

Alexander Schmon, BSc

**Thermophysikalische Charakteristika
von CuMnNi Legierungen
im Temperaturbereich von 400 K bis 2000 K**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher

Institut für Experimentalphysik

Graz, Juni 2011

Gewidmet der Schmon'schen Tugend, das Wohlbefinden der nächsten Generation über die eigenen Bedürfnisse zu stellen.

Kurzfassung

Auf CuMnNi basierende Legierungszusammensetzungen stellen, aufgrund der sie auszeichnenden geringen Temperaturkoeffizienten ihrer elektrischen Widerstände, häufig verwendete Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Widerständen, mit einem Anwendungsbereich bis 400 K, dar. Trotz industrieller Verwertung ist kaum publizierte Literatur bezüglich der thermophysikalischen Eigenschaften dieser Legierungen, vor allem in höheren Temperaturbereichen, vorhanden.

Unter Verwendung eines Messsystems, bestehend aus schneller Ohmscher Pulsheizung und pyrometrischer Temperaturmessung, unterstützt durch die Methoden der DTA und DSC, wurden die thermophysikalischen Charakteristika von Cu₈₅Mn₁₁Ni₄ und Cu₈₆Mn₁₁Ni₂Sn₁ ermittelt.

Die durch das Pulsheizen der drahtförmigen Materialproben erreichten Aufheizraten von bis zu 10^8 K/s ermöglichen die Ermittlung von thermophysikalischen Daten während einer durchschnittlichen Experimentdauer von weniger als 45 μ s, wodurch chemische Interaktionen des Probenmaterials mit der Umgebung, sowie energetische Verluste durch Wärmestrahlung, als vernachlässigbar klein bewertet werden können. Auf Basis der zeitaufgelösten synchronen Messung der von der Probenoberfläche emittierten Strahldichte, des Stroms durch die Materialprobe, des Spannungsabfalls entlang der Probe und der Volumenexpansion des Probenmaterials, wurden spezifische Enthalpie, spezifische Wärmekapazität, spezifischer elektrischer Widerstand und Dichte in Abhängigkeit der Temperatur in fester und flüssiger Phase berechnet. Zusätzlich wurden, unter Annahme der Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit ermittelt.

Im Rahmen von grundsätzlichen Überlegungen zur Validität und Optimierungsmöglichkeit bezüglich der Genauigkeit der ermittelten Daten wurden Pulsheiz-Messungen von zuvor wärmebehandelten Proben beider Legierungsmaterialien durchgeführt, und mit den Daten der unbehandelten Proben verglichen. Außerdem wurde versucht, den normalen spektralen Emissionsgrad bei einer Wellenlänge von 684,5 nm der Cu₈₅Mn₁₁Ni₄-Legierung in der flüssigen Phase, unter Verwendung eines DOAPs (Division of Amplitude Photopolarimeter), zu ermitteln, um damit die Präzision der pyrometrischen Temperaturbestimmung zu erhöhen.

Abstract

CuMnNi alloys are commonly used for the production of resistors in an application range up to 400 K, due to their low temperature coefficients of electrical resistivity. Despite their industrial usage, literature data for this alloy are scarce, especially at higher temperatures. Through application of a combination of fast ohmic pulse-heating and pyrometric temperature measurement assisted by the methods of DTA and DSC, thermophysical characteristics of Cu₈₅Mn₁₁Ni₄ und Cu₈₆Mn₁₁Ni₂Sn₁ were determined.

Heating rates of typically 10^8 K/s reached by pulse-heating result in experimental durations of about 45 μ s, whereby chemical interactions with the environment and heat losses can be considered as negligible. Time-resolved simultaneous measurements of radiance emitted from the surface of the specimen, current through the sample, voltage drop across the specimen as well as the volume expansion of the specimen were performed and thereof specific enthalpy, specific heat capacity, specific electrical resistivity and density were calculated as a function of temperature in the solid and liquid phases. Applying the Wiedemann-Franz-law thermal conductivity and thermal diffusivity were estimated.

As part of fundamental considerations concerning validity and optimising accuracy of the determined data, pulse-heating measurements of previously heat-treated samples were performed on both alloys, and compared with data of untreated samples. Furthermore, attempts were made to determine the normal spectral emissivity at 684,5 nm of the Cu₈₅Mn₁₁Ni₄ alloy by using a DOAP (Division of Amplitude Photopolarimeter) for improving precision of pyrometric temperature determination.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Auswirkung von Wärmebehandlung	3
2.1.1	Kristallerholung	3
2.1.2	Rekristallisation	4
2.1.3	Kornvergrößerung	6
3	Messmethoden	8
3.1	DTA	8
3.2	Ohmsche Pulsheizung	10
3.2.1	Messgrößen	12
3.2.2	Experimenteller Aufbau des Pulsheizsystems	15
3.2.3	Triggerimpulssteuerung	17
3.2.4	Probenpräparation	17
3.2.5	Messparameter	18
3.2.6	Leistungsfähigkeit des Pulsheizverfahrens	18
3.3	DSC	19
3.3.1	Messparameter	21
3.3.2	Probenpräparation	21
4	Datenauswertung	23
4.1	Temperatur	25
4.2	Spezifische Enthalpie	27
4.3	Spezifische Wärmekapazität	28
4.4	Spezifischer Elektrischer Widerstand	29
4.5	Thermische Expansion	30

4.6	Wärmeleitfähigkeit	32
4.7	Temperaturleitfähigkeit	33
5	Ergebnisse und Interpretation	34
5.1	Analyse der Legierungszusammensetzungen	34
5.2	Ermittlung der Schmelzbereiche	34
5.3	Spezifische Enthalpie	37
5.4	Dichte	39
5.5	Spezifischer Elektrischer Widerstand	43
5.6	Wärmeleitfähigkeit	46
5.7	Temperaturleitfähigkeit	48
6	Weiterführende Untersuchungen	51
6.1	Einfluss von Wärmebehandlung	52
6.1.1	CuMnNi-Legierung	52
6.1.2	CuMnNiSn-Legierung	57
6.2	Photopolarimetrische Emissionsgradbestimmung	63
7	Unsicherheitsanalyse	67
8	Zusammenfassung und Ausblick	71
	Literaturverzeichnis	72

1 Einleitung

Die Arbeitsgruppe Subsekunden Thermophysik am Institut für Experimentalphysik der TU Graz, hat als Kernkompetenz die Ermittlung thermophysikalischer Eigenschaften von Legierungen und Reinmetallen ausgebildet und ist damit im anwendungsorientierten Flügel des Forschungsspektrums positioniert. Das zentral angewendete Messverfahren basiert auf dem apparativen System eines elektrischen Entladekreises, welcher eine drahtförmige Probe mittels Strompuls von der festen in die flüssige Phase erhitzt, kombiniert mit pyrometrischer Temperaturmessung, Erfassung der elektrischen Eigenschaften des Probenmaterials, sowie Aufnahme des thermischen Expansionsverhaltens des Probendrahtes durch ein CCD-System. Ergänzt durch die Messverfahren der DTA (Differenzthermoanalyse) und DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) werden thermophysikalische Charakterisierungen von metallischen Legierungen in fester und flüssiger Phase durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Verhalten von Cu85Mn11Ni4 und Cu86Mn11Ni2Sn1 bezüglich folgender Materialeigenschaften untersucht:

- Dichte $D(T)$,
- spezifische Enthalpie $H(T)$,
- Schmelzwärme ΔH_s ,
- spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$,
- spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$,
- Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$,
- und Temperaturleitfähigkeit $a(T)$,

in Abhängigkeit der Temperatur T .

Zusätzlich wurden Pulsheiz-Messungen von zuvor wärmebehandelten Proben beider Legierungsmaterialien durchgeführt und mit den Daten der unbehandelten Proben verglichen. Eine weitere Ergänzung stellen Experimente zur Bestimmung des Emissionsgrades der Cu85Mn11Ni4-Legierung bei einer Wellenlänge von 684,5 nm in der flüssigen Phase unter Verwendung eines DOAPs (Division of Amplitude Photopolarimeter) dar, mit der Motivation die pyrometrische Temperaturbestimmung zu optimieren.

2 Grundlagen

Die Bedeutung metallischer Festkörper als Anwendungswerkstoffe gründet sich vor allem auf der Möglichkeit der Beeinflussung von Materialeigenschaften durch Änderung des mikrostrukturellen Aufbaus der Festkörperstruktur als Folge von plastischer Verformung und Wärmeeinwirkung. Das Unvermögen des Materialsystems, unter Anwendungsbedingungen in eine dem thermodynamischen Gleichgewicht gemäße Kristallbaufehlerstruktur zu relaxieren, bildet die Basis für eine gezielte Schaffung von Fehlordnungsstrukturen und die daraus resultierende Variation der Materialeigenschaften.

2.1 Auswirkung von Wärmebehandlung

Dieser Abschnitt basiert auf den Werken von *Gottstein* [1] und *Bargel/Schulze* [2] und beschreibt überblicksmäßig die als Konsequenz von Wärmebehandlung auftretende thermisch aktivierte Relaxation der Materialmikrostruktur von metallischen Festkörpern.

Das durch plastische Verformung eines Materials erzeugte thermodynamische Ungleichgewicht, welches in überwiegendem Maße aus elastischer Verzerrungsenergie von Versetzungen besteht, wird bei ausreichender Aktivierung durch Temperaturerhöhung des Materials abgebaut. Dieser Relaxierungsvorgang äußert sich bei anhaltendem Glühen in einem dreistufigem Prozess aus Kristallerholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung.

2.1.1 Kristallerholung

Als Folge der höheren Materialtemperatur wird die mechanische Stabilität der Materialstruktur aufgeweicht und Versetzungsbewegung ermöglicht. Die Interaktion der Verset-

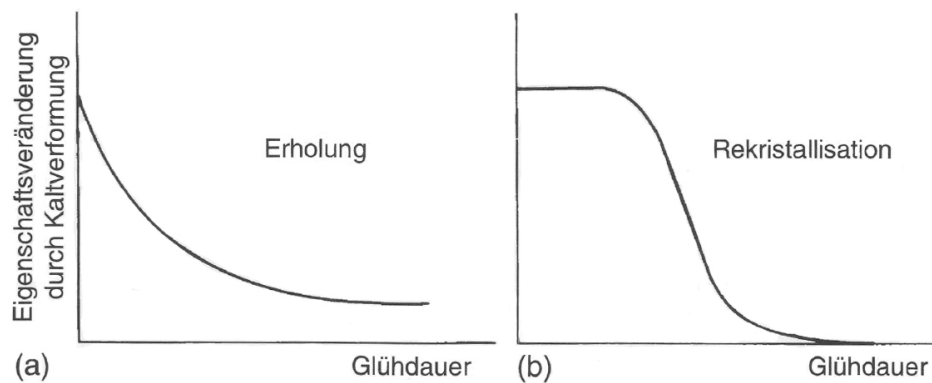


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Kristallerholung (a) und der Rekristallisation (b). Entnommen aus [1], S. 321.

zungen über ihr langreichweitiges Spannungsfeld bewirkt ein Quergleiten von Schraubenversetzungen und Klettern von Stufenversetzungen, wodurch eine energetisch günstigere Versetzungsstruktur mit geringerer Versetzungsdichte, in Ausprägung einer Anordnung in Kleinwinkelkorngrenzen (Polygonisation), gebildet wird. Die Zunahme der Versetzungsanzahl innerhalb eines Kleinwinkelkorngrenzengebiets ist mit einer Verringerung der Energie pro Versetzung verbunden, weshalb durch Vereinigung von Kleinwinkelkorngrenzen, Großwinkelkorngrenzen gebildet werden können. Im Gegensatz zur Rekristallisation, welche erst nach längerer Glühdauer beginnt und sich durch einen relativ schnellen Ablauf auszeichnet, benötigt die Kristallerholung nach thermischer Aktivierung keine Inkubationszeit und klingt mit der Glühdauer langsam ab (Abbildung 2.1).

2.1.2 Rekristallisation

Der Prozess der Gefügebildung bei anhaltender Wärmebehandlung wird als Rekristallisation bezeichnet und beschreibt den Abbau von Strukturverformungen durch die Bewegung von Großwinkelkorngrenzen. Abhängig von Verformungsgrad und Bewegungsfähigkeit der Korngrenzen findet die Gefügebildung in unterschiedlicher Ausprägung statt.

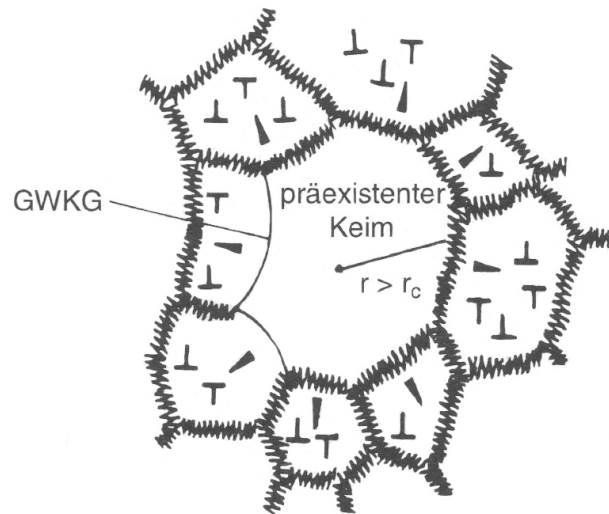


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Rekrystallisationskeims in einem verformten Gefüge. Die thermodynamische Stabilität eines Keims ist ab einer kritischen Mindestkeimgröße gegeben (Keimradius r größer als kritischen Keimradius r_c). Entnommen aus [1], S. 323.

diskontinuierliche Rekrystallisation

Ein Abbau der Versetzungsdichte findet über die Bildung von diskreten Keimen und deren Wachstum zu kleinen Körnern statt. Aus den gegenläufigen Prozessen Verringerung der Keimrenzfläche und Enthalpieverkleinerung durch Anordnung in einem Keimverbund ergibt sich eine kritische Mindestkeimgröße um eine Minimierung der freien Gesamtenthalpie zu erreichen. Keimwachstum erfordert bewegliche Grenzflächen, weshalb das Vorhandensein von Großwinkelkorngrenzen als bewegliche Strukturen Voraussetzung ist. Aufgrund dessen findet Keimbildung bevorzugt in Strukturbereichen mit ausgeprägten Inhomogenitäten und an Großwinkelkorngrenzen (GWKG) statt (Abbildung 2.2).

kontinuierliche Rekrystallisation

Ist eine Korngrenzenbewegung infolge starker Verformung oder Behinderung der Korngrenzen nur eingeschränkt möglich, kann eine Gefügebildung durch Entstehung von Klein- und Großwinkelkorngrenzen mit kaum auftretender Korngrenzenwanderung stattfinden. Die homogene, in der gesamten Kristallstruktur kontinuierlich ablaufende, strukturelle Neubildung erklärt die Bezeichnung als Rekrystallisation in-situ.

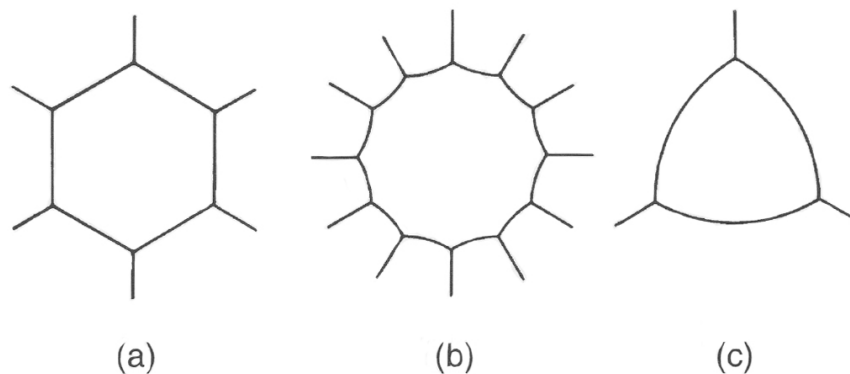


Abbildung 2.3: Darstellung der Seitenkrümmung von regelmäßigen Vielecken mit unterschiedlicher Eckenanzahl unter 120° -Kantenwinkeln. Entnommen aus [1], S. 345.

Bei schwacher Verformung kann eine Gefügebildung stattfinden, indem sich schwach verformte Strukturbereiche durch Korngrenzenbewegung in stärker verformte ausbreiten, und dadurch einen Abbau der Versetzungsdichte bewirken.

Die Inkubationszeit der Rekristallisation gründet sich auf der Notwendigkeit von Versetzungsanordnungen zur Schaffung eines geeigneten Entstehungsmilieus, weshalb Rekristallisationsvorgänge eng mit den teilweise konkurrierenden Erholungsprozessen verbunden sind. Das Hinzufügen von Fremdatomen hat kaum Auswirkungen auf den Keimbildungsprozess, kann aber, abhängig vom Legierungsmaterial, aufgrund der bevorzugten Anlagerung in Korngrenzen eine stark hemmende Wirkung auf die Korngrenzenbeweglichkeit ausüben.

