_{\text{lack}}$	$-0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	27,8 K	0,1 mK
$\delta\varepsilon_{\text{fert}}$	0	$0,4 \cdot 10^{-5}$	Normal	27,8 K	0,1 mK
$\delta\varepsilon_{\text{non-iso}}$	$-13 \cdot 10^{-5}/ -5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}/ 0,9 \cdot 10^{-5}$	Rechteck	27,8 K	0,5 mK/ 0,3 mK
ε_{eff}	0,99973/ 0,99981	$10,5 \cdot 10^{-5}$			
δT_ε	-8 mK/ -5 mK	3 mK			

5.4. Einfluss der Plateauauswertung auf die Fixpunkttemperatur - δT_{est}

In diesem Abschnitt sind die Einflussgrößen δT_{find} und δT_{form} zusammengefasst, die bei der rechnerischen Bestimmung von T_{fp} aus dem Plateauverlauf entstehen.

5.4.1. Bestimmung der Fixpunkttemperatur aus dem gemessenen Plateauverlauf - δT_{find}

Das Auffinden des Fixpunktes im Plateauverlauf und die Bestimmung seiner Temperatur sind unsicherheitsbehaftet (s. Abschnitt 4.2).

Am Liquiduspunkt wird die Wendepunktbestimmung durch das Rauschen des Messsignals und die Mittelung der Messwerte beeinflusst. Die Unsicherheit der Ermittlung der Wendepunkttemperatur $u(\delta T_{\text{find}}(\text{WP}))$ wurde deshalb aus der Standardabweichung $s(t_{\text{wp}})$, der zeitlich streuenden Wendepunktlage mehrerer Plateaus einer Messreihe bei konstanten Messbedingungen und dem mittleren Anstieg m_{wp} der Plateaus am Wendepunkt berechnet.

$$u(\delta T_{\text{find}}(\text{WP})) = s(t_{\text{wp}}) \cdot m_{\text{wp}}$$

Bei der Bestimmung der Solidustemperatur werden die Temperaturwerte des waagerechten Plateaubereichs gemittelt. Aus der Standardabweichung der zur Mittelung verwendeten Messwerte ergibt sich die Unsicherheit der Erstarrungstemperaturermittlung $u(\delta T_{\text{find}}(\text{Max}))$. Diese ist am Sn-Soliduspunkt deutlich höher als am Al- und Zn-Soliduspunkt, weil die Plateaus sehr kurz und abgerundet sind.

Die an den Fixpunkten ermittelten Unsicherheiten der Plateaubestimmung $u(\delta T_{\text{find}})$ sind in Tabelle 5.14 zusammengefasst. Der Erwartungswert beträgt $u(\delta T_{\text{find}}) = 0$.

Tabelle 5.14. – Unsicherheit $u(\delta T_{\text{find}})$ der Bestimmung der Fixpunkttemperatur aus dem Plateauverlauf

Fixpunkt	$s(t_{\text{wp}})$ in s	m_{wp} in $\frac{\text{mK}}{\text{min}}$	$u(\delta T_{\text{find}}(\text{WP}))$ in mK	$u(\delta T_{\text{find}}(\text{Max}))$ in mK
Al	8	1,9	0,3	0,4
Zn	22	3,2	1,2	0,3
Sn	21	1,1	0,4	12

5.4.2. Abweichung der Plateauform - δT_{form}

In den mit dem LP5 bestimmten Liquidus-Temperaturverläufen befindet sich der Wendepunkt aufgrund der „optischen Integration“ des Strahlungsthermometers über nicht-isotherme Hohlraumbereiche und der damit verbundenen Messung zeitlich veränderlicher Temperaturgradienten nicht in der zeitlichen Mitte des Plateaus.

Am Al-Fixpunkt ist dies besonders auffällig, dort bildet er sich nach etwa $\frac{1}{3}$ der Plateaudauer aus (Abb. 5.8 oben). Im Vergleich dazu liegt der Wendepunkt in einem mit dem Thermoelement gemessenen Bodentemperaturverlauf in der Mitte des Plateaus (Abb. 5.8 unten). Da dieses Plateau einen sehr geringen Anstieg m von ca. $0,5 \frac{\text{mK}}{\text{min}}$ hat, kann man annehmen dass sich die Temperaturgradienten am Strahlerboden während der Phasenumwandlung nur minimal ändern. Der gemessene Bodentemperaturverlauf bildet deshalb den Temperaturverlauf im Fixpunktmaterial besser nach als das pyrometrisch bestimmte Plateau.

5.4. Einfluss der Plateauauswertung auf die Fixpunkttemperatur - δT_{est}

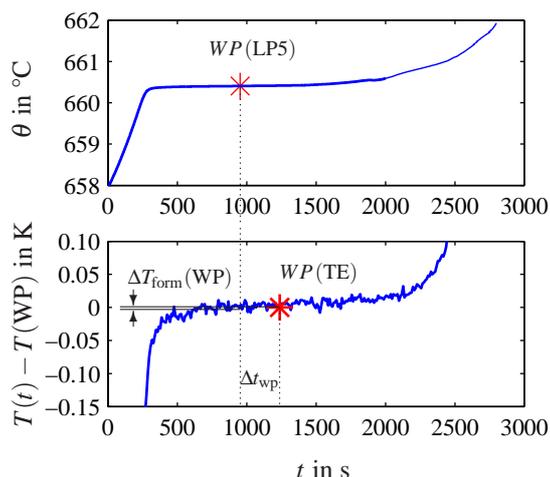


Abb. 5.8. – Ermittlung der Abweichung $\Delta T_{\text{form}}(\text{WP})$ aufgrund verschobener Fixpunktlage im Liquidusplateau bei pyrometrischer Messung (oben) zur TE-Messung (unten) am Al-Fixpunkt

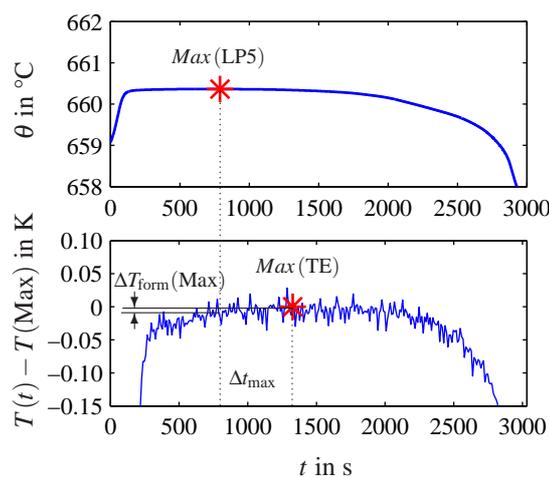


Abb. 5.9. – Ermittlung der Abweichung $\Delta T_{\text{form}}(\text{Max})$ aufgrund verschobener Fixpunktlage im Solidusplateau bei pyrometrischer Messung (oben) zur TE-Messung (unten) am Al-Fixpunkt

Durch die Verschiebung des Wendepunktes im pyrometrisch gemessenen Plateau ergibt sich bei der Fixpunktermittlung deshalb eine systematische Abweichung $\Delta T_{\text{form}}(\text{TE})$ zum wahren Temperaturverlauf im Fixpunktmaterial. Am Al-Liquiduspunkt liegt der Wendepunkt vor, am Zn- und Sn-Liquiduspunkt hinter dem Wendepunkt des Bodentemperaturverlaufes. Mit der zeitlichen Differenz der beiden Wendepunkte

$$\Delta t_{\text{wp}} = t_{\text{wp}}(\text{LP5}) - t_{\text{wp}}(\text{TE}) \quad (5.24)$$

und dem Plateauanstieg $m_{\text{wp}}(\text{WP})$ am Wendepunkt, kann man $\delta T_{\text{form}}(\text{WP})$ bestimmen:

$$\Delta T_{\text{form}}(\text{WP}) = m_{\text{wp}}(\text{TE}) \cdot \Delta t_{\text{wp}}. \quad (5.25)$$

Bei der Auswertung der Erstarrungsplateaus entsteht äquivalent dazu eine Abweichung der Fixpunkttemperatur $\Delta T_{\text{form}}(\text{Max})$.

Die ermittelten Unsicherheiten sind in Tab. 5.15 zusammengefasst. An den in der Länge stark variierenden Plateaus des Sn-Soliduspunktes konnte kein δT_{form} ermittelt werden. Aufgrund der Rundung der Plateaus ergibt sich aber eine hohe Unsicherheit $u(\delta T_{\text{form}})$.

Tabelle 5.15. – Unsicherheitsbeiträge δT_{form} zur Fixpunktbestimmung

Fixpunkt	$\delta T_{\text{form}}(\text{WP})$ in mK	$u(\delta T_{\text{form}}(\text{WP}))$ in mK	$\delta T_{\text{form}}(\text{Max})$ in mK	$u(\delta T_{\text{form}}(\text{Max}))$ in mK
Al	-1,6	1,6	-3,6	3,3
Zn	1,3	1,3	-1,1	1,8
Sn	0,4	1,4	0	23,7

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

5.4.3. Budget der Plateauauswertung

Die Modellgleichung der gesamten bei der Plateauauswertung entstehenden Temperaturabweichung δT_{est} lautet:

$$\delta T_{\text{est}} = \delta T_{\text{find}} + \delta T_{\text{form}} \quad (5.26)$$

$$u(\delta T_{\text{est}}) = \sqrt{u(\delta T_{\text{find}})^2 + u(\delta T_{\text{form}})^2}. \quad (5.27)$$

Die Plateauauswertung liefert nur geringe Beiträge zur Unsicherheit der Fixpunkttemperatur von 2 mK bis 3 mK. Einzig am Sn-Soliduspunkt entsteht durch die geringe Plateaudauer und das höhere Signalrauschen des Strahlungsthermometers ein Unsicherheitsbeitrag von 27 mK.

Tabelle 5.16. – Unsicherheitsbudget der Temperaturabweichung δT_{est}

Größe	Schätz-	Standard-	Verteilung	Sensiti-	Unsicherheits-
	wert	unsicherheit			beitrag
	Liqu./ Sol.	Liqu./ Sol.		vitäts-	Liqu./ Sol.
X_i, Y	x_i	$u(x_i)$		koeffizient	$u(y)$
				c	
Aluminium					
δT_{find}	0	0,3 mK/ 0,4 mK	Normal	1	0,3 mK/ 0,4 mK
δT_{form}	-1,6 mK/ -3,6 mK	1,6 mK/ 3,3 mK	Normal	1	1,6 mK/ 3,3 mK
δT_{est}	-2 mK/ -4 mK	2 mK/ 3 mK			
Zink					
δT_{find}	0	1,2 mK/ 0,3 mK	Normal	1	1,2 mK/ 0,3 mK
δT_{form}	1,3 mK/ -1,1 mK	1,3 mK/ 1,8 mK	Normal	1	1,3 mK/ 1,8 mK
δT_{est}	1 mK/ -1 mK	2 mK/ 2 mK			
Zinn					
δT_{find}	0	0,4 mK/ 12 mK	Normal	1	0,4 mK/ 12 mK
δT_{form}	0,4 mK/ 0 mK	1,4 mK/ 23,7 mK	Normal	1	1,4 mK/ 23,7 mK
δT_{est}	0 mK/ 0 mK	2 mK/ 27 mK			

5.5. Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen - δT_{rep}

Bei nacheinander ausgelösten Phasenumwandlungen eines Fixpunktes stellt sich nicht immer die gleiche Temperatur im Hohlraumstrahler ein. Sie besitzt eine endliche Reproduzierbarkeit, die von mehreren Faktoren beeinflusst wird.