2.1.3 Kornvergrößerung

Eine anhaltende Glühung des durch die Rekristallisation entstandenen polykristallinen Gefüges bewirkt eine Änderung der Korngrößenverteilung im Material durch Kornwachstum. Die polyedrische Kornstruktur genügt den Erfordernissen der vollständigen Raumausfüllung, bei gleichzeitigem Erhalt eines Grenzflächenspannungsgleichgewichts an den Korngrenzen. In einphasigen Metallstrukturen führt die Ähnlichkeit der Oberflächenspannungen verschiedener Korngrenzen zum Bestreben eine Kantenausrichtung in 120° -Winkel zu erreichen, was infolge der Unregelmäßigkeit der Korngemetrien eine Krümmung der Korngrenzenkanten zur Folge hat (Abbildung 2.3). Die Zielsetzung der Verringerung der

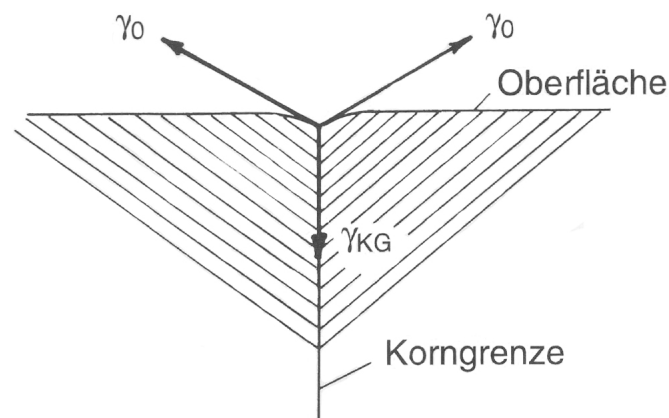


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Kraftgleichgewichts von Oberflächenspannung γ_0 und Korngrenzenspannung γ_{KG} . Entnommen aus [1], S. 347.

Oberflächenenergie durch Bewegung von Korngrenzen in Richtung ihres Krümmungsmittelpunkts bewirkt ein Wachsen von großen Körnern auf Kosten von an sie angrenzenden kleineren. Erreicht der mittlere Korndurchmesser die Größenordnung der kleinsten Proben-dimension, führt das mit der Oberflächenspannung einzustellende Gleichgewicht zu einer Furche an der Oberfläche, welche eine hemmende Wirkung auf die Wachstumsgeschwindigkeit von an die Oberfläche stoßenden Körnern ausübt (Abbildung 2.4).

Die gleichmäßige Zunahme des mittleren Korndurchmessers wird als stetige Kornvergrößerung bezeichnet, während man beim stark ausgeprägten Wachstum nur weniger Körner von unstetiger Kornvergrößerung spricht.

3 Messmethoden

Die experimentelle Datenermittlung zur Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften der CuMnNi und CuMnNiSn Legierungen (Zusammensetzung siehe Abschnitt 5.1) wird mit drei separaten Messaufbauten durchgeführt.

Zur Ermittlung der Schmelzbereiche beider Legierungen wird die Differenzthermoanalyse (DTA) verwendet. Diese ermöglicht durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen dem Probenmaterial und einer Vergleichsprobe während eines vorgegebenen Aufheiz- und Abkühlprogramms eine Bestimmung des Beginns und Endes von exo- und endothermen Reaktionen des Probenmaterials.

Den Schwerpunkt der Messverfahren stellt die Methode der schnellen Ohmschen Pulsheizung dar. Dabei wird eine drahtförmige Probe mittels Strompuls von der festen in die flüssige Phase erhitzt, wobei gleichzeitig der Strom durch die Probe, der Spannungsabfall entlang der Probe, die emittierte Strahldichte der Probenoberfläche, sowie die radiale Ausdehnung der Probe gemessen werden.

Als dritte Methode wird die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC) angewandt, welche durch Vergleich der fließenden Wärmeströme von Heizofen zu Probenmaterial und Heizofen zu Vergleichsmaterial, die Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht.

3.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Diese Methode basiert auf der Messung der Temperaturen von Probenmaterial und Vergleichsprobe während des Durchlaufens eines kontrollierten Aufheiz- und Abkühlprogrammes. Verwendet wurde eine STA-Apparatur des Unternehmens NETZSCH-Gerätebau GmbH (Modell: STA 449) mit DTA-Probenhalter. Das verwendete System besteht aus einem innerhalb eines Ofensystems montierten Probenhalter, dessen Kopf aus zwei Probenriegelhal-

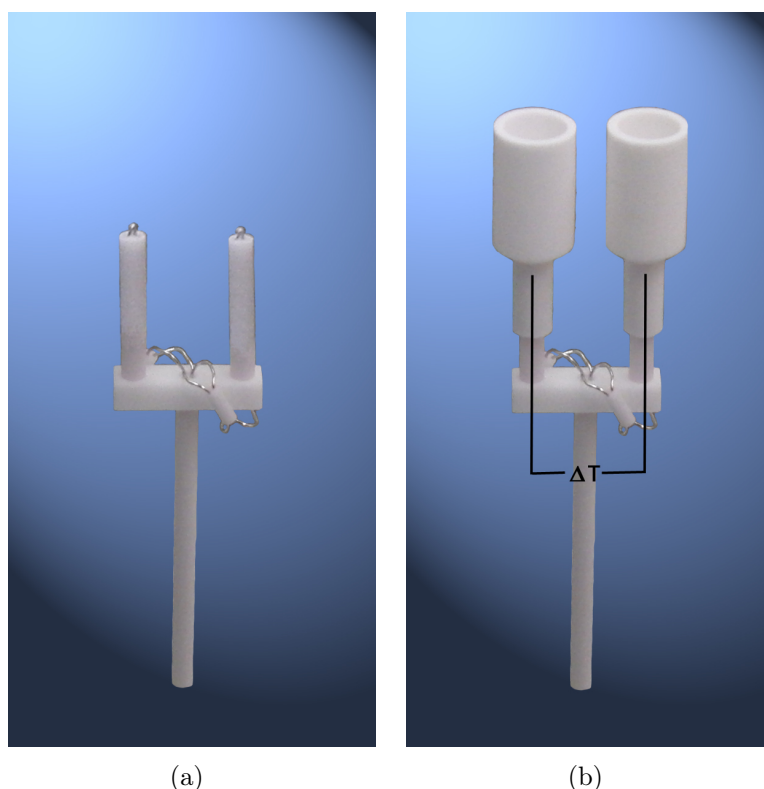


Abbildung 3.1: Differenzthermoanalyse - Probenhalter

terungen mit inkludierten Thermoelementen zur Temperaturmessung besteht (Abbildung 3.1(a)). Bei aufgesteckten Al_2O_3 -Probentiegeln (Abbildung 3.1(b)) ragen die kugelförmigen Thermoelementmesskontakte in den Tiegelraum, wodurch eine vergrößerte Wärmekontaktfläche im Vergleich zu einem flachen Aufsetzen der Probentiegel auf die Messstellen erreicht wird.

Als Messgröße dient die Temperaturdifferenz zwischen den Probentiegeln, die mit den Thermoelementen gemessen wird. Aufgetragen in Abhängigkeit der Zeit reagiert sie empfindlich auf endo- und exotherme Prozesse, die Temperaturdifferenzänderungen zur Folge haben.

Als Heizprogramm wurde für beide Legierungen ein dreimaliges Aufheizen auf 1200°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und jeweils folgendem Abkühlen auf 30°C gewählt. Die Vergleichsprobe stellte ein leerer Al_2O_3 -Tiegel dar. Vor Beginn des Heizprogrammes wurde der Messraum mehrmals auf 0,9 bar Unterdruck ausgepumpt und anschließend mit Argon geflutet, um eine inerte Messraumatmosfera zu erreichen. Während der Durchführung der Messprogramme wird die gesamte Messkammer mit Argon gespült, wobei eine Durchflussrate von $120 \text{ ml}/\text{min}$ verwendet wurde.

3.2 Ohmsche Pulsheizung

Eine elektrisch leitende drahtförmige Probe (Durchmesser $d \approx 0,5$ mm, Länge $l \approx 70$ mm) wird als Teil eines elektrischen Entladekreises (Abbildung 3.2), platziert in einer geschlossenen Probenkammer, montiert. Die Kondensatorbank dieses Kreises weist eine Gesamtkapazität von $500 \mu\text{F}$ auf und kann durch einen Hochspannungsgenerator auf bis zu 10 kV geladen werden (nach [3] liegt die minimale Aufladespannung bei 3 kV). Ein TTL - Impulsgenerator übernimmt, durch das Aussenden von variabel einstellbaren Triggersignalen, die zeitliche Steuerung des Experimentablaufs. Neben dem elektronischen Messdatenerfassungsstart und der Expansionsmessungsansteuerung (worauf in Abschnitt 3.2.3 genauer eingegangen wird) werden dabei über Zündboxen, welche Krytrons¹ und Kondensatoren enthalten (für genauere Spezifikationen dieser Komponenten siehe [4]), zwei Ignitrons geschaltet. Diese Quecksilberdampfgleichrichter sind in der Lage bis zu 100 kA innerhalb von $0,5 \mu\text{s}$ zu steuern (mit einer Durchbruchspannung von 50 kV) und übernehmen die Funktion schneller Schalter. Durch das Schalten von Ignitron 1 (Startignitron) wird die Kondensatorbank über den Probendraht entladen. Der dabei entstehende Strompuls bewirkt eine Erwärmung der Probe durch ihren elektrischen Widerstand und führt zu Aufheizraten von bis zu 10^8 K/s. Dabei wird die Probe innerhalb einer Zeitspanne von ca. $45 \mu\text{s}$, von ihrer festen Phase bei Raumtemperatur, über die flüssige Phase, bis hin zum Phasenübergang in den gasförmigen Zustand, an welchem die Probe auf Grund schneller Volumenexpansion explodiert, übergeführt. Beendet wird das Experiment durch das Schalten von Ignitron 2 (Löschignitron), wodurch der Entladekreis kurzgeschlossen und die in der Kondensatorbank verbliebene Energie über Crowbar-Widerstände (Anordnung von Graphitstäben mit einem Gesamtwiderstand von $0,2 \Omega$) entladen wird. Auf die Entladecharakteristik kann, zusätzlich zur zeitlichen Steuerung über die Triggersignaleinstellungen, durch die Dimensionierung des Vorwiderstands R_V (zur Wahl stehen: $\frac{1}{4} \Omega$ oder $\frac{1}{2} \Omega$) Einfluss genommen werden.

¹mit Ni-63 vorionisierte Entladungsstrecken zur Erzielung schneller Schaltzeiten [3]

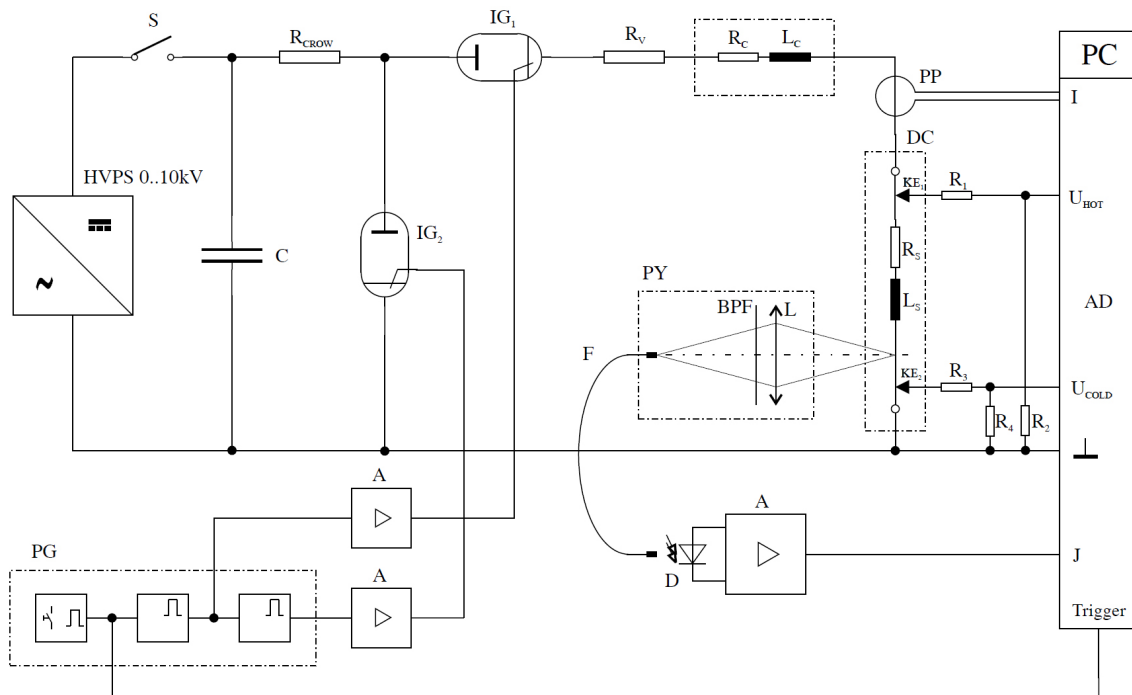


Abbildung 3.2: Schaltbild des Entladekreises. Entnommen aus [5] (S. 5).

HVPS: Hochspannungsgenerator; S: Schalter; R_{CROW} : Kurzschlusswiderstand; IG_1 : Startignitron; IG_2 : Löschnitron; R_V : Vorschaltwiderstand; R_C, L_C : ohmscher und induktiver Lastwiderstand; PP: Strommesssonde (Pearson-Probe); HG: Hochspannungsgenerator; C: Kondensatorbank; PY: Pyrometer; BPF: Interferenzfilter; L: Linse; $R_{1,2,3,4}$: Spannungsteilerwiderstände; R_S, L_S : ohmscher und induktiver Widerstand der Probe; PG: Pulsgenerator; A: Verstärker; F: Lichtwellenleiter; D: Detektor; I: Strom; U_{HOT}, U_{COLD} : Spannungsabfall gegen Nullpotential; J: Pyrometersignal

3.2.1 Messgrößen

Strom

Die Strommessung erfolgt induktiv durch einen kalibrierten Stromwandler (Hersteller *Pearson Electronics, Inc.*) dem ein Integrator und ein Spannungsteiler nachgeschaltet sind (nach [6]). Das resultierende, dem detektierten Strom proportionale, Spannungssignal wird direkt an die Messkarte der EDV-Anlage weitergeleitet.

Spannungsabfall

Der Spannungsabfall entlang der Drahtprobe wird durch die Differenz zweier separater Spannungsmessungen gegen ein gemeinsames Nullpotential bestimmt. Dazu werden an zwei Stellen der Drahtprobe, im Abstand von ca. 40 mm, Spannungsschneiden (Molybdänstreifen, ca. $35 \times 5 \times 0,1$ mm, mit keilförmigen Ausschnitten an einem Ende) an die Probenoberfläche angeklemt (Abbildung 3.3), über welche die Spannungssignale, angepasst durch zwei Spannungsteiler, an die Messkarte übermittelt werden (Dimensionierung der Spannungsteiler, siehe [7]). Diese Art der Messung birgt den Vorteil, dass sich auftretende Übergangswiderstände zwischen Probenoberfläche und Messkontakten bei der Subtraktion der beiden Messsignale weitgehend eliminieren. Die Berücksichtigung der Eigeninduktivität der Probe erfolgt softwareseitig durch das von *Sachsenhofer* [5] erstellte Auswerteprogramm *Hotwire*.

Strahldichte

Zur Messung der, während des Aufheizens der Drahtprobe durch das Pulsheizen, emittierten Strahldichte, wird ein Pyrometer verwendet, das als optische Detektoreinheit eine, im Wellenlängenbereich von 850 – 1750 nm, empfindliche Photodiode (InGaAs) beinhaltet. Das Strahldichtepyrometer besteht im Wesentlichen aus einem achromatischen System (Vergrößerungsfaktor von 1), einem Interferenzfilter zur spektralen Selektion des Detektionsspektrums auf den Messwellenlängenbereich von (1570 ± 84) nm, einer Spaltblende zur räumlichen Einschränkung des Strahlbündels, einem Lichtwellenleiter der das optische Signal zur Photodiode transmittiert und der Photodiode selbst. Eine schematische Darstel-



Abbildung 3.3: Darstellung der in den Probenhalter eingespannten Drahtprobe, an welche zur Messung des Spannungsabfalls zwei Molybdänspannungsschneiden angeklebmt sind.

lung des Pyrometeraufbaus ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung des Pyrometeraufbaus, sowie Spezifikationen zu Photodiode und Interferenzfilter sind in [6] zu finden. Das resultierende Spannungssignal wird verstärkt an die EDV-Anlage geleitet.

Radiale Expansion

Während des Pulsheizens wird die relative radiale Ausdehnung, der mit einem Fotoblitz beleuchteten Probe durch die Aufnahme von Schattenbildern mit einem Kamerasystem aufgezeichnet. Zur Einstellung einer definierten Belichtungszeit wird dazu eine Konstruktion bestehend aus Photokathode, Multichannelplate und nachfolgendem Phosphorschirm verwendet. Ein Ausschnitt der optischen Drahtprobenebene wird durch ein Linsensystem auf die Photokathode abgebildet, durch die aufgesetzte Multichannelplate verstärkt und als elektrische Ladungen auf den nachfolgenden Phosphorschirm geleitet. Das dort entste-

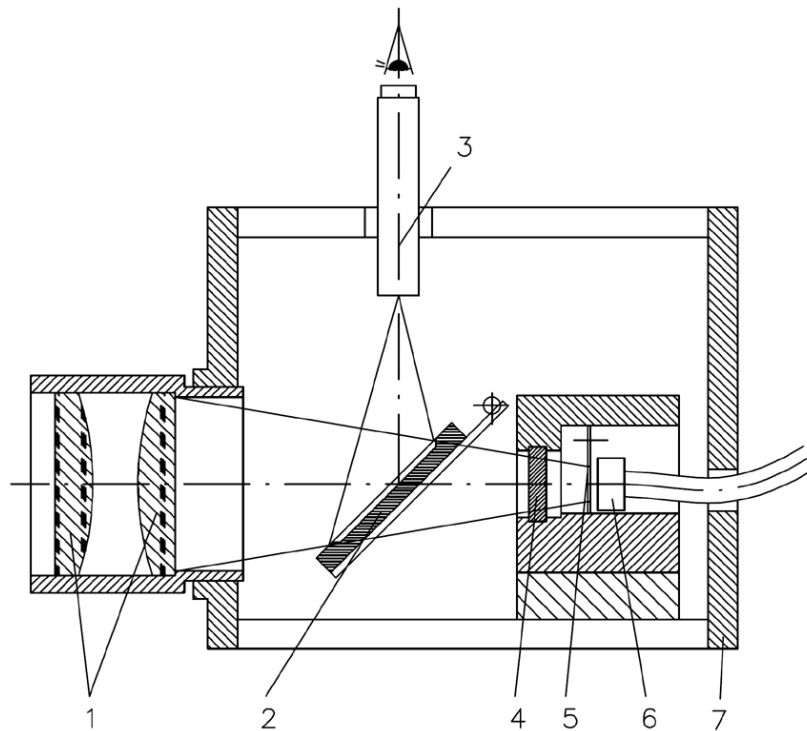


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Pyrometeraufbaus. Entnommen aus [6] (S. 40).

1: Achromatisches Linsensystem; 2: Klappbarer Justagespiegel; 3: Justagemikroskop; 4: Interferenzfilter; 5: Spaltblende; 6: Lichtwellenleiter; 7: Gehäuse

hende Bild wird durch ein Linsensystem unter einem Vergrößerungsfaktor von 1 auf einen CCD-Sensor abgebildet.

Um eine hohe Bildaufnahmezeit zu erreichen sind sämtliche Pixelzeilen des CCD-Sensors, der eine Gesamtauflösung von 576×384 Pixel aufweist, bis auf 16 Pixelzeilen abgedeckt und stehen der Belichtung damit nicht zur Verfügung. Stattdessen werden diese abgedeckten Pixelzeilen als schneller Zwischenspeicher verwendet um Bilder zu speichern, welche mit den 16 der Bildaufnahme zur Verfügung stehenden Pixelzeilen gemacht werden. Diese ausgeklügelte Konstruktion ermöglicht eine hohe Anzahl von Bildaufnahmen im zeitlichen Abstand von ungefähr $5 \mu\text{s}$, mit einer Einzelbildauflösung von 16×384 Pixel, da ein zeitaufwändiges Auslesen des CCD-Sensors während des Experiments entfällt.

3.2.2 Experimenteller Aufbau des Pulsheizsystems

Im Zentrum der experimentellen Anordnung, dargestellt in Abbildung 3.5, ist die Probenkammer positioniert, in welche zur Durchführung des Experiments der Probenhalter mit der eingespannten Drahtprobe eingeführt und verschraubt wird. Die aus Aluminium gefertigte Kammer (Innendurchmesser ca. 15 cm) weist drei quadratische Bohrungen ($50 \times 50 \times 5$ mm) auf, die verschlossen mit 5 mm dickem Floatglas das Beobachten des Experiments mit Pyrometer und CCD-Kamerasystem erlauben. Zwei an der Kammer angebrachte Gasanschlüsse ermöglichen das Fluten der Kammer mit Stickstoff und das Schaffen einer inerten Messatmosphäre.

Mit dem seitlich der Kammer positionierten Fotoblitz wird die Drahtprobe während des Experiments durch eines der Floatglasfenster beleuchtet und ermöglicht eine kontrastreiche Schattenbilddaufnahme durch das auf der gegenüberliegende Seite der Probenkammer befindliche CCD-Kamerasystem. Zwischen Fotoblitz und Probenkammer wird durch einen UV-IR-Sperrfilter der pyrometersensitive Wellenlängenbereich von ca. 900 nm bis 1800 nm herausgefiltert, wodurch eine mögliche Beeinflussung der Pyrometermessung infolge der Blitzlichtbeleuchtung, die trotz rechtwinkliger Ausrichtung von Blitz und Pyrometer durch Streustrahlung auftreten könnte, zu vermeiden.

Die in Abbildung 3.5 erkennbaren von oben zugeführten beiden Spannungsabnehmer werden an den in die Probenkammer einführbaren Probenhalter montiert und dienen der Übertragung der mittels Spannungsschneiden gemessenen Spannungssignale an die Messkarte der EDV-Anlage.

Beim Pulsheizen wird der Strom von unten der Probenkammer und der in dieser befindlichen Drahtprobe zugeführt und anschließend über die Probenkammeraußenwand abgeleitet. Um eine Beeinflussung der Messsignale durch induzierte Spannungen, verursacht von während des Experiments auftretenden sich in kurzer Zeit ändernden hohen Ströme zu vermeiden, verlaufen sämtliche Messleitungen zu der in einem Faraday-Raum platzierten EDV-Anlage innerhalb von Kupferrohren.

Die EDV-Anlage umfasst einen Messrechner, ausgestattet mit zwei Messkarten (*Typ T1012* der Firma *IMTEC*) mit jeweils zwei Eingangskanälen, für die Aufnahme und Weiterverarbeitung des Stromsignals, der beiden Spannungsabfallsignale gegen Nullpotential und dem Pyrometersignal. Als Verarbeitungssoftware wird das Programm *INSIGHT* des Unternehmens *Dewetron* verwendet.

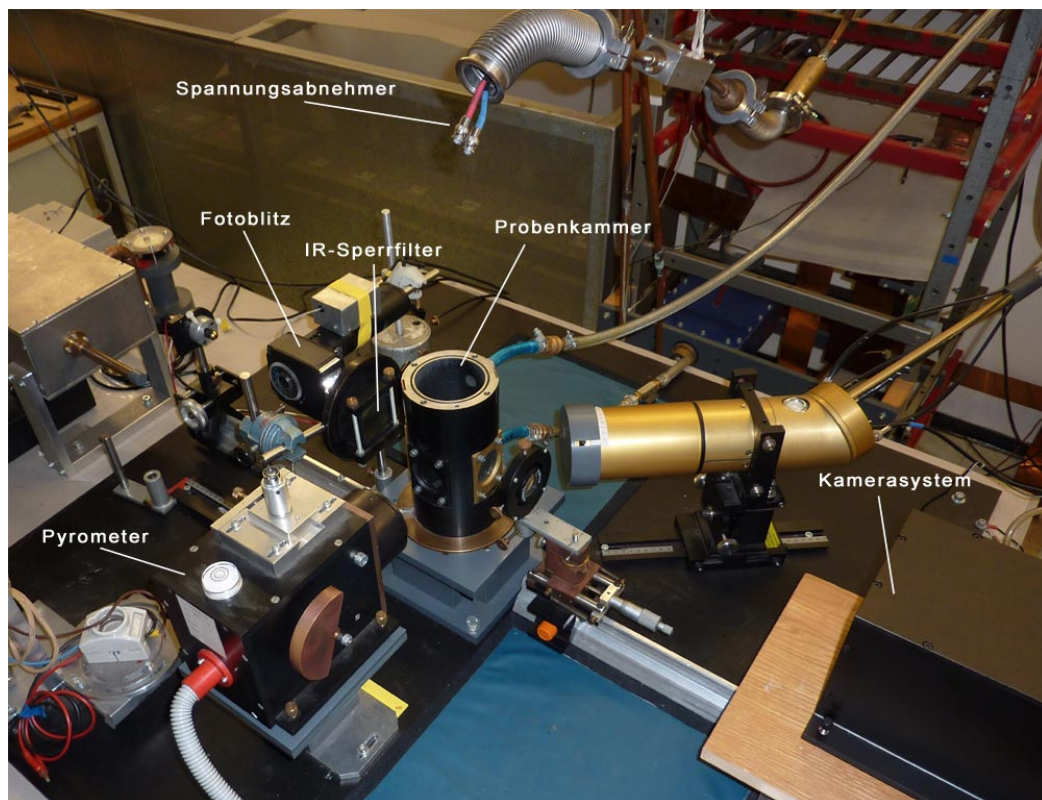


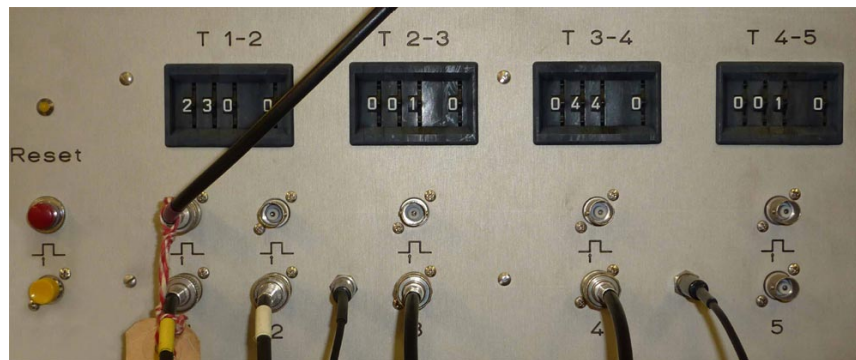
Abbildung 3.5: Experimenteller Aufbau des Pulsheizsystems

3.2.3 Triggerimpulssteuerung

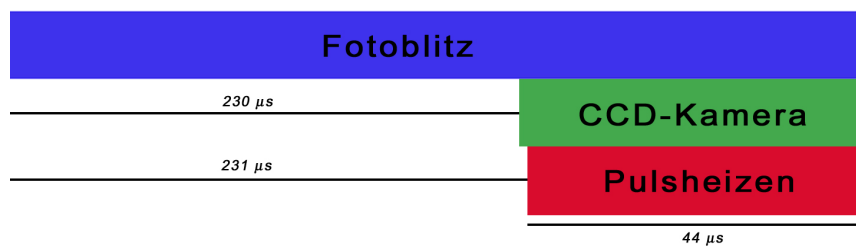
Der Experimentablauf wird durch das Aussenden von vier variabel einstellbaren Triggerimpulsen gesteuert. In Abbildung 3.6 sind die Schaltfläche des Impulsgenerators, sowie eine schematische Darstellung der gewählten Triggerimpulssteuerung dargestellt. Der erste Impuls startet die Datenerfassung und löst den Fotoblitzz aus. Die Wartezeit von 230 μs bis zum Auslösen des zweiten Impulses, welcher die Bildaufnahme des Kamerasystems startet, liegt darin begründet, dass die zeitliche Intensitätsverteilung des Blitzlichts erst ab diesem Zeitpunkt einen annähernd konstanten Intensitätswert annimmt. Der dritte Triggerimpuls startet den Entladevorgang durch Schalten von Ignitron 1, wobei der zeitliche Abstand zum vorhergegangenen Impuls alternierend mit einem Wert zwischen 1 und 5 μs gewählt wird. Dadurch wird zwischen den Zeitpunkten der Kamerabildaufnahmen und dem eigentlichen Pulsheizstart, von Experiment zu Experiment ein Zeitversatz erreicht der eine homogenere Verteilung der Ausdehnungsmesswerte im Temperaturverlauf des Heizvorgangs bewirkt. Der vierte Impuls beendet das Experiment durch Schalten von Ignitron 2, welches den Entladekreis kurzschließt. Der Zeitpunkt des Experimentendes wird kurz vor Erreichen der Gasphase des Probenmaterials gewählt, um das Entstehen von Plasmaentladungen, die mit hohen lokalen Temperaturen und Drücken einhergehen können, zu vermeiden und eine mögliche Beschädigung der Apparatur zu verhindern.

3.2.4 Probenpräparation

Vor dem Fixieren der Drahtprobe im Probenhalter erfolgt eine Oberflächenreinigung durch Abziehen mit Schleifpapier (Körnung von 1200) und anschließende Entfettung der Drahtoberfläche mit Aceton. Der Drahtdurchmesser wird mit Hilfe eines Lasermikrometers (Keyence LS - 7001) durch Messung an mehreren Drahtpositionen und folgender Mittelwertbildung bestimmt, um die später folgende relative radiale Expansionsmessung auf einen absoluten Vergleichswert normieren zu können. Nach dem Einspannen des Drahtes in den Probenhalter und dem Ankleben der Molybdänspannungsschneiden wird der Schneidenabstand, auf welchen der gemessene Spannungsabfall bezogen wird, mit einem Messkathetometer (Skalenteilung $\frac{2}{100}$ mm) bestimmt.



(a) Schaltfläche des Impulsgenerators



(b) Schematische Darstellung der Triggerimpulssteuerung

Abbildung 3.6: Triggerimpulseinstellungen zur Steuerung des Pulsheizexperiments.

3.2.5 Messparameter

Für die durchgeführten Messreihen erwies sich ein Laden der Kondensatorbank auf 5244 V als geeignet. Der Vorwiderstand wurde zu $\frac{1}{2} \Omega$ gewählt. Vor Beginn des Entladevorganges wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült und anschließend ein Gasüberdruck von 1,3 bar eingestellt, um einen hemmenden Einfluss auf das Entstehen von möglichen Entladungen zwischen Proben draht und den Messingklemmen des Probenhalters auszuüben. Als Entladungsdauer wurde eine Zeit zwischen dem Schalten der beiden Ignitrons von $44 \mu\text{s}$ vorgegeben.

3.2.6 Leistungsfähigkeit des Pulsheizverfahrens

Die Pulsheizmethode ermöglicht die synchrone Ermittlung von thermophysikalischen Daten in einem breiten Temperaturbereich, der sich über mehrere 1000 K erstrecken kann. Durch die kurze Experimentdauer von weniger als $45 \mu\text{s}$ wird eine chemische Interaktion des Probenmaterials mit der Umgebung, sowie mögliches Materialabdampfen von der

Probenoberfläche weitgehend vermieden. Außerdem können energetische Verluste durch Wärmestrahlung, Konvektionen innerhalb der flüssigen Probe und Störungen durch gravitative Einflüsse vernachlässigt werden.

3.3 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Die Methode der DSC unterwirft, ähnlich der zuvor beschriebenen DTA, Probenmaterial und Vergleichsprobe einem kontrollierten Aufheiz- und Abkühlprogramm, wobei die Messgröße die Änderung des Wärmestroms von Ofen zu Probenmaterial darstellt. Wärmestromänderungen ergeben sich dabei als Folge von exo- und endothermen Prozessen im Probenmaterial und der damit verbundenen Änderung der Materialtemperatur. Als direkte Messgröße, welche als Maß für Wärmestromänderungen zwischen Probenmaterial und Ofen auftritt, wird die Temperaturdifferenz zwischen Probenmaterial und Vergleichsprobe verwendet. Der Unterschied zur DTA-Methode besteht letztlich in der Kalibrierbarkeit des Systems auf Wärmemessungen unter der Voraussetzung angemessener Reproduzierbarkeit [8].

Zur Messung wurde eine STA-Apparatur² des Unternehmens NETZSCH-Gerätebau GmbH (Modell: STA 449) mit DSC-Probenhalter verwendet. Der innerhalb eines Ofensystems montierte Keramikprobenhalter weist an seiner Spitze eine Trägerplattform auf (Abbildung 3.7(a)), welche zwei tellerförmige Probenhalter zur Aufnahme der Probenriegel beinhaltet, an deren Unterseite die zur Temperaturmessung verwendeten Thermolemente fixiert sind. Die hohlzylinderförmigen Tiegel (Abbildung 3.7(b)) bestehen aus einer PtRh-Legierung und werden für die Messung mit einem Al₂O₃-Einsatz versehen, um einer Reaktion zwischen eingelegtem Material und Tiegel vorzubeugen.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur gliedert sich in drei Messdurchführungen:

- Anwendung des gewählten Heizprogrammes auf zwei leere Tiegel, um Abweichungen zwischen den Tiegelmassen und mögliche Einflüsse durch die Tiegelpazierung auf

²STA - Simultane Thermoanalyse

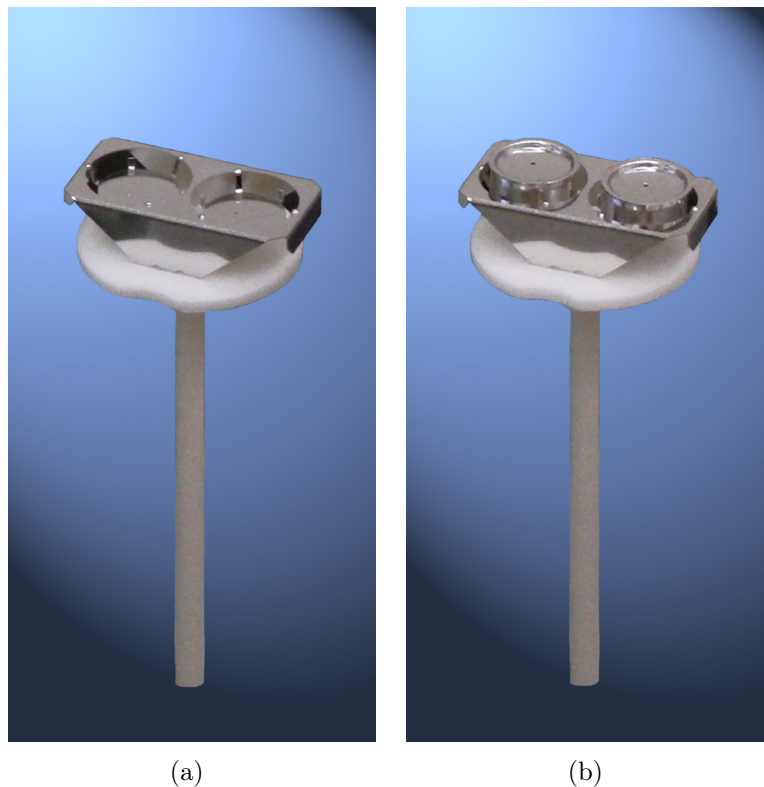


Abbildung 3.7: *Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie - Probenhalter*

den Probenhaltern anhand der Ermittlung einer Nulllinie zu berücksichtigen.