Einerseits können sich durch Schwankungen der Umgebungstemperatur und der geregelten Ofentemperatur die Wärmeströme und Temperaturgradienten im Strahlerinneren geringfügig verändern, woraus sich eine Änderung der Fixpunktstrahlertemperatur ergeben kann. Andererseits können sich die überhitzten Metallschmelzen durch Konvektion in den Kammern bewegen und dadurch Konzentrationsunterschiede der Verunreinigungen oder eine Verlagerung von eingeschlossenen Gasblasen bewirken.

Die dadurch hervorgerufenen Temperaturänderungen δT_{rep} können nur durch eine Wiederholungsmessung der Fixpunkttemperaturen abgeschätzt werden, wie sie in Abschnitt 4.4 durchgeführt wurde. In der dort bestimmten Reproduzierbarkeit sind jedoch auch Beiträge des Strahlungsthermometers, wie zum Beispiel seine Kurzzeitstabilität, enthalten. Trotzdem werden die dort ermittelten Werte der Reproduzierbarkeit für δT_{rep} der Fixpunkte verwendet, da sie im ungünstigsten Fall zu einer Überbewertung des Unsicherheitsbeitrages führen.

5.6. Gesamtunsicherheitsbudget der Fixpunkttemperaturen

Entsprechend der Modellgleichung 5.1 wurden abschließend die DFS-Fixpunkttemperaturen T_{fp} bzw. θ_{fp} berechnet und deren Unsicherheit bestimmt. Sie ist die kombinierte Standardunsicherheit der additiv verknüpften Einflussgrößen:

$$u(T_{\text{fp}}) = \sqrt{u(\delta T_{\text{ph}})^2 + u(\delta T_{\varepsilon})^2 + u(\delta T_{\text{heat}})^2 + u(\delta T_{\text{rep}})^2 + u(\delta T_{\text{est}})^2}. \quad (5.28)$$

Weil die Einflussgrößen der Fixpunkttemperatur bereits in Einzelbudgets erläutert wurden, wird in Tabelle 5.17 nur das Gesamtergebnis des Budgets aufgelistet.

Tabelle 5.17. – Fixpunkttemperaturen des Dreifach-Fixpunktstrahlers als Ergebnis des Unsicherheitsbudgets

	ITS-90 Fixpunkttemperatur θ_{90}	DFS Fixpunkttemperatur $\theta_{\text{fp}} (k = 2)$	Differenz $\theta_{\text{fp}} - \theta_{90}$
Al (Liqu.)	660,323 °C	660,285 °C ± 31 mK	-38 mK
Al (Sol.)		660,263 °C ± 33 mK	-60 mK
Zn (Liqu.)	419,527 °C	419,377 °C ± 39 mK	-150 mK
Zn (Sol.)		419,407 °C ± 36 mK	-120 mK
Sn (Liqu.)	231,928 °C	231,919 °C ± 61 mK	-9 mK
Sn (Sol.)		231,914 °C ± 86 mK	-14 mK

Die im Budget ermittelten Fixpunkttemperaturen weichen von den ITS-90 Temperaturen ab. Die maßgeblichen Ursachen dafür sind die systematischen Temperaturabweichungen durch Wärmetransportvorgänge und Emissionsgradabweichungen. Diese sind am Sn-Fixpunkt aufgrund der niedrigen Fixpunkttemperatur und der günstigen Position der Kammer im DFS am geringsten, weswegen die Differenz zu T_{90} hier maximal -14 mK beträgt. Am weitesten von T_{90} entfernt liegt die Phasenumwandlungstemperatur des Zink-Fixpunkts, aufgrund der höheren Konzentration von Verunreinigungen in der Fixpunktsubstanz.

Die Unsicherheit der Fixpunkttemperaturen ist insgesamt gering. Sie liegt am Aluminium- und am Zinkfixpunkt im Bereich von ca. 30 mK bis 40 mK und steigt am Zinn-Liquiduspunkt auf 60 mK sowie am Zinn-Soliduspunkt auf 86 mK an. Damit wurde das Ziel einen Dreifach-Fixpunktstrahler mit Temperaturunsicherheiten von maximal 100 mK zu entwickeln an allen Fixpunkten erreicht.

Günstig dabei ist auch, dass die Unsicherheit der Liquidus- und Solidustemperaturen nahezu identisch ist, sodass in einem Aufheiz- und Abkühlungsvorgang zwei Strahlungsthermometer an je 3 Fixpunkten mit gleicher Unsicherheit kalibriert werden können. Ebenso ist es

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

möglich ein Strahlungsthermometer bei 6 Phasenumwandlungstemperaturen zu kalibrieren und dabei gleichzeitig seine Kurzzeitstabilität zu überprüfen.

Die mit dem DFS erreichten Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheiten sind vergleichbar mit den Werten international verwendeter Al-, Zn-, und Sn-Einzel-Fixpunktstrahler, wie aus einem Vergleich solcher Fixpunktstrahler der drei metrologischen Staatsinstitute Italiens (IMGC), Englands (NPL) und der Türkei (UME) zu erkennen ist [57]. Darin betragen die mit einem InGaAs-TSRT gemessenen maximalen Abweichungen der Normale untereinander 17 mK am Sn-Fixpunkt und 82 mK am Al-Fixpunkt. Dabei wurden erweiterte Messunsicherheiten von 42 mK (Sn) und 92 mK (Al) erreicht.

Um einen Überblick zu geben welche Einflussgrößen den größten Beitrag zur Gesamtunsicherheit der Fixpunkttemperaturen $u(y_i)$ liefern, sind in der folgenden Tabelle alle Unsicherheitsbeiträge aufgelistet. Zusätzlich ist auch deren relativer Anteil an der Gesamtunsicherheit berechnet.

Tabelle 5.18. – Zusammenstellung der Beiträge zur Gesamtunsicherheit der Fixpunkttemperaturen. Die größten Beiträge sind rot markiert. T_{fp}

Größe	Al-Liqu.		Al-Sol.		Zn-Liqu.		Zn-Sol.		Sn-Liqu.		Sn-Sol.	
	$u(x_i)$ mK	$\frac{u(x_i)}{u(y_i)}$ %										
δT_p	2,4	2,4	2,4	2,2	1,2	0,4	1,2	0,5	0,8	0,1	0,8	0,0
δT_{imp}	1,3	0,7	1,3	0,6	13,5	47,4	13,5	57,0	0,4	0,0	0,4	0,0
δT_{strukt}	2,9	3,5	2,9	3,2	2,9	2,2	2,9	2,6	2,9	0,9	2,9	0,5
δT_{rad}	6,1	15,4	6,1	14,0	0,8	0,2	0,8	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0
δT_{cond}	10,0	41,4	10,0	37,6	9,0	21,1	9,0	25,3	27,0	79,5	27,0	39,4
$\delta T_{\varepsilon-iso}$	0,9	0,0	0,9	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
$\delta T_{\varepsilon-\lambda}$	8,7	31,2	8,7	28,4	5,1	6,8	5,1	8,1	2,8	0,9	2,8	0,4
$\delta T_{\varepsilon-lack}$	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\delta T_{\varepsilon-fert}$	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
$\delta T_{\varepsilon-noniso}$	0,5	0,1	0,5	0,1	0,3	0,0	0,6	0,1	0,5	0,0	0,2	0,0
δT_{rep}	3,0	3,7	5,0	9,4	9,0	21,1	4,0	5,0	13,0	18,4	20,0	21,6
δT_{find}	0,3	0,0	0,4	0,1	1,2	0,4	0,3	0,0	0,4	0,0	12,0	7,8
δT_{form}	1,6	1,1	3,3	4,1	1,3	0,4	1,8	1	1,4	0,2	23,7	30,3
T_{fp}	15,5	100	16,3	100	19,6	100	17,9	100	30,5	100	43,0	100

Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die im Inneren des DFS aufgrund der besonderen Dreifach-Bauform auftretenden Wärmetransportvorgänge, die Unsicherheit maßgeblich bestimmen. Am Sn-Liquiduspunkt entstehen durch diesen Beitrag δT_{cond} sogar 79,5% der gesamten Unsicherheit.

Bei den hohen Temperaturen des Al-Fixpunktes, an denen die Intensität der Temperaturstrahlung am höchsten ist, bestimmen zusätzlich die Unsicherheit des Wandemissionsgrades $u(\delta T_{\varepsilon-\lambda})$ und der Strahlungswärmeverlust $u(\delta T_{rad})$ die Gesamtunsicherheit.

Am Sn-Liquidus- und Sn-Soliduspunkt fällt der Anteil $u(\delta T_{rep})$, der durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis des Strahlungsthermometers entsteht, stärker ins Gewicht. Er tritt bei höheren Temperaturen am Zink- und Aluminiumfixpunkt in den Hintergrund.

5.7. Vergleich der Fixpunkttemperaturen des Budgets und der LP 5-Messung

Um die im Messunsicherheitsbudget ermittelten DFS-Fixpunkttemperaturen $T_{\text{fp}}(\text{Al})$, $T_{\text{fp}}(\text{Zn})$ und $T_{\text{fp}}(\text{Sn})$ und deren Unsicherheit zu überprüfen, wurde ein Vergleich mit den Fixpunkttemperaturen $T_{\text{fp}}^*(\text{Al})$, $T_{\text{fp}}^*(\text{Zn})$ und $T_{\text{fp}}^*(\text{Sn})$ der LP 5-Messungen aus Abschnitt 4.4 durchgeführt.

Dazu wurde ein Modell der LP 5-Messung mit den in den nachfolgenden Abschnitten erklärten Einflussgrößen aufgestellt und anschließend das Messunsicherheitsbudget berechnet. Die Ergebnisgröße des Modells ist die korrigierte Fixpunkttemperatur $T_{\text{fp},\text{lp5}}(\text{Al})$, $T_{\text{fp},\text{lp5}}(\text{Zn})$ bzw. $T_{\text{fp},\text{lp5}}(\text{Sn})$ der Messung.

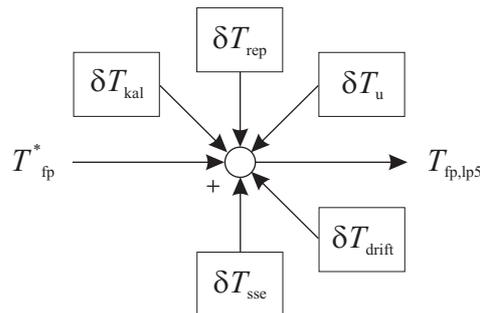


Abbildung 5.10. – Modell der LP 5-Messung

5.7.1. Mittlere gemessene Fixpunkttemperatur - T_{fp}^*

Die im DFS vorliegende Fixpunkttemperatur ist sehr gut reproduzierbar. Ihr Schätzwert, die mittlere vom Strahlungsthermometer gemessene Fixpunkttemperatur T_{fp}^* , kann deshalb hier als unsicherheitsfrei angenommen werden.

Die durch die Messung bedingten Einzelabweichungen der gemessenen Fixpunkttemperaturen von T_{fp}^* werden im Beitrag δT_{rep} berücksichtigt.

5.7.2. Unsicherheit der Kalibrierung des Strahlungsthermometers - δT_{kal}

Vor den Messungen der Fixpunkttemperaturen des Dreifach-Fixpunkt-Strahlers wurde das LP 5 am IKE Stuttgart an Sn-, Zn- und Al-Einzelfixpunkten kalibriert. Nach den Messungen erfolgte eine weitere Kalibrierung, bei welcher der Fotostrom des Strahlungsthermometers an den Fixpunkten um 0,027% höher als bei der ersten Kalibrierung war. Das entspricht einer Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{kal}} = T_{\text{kal1}} - T_{\text{kal2}}$ von 256,8 mK am Al-Fixpunkt, 141,4 mK am Zn- und 75,2 mK am Sn-Fixpunkt.