- Bestückung eines Tiegels mit einer Saphirvergleichsprobe, von welcher die spezifische Wärmekapazität bekannt ist, bei gleichzeitigem leeren zweiten Tiegel und abermalige Durchführung des Heizprogrammes.
- Ersetzung der Saphirvergleichsprobe mit dem zu untersuchenden Probenmaterial, während der zweite Tiegel weiterhin unbelegt bleibt und Anwendung des Heizprogrammes.

Vor den Messungen wird die Masse der jeweiligen Probe mit einer Feinwaage (Mettler Toledo, Modell: AB104-S-A) bestimmt. Die spezifische Wärmekapazität des Probenmaterials $c_{p,Probe}$ lässt sich nach folgender Gleichung aus den Messsignalen von leerem Tiegel Φ_{leer} , Tiegel mit Saphirprobenbestückung Φ_{Saphir} und Tiegel bestückt mit Probenmaterial Φ_{Probe} , unter Berücksichtigung der Massen von Saphirvergleichsprobe m_{Saphir} und Probenmaterial m_{Probe} , bei Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität der Saphirprobe $c_{p,Saphir}$, berechnen:

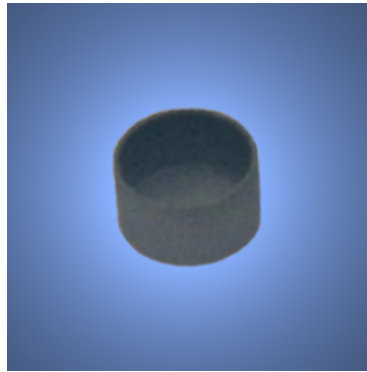


Abbildung 3.8: Graphit-Tiegel

$$c_{p,Probe} = \frac{m_{Saphir}}{m_{Probe}} \cdot \frac{\Phi_{Probe} - \Phi_{leer}}{\Phi_{Saphir} - \Phi_{leer}} \cdot c_{p,Saphir} \quad (3.1)$$

3.3.1 Messparameter

Als Heizprogramm wurde für beide Legierungen ein dreimaliges Aufheizen auf 1300°C mit einer Heizrate von 20°C/min und jeweils darauffolgendem Abkühlen auf 30°C gewählt. Vor Beginn des Heizprogrammes wurde der Messraum mehrmals auf 0,9 bar Unterdruck ausgepumpt und anschließend mit Argon geflutet um eine inerte Messraumatmosfera zu erreichen. Während der Durchführung des Messprogrammes wird die gesamte Messkammer mit Argon gespült, wobei eine Durchflussrate von 20 ml/min verwendet wurde.

3.3.2 Probenpräparation

Von der CuMnNiSn-Legierung standen bereits tablettenartige, zylinderförmige Proben für die DSC-Messung zur Verfügung. Nach Abziehen mit Schleifpapier und Reinigung mit Aceton waren diese für eine Untersuchung geeignet.

In Ermangelung geeigneter Proben des CuMnNi-Drahtes mussten erst Messproben hergestellt werden. Dazu wurden mit einer Hochtemperatur-DSC des Unternehmens NETZSCH-Gerätebau GmbH (Modell: DSC-404) Drahtstückchen (Gesamtmasse von ca. 0,3 g) in einem Graphit-Tiegel (Abbildung 3.8) auf eine Temperatur von 1300°C (mit einer Heizrate von 30°C/min) in Argonatmosphäre erhitzt und nach 20 minütigem Halten bei dieser

Temperatur wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dadurch gewonnene ellipsoidförmige Probe wurde ein weiteres Mal diesem Heizprogramm unterzogen, um ein vollständiges Auflösen möglicher drahtförmiger Strukturen in der Probe zu gewährleisten. Anschließend wurde die Probe zu einer zylinderförmigen Tablette geschliffen und mit Aceton gereinigt.

4 Datenauswertung

Die mit DTA, Pulsheizsystem und DSC bestimmten Messgrößen:

- Schmelzbereich,
- Spannungsabfall entlang der Drahtprobe $U(t)$, Strom durch die Drahtprobe $I(t)$, Strahldichte $J(t)$ (bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1570$ nm) und radiale Ausdehnung $d(t)$ in Abhängigkeit der Pulsheizzeit t ,
- sowie spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur,

dienen als Ausgangsbasis für die Ableitung folgender thermophysikalischer Größen:

- Dichte $D(T)$,
- spezifische Enthalpie $H(T)$,
- spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$,
- Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$,
- und Temperaturleitfähigkeit $a(T)$,

in Abhängigkeit der Temperatur T .

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Größen und den daraus abgeleiteten ist in Abbildung 4.1 dargestellt, wobei auf die explizite Angabe der bei Raumtemperatur gemessenen Werte für Drahtdurchmesser, Drahtlänge, Spannungsschneidenabstand sowie DSC-Probenmasse, die implizit in den in Abbildung 4.1 als *Messgrößen* bezeichneten Größen enthalten sind, verzichtet wurde.

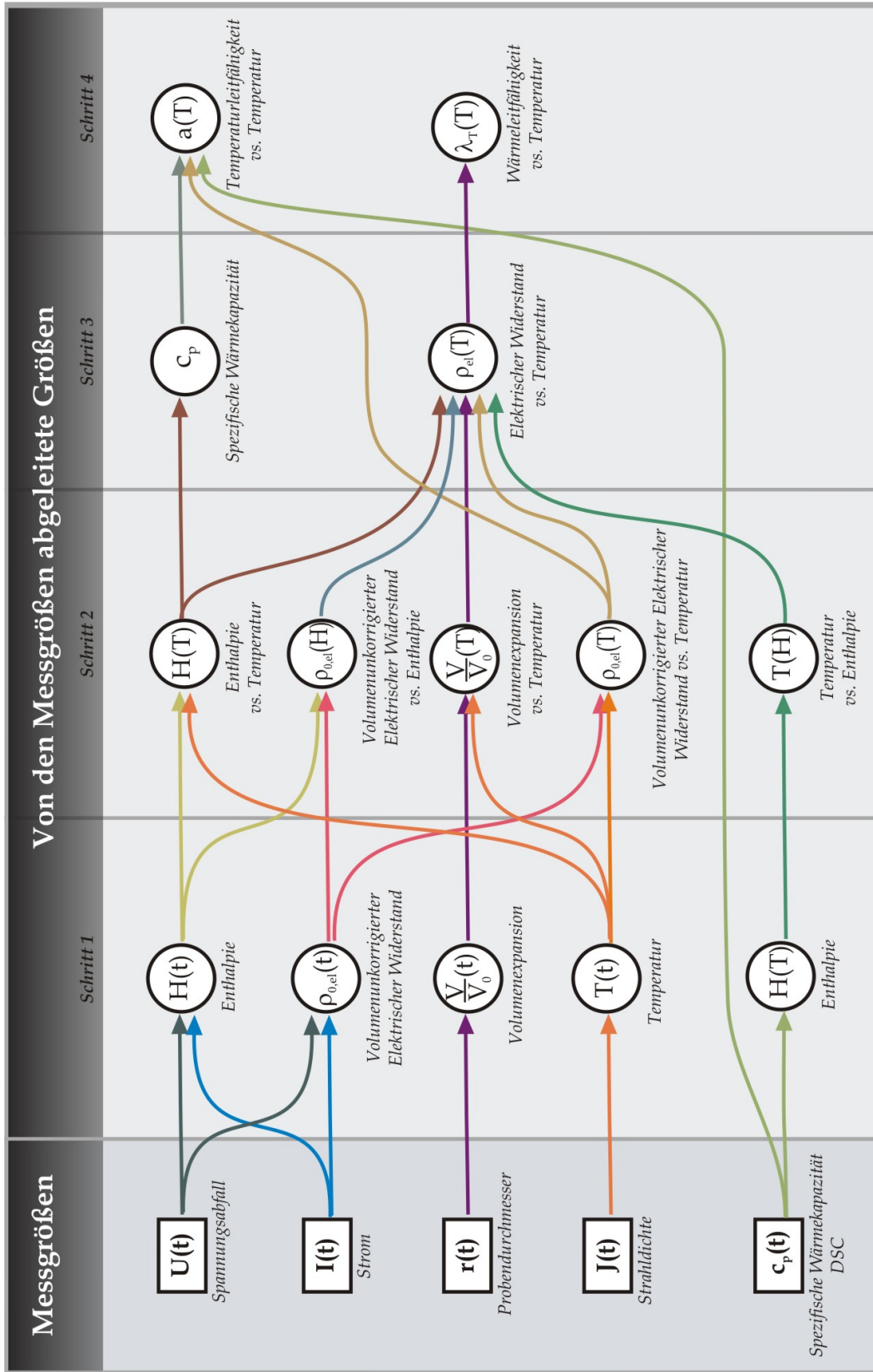


Abbildung 4.1: Darstellung der Messgrößen und der daraus abgeleiteten thermophysikalischen Größen.

4.1 Temperatur

Die Bestimmung der Temperatur T aus der während des Pulsheizens pyrometrisch gemessenen Oberflächenstrahldichte (bei einer Wellenlänge von $\lambda = (1570 \pm 84)$ nm) der erhitzten Probe (Pyrometerspezifikationen siehe Abschnitt 3.2.1) basiert auf der spektralen Strahldichte eines idealisierten thermischen Strahlers mit maximalem Emissionsvermögen $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$, bekannt als *Schwarzer Körper*, und wird beschrieben durch das *Plancksche Strahlungsgesetz* (Gleichung 4.1),

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\pi \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1} \quad (4.1)$$

mit den beiden Strahlungskonstanten $c_1 = 2\pi \cdot h \cdot c^2$ und $c_2 = \frac{h \cdot c}{k_B}$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, k_B = Boltzmann-Konstante).

Das verminderte Emissionsvermögen eines realen Körpers wird durch den spektralen Emissionsgrad $\epsilon(\lambda, T)$, der das Verhältnis von Strahldichte eines realen Körpers $L_\lambda(\lambda, T)$ zu Strahldichte des *Schwarzen Körpers* $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ beschreibt, berücksichtigt (Gleichung 4.2).

$$L_\lambda(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda, T) \quad (4.2)$$

Durch den pyrometrischen Aufbau wird ein eingeschränkter Bereich der Probenoberfläche unter begrenztem Abstrahlraumwinkel auf die Photodiode abgebildet und verursacht ein Spannungssignal. Dieses hängt neben der emittierten Strahldichte zusätzlich von den Einschränkungen durch die Messgeometrie, vom Transmissionsfaktor des optischen Messaufbaus, der Detektorempfindlichkeit und der Breite des detektierten Wellenlängenbereiches ab. Für das durch den Interferenzfilter spektral eingeschränkte Signal wird ein rechteckiger Verlauf angenommen. Damit ergibt sich das Diodenspannungssignal U_D vereinfacht zu:

$$U_D(T) = G \cdot L_{\lambda,S}(\lambda_Z, T) \cdot \epsilon(\lambda_Z, T) \cdot \tau \cdot E(\lambda_Z) \cdot \Delta\lambda \quad (4.3)$$

G ... Geometriefaktor (berücksichtigt die Messgeometrie)

τ ... Transmissionsfaktor des optischen Messaufbaus

- E ... Empfindlichkeit der Photodiode
 λ_z ... zentrale Wellenlänge des Interferenzfilters
 $\Delta\lambda$... Breite des spektralen Transmissionsbereiches

Werden alle näherungsweise temperaturunabhängigen Größen zu einer Konstante zusammengefasst, lässt sich das Pyrometersignal als Funktion dieser kalibrierbaren Konstante K , des Emissionsgrades, der Wellenlänge und der Temperatur angeben (Gleichung 4.4).

$$U_D(T) = K \cdot \epsilon \cdot (e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1)^{-1} \quad (4.4)$$

Als Voraussetzung zur Ermittlung der dem Spannungssignal entsprechenden Temperatur bleibt somit die Bestimmung der sich aus dem konstruktiven Aufbau ergebenden Konstante und die Kenntnis des Emissionsgrades des Probenmaterials bei der Untersuchungswellenlänge. Der Wert der Konstante kann entweder durch Kalibration des Pyrometers an einem *Schwarzen Körper*, oder durch Referenzierung des Spannungssignals auf einen bekannten Temperaturpunkt bestimmt werden. Für die Temperaturewertung der vorliegenden Arbeit wurde als Temperaturreferenz die mittlere Temperatur des Schmelzplateaus herangezogen, dessen absoluter Wert durch die DTA-Messung bekannt ist und welches als ausgeprägtes Plateau im Pyrometerspannungssignal ersichtlich ist. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsgrades kann nicht ohne erheblichen Mehraufwand ermittelt werden (siehe dazu Abschnitt 6.2), weshalb die Näherung eines konstanten Emissionsgrades, mit dem Wert an der mittleren Temperatur des Schmelzplateaus T_m , verwendet wurde. Von *Seifert* [9] wurde gezeigt, dass diese Annahme insofern sinnvoll ist, als durch die Referenzierung auf das Schmelzplateau in die Temperaturbestimmung der Emissionsgrad als logarithmisches Verhältnis zu seinem Wert am Schmelzplateau eingeht, weshalb selbst große Abweichungen vom Schmelzplateauwert als Konsequenz nur einen relativ kleinen Einfluss auf die Temperaturemittlung nach sich ziehen. Damit ergibt sich durch Bezug der Pyrometerspannung aus Gleichung 4.4 auf das Schmelzplateau die gesuchte Temperatur zu:

$$T = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left(\frac{U_D(T_m)}{U_D(T)} \cdot (e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_m}} - 1) + 1 \right)} \quad (4.5)$$

Die geringe Sensitivität der Photodiode unterhalb einer Temperatur von ca. 1000 K verhindert eine sinnvolle pyrometrische Temperaturermittlung bis zu dieser Temperatur. Im Temperaturbereich von ungefähr 400 K bis 1000 K erfolgt die Temperaturzuordnung durch einen Enthalpievergleich zwischen den beiden Messsystemen Ohmsches Pulsheizen, welches die Enthalpie über die Zeit ermittelt, und DSC, welches eine Enthalpiebestimmung in Abhängigkeit der Temperatur ermöglicht. Den beim Pulsheizen ermittelten Messgrößen wird also unterhalb einer Temperatur von 1000 K die durch Kalorimetrie bestimmte Temperatur über eine durch beide Systeme ermittelbare Messgröße zugeordnet, mit der zu beachtenden Kumulation von etwaigen Messabweichungen, die sich aus den beiden unterschiedlichen Messsystematiken ergeben können.

4.2 Spezifische Enthalpie

Das Pulsheizen basiert auf der Umsetzung von elektrischer Energie in Wärme aufgrund des elektrischen Widerstandes der Drahtprobe. Damit ergibt sich die der Probe zugeführte spezifische Energie durch Integration der elektrischen Leistung über die Zeit, bezogen auf die Masse des betrachteten Teilstücks:

$$Q_s(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_0^t U(t') \cdot I(t') dt' \quad (4.6)$$

- $Q_s(t)$... der Probe zugeführte spezifische Wärmemenge bis zur Zeit t
- m ... Masse des Probenstücks zwischen den Spannungsschneiden
- $U(t')$... Spannungsabfall zwischen den Spannungsschneiden zur Zeit t'
- $I(t')$... Strom durch die Probe zur Zeit t'

Vor Beginn des Pulsheizens werden Probendurchmesser d und Spannungsschneidenabstand l bestimmt, um damit unter Verwendung der aus der Literatur entnommenen Dichte D des Probenmaterials die Masse des Probenteilstücks, entlang welchem der Spannungsabfall gemessen wird, bestimmen zu können:

$$m = D \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot l \quad (4.7)$$

Gemäß der thermodynamischen Enthalpiedefinition $H = U + p \cdot V$ folgt die differentielle Form (mit Enthalpie H , Druck p , Volumen V , Wärme Q):

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = dQ + V \cdot dp \quad (4.8)$$

Das Pulsheizen kann als annähernd isobarer Prozess ($p = \text{const}$) betrachtet werden, weshalb die Änderung der Enthalpie in Bezug auf die Ausgangsenthalpie bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck der zugeführten Wärmemenge entspricht. Mit Wahl der Ausgangsenthalpie zu Null ergibt sich die spezifische Enthalpie H zu:

$$H(t) = Q_s(t) \quad (4.9)$$

Zusätzlich zum Pulsheizen kann die Enthalpie durch Integration der mittels DSC bestimmten spezifischen Wärmekapazität (nach Gleichung 3.1) ermittelt werden. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und kleinstem DSC-Temperaturmesswert T_{\min} (bei ca. 450 K) wird die Wärmekapazität als konstant mit dem Wert am kleinsten DSC-Temperaturwert angenommen, und demgemäß eine linear abfallenden Enthalpiekurve in diesem Bereich. Die spezifische Wärmekapazität ergibt sich damit zu:

$$H(T) = \int_{T_{\min}}^T c_p(T') dT' + c_{p,T_{\min}} \cdot (T_{\min} - 298) \quad (4.10)$$

4.3 Spezifische Wärmekapazität

Die statistische Verteilung von zugeführter thermischer Energie auf die zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade wird durch die Wärmekapazität beschrieben und ergibt sich bei konstantem Druck massenspezifisch zu:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.11)$$

Gemäß *Dulong-Petitschem Gesetz*¹ sind in Festkörpern mit einfachem Aufbau, als welche niedrigkomponentige der Metallbindung unterliegende Körper angesehen werden können,

¹ $c_{p,\text{mol}} \approx 3R$, wobei R die universelle Gaskonstante bezeichnet.

bei höheren Temperaturen sämtliche atomare Schwingungszustände angeregt. Zusätzlich kann bei Metallen der Energieabsorptionsbeitrag der freien Elektronen, aufgrund der hohen Fermi-Temperatur (von $T > 10^4$ K) nach [10]), als sehr klein erwartet werden. Dies lässt im Temperaturbereich von 400 K bis 2000 K einen konstanten temperaturunabhängigen Wert der Wärmekapazität in den jeweiligen Phasen erwarten und ermöglicht eine einfache Bestimmung selbiger, aus der Steigung der temperaturabhängigen Enthalpie-Regressionsgeraden. Die Messerfahrung zeigt, dass die Annahme einer konstanten Wärmekapazität in der flüssigen Materialphase gute Entsprechung findet, für die feste Phase jedoch nur als grobe Näherung betrachtet werden kann, welcher keine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben werden sollte.

4.4 Spezifischer Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand $R(t)$ wird durch die materialspezifische, von der Geometrie des Leitermaterials unabhängige, temperaturabhängige Größe des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(t)$ beschrieben. Er errechnet sich aus dem Spannungsabfall entlang des untersuchten Probenteilstücks $U(t)$, dem Strom durch das Probenmaterial $I(t)$ und der Geometrie der betrachteten Probe (Drahtprobendurchmesser $d(t)$ bzw. Drahtprobenquerschnittsfläche $A(t)$, Länge des Probenteilstücks $l(t)$) zu:

$$\rho(t) = R(t) \cdot \frac{A(t)}{l(t)} = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{d(t)^2 \cdot \pi}{4 \cdot l(t)} \quad (4.12)$$

Da die Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der Probengeometrie aus der relativen Ausdehnungsmessung mittels CCD-Kamera ein separates Auswertesegment einnimmt, erfolgt die Ermittlung des spezifischen elektrischen Widerstands in zwei Schritten.

Aus den vor Beginn des Pulsheizens bei Raumtemperatur gemessenen Größen Probendurchmesser d_0 und Probenteilstückslänge l_0 , wird der volumenunkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{IG} bestimmt, indem die thermische Expansion vorerst nicht berücksichtigt wird:

$$\rho_{IG} = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{d_0^2 \cdot \pi}{4 \cdot l_0} \quad (4.13)$$

Eine genauere Betrachtung der thermischen Expansion des fest zwischen zwei Messing-

klemmen eingespannten Probendrahtes zeigt ein Ausbleiben einer Probenausdehnung in achsialer Richtung zugunsten einer verstärkten radialen Expansion [11]. Damit ist die Expansionsmessung einer zylinderförmigen Probe auf die Ermittlung der Durchmesseränderung der Probe als Funktion der Temperatur reduziert.

Der spezifische elektrische Widerstand ergibt sich aus der volumenunkorrigierte Form, unter Berücksichtigung der quadratischen relativen Probendurchmesseränderung mit der Temperatur bzw. Zeit:

$$\rho(t) = \rho_{IG} \cdot \left(\frac{d(t)}{d_0} \right)^2 \quad (4.14)$$

4.5 Thermische Expansion

Die durch die Zufuhr von Wärme vergrößerten Schwingungsamplituden der Atome in einem Festkörper resultieren, aufgrund des unsymmetrischen interatomaren Potentials, in einer räumlichen Expansion des makroskopischen Festkörpers. Durch die experimentellen Randbedingungen der festen Einklemmung des Probendrahtes zwischen zwei Messingklemmen und der Wahl einer geeignet kurzen Experimentdauer von weniger als 45 μs wird sowohl ein Hindurchgleiten des Drahtes durch die Klemmen, als auch ein Biegen des Drahtes verhindert und damit eine achsiale Ausdehnung der Probe unterbunden. Zur Kompensation dieser Einschränkung erfolgt eine erhöhte radiale Expansion des Drahtes [11], gemäß des der Temperatur entsprechenden zu erwartenden Probenvolumens. Damit reduziert sich die Bestimmung der thermischen Expansion auf die Ermittlung der radialen Ausdehnung in Abhängigkeit der Temperatur:

$$\frac{V(t)}{V_0} = \left(\frac{d(t)}{d_0} \right)^2 \quad (4.15)$$

- $V(t)$... Volumen der Drahtprobe zur Zeit t
- V_0 ... Volumen der Drahtprobe bei Raumtemperatur
- $d(t)$... Drahtprobendurchmesser zur Zeit t
- d_0 ... Drahtprobendurchmesser bei Raumtemperatur

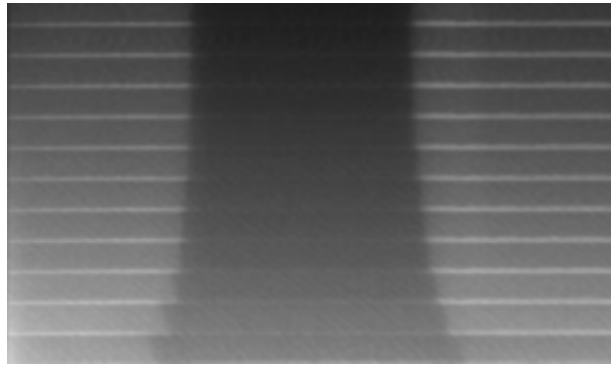


Abbildung 4.2: Durch das CCD-Kamerasystem aufgezeichnete Bildsequenz zur radialen Expansionsmessung.

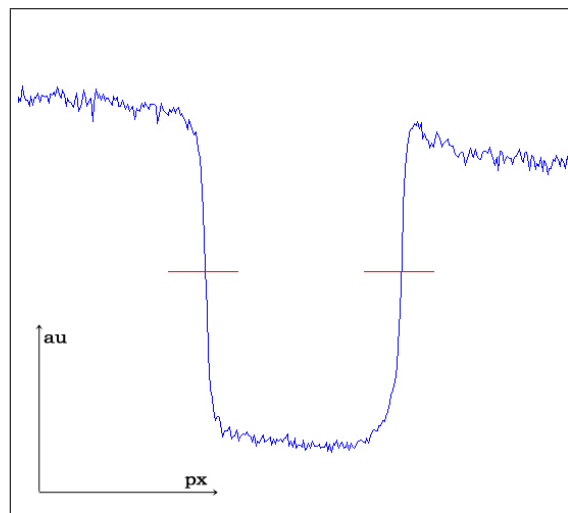


Abbildung 4.3: Durch Summation der Pixelzeilen-Intensitätswerte eines Einzelbildes erstelltes Intensitätsprofil (willkürliche Einheiten „au“ über Pixel „px“).

Mittels des in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Kamerasystems werden während des Pulsheizens, im zeitlichen Abstand von ungefähr $5 \mu\text{s}$, Schattenbilder eines Drahtteilstücks mit einer Einzelaufauflösung von 16×384 Pixel aufgezeichnet. Jeder der Streifen in Abbildung 4.2 stellt eines dieser Einzelbilder dar und beschreibt, durch Vergleich untereinander ersichtlich, die radiale Expansion der Drahtprobe.

Zur Auswertung wird mit dem Programm *Wiredia*, durch Summation der 16 Pixelzeilen-Intensitätswerte eines Einzelbildes, ein Intensitätsprofil bestehend aus 384 Intensitätswerten gebildet und graphisch dargestellt (Abbildung 4.3). Durch optische Festlegung des FWHM-Bereichs (full width at half maximum) wird die Breite des Profils und damit der

relative Durchmesser der Drahtprobe zum Zeitpunkt der jeweiligen Einzelbildaufnahme ermittelt. Die absolute radiale Expansion ergibt sich durch Normierung auf eine vor dem Pulsheizen aufgenommene Bildsequenz, deren Intensitätsprofilbreiten der mit einem Lasermikrometer (Keyence LS - 7001) bestimmte Drahtprobendurchmesser zugeordnet wird.

Die Dichte $D(T)$ des Probenmaterials in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich aus der Dichte bei Raumtemperatur D_0 unter Berücksichtigung der thermischen Expansion zu:

$$D(T) = D_0 \cdot \left(\frac{d_0}{d(T)} \right)^2 \quad (4.16)$$

4.6 Wärmeleitfähigkeit

Als Konsequenz eines Temperaturgradienten ∇T resultiert eine dem Temperaturgefälle entgegengesetzt fließende Wärmestromdichte \vec{q} , deren Größe durch den Proportionalitätsfaktor Wärmeleitfähigkeit λ beschrieben wird:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (4.17)$$

Die Wärmestromdichte wird dabei von zwei Mechanismen, der Kopplung atomarer Gitterschwingungen (Phononenstöße) und dem Energietransport durch Stöße mit freien Elektronen, getragen. In Reinmetallen wird die Wärmeleitung vom Beitrag durch die freien Elektronen dominiert und kann deshalb durch die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \frac{1}{\rho}$, gemäß dem *Wiedemann-Franz'schem Gesetz* beschrieben werden.

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (4.18)$$

Der Proportionalitätsfaktor L , die *Lorenz-Zahl*, nimmt nach [10] den theoretisch errechneten Wert von $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ an.

In Legierungen kann der Phononenbeitrag zur Wärmeleitung, eine mit dem freien Elektronenbeitrag vergleichbare Größenordnung annehmen und nicht vernachlässigt werden.

Die beiden untersuchten CuMnNi- und CuMnNiSn-Legierungen weisen aufgrund ihrer ho-

hen Cu-Anteile von über 80 % sehr gute Elektronenleitungseigenschaften auf, weshalb als Näherung die Gültigkeit des *Wiedemann-Franz'schen Gesetzes* zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit angenommen wurde.

4.7 Temperaturleitfähigkeit

Die Kenntnis von Wärmekapazität c_p , Dichte D und Wärmeleitfähigkeit λ ermöglicht die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a mit:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot D} \quad (4.19)$$

Unter Annahme der Gültigkeit des *Wiedemann-Franz'schen Gesetzes* ergibt sich eine Beschreibung der Temperaturleitfähigkeit durch die *Lorenz-Zahl*, den volumenunkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{IG} und die Dichte des Probenmaterials bei Raumtemperatur D_0 zu:

$$a = \frac{L \cdot T}{\rho_{IG} \cdot c_p \cdot D_0} \quad (4.20)$$

Gemäß Gleichung 4.20 nimmt die thermische Expansion keinen Einfluss auf die Temperaturleitfähigkeit.

Die praktische Auswertung der Messdaten erfolgte unter Verwendung des von *Sachsenhofer* [5] erstellten Programmes *Hotwire*, des von *Schützenhöfer* entworfenen Programmes *Wiredia* und der Software *Origin*[®] (Hersteller: *OriginLab*).

5 Ergebnisse und Interpretation

5.1 Analyse der Legierungszusammensetzungen

Die chemische Zusammensetzung der beiden Legierungen wurde durch das ÖGI (*Österreichisches Gießerei-Institut*), unter Verwendung von *ICP-OES* (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), bestimmt und lieferte folgende Elementeverteilung:

CuMnNi - Probe	mit	85 % Kupfer, 11 % Mangan, 4 % Nickel
CuMnNiSn - Probe	mit	86 % Kupfer, 11 % Mangan, 2 % Nickel, 1 % Zinn

5.2 Ermittlung der Schmelzbereiche

Zur Bestimmung der Schmelzbereiche der Legierungen wurde das DTA-Messverfahren verwendet, da dabei eine Tiegelbauform eingesetzt werden kann (dargestellt in Abschnitt 3.1) die ein teilweises Umschließen der Messthermoelemente durch das Probenmaterial ermöglicht und zusätzlich, aufgrund der im Vergleich zu DSC-Tiegel größeren Volumina von DTA-Tiegeln, den Vorteil größerer Probenmassen bietet. Infolge der, während des Aufheizens auf eine Temperatur von 1200°C, nicht unerheblich stattfindenden Korrosion der Probenoberflächen, bergen diese Attribute den Vorteil, dass ein direkter Kontakt der Temperaturfühler mit korrodiertem Material verhindert wird und zusätzlich durch die große Probenmasse, die Messabweichung verursacht durch die korrodierte Oberfläche, aufgrund des kleineren Oberflächen-Volumenverhältnisses der kugelförmigen Probe, optimiert wird. In Abbildung 5.1 ist eine der geheizten Proben in zwei Ansichten dargestellt. Die Ansicht von oben (Abbildung 5.1(a)), in Bezug auf die Positionierung der Probe im DTA-Messgerät,

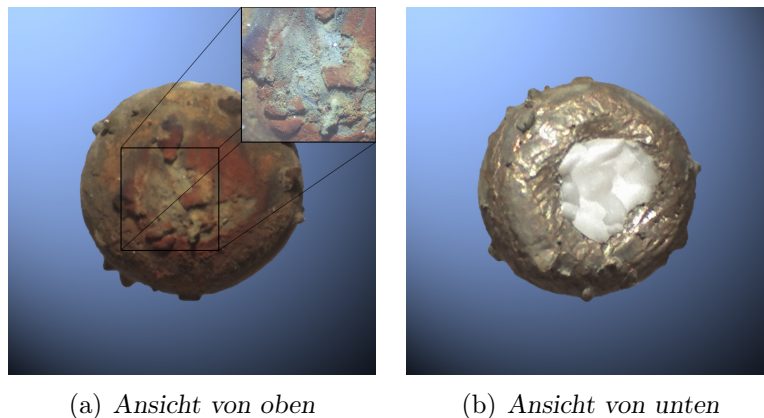


Abbildung 5.1: Darstellung einer geheizten DTA-Probe in zwei Ansichten.

zeigt deutlich die auftretende Korrosion der Probenoberfläche, mit anscheinend verstärktem Maß in den höher gelegenen Bereichen der Probe. Im Gegensatz dazu zeigt die Ansicht von unten (Abbildung 5.1(b)) kaum korrodierte Bereiche an der Unterseite der Probe, an welcher über den in die Probe hineinragenden Al_2O_3 -Tiegelboden (weißfarbige Materialrückstände im Zentrum der Probenunterseite) die Temperatur des Probenmaterials durch ein Thermoelement gemessen wird.

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind jeweils eine Heiz- und Abkühlkurve der CuMnNi- und CuMnNiSn-Legierungen dargestellt. Beide Legierungen weisen, abgesehen von den Phasentransformationen zwischen festem und flüssigem Zustand, keine weiteren Phasenübergänge auf. Die Bestimmung der Temperaturbereiche der Schmelzübergänge erfolgt über die Extrapolation von Onset-Temperaturpunkten, die sich als Schnittpunkte von an die Heiz- und Abkühlkurve angelegten Tangenten im Bereich des Phasentransformationsendes ergeben. Durch die Ermittlung des Schmelzbereiches über die Onset-Punkte am Schmelzende der Heizkurve und am Erstarrungsende der Abkühlkurve, wird ein Einfluss von möglicher Überhitzung oder Unterkühlung des Probenmaterials auf die Temperaturbestimmung verhindert.

Die Schmelzbereiche ergeben sich zu:

CuMnNi - Schmelzbereich:	1212 – 1322 K (± 10 K)
CuMnNiSn - Schmelzbereich:	1198 – 1303 K (± 10 K)

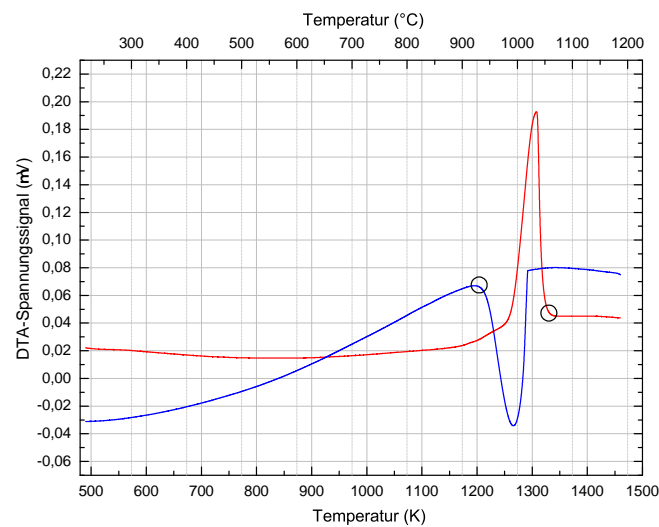


Abbildung 5.2: Darstellung eines Heizzyklus der DTA-Messung von CuMnNi. Die rote Kurve stellt das Aufheizsignal als Funktion der Temperatur dar, die blaue Kurve das Abkühlsignal. Die schwarzen Ringe markieren die Bereiche der Onset-Punkte, die den Schmelzbereich festlegen.