Diese Kennlinienveränderung ist vermutlich durch Erschütterungen während des Transports des Strahlungsthermometers entstanden. Eine Drift der Kennlinie in dieser Größenordnung während der am DFS durchgeführten Messungen kann ausgeschlossen werden, da die gemessenen Fixpunkttemperaturen an allen DFS-Fixpunkten im Bereich weniger Millikelvin stabil waren.

Da nicht herausgefunden werden konnte, ob die Kennlinienveränderung vor oder nach den Messungen am DFS stattgefunden hat, wurde angenommen, dass der wahre Messwert im Intervall $[T_{\text{kal1}} T_{\text{kal2}}]$ liegt. Der beste Schätzwert des wahren Messwertes T_{fp} ist damit die

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

mittlere Temperatur des Intervalls. Die gemessenen Temperaturen T_{fp}^* wurden deshalb um ΔT_{kal} korrigiert:

$$\Delta T_{kal} = \frac{T_{kal1} - T_{kal2}}{2} .$$

Der Korrekturwert wird als rechteckverteilt mit den Grenzen $\pm \Delta T_{kal}$ angenommen.

Weil die hohe Unsicherheit dieser Korrektur wesentlich größer ist als die geringe Unsicherheit der zur Kalibrierung verwendeten Einzelfixpunkte, wird deren Unsicherheit hier nicht berücksichtigt und die Unsicherheit von ΔT_{kal} als Unsicherheit der Einzelfixpunkt kalibrierung in die Modellgleichung eingesetzt.

5.7.3. Reproduzierbarkeit - δT_{rep}

Die Kurzzeitstabilität des Detektors, das Signalrauschen und die Auflösung des Strahlungsthermometers beeinflussen die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung. Als Schätzwert der Reproduzierbarkeit wurde der Mittelwert der Standardabweichung $s(T_{fp,1}^*)$, $s(T_{fp,s}^*)$ der gemessenen Fixpunkttemperaturen von Schmelze und Erstarrung angenommen (Tabelle 4.6).

5.7.4. Einfluss der Umgebungstemperatur - δT_u

Eine Veränderung der Thermometertemperatur durch Schwankungen der Umgebungstemperatur kann eine Veränderung der Verstärkerempfindlichkeit oder eine Drift der Filterwellenlänge zur Folge haben. Eine Veränderung der Detektorempfindlichkeit kann aufgrund der Stabilität der Temperaturregelung des Detektors im Bereich von 100 mK ausgeschlossen werden.

Die Abhängigkeit der angezeigten Temperatur von Schwankungen der Gehäusetemperatur ist für das LP 5 nicht bekannt. Es werden deshalb die Daten des LP 4 verwendet, bei dem die Temperaturempfindlichkeit 0,3 mK je K Temperaturänderung beträgt. Da die Temperaturschwankungen im Labor maximal $\pm 3K$ betragen, wird für δT_u von einer Rechteckverteilung mit den Grenzen $\pm 0,9mK$ ausgegangen.

$$\delta T_{u,max} = 0,3 \frac{mK}{K} \cdot 3 K = 0,9 \frac{mK}{K} .$$

5.7.5. Size-of-Source-Effect - δT_{sse}

Durch Streuung und Beugung der Temperaturstrahlung an der Optik des Strahlungsthermometers entsteht der Size-of-Source-Effect (SSE), auch Umfeldeinfluss genannt. Er verursacht eine Schwächung des Pyrometersignals im Vergleich zu einem SSE-freien Strahlungsthermometer. Da das LP 5 eine Einzelanfertigung war und keine Daten zur Größe seines Umfeldeinflusses vorlagen, der Aufbau seiner Optik aber nur geringfügig von der Optik des LP 4 mit InGaAs-Detektor abweicht, wurde auf Messungen des Umfeldeinflusses des LP 4 zurückgegriffen [65]. Bei einem Messfleckdurchmesser von 10 mm, identisch mit dem Durchmesser der Apertur des DFS, beträgt die SSE-bedingte relative Signalschwächung $\frac{\delta Y_{sse}}{Y(T_{fp})}$ des LP 4 $-0,015\%$. Dieser Wert wurde für das LP 5 übernommen, die angegebene Unsicherheit wegen der Übertragung der Werte vom LP 4 auf das LP 5 aber auf $0,0125\%$ verdoppelt.

Der Ausdruck $\frac{\delta Y_{sse}}{Y(T_{fp})}$ beschreibt die relative Änderung des Thermometerausgangssignals am Fixpunkt durch den Size-of-Source-Effekt, woraus sich eine Verringerung der gemessenen Temperatur von T_{fp} auf T_{sse} ergibt. Dies kann man bei linearem Zusammenhang zwischen

5.7. Vergleich der Fixpunkttemperaturen des Budgets und der LP5-Messung

Strahldichte L und Thermometersignal Y mit dem Wien'schen Strahlungsgesetz folgendermaßen ausdrücken:

$$0,00015 = \delta y = \frac{\delta Y_{\text{sse}}}{Y(T_{\text{fp}})} = \frac{Y(T_{\text{fp}}) - Y(T_{\text{sse}})}{Y(T_{\text{fp}})} \approx \frac{L_{\lambda}(T_{\text{fp}}) - L_{\lambda}(T_{\text{sse}})}{L_{\lambda}(T_{\text{fp}})} = 1 - \frac{e^{-\frac{c_2}{\lambda T_{\text{fp}}}}}{e^{-\frac{c_2}{\lambda T_{\text{sse}}}}} \quad (5.29)$$

Daraus erhält man nach Umstellen die Temperatur T_{sse} :

$$T_{\text{sse}} = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{fp}}} - \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln(1 - \delta y)} \quad (5.30)$$

Leitet man diese Gleichung nach der relativen Signaländerung ab, ergibt sich die Empfindlichkeit c der Temperatur gegenüber der Signaländerung:

$$c = \frac{dT_{\text{fp}}}{d\delta y} = - \frac{\frac{\lambda}{c_2} \cdot \frac{1}{1 - \delta y}}{\left(\frac{1}{T_{\text{fp}}} - \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln(1 - \delta y)\right)^2} \approx - \frac{\lambda}{c_2} \cdot T_{\text{fp}}^2 \quad (5.31)$$

Bei geringen Signaländerungen δy ergibt sich durch die Annahmen

$$\ln(1 - \delta y) = 0 \text{ und } \frac{1}{1 - \delta y} = 1$$

die Vereinfachung des Ausdrucks zu $-\frac{\lambda \cdot T_{\text{fp}}^2}{c_2}$, woraus sich eine Empfindlichkeit von 95,1 K am Al-Fixpunkt, 52,4 K am Zn-Fixpunkt und 27,8 K am Sn-Fixpunkt ergibt. Mit $\delta y_{\text{sse}} = 0,00015$ folgen daraus Temperaturabweichungen von $\delta T_{\text{sse}}(\text{Al}) = 14,3 \text{ mK}$, $\delta T_{\text{sse}}(\text{Zn}) = 7,8 \text{ mK}$ und $\delta T_{\text{sse}}(\text{Sn}) = 4,2 \text{ mK}$.

5.7.6. Drift der Thermometerkennlinie - δT_{drift}

Der Nullpunkt der Strahlungsthermometerkennlinie driftet zeitabhängig. Diese Drift ist typischerweise nach dem Einschalten des Messgerätes am stärksten, weil die Temperaturverteilung im Thermometer noch keinen stationären Zustand erreicht hat. Die Nullpunktdrift des LP5 wurde während der Messungen erfasst, durch ein Polynom 2. Ordnung approximiert und damit die Messwerte korrigiert. Die Unsicherheit der Polynomapproximation $\frac{\delta Y_{\text{drift}}}{Y} = \delta y_{\text{drift}}$ multipliziert mit der Empfindlichkeit c (s. Abschnitt 5.7.5) ergibt die Unsicherheit von δT_{drift} . Sie beträgt 3 mK am Sn-Fixpunkt und ist am Zn-Fixpunkt (50 μK) und Al-Fixpunkt (2 μK) vernachlässigbar gering.

Neben der Nullpunktdrift kann auch eine Drift der Empfindlichkeit der Thermometerkennlinie auftreten. Diese wird nicht einzeln im Budget berücksichtigt, da sie im Unsicherheitsbeitrag δT_{kal} bereits enthalten ist.

5.7.7. Messunsicherheitsbudget der pyrometrischen Temperaturmessung

Für die durchgeführte Strahlungstemperaturmessung an den Fixpunkten des DFS wurde ein Modell der zu messenden Hohlraumstrahlertemperatur T_{fp} mit den bereits erwähnten Einflussgrößen nach dem Standard-GUM-Verfahren aufgestellt.

Nicht berücksichtigt wurden darin die Nichtlinearität des Detektors, Kennlinienabweichungen durch Interpolationsfehler und ein Wechsel der Signalverstärkung, welche typischerweise Bestandteil von Messunsicherheitsbudgets sind, da nur an den Kalibriertemperaturen des LP5 und in einem Verstärkungsbereich gemessen wurde und somit keine zusätzlichen Unsicherheitsbeiträge entstehen [62].

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

Absorptions- und Emissionseffekte der wasserdampfhaltigen Laborluft wurden ebenfalls vernachlässigt, weil das Spektral-Strahlungsthermometer schmalbandig in einem atmosphärischen Fenster misst.

Die Gleichung des aufgestellten Modells der Fixpunkttemperatur T_{fp} lautet:

$$T_{fp,lp5} = T_{fp}^* + \delta T_{kal} + \delta T_{rep} + \delta T_u + \frac{\lambda \cdot T_{fp}^2}{c_2} \cdot (\delta y_{sse} + \delta y_{drift}) \quad (5.32)$$

Die Kalibrierung des Strahlungsthermometers, die Reproduzierbarkeit der Messung und der Umgebungstemperatureinfluss sind als Temperaturabweichung δT_{kal} , δT_{rep} und δT_u berücksichtigt. Der Size-of-Source-Effect des Thermometers und die Kennliniendrift wirken sich direkt auf das Ausgangssignal des Strahlungsthermometers aus. Sie gehen deshalb als Signalabweichung δy in das Modell ein.

Mit diesen Einflussgrößen ergibt sich die kombinierte Unsicherheit der gemessenen Fixpunkttemperatur durch Addition der quadrierten Unsicherheitsbeiträge aus

$$u(T_{fp,lp5}) = \sqrt{u(\delta T_{kal})^2 + u(\delta T_{rep})^2 + u(\delta T_u)^2 + \left(-\frac{\lambda \cdot T_{fp}^2}{c_2}\right)^2 \cdot (u(\delta y_{sse})^2 + u(\delta y_{drift})^2)}. \quad (5.33)$$

Das Messunsicherheitsbudget der Temperaturmessung an den Liquidus- und Soliduspunkten des DFS ist in Tabelle 5.19 zusammengefasst:

Tabelle 5.19. – Messunsicherheitsbudget der Fixpunkttemperaturmessung mit dem LP 5

Größe X_i, Y	Schätz- wert x_i	Standard- unsicherheit $u(x_i)$	Verteilung	Sensitivitäts- koeffizient c	Unsicherheits- beitrag $u(y)$
Aluminium					
δT_{kal}	-128,4 mK	74,1 mK	Rechteck	1	74,1 mK
δT_{rep}	0	4 mK	Normal	1	4 mK
δT_u	0	0,5 mK	Rechteck	1	0,5 mK
δy_{sse}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	Normal	95,1 K	11,8 mK
δy_{drift}	0	$2 \cdot 10^{-8}$	Normal	95,1 K	0 mK
$T_{fp,lp5} - T_{fp}^*$	-114 mK	75 mK			
Zink					
δT_{kal}	-70,7 mK	40,8 mK	Rechteck	1	40,8 mK
δT_{rep}	0	6,5 mK	Normal	1	6,5 mK
δT_u	0	0,5 mK	Rechteck	1	0,5 mK
δy_{sse}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	Normal	52,4 K	6,5 mK
δy_{drift}	0	$8 \cdot 10^{-7}$	Normal	52,4 K	0 mK
$T_{fp,lp5} - T_{fp}^*$	-63 mK	42 mK			

... fortgesetzt auf der nächsten Seite.