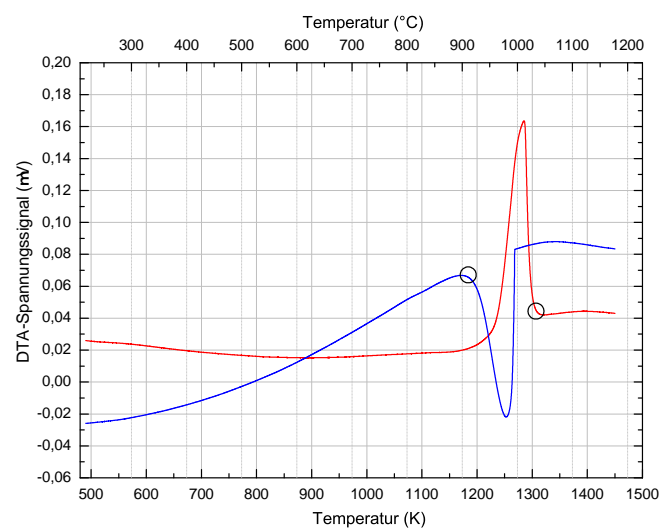


Abbildung 5.3: Darstellung eines Heizzyklus der DTA-Messung von CuMnNiSn. Die rote Kurve stellt das Aufheizsignal als Funktion der Temperatur dar, die blaue Kurve das Abkühlsignal. Die schwarzen Ringe markieren die Bereiche der Onset-Punkte, die den Schmelzbereich festlegen.

5.3 Spezifische Enthalpie

Die spezifische Enthalpie wurde gemäß der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Vorgangsweise aus den Messdaten von DSC (Temperaturbereich von 450 K bis 1100 K) und Pulsheizungen (Temperaturbereich von 1000 K bis 1900 K) für die beiden Legierungen bestimmt, dargestellt in Abbildung 5.4. Die leichte Abweichung zwischen den Daten von DSC- und Pulsheizmessung ist möglicherweise auf die auffallend ausgeprägte Korrosion der Probenoberflächen während der DSC-Messung zurückzuführen.

Die spezifischen Enthalpiewerte der CuMnNi-Legierung werden in der festen Phase durch die linearen Fit-Kurven Gleichung 5.1 für auf DSC-Messung basierende Daten und Gleichung 5.2 für vom Pulsheizen stammende Daten beschrieben. Die Beschreibung der flüssigen Phase erfolgt mit der Fit-Geraden gemäß Gleichung 5.3. Die Umwandlungsenthalpie der fest-flüssig Phasentransformation ergibt sich den Fit-Gleichungen folgend zu $\Delta H_s = 255$ kJ/kg. Die Steigung der spezifischen Enthalpiekurven ist gemäß Abschnitt 4.3 die spezifische Wärmekapazität mit einer Größe von 463 kJ/(kg · K) basierend auf DSC-Daten und 567 kJ/(kg · K) abgeleitet von Pulsheiz-Daten in der festen Phase, sowie mit einem Wert von 567 kJ/(kg · K) in der flüssigen Phase.

CuMnNi:

$$H(T) = 147 + 0,463 \cdot T \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.1)$$

$$H(T) = -235 + 0,567 \cdot T \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.2)$$

$$H(T) = -45 + 0,567 \cdot T \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 1910 \text{ K}) \quad (5.3)$$

Die spezifische Enthalpie der CuMnNiSn-Legierung wird in der festen Phase durch die lineare Fit-Kurvengleichung 5.4 im DSC-Messbereich und Gleichung 5.5 im Pulsheiztemperaturbereich dargestellt. Die flüssige Phase wird durch die Fit-Geradengleichung 5.6 beschrieben. Für die Umwandlungsenthalpie am Schmelzen ergibt sich der Wert $\Delta H_s = 252$ kJ/kg. Die spezifische Wärmekapazität nimmt gemäß den Fitgeradensteigungen, in der festen Phase den DSC-Daten folgend, einen Wert von 427 kJ/(kg · K) und abgeleitet von der Pulsheizmessung den Wert 538 kJ/(kg · K) an. In der flüssigen Phase ergibt sich die spezifische Wärmekapazität zu 510 kJ/(kg · K).

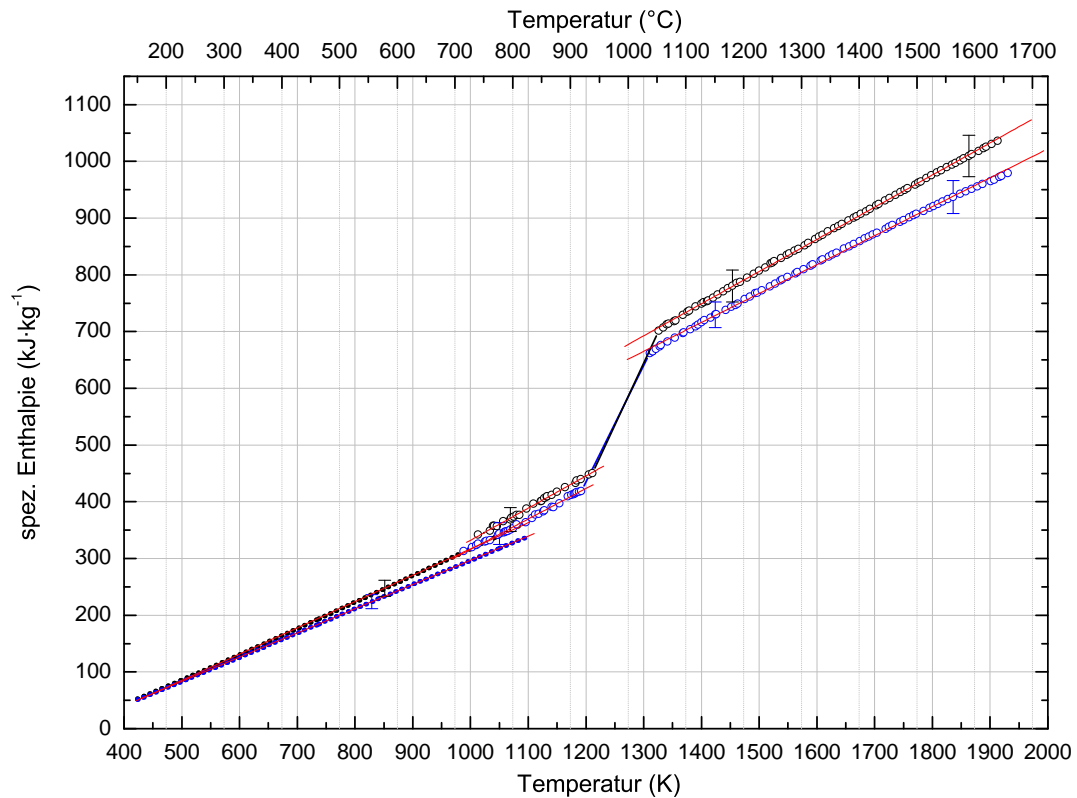


Abbildung 5.4: Darstellung der spezifischen Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte der CuMnNi-Legierung werden durch schwarze Farbmarkierungen beschrieben, jene der CuMnNiSn-Legierung durch blaue Färbung. Auf DSC-Messdaten basierende Enthalpiewerte sind durch Punkte, von Pulsheiz-Messdaten abgeleitete Werte durch Kreise dargestellt. Die roten Kurven stellen Fitgeraden dar.

CuMnNiSn:

$$H(T) = -130 + 0,427 \cdot T \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.4)$$

$$H(T) = -222 + 0,538 \cdot T \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K}) \quad (5.5)$$

$$H(T) = 2 + 0,510 \cdot T \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.6)$$

Für beide Legierungen ergeben sich große Abweichungen der spezifischen Wärmekapazitäten in den festen Phasen abhängig von der verwendeten Messmethode. Diese werden auf die erhebliche Korrosion der Probenoberflächen beider Legierungen während der DSC-Messungen zurückgeführt.

5.4 Dichte

Gemäß Abschnitt 4.5 wird die Dichte als Funktion der Temperatur aus der mittels CCD-Kamerasystem gemessenen Volumenausdehnung der Proben ermittelt. Die quadratische relative Durchmesseränderung der Drahtproben ist in Abbildung 5.5 für beide Legierungen darstellt, wobei die Daten unter Berücksichtigung einer relativen Ausdehnung bei Raumtemperatur von $\frac{d^2}{d_0^2}(298 \text{ K}) = 1$ mit Regressionsgeraden gefittet wurden. Die Ausdehnung der CuMnNi-Legierung kann sowohl in der festen Phase, als auch in der flüssigen Phase durch lineare Fitgleichungen beschrieben werden (5.7 und 5.8).

CuMnNi:

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,980 + 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.7)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,986 + 1,04 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}) \quad (5.8)$$

Für die Beschreibung der Expansion der CuMnNiSn-Legierung eignet sich in der festen Phase die quadratische Fit-Gleichung 5.9, in der flüssigen Phase wird die lineare Fitfunktion 5.10 verwendet.

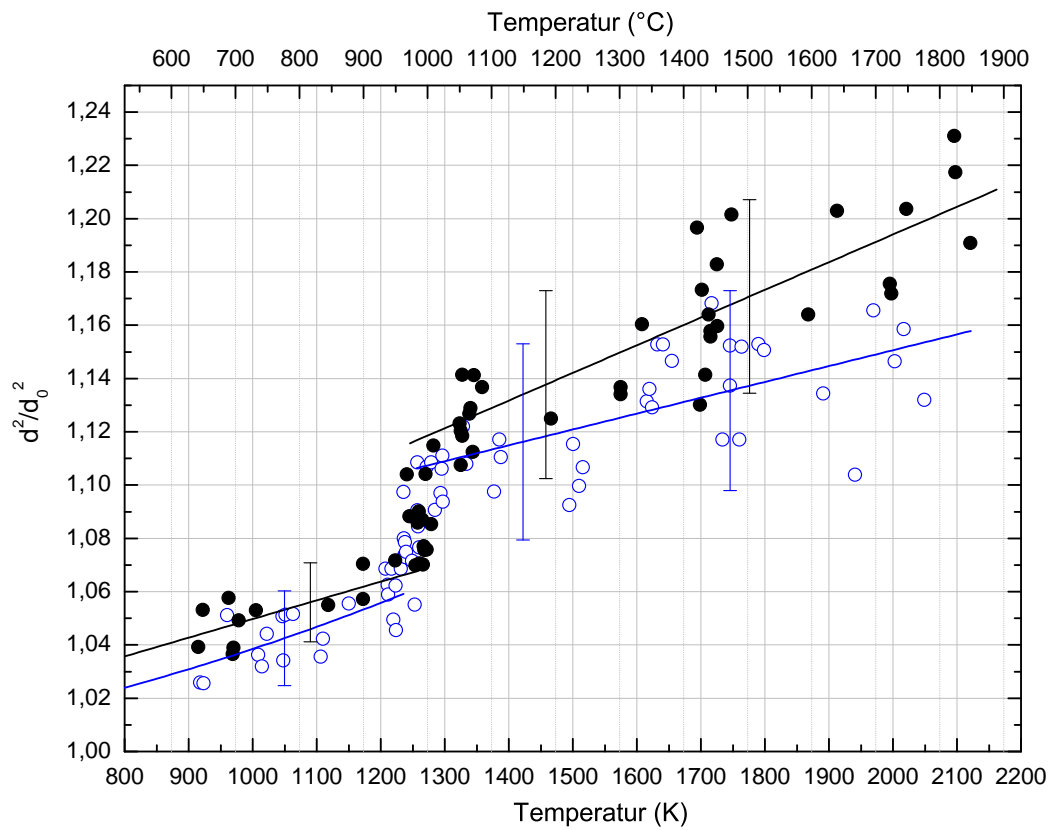


Abbildung 5.5: Quadratische Durchmesseränderung bzw. Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Expansionswerte der CuMnNi-Legierung sind durch schwarze Kreise dargestellt sowie durch eine schwarze Regressionsgerade gefittet. Werte der CuMnNiSn-Legierung werden durch blaue Kreise symbolisiert und entsprechend mit einer blauen Regressionsgeraden gefittet.

CuMnNiSn:

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,994 + 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot T + 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K}) \quad (5.9)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 1,032 + 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}) \quad (5.10)$$

Während das Expansionsverhalten der beiden Legierungen in der festen Phase im betrachteten Temperaturbereich ein ähnliches Verhalten zeigt, weist die CuMnNi-Legierung in der flüssigen Phase eine mit der Temperatur zunehmend größere Expansion im Vergleich zur CuMnNiSn-Legierung auf.

Die aus der thermischen Expansion errechnete Dichte in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Für die CuMnNi-Legierung wird sie in fester und flüssiger Phase durch die linearen Fit-Gleichungen 5.11 und 5.12 beschrieben.

CuMnNi:

$$D(T) = 8534 - 0,533 \cdot T \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.11)$$

$$D(T) = 8333 - 0,651 \cdot T \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}) \quad (5.12)$$

Die Dichte der CuMnNiSn-Legierung wird in der festen Phase durch den quadratischen Fit folgend Gleichung 5.13 dargestellt und der flüssige Bereich durch die lineare Gleichung 5.14 beschrieben.

CuMnNiSn:

$$D(T) = 8482 - 0,174 \cdot T - 2,24 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K}) \quad (5.13)$$

$$D(T) = 8077 - 0,394 \cdot T \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}) \quad (5.14)$$

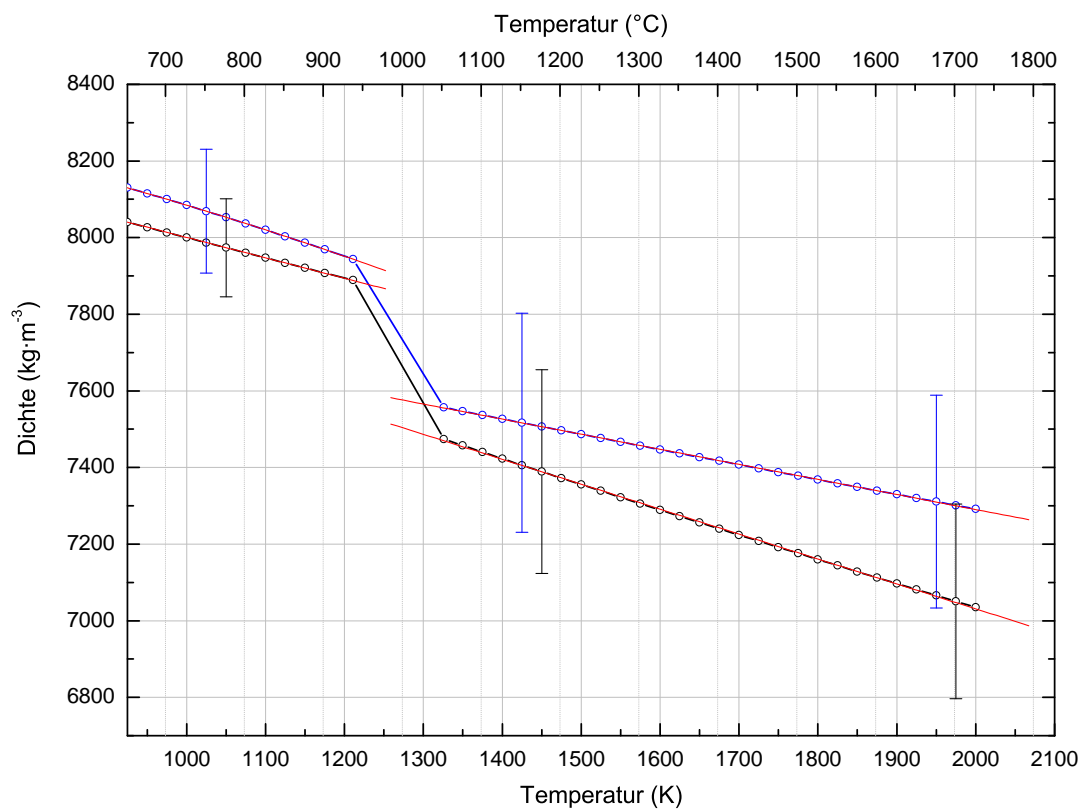


Abbildung 5.6: Darstellung der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur. Schwarze Kreise entsprechen den Datenpunkten der CuMnNi-Legierung, blaue Kreise jenen der CuMnNiSn-Legierung. Die zugehörigen Fit-Funktionen werden durch rote Kurven dargestellt.

5.5 Spezifischer Elektrischer Widerstand

Aus den direkt gemessenen elektrischen Größen und der Probengeometrie bei Raumtemperatur wird nach Abschnitt 4.4 der volumenunkorrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho_{IG}(T)$ ermittelt. Durch Berücksichtigung der thermischen Expansion wird dieser auf seine tatsächliche temperaturabhängige Geometrie bezogen und ergibt den spezifischen elektrischen Widerstand $\rho(T)$ gemäß Gleichung 4.12. Sowohl der volumenunkorrigierte, als auch der tatsächliche spezifische elektrische Widerstand sind in Abbildung 5.7 für beide Legierungen dargestellt. Im Temperaturbereich bis ca. 1000 K basiert die Temperaturzuordnung auf einem Enthalpievergleich zwischen DSC- und Pulsheizmessung, während die Temperatur oberhalb dieses Bereiches pyrometrisch ermittelt wurde (Temperaturermittlung gemäß Abschnitt 4.1). Die elektrischen Widerstände beider Legierungen weisen in volumenunkorrigierter Form in einem weiten Temperaturbereich der festen Phase, zwischen 450 K und 1000 K, einen mit der Temperatur abnehmenden Widerstand auf. Während dieses ungewöhnliche Widerstandverhalten durch Berücksichtigung der thermischen Expansion für die CuMnNi-Legierung auf einen annähernd konstanten Wert in diesem Temperaturbereich ausgeglichen wird, bleibt die fallende Charakteristik des spezifischen elektrischen Widerstandes der CuMnNiSn-Legierung erhalten.