5.7. Vergleich der Fixpunkttemperaturen des Budgets und der LP 5-Messung

X_i, Y	x_i	$u(x_i)$		c	$u(y)$
Zinn					
δT_{kal}	-37,6 mK	21,7 mK	Rechteck	1	21,7 mK
δT_{rep}	0	16,5 mK	Normal	1	16,5 mK
δT_{u}	0	0,5 mK	Rechteck	1	0,5 mK
δy_{sse}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	Normal	27,8 K	3,5 mK
δy_{drift}	0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Normal	27,8 K	3,0 mK
$T_{\text{fp,lp5}} - T_{\text{fp}}^*$	-33 mK	27 mK			

Daraus ergeben sich folgende korrigierte Fixpunkttemperaturen $\theta_{\text{fp,lp5}}$ der LP 5-Messung:

Tabelle 5.20. – korrigierte Fixpunkttemperaturen $T_{\text{fp,lp5}}$ und deren erweiterte Unsicherheit laut Messunsicherheitsbudget

	$\theta_{\text{fp,lp5}}$ in °C	$U(\theta_{\text{fp,lp5}})$ in mK
Al (Liqu.)	660,291	150
Al (Sol.)	660,250	
Zn (Liqu.)	419,431	84
Zn (Sol.)	419,446	
Sn (Liqu.)	231,847	54
Sn (Sol.)	231,851	

5.7.8. Vergleich der Fixpunkttemperaturen aus Budget und Messung

In den folgenden Diagrammen sind die im Messunsicherheitsbudget korrigierten Fixpunkttemperaturen der LP 5-Messung (Tab. 5.20) und die berechneten Fixpunkttemperaturen des Budgets (Tab. 5.17) mit deren Unsicherheit für $k = 2$ aufgetragen. Zusätzlich sind auch die unsicherheitsfreien Fixpunkttemperaturen der ITS-90 enthalten.

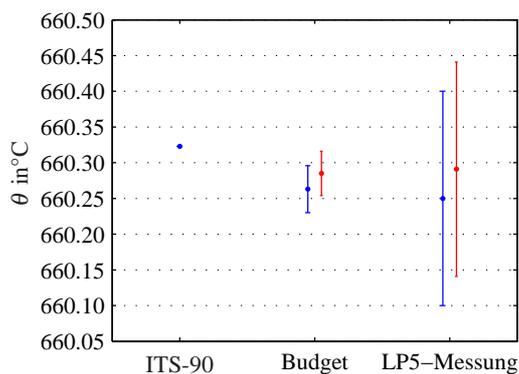


Abb. 5.11. – Temperatur und Unsicherheit des DFS-Al-Liquiduspunktes (rot) und DFS-Al-Soliduspunktes (blau)

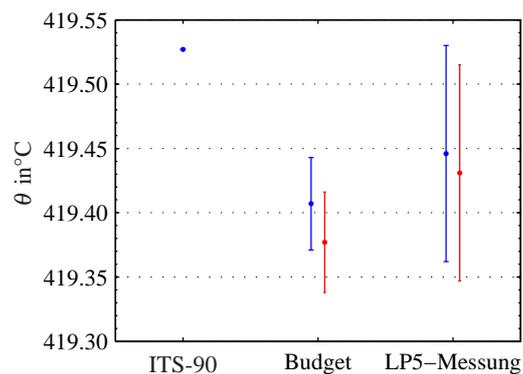


Abb. 5.12. – Temperatur und Unsicherheit des DFS-Zn-Liquiduspunktes (rot) und DFS-Zn-Soliduspunktes (blau)

5. Ermittlung der DFS-Fixpunkttemperaturen und deren Unsicherheit

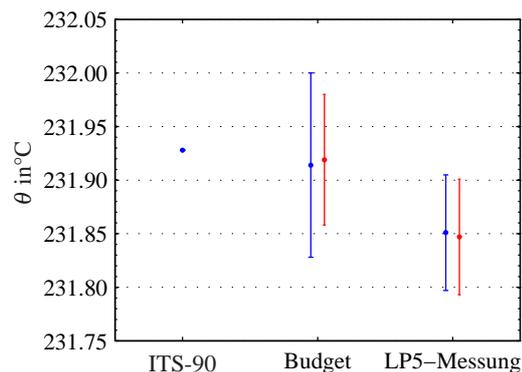


Abb. 5.13. – Temperatur und Unsicherheit des DFS-Sn-Liquiduspunktes (rot) und DFS-Sn-Soliduspunktes (blau)

Die im Budget bestimmten Liquidus- und Solidustemperaturen liegen nahe an den Messwerten des LP 5. Die Differenz ist am Al-Fixpunkt mit ca. 15 mK am geringsten. Am Zn-Fixpunkt ist die Differenz zwischen θ_{fp} und $\theta_{fp,lp5}$ mit ca. 50 mK größer, aber wie am Al-Fixpunkt überdecken sich die Unsicherheitsbereiche der Messung und des Budgets gut. In beiden Fällen wurde die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Solidus- und Liquidustemperatur auch im Budget von θ_{fp} errechnet.

Am Sn-Fixpunkt gibt es eine etwas größere Abweichung zwischen Messung und Budget von ca. 70 mK. Hier liegen die gemessenen Sn-Fixpunkttemperaturen am Rand des Unsicherheitsbereiches der Fixpunkttemperaturen des Budgets, wobei sich die Unsicherheitsbereiche noch deutlich überlappen.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die LP 5-Messungen die Temperaturen des Unsicherheitsbudgets bestätigen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die im Budget ermittelten Temperaturen ein sehr guter Schätzwert der wahren DFS-Fixpunkttemperaturen sind.

6. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen

Der Dreifach-Fixpunktstrahler wurde über den Zeitraum eines halben Jahres betrieben, wobei an jedem Fixpunkt zwischen 150 und 200 Phasenumwandlungen ausgelöst wurden. Um die Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen zu überprüfen und um Defekte des Fixpunktstrahlers zu erkennen, wurden die Fixpunkttemperaturen des Aluminium- und Zink-Fixpunktes während dieser Zeit in regelmäßigen Abständen mit dem Arbeitspyrometer IGA 5 (Auflösung 0,1 K) überprüft. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Diagrammen 6.1 und 6.2 dargestellt.

Die Messwerte liegen aufgrund des anderen Messfeldes und des unterschiedlichen Size-of-Source-Effects des Strahlungsthermometers ca. 1 K bis 1,3 K unterhalb $\theta_{fp,lp5}(Zn)$ und $\theta_{fp,lp5}(Al)$ der LP 5-Messungen.

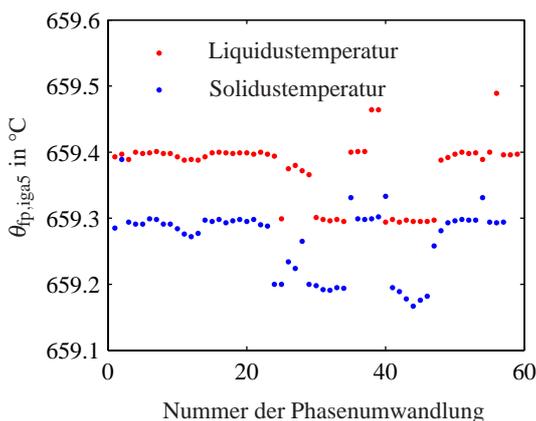


Abb. 6.1. – Gemessene Fixpunkttemperaturen am Al-Fixpunkt während 6 Monaten (Pyrometer IGA 5)

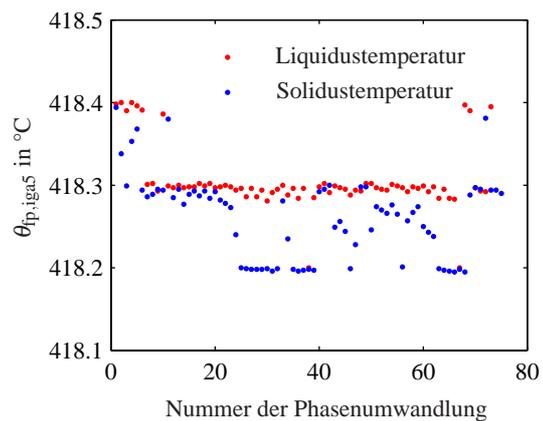


Abb. 6.2. – Gemessene Fixpunkttemperaturen am Zn-Fixpunkt während 6 Monaten (Pyrometer IGA 5)

Man kann erkennen, dass die Fixpunkttemperaturen innerhalb von 6 Monaten etwa im Bereich der Auflösung des Strahlungsthermometers schwankten. Diese Schwankungen der Messwerte sind vergleichsweise gering und werden hauptsächlich durch das Strahlungsthermometer selbst und sich verändernde Umgebungseinflüsse hervorgerufen und sind weniger durch die Änderung der DFS-Fixpunkttemperaturen bedingt.

Es kann aus den Messungen geschlossen werden, dass die DFS-Fixpunkttemperaturen in diesem Zeitraum tatsächlich nicht oder nur gering um wenige Millikelvin drifteten. Diese Annahme lässt sich auch dadurch bestätigen, dass während der dreiwöchigen LP 5-Messungen mit höherer Auflösung keine Drift der gemessenen Fixpunkttemperaturen erkennbar war.

Nach dem Betrieb des Strahlers wurde durch GDMS-Materialanalysen festgestellt, dass eine geringe Zunahme von relevanten Verunreinigungen der Fixpunktmaterialien stattgefunden

6. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen

hat, welche zu Änderungen der Fixpunkttemperatur maximal im Millikelvin-Bereich führten. Es lässt sich dabei nicht klären, ob diese Verunreinigungen während der Befüllung oder während des Betriebes in die Kammern gelangten.

Eine quasi kontinuierliche Verunreinigung der Fixpunktsubstanzen während eines längeren Betriebs des DFS und damit eine Drift der Fixpunkttemperaturen kann auch durch einen Defekt einer Kammerwand hervorgerufen werden, in dessen Folge sich die zwei benachbarte Fixpunktsubstanzen miteinander vermischen. Da sich dabei aber auch die Form dieser Fixpunktplateaus verändert, kann durch den Vergleich der aktuell gemessenen Plateaus mit Original-Plateaus des intakten Strahlers ein Defekt sofort erkannt werden.

Dies zeigt sich am Beispiel eines DFS, welcher ab dem ersten Anfahren des Aluminiumfixpunktes eine deutliche Drift der Fixpunkttemperatur und eine signifikante Veränderung dessen Plateauform aufwies. Er wurde daraufhin zerlegt und röntgenspektroskopisch mit der EDX untersucht (Abb. 6.3). Es konnten Mikrorisse in der Keramikwand (1) zwischen Aluminium- und Zinkkammer gefunden werden, welche laut Hersteller bereits während der Fertigung der Keramikzylinder entstanden sind. Im Aluminium (2) in der Nähe des Risses konnten deutliche Spuren von Zink festgestellt werden (Abb. 6.4). Diese Zinkanteile führten zur schnellen Verformung des Plateaus im Laufe weniger Phasenumwandlungen und zur Reduktion der ermittelten Fixpunkttemperatur (Abb. 6.5).

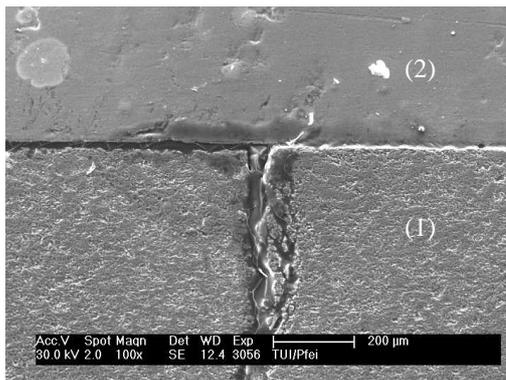


Abb. 6.3. – REM-Aufnahme eines Mikrorisses in der Al₂O₃-Keramikwand (1) zwischen Zn und Al (2)

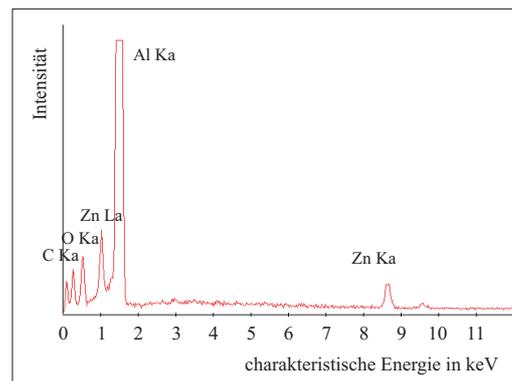


Abb. 6.4. – EDX-Spektrum der Messung am Aluminium in der Nähe des Mikrorisses

An diesem Beispiel ist zu erkennen, dass Änderungen der Fixpunkttemperaturen aufgrund von Mikrorissen oder Defekten der Keramikwand des Dreifachstrahlers, die zu Änderungen der Plateauformen führen, sofort erkannt werden können. Eine fehlerhafte Kalibrierung aufgrund eines nicht erkannten DFS-Defekts kann dadurch verhindert werden.

Eine Beeinflussung der Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen kann auch durch Oxidation der Fixpunktsubstanzen entstehen. Beim Öffnen des DFS der Variante 1 und Variante 2 wurde festgestellt, dass Sauerstoff durch den gasdurchlässigen Verschluss der Kammern dringt und zur Ausbildung einer Oxidschicht in der Nähe der Passungen führt (Abb. 6.6). Ein Herauslösen von Sauerstoff aus der Keramik kann ausgeschlossen werden, da die Oxidschicht nur im Bereich der Passungen auftrat.

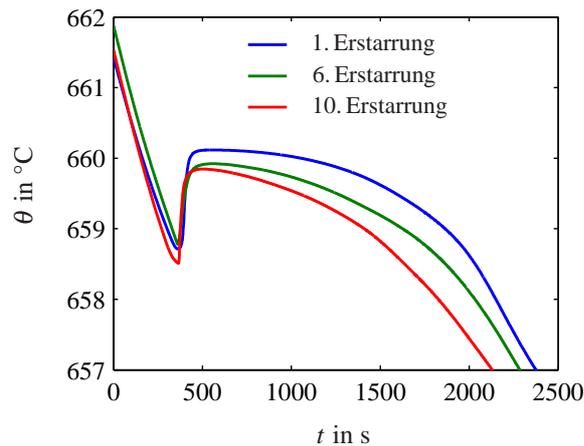


Abbildung 6.5. – Plateauverformung durch Verunreinigung am Beispiel eines defekten DFS; Al-Solidusplateaus der 1., 6. und 10. Phasenumwandlung nach Inbetriebnahme

Auf dem Aluminium und dem Zink hatte die Oxidschicht eine Dicke von 0,1 mm bis 0,2 mm. Sie war während der Messungen stabil und hatte keinen nachweisbaren Einfluss auf die Messergebnisse. Das Zinn hingegen oxidierte stärker, wodurch sich eine ca. 3 mm breite Zone mit Zinnoxid an der Kammerfront herausbildete. Eine Auswirkung der Oxidationszone auf die Fixpunkttemperatur konnte nicht festgestellt werden.



Abbildung 6.6. – Axialschnitt durch einen Fixpunktstrahler der Variante 2

Obwohl keine Drift der Fixpunkttemperaturen des DFS nachgewiesen werden konnte und man von einer Stabilität der Temperaturen von einigen Millikelvin ausgehen kann, sollte die nächste Bauform des DFS einige konstruktive Änderungen erfahren. So sollten die einzelnen Kammern gasdicht verschlossen werden um eine Oxidation der Fixpunktmaterialien zu verhindern. Jede Kammer sollte mit Schutzgas gefüllt und mit einem System zum Druckausgleich versehen werden. Darüber hinaus wäre eine doppelwandige Ausführung der Kammern sinnvoll, damit im Falle eines Risses in der Kammerwand nicht die Fixpunktsubstanz der benachbarten Kammer verunreinigt und somit gleich zwei Fixpunkte unbrauchbar würden.

Würden diese Änderungen bei der nächsten DFS-Bauform berücksichtigt, ließe sich eine Reproduzierbarkeit der Phasenumwandlungstemperaturen unter 10 mK über mehrere Jahre gewährleisten.

7. Zusammenfassung

Der vorgestellte Dreifach-Fixpunktstrahler (DFS) ist mit den Fixpunktsubstanzen Zinn, Zink und Aluminium gefüllt und eignet sich deshalb für Kalibrierungen von Strahlungsthermometern zwischen 200 °C und 700 °C. Seine neuartige, radialsymmetrische Bauform ist aus Aluminiumoxidkeramik gefertigt, woraus sich eine hohe mechanisch-thermische Belastbarkeit des DFS und gute Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen ergibt.

Der Strahlerhohlraum des DFS besteht ebenfalls aus Aluminiumoxid. Er hat eine Apertur von 10 mm Durchmesser und ist zur Erhöhung des lokalen Wandemissionsgrades mit Hochtemperatur-Emissionsgradlack lackiert. An seiner Öffnung wird dadurch ein hoher effektiver Hohlraumemissionsgrad von $\varepsilon_{\text{eff}} = 0,99987$ erreicht.

Der Betrieb des Dreifach-Fixpunktstrahlers erfolgt in einem Rohrofen mit integriertem Wärmerohr, mit dem sich eine homogene, sehr gut reproduzierbare Temperierung der Bauform und damit eine hohe Präzision der Temperaturdarstellung erreichen lässt. Für diesen Ofen wurde ein optimales Heizregime ermittelt, mit dem eine Zykluszeit für eine Kalibrierung eines Strahlungsthermometers an den drei Liquidus- und Solidustemperaturen des DFS von 20 Stunden erreicht wird.

Der Dreifach-Fixpunktstrahler erfüllt die an ihn gestellten Forderungen vollständig. Während des Aufheizens und Abkühlens des Strahlers entstehen Phasenumwandlungen von 200 s bis 2500 s Dauer, bei denen sich deutlich ausgeprägte und bei einer Kalibrierung gut auswertbare Temperaturplateaus mit Plateauanstiegen von $0 \frac{\text{mK}}{\text{min}}$ bis $4 \frac{\text{mK}}{\text{min}}$ einstellen. Die aus diesen Plateaus bestimmten und für eine Kalibrierung verwendbaren Fixpunkttemperaturen θ_{fp} des DFS betragen für $k = 2$:

Liquidustemperaturen	Solidustemperaturen
$\theta_{\text{fp}}(\text{Sn}) = 231,919^\circ\text{C} \pm 61 \text{ mK}$	$\theta_{\text{fp}}(\text{Sn}) = 231,914^\circ\text{C} \pm 86 \text{ mK}$
$\theta_{\text{fp}}(\text{Zn}) = 419,377^\circ\text{C} \pm 39 \text{ mK}$	$\theta_{\text{fp}}(\text{Zn}) = 419,407^\circ\text{C} \pm 36 \text{ mK}$
$\theta_{\text{fp}}(\text{Al}) = 660,285^\circ\text{C} \pm 31 \text{ mK}$	$\theta_{\text{fp}}(\text{Al}) = 660,263^\circ\text{C} \pm 33 \text{ mK}$

Durch eine Vergleichsmessung mit einem LP5 Transfer-Strahlungsthermometer konnten diese Werte bestätigt werden. Dabei wurden Reproduzierbarkeiten der gemessenen Fixpunkttemperaturen von 6 mK bis 40 mK bei $k = 2$ erreicht.

Weil an allen Fixpunkten Unsicherheiten in der Temperaturdarstellung unter 100 mK und eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Temperaturen realisiert wurden, kann der Dreifach-Fixpunktstrahler zur hochgenauen Kalibrierung von Strahlungsthermometern anstelle von Einzel-Fixpunktstrahlern und temperaturvariablen Hohlraumstrahlern verwendet werden. Damit wurde bewiesen, dass sich Mehrfach-Fixpunkte mit radialsymmetrischem Aufbau und koaxialer Anordnung der Kammern sehr gut zur präzisen Kalibrierung von Strahlungsthermometern eignen. Eine Ausdehnung des Arbeitsbereichs des Dreifach-Strahlers zu niedrigeren oder höheren Temperaturen ist prinzipiell möglich.

7. Zusammenfassung

Trotz der guten Ergebnisse sollten bei weiterführenden Arbeiten einige Veränderungen am DFS vorgenommen werden, um eine ausreichende Langzeitstabilität der Fixpunkttemperaturen über viele Jahre zu ermöglichen. So sollten zur Verhinderung der Oxidation der Fixpunktsubstanzen die Kammern des DFS mit Schutzgas gefüllt, gasdicht verschlossen und mit einem System zum Druckausgleich ausgestattet werden. Als weitere Optimierung der Bauform sollten die Wände der Kammern doppelwandig ausgeführt werden. Dadurch würden sich die Fixpunktsubstanzen bei einem Riss der Wand nicht gegenseitig verunreinigen und wären für weitere Kalibrierungen verwendbar.

Der Dreifach-Fixpunktstrahler ist nach den Miniatur-Fixpunktzellen zur Kalibrierung von Berührungsthermometern eine der ersten Fixpunkt-Kalibriereinrichtungen aus Aluminiumoxidkeramik. Er besitzt eine höhere mechanisch-thermische Belastbarkeit als herkömmliche Grafit-Fixpunktzellen und ist deshalb für komplexere Geometrien mit geringen Materialdicken gut geeignet. Da die Al_2O_3 -Keramik am Dreifach-Fixpunktstrahler eine gute Verwendbarkeit gezeigt hat, resistent gegen die meisten Metallschmelzen ist und auch bei hohen Temperaturen unter oxidierender Atmosphäre verwendet werden kann, sollte sie als Zellmaterial bei der Konstruktion zukünftiger Fixpunktzellen berücksichtigt werden.

Die Verwendung von Dreifach-Fixpunkten muss nicht auf das Feld der Strahlungsthermometrie begrenzt werden. Vielmehr lassen sich bei geeigneter Dimensionierung der Zellen auch Kalibriereinrichtungen für Berührungsthermometer herstellen. Dies wurde durch die sehr gut reproduzierbaren Messungen der Bodentemperatur des DFS mittels eines Thermoelements bewiesen. Bei einer solchen Bauform kann die zusätzliche Lackierung der Bauform entfallen.

A. Anhang

Tabelle A.1. – Mittels GDMS gemessene Konzentrationen c_i der Fremdatome in Aluminium der Proben DFS 1, DFS 2 und des Rohmaterials. Rot markierte Elemente werden in der Berechnung der Temperaturabweichung δT_{imp} in Abschnitt 5.1.2 nicht berücksichtigt, dass sie auf fehlerhafte Signale der Messung zurückzuführen sind. S ist der Sicherheitsfaktor des Messwertes resultierend aus der elementspezifischen Kalibrierung des GDMS-Gerätes.