Das Widerstandverhalten der CuMnNi-Legierung in volumenunkorrigierter Form wird in der festen Phase durch die Fit-Funktionen 5.15 und 5.16 beschrieben. Für die flüssige Phase wird die lineare Fitgleichung 5.17 verwendet. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Probengeometrie ergibt sich für die feste Phase eine Beschreibung gemäß den Fitfunktionen 5.18 und 5.19. Das lineare Verhalten der flüssigen Phase wird durch die Geradengleichung 5.20 dargestellt.

CuMnNi:

$$\rho_{IG}(T) = 0,43 + 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1,29 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 7,1 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.15)$$

$$\rho_{IG}(T) = 0,470 - 1,17 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6,6 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.16)$$

$$\rho_{IG}(T) = 0,430 + 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.17)$$

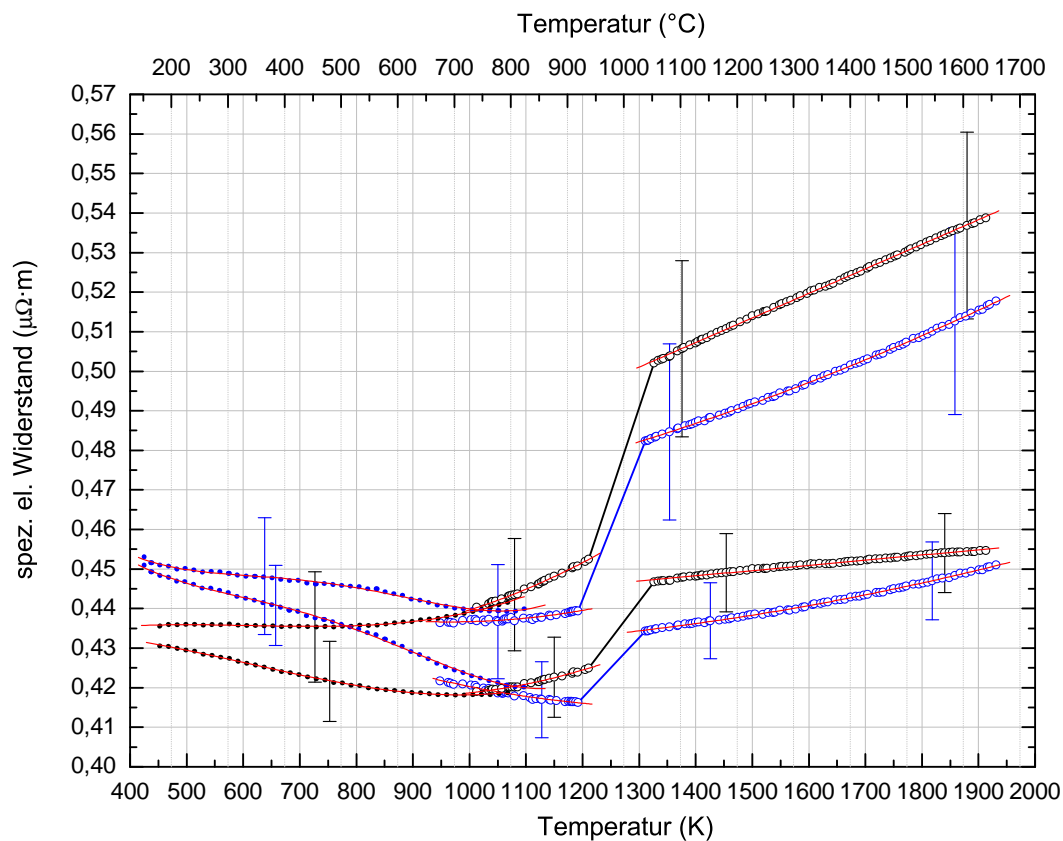


Abbildung 5.7: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur. Datenpunkte der CuMnNi-Legierung werden durch schwarze Farbmarkierungen beschrieben, Daten der CuMnNiSn-Legierung durch blaue Einfärbung. Punktförmige Markierungen beschreiben Werte deren Temperaturzuordnung auf Grundlage von DSC-Messwerten abgeleitet wurden. Kreise symbolisieren Daten mit pyrometrisch ermittelter Temperaturabhängigkeit. Fitfunktionen sind durch den Datenmarkierungen überlagerte rote Kurven dargestellt. Die jeweils unteren von identisch markierten Kurven bzw. identisch markierten Datenpunkt-Folgen beschreiben Daten von volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerständen, höher liegende entsprechend spezifische elektrische Widerstände mit berücksichtigter thermischer Expansion.

$$\rho(T) = 0,420 + 8,2 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1,39 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 7,6 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K})$$

(5.18)

$$\rho(T) = 0,467 - 9,9 \cdot 10^{-5} \cdot T + 7,2 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K})$$

(5.19)

$$\rho(T) = 0,420 + 6,2 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K})$$

(5.20)

Die CuMnNiSn-Legierung wird in volumenunkorrigierter Form in der festen Phase durch die Gleichungen 5.21 und 5.22 beschrieben, sowie im flüssigen Bereich durch Gleichung 5.23. Die tatsächliche Probenausdehnung führt in der festen Phase zu einer Beschreibung gemäß den Gleichungen 5.24 und 5.25. Für die flüssige Phase eignet sich die quadratische Fitgleichung 5.26.

CuMnNiSn:

$$\rho_{\text{IG}}(T) = 0,58 - 6,9 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,42 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,32 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 4,4 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

(450 K ≤ T ≤ 1100 K)

(5.21)

$$\rho_{\text{IG}}(T) = 0,488 - 1,06 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,8 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K})$$

(5.22)

$$\rho_{\text{IG}}(T) = 0,437 - 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K})$$

(5.23)

$$\rho(T) = 0,58 - 7,1 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,48 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,36 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 4,5 \cdot 10^{-13} \cdot T^4$$

(450 K ≤ T ≤ 1100 K)

(5.24)

$$\rho(T) = 0,486 - 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5,3 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K})$$

(5.25)

$$\rho(T) = 0,455 - 3 \cdot 10^{-6} \cdot T + 1,8 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K})$$

(5.26)

5.6 Wärmeleitfähigkeit

Auf Basis der Gültigkeit des *Wiedemann-Franz'schen Gesetzes*, gemäß Abschnitt 4.6, wurde die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung 4.18 berechnet (Abbildung 5.8). Die sehr gute Übereinstimmung der Wärmeleitfähigkeitsdaten im Übergangsbereich der beiden Temperaturmessmethoden (bei ca. 1000 K) setzt sich als Folge der guten Entsprechung der spezifischen elektrischen Widerstandswerte für beide Legierungen weiter fort.

Für die CuMnNi-Legierung ergibt sich im festen Temperaturbereich die quadratische Fit-Gleichung 5.27 für Daten mittels DSC-Temperaturzuordnung und Gleichung 5.28 für die Abhängigkeit von pyrometrisch ermittelten Temperaturwerten. Der flüssige Bereich wird durch Gleichung 5.29 beschrieben.

CuMnNi:

$$\lambda(T) = -1,74 + 6,176 \cdot T^{-2} - 4,23 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.27)$$

$$\lambda(T) = -10,68 + 8,268 \cdot T^{-2} - 1,627 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.28)$$

$$\lambda(T) = 5,15 + 4,968 \cdot T^{-2} - 3,61 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.29)$$

Die CuMnNiSn-Legierung wird im festen Bereich durch Gleichung 5.30 und 5.31 dargestellt. Für den flüssigen Bereich ergibt sich eine Beschreibung nach Gleichung 5.32.

CuMnNiSn:

$$\lambda(T) = 0,25 + 5,247 \cdot T^{-2} + 2,89 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.30)$$

$$\lambda(T) = -8,50 + 7,351 \cdot T^{-2} - 8,90 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K}) \quad (5.31)$$

$$\lambda(T) = -4,83 + 6,415 \cdot T^{-2} - 7,41 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.32)$$

Die Wärmeleitfähigkeitskurven der beiden Legierungen zeigen im festen Phasenzustand eine große Ähnlichkeit und separieren erst in der flüssigen Phase in etwas größerem Ausmaß.

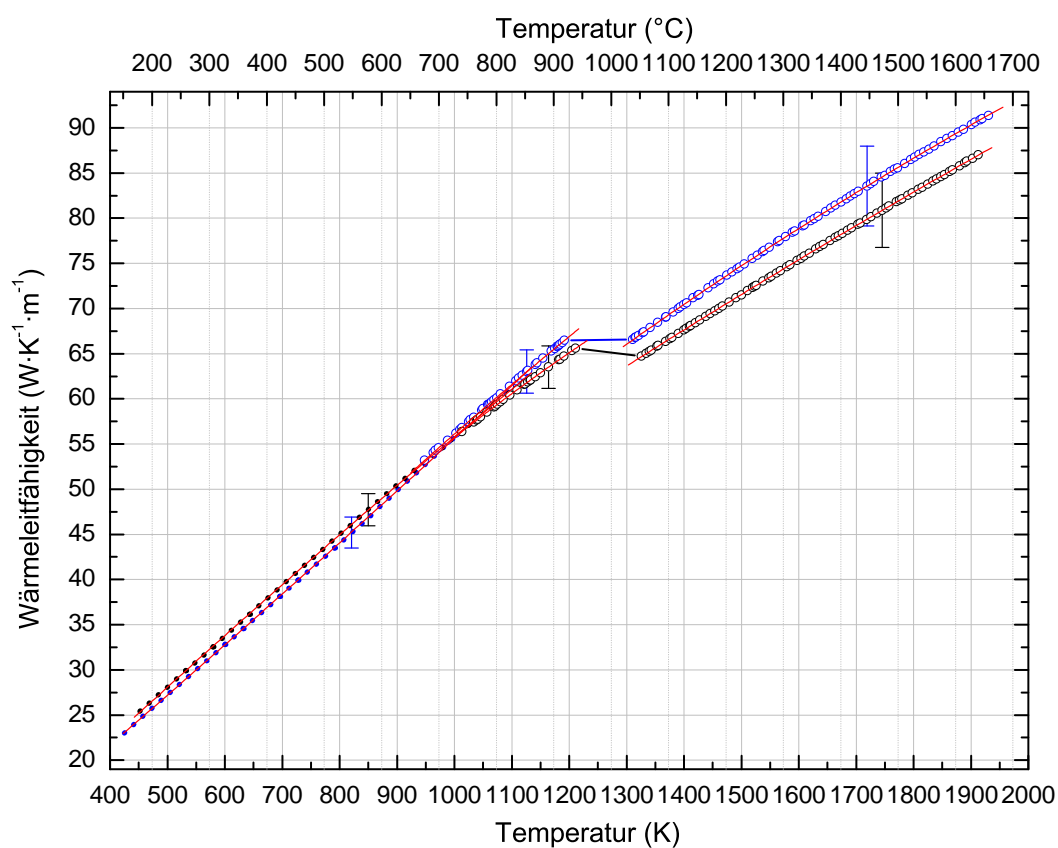


Abbildung 5.8: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Datenpunkte der CuMnNi-Legierung werden durch schwarze Farbmarkierungen beschrieben, Daten der CuMnNiSn-Legierung durch blaue Einfärbung. Punktförmige Markierungen beschreiben Werte deren Temperaturzuordnung auf Grundlage von DSC-Messwerten abgeleitet wurden. Kreise symbolisieren Daten mit pyrometrisch ermittelter Temperaturabhängigkeit. Fitfunktionen sind durch den Datenmarkierungen überlagerte rote Kurven dargestellt.

5.7 Temperaturleitfähigkeit

Aus der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich die Temperaturleitfähigkeit, gemäß Abschnitt 4.7, durch Berücksichtigung der Wärmekapazität des Materials, wobei für die Berechnung die Gültigkeit des *Wiedemann-Franz'schen Gesetzes* angenommen wurde. Die in Abbildung 5.9 für die CuMnNi- und CuMnNiSn-Legierung dargestellten Temperaturleitfähigkeiten zeigen für beide Materialien große Abweichungen zwischen Daten, deren Temperaturabhängigkeit mittels DSC-Enthalpie-Zuordnung erfolgte (in Abbildung 5.9 durch Punkte dargestellt) und Daten die auf pyrometrisch ermittelten Temperaturwerten basieren (in Abbildung 5.9 durch Kreise dargestellte Datenpunkte). Diese schlechte Übereinstimmung ist auf die in Abschnitt 5.3 gezeigten großen Unterschiede der Wärmekapazitäten, abhängig von der verwendeten Messmethode, zurückzuführen und ergibt sich ursächlich aus der erheblich auftretenden Korrosion der Probenoberflächen beider Legierungen während der DSC-Messungen. Zusätzlich zur indirekten Abhängigkeit der thermophysikalischen Größen von DSC-Wärmekapazitäten im tiefen Temperaturbereich (unter 1000 K), durch die mittels Enthalpievergleich zwischen den Messmethoden zugeordneten Temperaturen, findet die spezifische Wärmekapazität auch direkten Eingang in die Temperaturleitfähigkeits-Formel 4.20. Dadurch ergibt sich eine Kumulation der nur bedingt vertrauenswürdigen DSC-Wärmekapazitätseinflüsse in einer beträchtlichen Abweichung, die eine Aussagefähigkeit der Temperaturleitfähigkeitsdaten im Temperaturbereich bis ca. 1000 K nur mit Vorbehalt erlaubt.

Die Temperaturleitfähigkeit der CuMnNi-Legierung wird im festen Bereich durch die auf DSC-Wärmekapazitäten basierende Gleichung 5.33 und durch die auf Pulsheiz-Wärmekapazitäten basierende Gleichung 5.34 beschrieben. Der flüssige Bereich wird durch die lineare Fitgleichung 5.35 dargestellt.

CuMnNi:

$$a(T) = -0,04 + 1,55 \cdot T^{-3} \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.33)$$

$$a(T) = -0,25 + 1,77 \cdot T^{-3} - 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1015 \text{ K} \leq T \leq 1211 \text{ K}) \quad (5.34)$$

$$a(T) = 0,09 + 1,09 \cdot T^{-3} \quad (1326 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.35)$$

Für die CuMnNiSn-Legierung ergibt sich im festen Bereich für auf DSC-Wärmekapazitäten

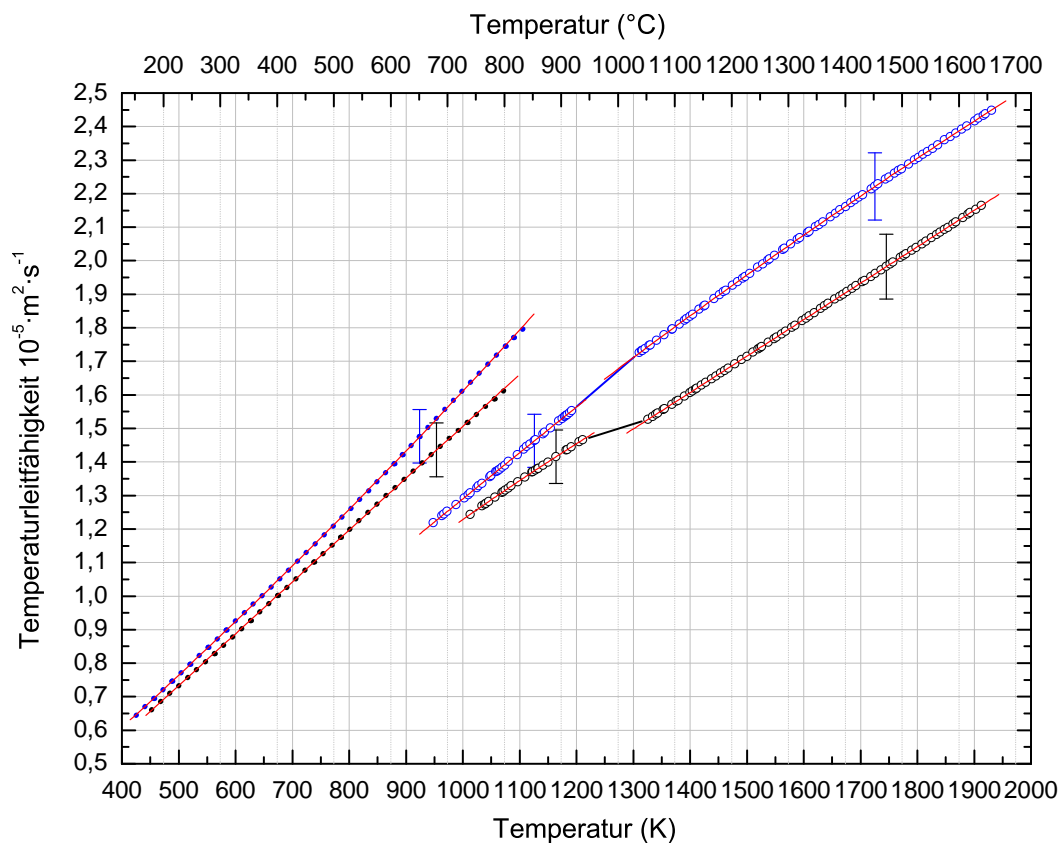


Abbildung 5.9: Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Datenpunkte der CuMnNi-Legierung werden durch schwarze Farbmarkierungen beschrieben, Daten der CuMnNiSn-Legierung durch blaue Einfärbung. Punktförmige Markierungen beschreiben Werte deren Temperaturzuordnung auf Grundlage von DSC-Messwerten abgeleitet wurden. Kreise symbolisieren Daten mit pyrometrisch ermittelter Temperaturabhängigkeit. Fitfunktionen sind durch den Datenmarkierungen überlagerte rote Kurven dargestellt.

basierenden Temperaturleitfähigkeitswerte Gleichung 5.36 und im Pulsheizbereich Gleichung 5.37. Im flüssigen Bereich eignet sich eine Beschreibung mit Gleichung 5.38.