Rohmaterial			DFS 1 - Variante 1			DFS 2 - Variante 2		
Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S
F	30	5	Ta	17	2	Si	120	0,2
Ta	11	2	F	3,8	5	Ta	13	2
Si	2,9	0,2	Cl	3,5	5	F	6,4	5
P	2,3	0,2	Fe	2,3	0,2	Fe	0,8	0,2
Mg	1,2	0,2	Si	1,8	0,2	Cl	0,8	5
Na	0,7	0,2	Mg	1,8	0,2	Cd	0,6	0,2
Sn	0,6	0,2	Ca	1,6	0,2	Mg	0,5	0,2
Fe	0,6	0,2	W	1,0	2	Sn	0,3	0,2
Cd	0,6	0,2	Sn	1,0	0,2	Na	0,3	0,2
Zn	0,5	0,2	Zn	0,8	0,2	Ca	0,3	0,2
Ca	0,5	0,2	Na	0,6	0,2	Zr	0,2	0,2
Cl	0,4	5	Cd	0,6	0,2	Zn	0,2	0,2
Ce	0,4	0,2	Cu	0,5	0,2	Se	0,2	2
Se	0,3	2	S	0,4	2	Ga	0,2	0,2
Cu	0,3	0,2	P	0,4	0,2	Ti	0,1	0,2
Zr	0,2	0,2	Mo	0,4	0,2	Sb	0,1	0,2
K	0,2	2	K	0,4	2	Pb	0,1	0,2
Ge	0,2	2	Zr	0,2	0,2	Ni	0,1	0,2
Ga	0,2	0,2	Ti	0,2	0,2	Ge	0,1	2
B	0,2	0,2	Se	0,2	2	Cu	0,1	0,2
Te	0,1	2	Ga	0,2	0,2	W	0,1	2
Sb	0,1	0,2	Cr	0,2	0,2			
Pb	0,1	0,2	Sb	0,1	0,2			
Ni	0,1	0,2	Ni	0,1	0,2			
La	0,1	0,2	Ge	0,1	2			
Bi	0,1	0,2	Ce	0,1	0,2			
			B	0,1	0,2			
Σ	53,9		Σ	39,4		Σ	144,7	

A. Anhang

Tabelle A.2. – Mittels GDMS gemessene Konzentrationen c_i der Fremdatome in Zink der Proben DFS 1, DFS 2 und des Rohmaterials. Rot markierte Elemente werden in der Berechnung der Temperaturabweichung δT_{imp} in Abschnitt 5.1.2 nicht berücksichtigt, dass sie auf fehlerhafte Signale der Messung zurückzuführen sind. S ist der Sicherheitsfaktor des Messwertes resultierend aus der elementspezifischen Kalibrierung des GDMS-Gerätes.

Rohmaterial			DFS 1 - Variante 1			DFS 2 - Variante 2		
Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S
Al	84	0,2	Sn	2500	0,2	Al	240	0,2
Fe	57	0,2	Al	380	0,2	Fe	19	0,2
Cd	11	0,2	Fe	29	0,2	Cd	11	0,2
Pb	10	0,2	Cd	15	0,2	Cu	3,8	0,2
Cu	4,3	0,2	Cl	15	5	Pb	2,9	0,2
Pd	1,7	5	Pb	8,2	0,2	P	2,8	2
Sb	1,4	2	Si	6,8	2	Cl	2,5	5
Ta	1,2	2	Cu	4,2	0,2	Sb	1,5	2
F	0,9	5	Sb	2,8	2	Si	0,8	2
Ag	0,7	2	Ag	1,4	2	S	0,7	2
Cl	0,6	5	S	1,2	2	Ag	0,6	2
Se	0,5	2	Na	1,0	2	Mg	0,4	0,2
Si	0,5	2	Ca	0,9	2	Mn	0,3	2
Mn	0,3	2	Mg	0,8	0,2	Na	0,3	2
Ni	0,3	0,2	Cr	0,6	2	Se	0,3	2
W	0,2	2	B	0,5	2	Ni	0,2	0,2
Bi	0,1	2	Mn	0,5	2	Ta	0,2	2
Co	0,1	2	Pd	0,4	5	As	0,1	2
Cr	0,1	2	W	0,4	2	Bi	0,1	2
Ga	0,1	2	P	0,3	2	Te	0,1	2
Tl	0,1	5	Ta	0,3	2	Tl	0,1	5
			Te	0,3	2			
			Tl	0,3	5			
			As	0,2	2			
			Bi	0,2	2			
			In	0,2	2			
			Ni	0,2	0,2			
			Ga	0,1	2			
Σ	174,6		Σ	2963		Σ	287,7	

Tabelle A.3. – Mittels GDMS gemessene Konzentrationen c_i der Fremdatome in Zinn der Proben DFS 1, DFS 2 und des Rohmaterials. Rot markierte Elemente werden in der Berechnung der Temperaturabweichung δT_{imp} in Abschnitt 5.1.2 nicht berücksichtigt, dass sie auf fehlerhafte Signale der Messung zurückzuführen sind. S ist der Sicherheitsfaktor des Messwertes resultierend aus der elementspezifischen Kalibrierung des GDMS-Gerätes.

Rohmaterial			DFS 1 - Variante 1			DFS 2 - Variante 2		
Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S	Element	c_i in ppm	S
Fe	1,2	0,2	Al	14	0,2	Fe	1,6	0,2
Cu	1,1	0,2	Zn	1,7	0,2	Sb	1,1	0,2
Bi	0,8	0,2	Bi	1,0	0,2	In	0,9	0,2
In	0,7	0,2	Si	0,7	0,2	Ni	0,8	0,2
S	0,6	0,2	Cu	0,7	0,2	Pb	0,8	0,2
Sb	0,5	0,2	Fe	0,6	0,2	Cu	0,7	0,2
Al	0,3	0,2	Pb	0,5	0,2	K	0,3	0,2
Pb	0,3	0,2	Sb	0,5	0,2	S	0,3	0,2
Cd	0,2	0,2	Ni	0,3	0,2	Te	0,3	0,2
Ni	0,2	0,2	S	0,3	0,2	Al	0,2	0,2
Si	0,2	0,2	Ca	0,2	0,2	Se	0,2	0,2
Zn	0,2	0,2	Tl	0,2	0,2			
K	0,1	0,2	Zn	0,2	0,2			
			Bi	0,1	0,2			
			Cd	0,1	0,2			
Σ	6,4		Σ	20,5		Σ	7,8	

Tabelle A.4. – Relative Ausdehnungskoeffizienten der Fixpunktsubstanzen [32]

Material	Al	Zn	Sn
mittl. lin. Ausdehnungskoeff. α in $\frac{10^{-6}}{K}$	20...500 °C 22,7	20...419,5 °C 38,7	20...232 °C
rel. Volumenänderung beim Schmelzen in %	6,5	4,31	3,0
mittl. Raumausdehnungskoeff. γ in $\frac{10^{-6}}{K}$	660..700 °C 135	419..700 °C 147	232..700 °C 105

Liste der verwendeten Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
A	m^2	Fläche
A		Kryoskopische Konstante eines Lösungsmittels
c		Empfindlichkeit einer Einflussgröße im Messunsicherheitsbudget
c_1	$W \cdot m^2$	1. Planck'sche Strahlungskonstante
c_2	$m \cdot K$	2. Planck'sche Strahlungskonstante
c_p	$\frac{J}{kgK}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_i	ppm	Ermittelte Konzentration eines Elementes bei GDMS-Messungen
D	m	Abstand
F		Formfaktor des Strahlungsaustauschs zwischen zwei Flächen
F		Anteil der Schmelze an der Gesamtmenge einer Phase (bei Verunreinigungsanalyse)
D^*	$\frac{cm}{Ws^{-\frac{1}{2}}}$	Detektivität eines Empfängers
g	$\frac{J}{m^3}$	Volumenbezogene Gibbssche freie Enthalpie
G	J	Gibbssche freie Enthalpie
G_{hom}	J	Gibbssche freie Enthalpie der homogenen Erstarrung
G_{surf}	J	Gibbssche freie Enthalpie der Oberfläche eines Erstarrungskeims
G_{vol}	J	Gibbssche freie Enthalpie des Volumens eines Erstarrungskeims
k		Erweiterungsfaktor
k_0		Gleichgewichtskoeffizient
l	m	Länge
L	$\frac{kJ}{cm^3}$	Latente Wärme der Phasenumwandlung fest-flüssig
L	$\frac{W}{sr \cdot m^2}$	Strahldichte
m	kg	Masse
m	$\frac{K}{At\%}$	Anstieg einer Phasengrenzlinie (bei Verunreinigungsanalyse)
m_l	$\frac{mK}{min}$	Anstieg eines Liquidusplateaus
m_s	$\frac{mK}{min}$	Anstieg eines Solidusplateaus
p	$\frac{N}{m^2}$	Druck
R_λ	$\frac{K}{W}$	Wärmeleitswiderstand
r	m	Radius
r_k	m	Kritischer Radius eines Erstarrungskeims
S		Sicherheitsfaktor bei GDMS-Messungen
s		Standardabweichung einer Größe
t	s	Zeit
T	K	thermodynamische Temperatur

Liste der verwendeten Formelzeichen und Indizes

Formelz.	Einheit	Beschreibung
T_e, T_p, T_c	K	Char. Temperaturen im Verlauf $T_{\text{ofen}} - T_{\text{probe}}$ bei der DTA
T_a, T_e	K	Temperatur am extrapolierten Anfang bzw. Ende eines Plateaus
T_{ph}	K	Phasenumwandlungstemperatur einer Fixpunktsubstanz
T_{90}	K	ITS-90 Phasenumwandlungstemperatur einer Fixpunktsubstanz
u		Standard(mess)unsicherheit
U		Erweiterte (Mess)unsicherheit
V	m^3	Volumen
x	m	Länge
x		Schätzwert einer Einflussgröße in Messunsicherheitsbudgets
X		Einflussgröße in Messunsicherheitsbudgets
y		Schätzwert einer Ergebnisgröße in Messunsicherheitsbudgets
Y		Ergebnisgröße in Messunsicherheitsbudgets
Y		Ausgangssignal eines Strahlungsthermometers
α	$^\circ$	Öffnungswinkel
α	$\frac{10^{-6}}{\text{K}}$	Relativer linearer Ausdehnungskoeffizient
α		Absorptionsgrad
β	$^\circ$	Winkel
γ	$\frac{\text{J}}{\text{m}^2}$	Grenzflächenenergie
γ	$^\circ$	Winkel einer Fläche zur Flächennormalen
γ	$\frac{10^{-6}}{\text{K}}$	Volumenausdehnungskoeffizient
δT_{cond}	K	Änderung der DFS-Strahlerbodentemperatur durch Wärmeleitung
δT_{drift}	K	Temperaturabweichung durch Kennliniendrift des Strahlungsthermometers
δT_{est}	K	Bei der Fixpunkttemperaturbestimmung aus dem Plateauverlauf entstehende Temperaturabweichung
δT_{find}	K	Beim Auffinden des Fixpunktes aus dem Plateauverlauf entstehende Temperaturabweichung
δT_{form}	K	Temperaturabweichung aufgrund von Formabweichungen der Plateaukurve
δT_{heat}	K	Änderung der Strahlerbodentemperatur aufgrund von Wärmetransport im DFS
δT_{imp}	K	Änderung von T_{ph} durch Verunreinigung einer Fixpunktsubstanz
δT_{kal}	K	Temperaturabweichung durch die Kalibrierung des LP 5
δT_{ph}	K	Änderung der Phasenumwandlungstemperatur des DFS
δT_p	K	Änderung von T_{ph} aufgrund einer Änderung des Kammerdrucks
δT_{rad}	K	Änderung der DFS-Strahlerbodentemperatur durch Strahlungswärmeverlust
δT_{rep}	K	Temperaturabweichung durch endliche Reproduzierbarkeit der DFS-Fixpunkttemperatur
δT_{sse}	K	Temperaturabweichung durch den SSE des Strahlungsthermometers
δT_{strukt}	K	Änderung von T_{ph} durch Strukturänderung einer Fixpunktsubstanz
δT_u	K	Temperaturabweichung durch Umgebungseinflüsse
δT_e	K	Fixpunkttemperaturänderung durch Emissionsgradabweichungen
$\delta \varepsilon_{\text{fert}}$		Abweichung von ε_{eff} durch Fertigungsungenauigkeiten

Formelz.	Einheit	Beschreibung
$\delta\epsilon_{\text{lack}}$		Abweichung von ϵ_{eff} durch Lackfehler des Hohlraumstrahlers
$\delta\epsilon_{\text{non-iso}}$		Abweichung von ϵ_{eff} durch Nicht-Isothermie des Hohlraumstrahlers
$\delta\epsilon_{\lambda}$		Abweichung von ϵ_{eff} resultierend aus der Messung des Wandemissionsgrades
ϵ		Emissionsgrad
ϵ_{eff}		Effektiver Hohlraumemissionsgrad eines Hohlraumstrahlers
θ	°C	Temperatur der Celsiusskala
θ_{max}	°C	Ofentemperatur eines Heizzykluses während der Schmelze
θ_{min}	°C	Ofentemperatur eines Heizzykluses während der Erstarrung
λ	$\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	Wärmeleitfähigkeit
λ	μm	Wellenlänge (bei Betrachtung von Strahlungsgrößen)
π		Kreiszahl
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
σ_b	MPa	Biegefestigkeit
σ	$\frac{\text{W}}{\text{mm}^2\text{K}^4}$	Boltzmann-Konstante
τ		Transmissionsgrad
ϕ	W	Wärmestrom
ϕ_{rad}	W	Strahlungsfluss
ω	sr	Raumwinkel
Ω_0	sr	Raumwinkel des Halbraums multipliziert mit $\frac{1}{2\pi}$

Index	Beschreibung
al	Am Aluminiumfixpunkt vorliegende Größe
fp	Am Fixpunkt vorliegende Größe
i, j, k	Zählvariablen
ICM	Mit der Integrative-Cavity-Methode berechnete Größe
iga5	Bei einer Messung mit dem Strahlungsthermometer IGA 5 auftretende Größe
iso	Größe bei isothermem Strahlerhohlraum
l	In der Schmelze/ am Schmelzpunkt vorliegende Größe
lp5	Bei einer Messung mit dem Strahlungsthermometer LP 5 auftretende Größe
max	Am Maximum eines Solidusplateaus vorliegende Größe
MCM	Mit der Monte-Carlo-Methode berechnete Größe
non-iso	Größe bei nicht-isothermem Strahlerhohlraum
ph	Größe während einer Phasenumwandlung
s	Eigenschaft eines schwarzen Strahlers mit $\epsilon = 1$ (bei radiometrischen Größen)
s	In der festen Phase/ am Erstarrungspunkt auftretende Größe
sn	Am Zinnfixpunkt vorliegende Größe
wp	Am Wendepunkt eines Liquidusplateaus vorliegende Größe
zn	Am Zinkfixpunkt vorliegende Größe
90	In der ITS-90 aufgeführte Größe
1-2	Größe, den Strahlungsaustausch zwischen Fläche A_1 und Fläche A_2 betreffend
*	Durch Messung mit dem Strahlungsthermometer LP 5 ermittelte Größe
λ	Spektrale Größe

Literaturverzeichnis

- [1] ANCSIN, J.: Impurity dependence of the aluminium freezing point. In: *Metrologia* 40 (2003), S. 36–41
- [2] ANCSIN, J.: Impurity dependence of the Zn point. In: *Metrologia* 44 (2007), S. 303–307
- [3] ANCSIN, J.: Impurity dependence of the Sn-point and the properties of the Sn–Fe ‘eutectic. In: *Metrologia* 45 (2008), S. 16–20
- [4] BALLICO, M.: High precision measurement of the emissivity of small fixed-point blackbodies. In: FELLMUTH, B. (Hrsg.): *Tempmeko 2001*. Berlin : VDE Verlag GmbH, 2001, S. 233
- [5] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Bd. 3. Weinheim : VCH, 1995
- [6] BATTUELLO, M. ; GIRARD, F. ; RICOLFI, T. ; SADLI, M.: The european TRIRAT project: Arrangements for and results of the comparison of local temperature scales with infrared thermometers between 150 °C and 962 °C. In: RIPPLE, D. C. (Hrsg.): *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* Bd. 7. Chicago : AIP, American Institute of Physics, 2003, S. 903 ff.
- [7] BAUER, W. ; MOLDENHAUER, A.: Device for measurements of ceramics using a FT-IR-spectrometer. In: OSTEN, E. (Hrsg.): *Interferometry XII: Applications* Bd. 5532. Denver : SPIE, Society of Photographic Instrumentation Engineers, 2004, S. 13
- [8] BAUER, W. ; MOLDENHAUER, A.: Emissivities of ceramics for temperature measurements. In: BURLEIGH, E.G. (Hrsg.) ; PEACOCK, G.R. (Hrsg.): *Thermosense XXVI* Bd. 5405. Orlando : SPIE, Society of Photographic Instrumentation Engineers, 2004, S. 340
- [9] BECKER, R.: *Theorie der Wärme*. Berlin : Springer, 1985
- [10] BEDFORD, R. E. ; MA, C. K.: Emissivities of diffuse cavities: Isothermal an nonisothermal cones and cylinders. In: *Journal of the Optical Society of America* 64 (1974), Nr. 3, S. 339
- [11] BEDFORD, R. E. ; MA, K.: Emissivities of diffuse cavities II: Isothermal an nonisothermal cylindro-cones. In: *Journal of the Optical Society of America* 65 (1975), Nr. 5, S. 565
- [12] BERNHARD, F.: *Technische Temperaturmessung*. Berlin : Springer, 2004
- [13] BERNHARD, F. ; BOGUHN, D. ; AUGUSTIN, S. ; MAMMEN, H. ; DONIN, A.: Ein-satzerfahrungen mit selbstkalibrierenden Thermo-elementen im Kraftwerkseinsatz. In: *Temperatur 2003*. Berlin : VdI-Verlag, 2003, S. 259–266

Literaturverzeichnis

- [14] BIPM: *The International System of Units*. Paris : BIPM, 2006
- [15] BLOEMBERGEN, P. ; YAMADA, Y.: SIE and OME as tools to estimate the uncertainty in the correction for the effect of impurities applied to metal-carbon eutectic systems. In: *Metrologia* 43 (2006), S. 371–382
- [16] BOGUHN, D.: *Miniatur-Fixpunktzellen als Basis selbstkalibrierender elektrischer Berührungsthermometer*. TU Ilmenau, Dissertation, 2002
- [17] BONNIER, G. ; HERMIER, Y.: *Sealed unitary thermometric calibration cell connecting different fixed-points*, US Patent 4523859 1985
- [18] BRANDT, R. ; BIRD, C. ; NEUER, G.: Emissivity reference paints for high temperature applications up to 1300 °C. In: ZVIZDIC, D. (Hrsg.): *Tempmeko 2004*. Zagreb : University of Zagreb, FSB, 2004, S. 94
- [19] COCHRAN, J. F. ; MAPOTHER, D. E.: Superconducting transition in zinc and gallium. In: *Physical Review* 112 (1961), Nr. 6, S. 1688–1691
- [20] DEWITT, D. P. ; NUTTER, G. D.: *Theory and practice of radiation thermometry*. New York : Wiley, 1988
- [21] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 51007 - Differenzthermoanalyse (DTA) - Grundlagen*. Beuth, 1994
- [22] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 51004 - Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*. Beuth, 1994
- [23] EDER, F.: *Arbeitsmethoden der Thermodynamik*. Bd. 1. Berlin : Springer, 1981
- [24] EDLER, F. ; BARATTO, A. C.: A cobalt-carbon eutectic fixed-point for the calibration of contact thermometers at temperatures above 1100 °C. In: *Metrologia* 42 (2005), S. 201–207
- [25] EUSTATOPOULOS, N. ; NICHOLAS, B.: *Wettability at High Temperatures*. Amsterdam : Elsevier, 1999
- [26] FELLMUTH, B. ; FISCHER, J. ; GAISER, C. ; HAFT, N.: Comments on the underestimation of the change of fixed-point temperatures by impurities due to a non-justified application of Raoult's Law / BIPM-CCT-WG5. 2003. – Forschungsbericht
- [27] FELLMUTH, B. ; HILL, K. D.: Estimating the influence of impurities on the freezing point of tin. In: *Metrologia* 43 (2006), S. 71–83
- [28] FISCHER, J. ; BATTUELLO, M. ; SADLI, M. ; BALLICO, M.: Uncertainty budgets for realisation of scales by radiation thermometry / BIPM -CCT-WG5. 2003. – Forschungsbericht
- [29] FISCHER, J. ; NEUER, G. ; SCHREIBER, E. ; THOMAS, R.: Metrological characterisation of a new transfer-standard radiation thermometer. In: FELLMUTH, B. (Hrsg.): *Tempmeko 2001*. Berlin : VDE Verlag, 2001, S. 801–806

- [30] GERASIMOV, S. ; POKHODUN, A. ; RENAOT, E.: The influence of crucible material on aluminum composition. In: *International Journal of Thermophysics* 28 (2007), S. 1957–1963
- [31] GIRARD, F. ; RICOLFI, T.: A transportable blackbody furnace for the accurate realization of the fixed-points of indium, tin and zinc. In: *Measurement Science and Technology* 9 (1998), S. 1215–1218
- [32] GRIGORIEV, I. ; MEJLICHOV, E.: *Handbook of Physical Quantities*. Boca Raton : CRC Press, 1997
- [33] GROLL, M.: Grundlagen und Anwendungen des Wärmerohrs. In: *Naturwissenschaften* 67 (1980), S. 72–79
- [34] GROTH, C. ; MÜLLER, G.: *FEM für Praktiker, Band 3, Temperaturfelder: Basiswissen und Arbeitsbeispiele zu FEM-Anwendungen der Temperaturfeldberechnung*. Renningen : Expert Verlag, 2001
- [35] HEIN, K. ; BUHRIG, E.: *Kristallisation aus Schmelzen*. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983
- [36] HOFFMANN, V. ; KASIK, M. ; ROBINSON, P. ; VENZAGO, C.: Glow discharge mass spectrometry. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381 (2005), Nr. 1, S. 173–188
- [37] HOLLANDT, J. ; FRIEDRICH, B. ; GUTSCHWAGER, B. ; TAUBERT, D. ; HARTMANN, J.: High accuracy radiation thermometry at the national metrology institute of germany, the PTB. In: *High Temperatures High Pressures* 35/36 (2003/2004), S. 379–415
- [38] HORNBOKEN, E. ; WARLIMONT, H.: *Metallkunde*. Heidelberg : Springer, 2001
- [39] INTERNATIONAL, Organisation for S.: *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*. Genf : International Organisation for Standardisation, 1995
- [40] K+E TECHNOLOGIE GMBH : *Linearpyrometer LP4 Operating Instructions*. 2004
- [41] KRAPF, G. ; BERNHARD, F. ; AUGUSTIN, S. ; MAMMEN, H.: Binäre eutektische Aluminium-Legierungen als Materialien in miniaturisierten Fixpunktzellen. In: *Temperatur 2006*. Berlin : Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB, 2006, S. 257–262
- [42] KRAPF, G. ; SCHALLES, M. : Vergleich von arithmetischen Methoden zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur aus Temperaturverläufen. In: *Temperatur 2009*. Berlin : Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB, Veröffentlichung in Bearbeitung
- [43] KURZ, W. ; FISHER, D. J.: *Fundamentals of Solidification*. Uetikon-Zürich : Trans Tech Publications, 1998
- [44] LOHRENGEL, J.: Gesamtmissionsgrad von Schwärzen. In: *Wärme- und Stoffübertragung* 21 (1987), S. 311–315
- [45] MA, C. K.: Method for the measurement of the effective emissivity of a cavity. In: ZVIZDIC, D. (Hrsg.): *Tempmeko 2004* Bd. 1. Zagreb : University of Zagreb FSB, 2004, S. 575

- [46] MASSALSKI, T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Bd. 1. Ohio : ASM International, 1990
- [47] NASIBOV, H. ; UGUR, S.: Calibrating commercial infrared thermometers against fixed-point blackbodies. In: ILIC, D. (Hrsg.): *IMEKO 2003*. Dubrovnik : Croatian Metrological Society, 2003, S. 1638–1641
- [48] NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *CODATA International Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*. <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> , 2006
- [49] ONO, A.: Evaluation of the effective emissivity of reference sources for the radiometric emissivity measurements. In: *Int. Journal of Thermophysics* 7 (1986), Nr. 2, S. 443
- [50] OPTRONIC LABORATORIES *Datenblatt OL 480*. 2006
- [51] PAHL, R. ; SHANNON, M.: Analysis of Monte Carlo Methods applied to blackbody and lower emissivity cavities. In: *Applied Optics* 41 (2002), Nr. 4
- [52] PAVESE, F. ; FELLMUTH, B. ; HEAD, Y. ; PERUZZI, A. ; SZMYRKA GRZEBYK, A. ; ZANIN, L.: MULTICELLS - A european project on cryogenic temperature fixed-points in sealed cells. In: RIPPLE, D. C. (Hrsg.): *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* Bd. 7. Chicago : AIP, American Institute of Physics, 2003, S. 161 ff.
- [53] PREDEL, B. ; HOCH, M. ; POOL, M.: *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria*. Berlin : Springer, 2004
- [54] PRESTON-THOMAS, H.: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). In: *Metrologia* 27 (1990), S. 3–10
- [55] PRESTON-THOMAS, H.: *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*. BIPM, 1997
- [56] QUINN, T. J.: *Temperature*. London : Academic Press Ltd., 1990
- [57] RICOLFI, T. ; BATTUELLO, M. ; GIRARD, F. ; MACHIN, G. ; MCEVOY, G. ; UGUR, S. ; DIRIL, A.: Radiation temperature scales between the indium and silver points realized at IMGIC, NPL and UME using a fixed-point calibration technique. In: *Measurement Science and Technology* 13 (2002), S. 2090–2093
- [58] RUDTSCH, S. ; FAHR, M. ; FISCHER, J. ; GUSAROVA, T. ; KIPPHARDT, H. ; MATSCHAT, R.: High-purity fixed-points of the ITS-90 with traceable analysis of impurity contents. In: *International Journal of Thermophysics* 29 (2008), Nr. 1, S. 139–150
- [59] SAHM, P.: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflaechen*. Braunschweig : Vieweg, 1999
- [60] SAKUMA, F. ; MA, L.: Cavity emissivity of a fixed-point blackbody. In: ZVIZDIC, D. (Hrsg.): *Tempmeko 2004* Bd. 1. Zagreb : University of Zagreb, FSB, 2004, S. 563
- [61] SAPRITSKY, V. ; PROKHOROV, A.: Spectral effective emissivities of nonisothermal cavities calculated by the Monte Carlo Method. In: *Applied Optics*; 34 (1995), Nr. 25, S. 5645

- [62] SAUNDERS, P. ; FISCHER, J. ; SADLI, M. ; BATTUELLO, M. ; PARK, C.W. ; YUAN, Z.: Uncertainty budgets for calibration of radiation thermometers below the silver point. In: *International Journal of Thermophysics* 29 (2008), S. 1066–1083
- [63] SCHALLES, M.: *Numerische Berechnungen des thermischen Verhaltens von Hohlraumstrahlern*. TU Ilmenau, Diplomarbeit, 2003
- [64] SCHALLES, M. ; BERNHARD, F.: Mehrfach-Fixpunktstrahler zur Kalibrierung von Strahlungsthermometern. In: *Sensoren und Messsysteme*. Freiburg : VDE-Verlag, 2006, S. 415–418
- [65] SCHREIBER, E. ; ARLT, U.-P. ; NEUER, G.: Optimierung eines Strahlungsthermometers für Temperaturen von 230 °C bis 1500 °C. In: *Temperatur 2003*. Berlin : VDI Verlag GmbH, 2003 (Vdi Berichte 1784), S. 143–154
- [66] SHIMIZU, Y. ; ISHII, J. ; SAKUMA, F. ; ONO, A.: Development of an infrared radiation thermometer and a large-opening zinc-point blackbody for the middle temperature standards. In: ZVIZDIC, D. (Hrsg.): *Tempmeko 2004* Bd. 1. Zagreb : University of Zagreb, FSB, 2004, S. 509–514
- [67] SIEGEL, R. ; HOWELL, J. R. ; LOHRENGEL, J.: *Strahlungsaustausch zwischen Oberflächen und in Umhüllungen*. Berlin : Springer, 1991 (Wärmeübertragung durch Strahlung)
- [68] SPARROW, E. M. ; ALBERS, L. U. ; ECKERT, E. R. G.: Thermal radiation characteristics of cylindrical enclosures. In: *Journal on Heat Transfer* (1962), S. 73 ff.
- [69] STOJANIK, B.: Den Spuren auf der Spur. In: *Chemmanager - Newsletter* 10 (2006)
- [70] STRUSS, O. ; STANIEWICZ, C.: Transfer radiation thermometer covering the temperature range of -50 °C to 1000 C. In: FELLMUTH, B. (Hrsg.): *Tempmeko 2001*. Berlin : VDE Verlag, 2001 (Tempmeko Proceedings), S. 811
- [71] SUDERKÖTTER, J. D.: Möglichkeiten und Grenzen der GDMS. In: *24. Spektrometertagung Dortmund*, 2005
- [72] TAUBERT, D.: *Radiometrische Messung thermodynamischer Temperaturen und Vergleich mit der Internationalen Temperaturskala (ITS-90) im Bereich von 419 °C bis 660 °C* TU Berlin Dissertation 2003
- [73] TILLER, W. A.: The effect of grain boundaries on solute partitioning during progressive solidification. In: *Journal of Applied physics* 33 (1962), S. 3106
- [74] TOULOUKIAN, Y. S.: *Thermophysical properties of matter*. Washington : Plenum Verlag, 1972
- [75] VDI VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: Technische Temperaturmessungen, Strahlungsthermometrie. In: *VDI/VDE Richtlinien* VDI/VDE 3511 Blatt 4 (1995)
- [76] VDI VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: Technische Temperaturmessung - Grundlagen und Übersicht über besondere Temperaturmessverfahren. In: *VDI/VDE Richtlinien* VDI/VDE 3511 Blatt 1 (1996)

Literaturverzeichnis

- [77] VDI VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE.: Technische Temperaturmessung - Strahlungsthermometrie - Kalibrierung von Strahlungsthermometern. In: *VDI/VDE Richtlinien* VDI/VDE 3511 Blatt 4.4 (2005)
- [78] VENZAGO, C. ; WEIGERT, M.: Application of the glow discharge mass spectrometry (GDMS) for the multi-element trace and ultratrace analysis of sputtering targets. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994), Nr. 4-5, S. 303–309
- [79] VERBAND DER KERAMISCHEN INDUSTRIE: *Brevier Technische Keramik*. Lauf : Fahner Verlag, 1999
- [80] WOOLIAMs, E. R. ; MACHIN, G. ; LOWE, D. ; WINKLER, R.: Metal (carbide)-carbon eutectics for thermometry and radiometry - a review of the first seven years. In: *Metrologia* 43 (2006), S. R11–R25
- [81] WU, J. ; YUAN, Z. ; DUAN, Y.: The realization of zinc fixed-point by radiation thermometry at NIM. In: FELLMUTH, B. (Hrsg.): *Tempmeko 2001*. Berlin : VDE Verlag, 2001, S. 189
- [82] YOON, H. ; ALLEN, D. ; SAUNDERS, R.: Temperature determination of the Ag and Au freezing points using a detector-based radiation thermometer. In: ZVIZDIC, D. (Hrsg.): *Tempmeko 2004* Bd. 1. Zagreb : University of Zagreb, FSB, 2004, S. 113
- [83] YUAN, Z. ; DUAN, Y ; WANG, T.: Fixed-point blackbodies at NIM. In: *SICE 2004*. Sapporo : Hokkaido Institute of Technology, 2004

Thesen zur Dissertation

1. Der vorgestellte Dreifach-Fixpunktstrahler enthält die Fixpunktsubstanzen Aluminium, Zink und Zinn in einer Bauform und ermöglicht damit eine einfachere und aufwands-optimierte Kalibrierung von Strahlungsthermometern an drei Fixpunkten.
2. Die im Messunsicherheitsbudget bestimmten Liquidustemperaturen T_l und Solidustemperaturen T_s betragen für $k = 2$:

Zinn :	$T_l = 231,919^\circ\text{C} \pm 61\text{ mK}$,	$T_s = 231,914^\circ\text{C} \pm 86\text{ mK}$
Zink :	$T_l = 419,377^\circ\text{C} \pm 39\text{ mK}$,	$T_s = 419,407^\circ\text{C} \pm 36\text{ mK}$
Aluminium :	$T_l = 660,285^\circ\text{C} \pm 31\text{ mK}$,	$T_s = 660,263^\circ\text{C} \pm 33\text{ mK}$

3. Aufgrund der geringen Unsicherheit in der Fixpunkttemperaturdarstellung von 31 mK bis 86 mK, kann der Dreifach-Fixpunktstrahler anstelle von Einzel-Fixpunktstrahlern zur Kalibrierung von Strahlungsthermometern eingesetzt werden.
4. Durch Vergleichsmessungen mit dem Strahlungsthermometer LP 5 konnten die im Unsicherheitsbudget ermittelten Fixpunkttemperaturen bestätigt werden.
5. Da Liquidus- und Solidustemperaturen mit ähnlichen Unsicherheiten darstellbar sind, können auch zwei Strahlungsthermometer innerhalb eines Aufheiz- und Abkühlvorganges mit vergleichbarer Unsicherheit kalibriert werden.
6. Ein wesentlicher Beitrag zur Unsicherheit der dargestellten Fixpunkttemperaturen entsteht durch Wärmeausgleichsvorgänge im Inneren des Dreifach-Fixpunktstrahlers. Dies ist typisch für den DFS und resultiert aus der koaxial verteilten Anordnung der Fixpunktmaterialkammern. Der Beitrag kann durch Verwendung eines Cs-Wärmerohres an allen drei Fixpunkten minimiert werden.
7. Durch die Lackierung des Strahlerhohlraumes konnte eine signifikante Erhöhung des effektiven Hohlraumemissionsgrades bei isothermem Strahlerhohlraum auf 0,99987 erreicht werden.
8. Durch den Nachweis der thermisch-mechanischen Stabilität der neuartigen Bauform aus Aluminiumoxidkeramik, wurde auch die Eignung der Keramik zur Konstruktion großvolumiger Standardfixpunktzellen nachgewiesen.
9. Das Prinzip einer Dreifach-Fixpunktzelle lässt sich auch für die Kalibrierung von Berührungsthermometern verwenden, wenn die koaxial-radialsymmetrische Anordnung der Fixpunktmaterialkammern beibehalten wird.
10. Eine Erweiterung des zur Kalibrierung nutzbaren Temperaturbereichs durch Integration anderer Fixpunktsubstanzen ist prinzipiell möglich. Bei deren Auswahl muss aber auf geeignete thermische Materialdaten geachtet werden.