CuMnNiSn:

$$a(T) = 0,03 + 13,6 \cdot T^{-3} + 2,2 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (450 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}) \quad (5.36)$$

$$a(T) = -0,15 + 1,49 \cdot T^{-3} - 6 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (960 \text{ K} \leq T \leq 1192 \text{ K}) \quad (5.37)$$

$$a(T) = -0,16 + 1,62 \cdot T^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1311 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}) \quad (5.38)$$

6 Weiterführende Untersuchungen

Eine elementare Schwierigkeit der Messung von Eigenschaften makroskopischer Objekte stellt häufig die Unkenntnis der mikro- und mesoskopischen Struktur des Untersuchungsobjektes und deren Einfluss auf das Messergebnis dar. Diese Problematik zeigt sich bei der Untersuchung von metallischen Legierungen dadurch, dass sich das System praktisch selten in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, welches die Voraussetzung für reproduzierbare Aussagen über ein System darstellt. Abhängig von verwendeter Messmethode und Komplexität der Legierungsstruktur, die stark von der Vorbehandlung des Materials bestimmt wird, erreicht man eine Annäherung an dieses Gleichgewicht in unterschiedlicher Qualität und Quantität. Gleichzeitig werden in der praktischen Anwendung zur Erreichung bestimmter Materialeigenschaften gezielt strukturelle Abweichungen vom Gleichgewichtszustand in ein Material eingebracht, wodurch die Zweckmäßigkeit der Gleichgewichtszustandsmessungen zum Teil konterkariert wird. Ein umfangreicher Überblick der Eigenschaften einer Legierung wird letztlich durch das Untersuchen von durch unterschiedliche Vorbehandlung eingestellten Strukturen, mit im Aufbau möglichst verschiedenen Messmethoden erreicht.

Im Rahmen von grundsätzlichen Überlegungen zur Validität und Optimierungsmöglichkeit bezüglich der Genauigkeit der ermittelten Daten wurden Pulsheiz-Messungen von zuvor wärmebehandelten CuMnNi- und CuMnNiSn-Proben durchgeführt und mit den nach Abschnitt 5 erhaltenen Daten verglichen. Außerdem wurde versucht, den Emissionsgrad der CuMnNi-Legierung in der flüssigen Phase, unter Verwendung eines DOAPs (*Division of Amplitude Photopolarimeter*) zu bestimmen, um damit die Präzision der pyrometrischen Temperaturbestimmung zu erhöhen.

6.1 Einfluss von Wärmebehandlung

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, inwieweit eine zuvor durchgeführte Wärmebehandlung der beiden Legierungen Einfluss auf die mittels Pulsheizsystem ermittelten thermophysikalischen Daten nimmt, wurden Drahtproben in einem Ofen, unter Argon-Luft-Atmosphäre, mit einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, von Raumtemperatur auf 800°C erhitzt, für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die während des Heizprozesses entstandene Korrosionsschicht wurde mit Schleifpapier entfernt und die Proben mit Aceton gereinigt. Nach dieser Präparation wurden die Proben dem Pulsheizprozess zugeführt.

6.1.1 CuMnNi-Legierung

spezifische Enthalpie

Die spezifische Enthalpie der durch Glühen vorbehandelten CuMnNi-Proben wurde gemäß Abschnitt 4.2 ermittelt und in Abbildung 6.1 gemeinsam mit den Ergebnissen der ohne spezielle Vorbehandlung untersuchten Proben, aus Abschnitt 5.3, dargestellt.

Die Enthalpiewerte werden in der festen Phase durch die linearen Fit-Kurvengleichung 6.1 beschrieben. Für die Beschreibung der flüssigen Phase wird die Fit-Gerade gemäß Gleichung 6.2 verwendet. Die Umwandlungsenthalpie der fest-flüssig Phasentransformation ergibt sich den Fit-Gleichungen folgend zu $\Delta H_s = 254 \text{ kJ/kg}$. Die Steigung der spezifischen Enthalpiekurven ist gemäß Abschnitt 4.3 die spezifische Wärmekapazität, mit einer Größe von $586 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ in der festen Phase, sowie mit einem Wert von $551 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ in der flüssigen Phase.

CuMnNi:

$$H(T) = -247 + 0,586 \cdot T \quad (1040 \text{ K} \leq T \leq 1209 \text{ K}) \quad (6.1)$$

$$H(T) = -18 + 0,551 \cdot T \quad (1331 \text{ K} \leq T \leq 1890 \text{ K}) \quad (6.2)$$

Die geringe Erhöhung der Enthalpiedaten der Legierungsproben mit Wärmebehandlung, im Vergleich zu jenen ohne, kann nicht als relevanter Unterschied bezeichnet werden. Die

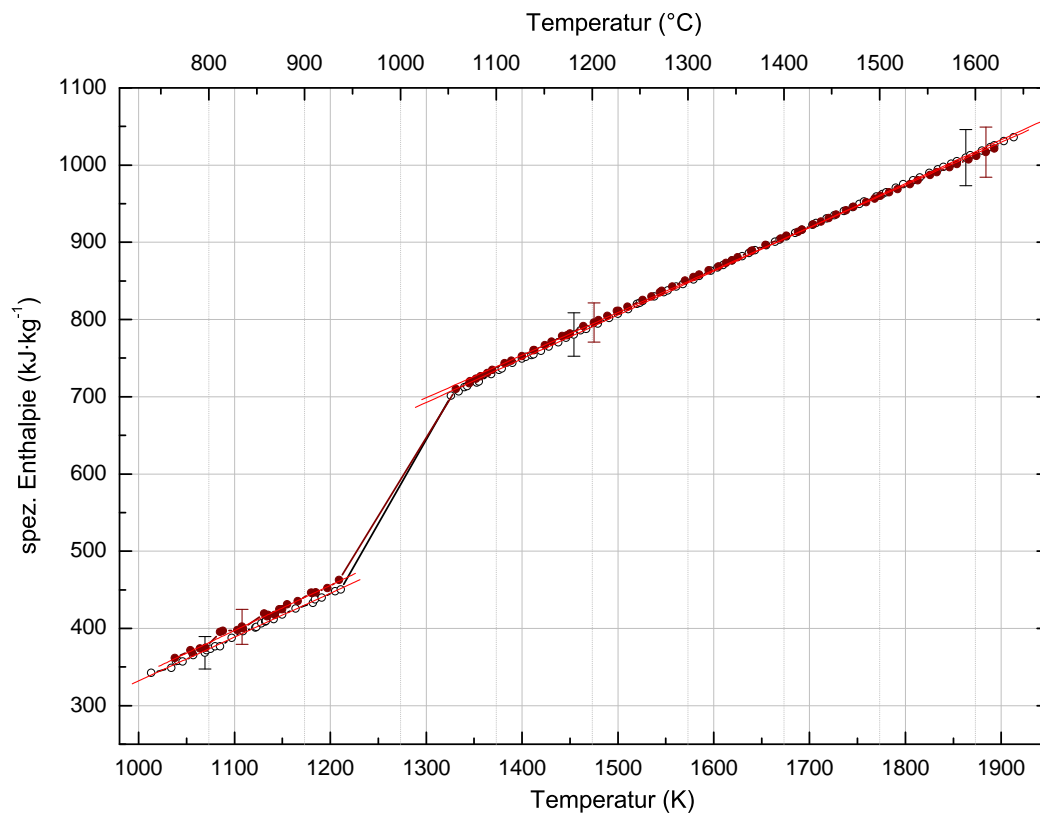


Abbildung 6.1: Darstellung der spezifischen Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte der CuMnNi-Legierung ohne Wärmebehandlung werden durch schwarze Farbmarkierungen beschrieben, jene mit Wärmebehandlung durch braune. Die roten Kurven stellen Fitgeraden dar.

flüssige Phase zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine gute Überdeckung der Enthalpiewerte.

Thermische Expansion

Die quadratische relative Durchmesseränderung der wärmebehandelten Drahtproben ist in Abbildung 6.2 als Vergleich mit den nicht vorbehandelten Proben darstellt, wobei die Daten unter Berücksichtigung einer relativen Ausdehnung bei Raumtemperatur von $\frac{d^2}{d_0^2}(298 \text{ K}) = 1$ mit Regressionsgeraden gefittet wurden. Die Ausdehnung kann sowohl in der festen, als auch in der flüssigen Phase durch lineare Fitgleichungen beschrieben werden (6.3 und 6.4).

CuMnNi:

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,980 + 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1040 \text{ K} \leq T \leq 1209 \text{ K}) \quad (6.3)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,985 + 1,21 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (1331 \text{ K} \leq T \leq 1890 \text{ K}) \quad (6.4)$$

Die wärmebehandelten Proben weisen in fester und flüssiger Phase eine höhere Expansion als ihre unbehandelten Pendanten auf, wobei der Unterschied in der festen Phase, aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten bei gleichzeitig relativ großer Streuung, als vernachlässigbar betrachtet werden kann. In der flüssigen Phase zeigt sich trotz großer Datenstreuung eine leichte Zunahme der Expansion als Folge der Wärmebehandlung.

spezifischer elektrischer Widerstand

Gemäß Abschnitt 4.4 ergibt sich der volumenunkorrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho_{IG}(T)$ der CuMnNi-Proben durch Bezug auf die Probengeometrie bei Raumtemperatur und erst als Folge davon, durch Berücksichtigung der thermischen Expansion, der auf die tatsächliche temperaturabhängige Geometrie bezogene spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$. Sowohl der volumenunkorrigierte, als auch der tatsächliche spezifische elektrische Widerstand sind in Abbildung 6.3 für wärmebehandelte und unbehandelte CuMnNi-Legierungsproben dargestellt.

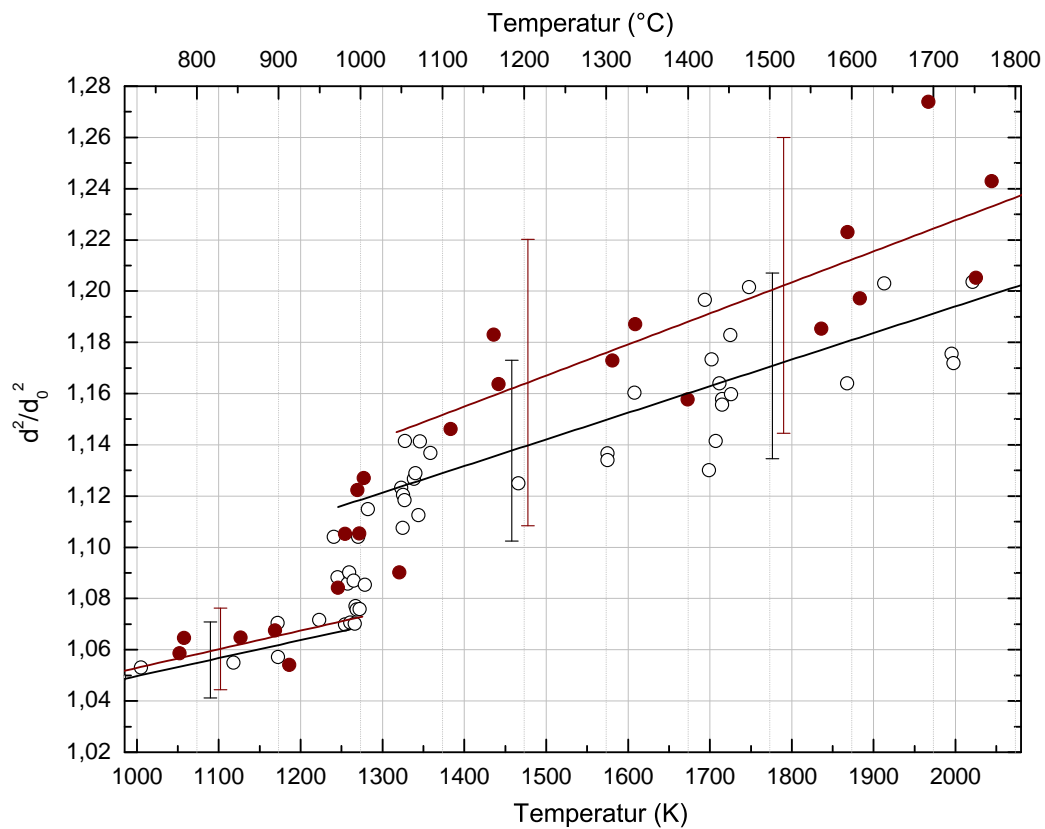


Abbildung 6.2: Quadratische Durchmesseränderung bzw. Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Expansionswerte der wärmebehandelten CuMnNi-Legierung sind durch braune Farbpunkte dargestellt, sowie durch eine braune Regressionsgerade gefittet. Werte der unbehandelten Proben werden durch schwarze Kreise symbolisiert und entsprechend durch eine schwarzen Regressionsgerade dargestellt.

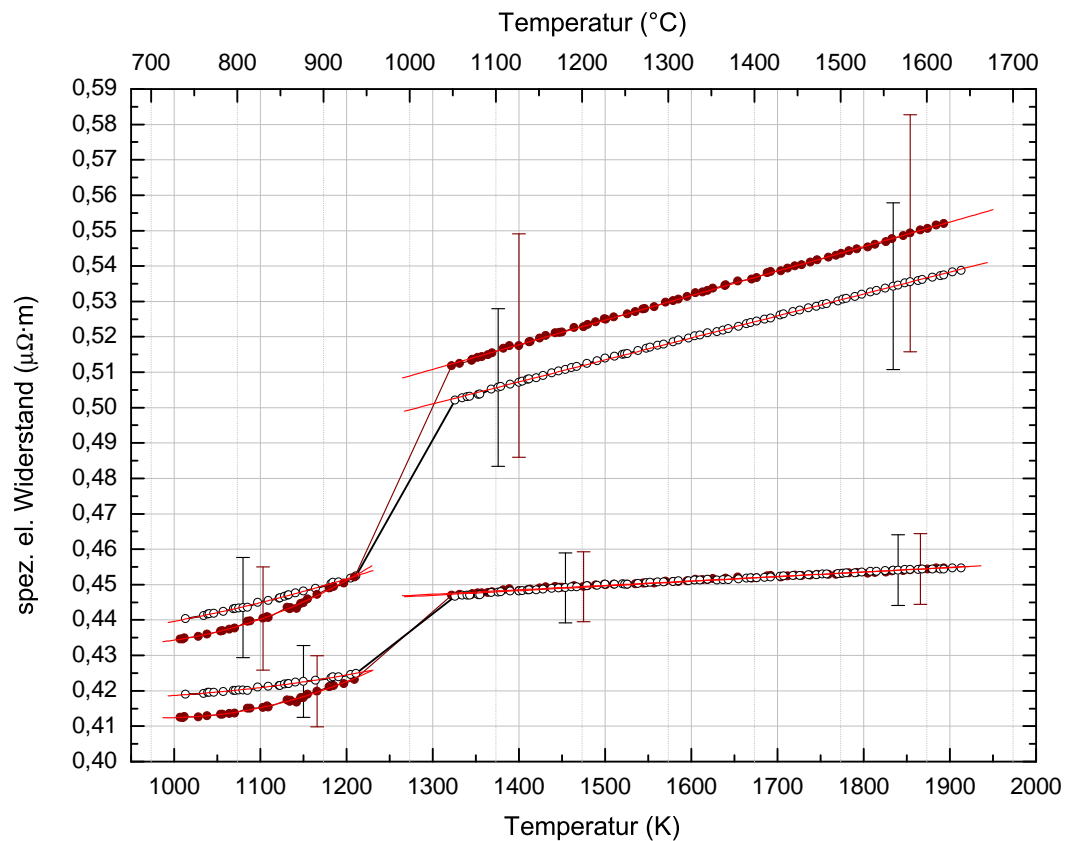


Abbildung 6.3: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur. Datenpunkte der wärmebehandelten CuMnNi-Legierung werden durch braune Farbmarkierungen beschrieben, Daten der unbehandelten Proben durch schwarze Einfärbung. Fitfunktionen sind durch den Datenmarkierungen überlagerte rote Kurven dargestellt. Die jeweils unteren von identisch markierten Kurven bzw. identisch markierten Datenpunkt-Folgen beschreiben Daten von volumenunkorrigierten spezifischen elektrischen Widerständen, höher liegende entsprechend spezifische elektrische Widerstände mit berücksichtigter thermischer Expansion.

Das Widerstandverhalten der wärmebehandelten Proben in volumenunkorrigierter Form wird in der festen Phase durch die Fit-Funktion 6.5 beschrieben. Für die flüssige Phase wird die lineare Fitgleichung 6.6 verwendet. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Probengeometrie ergibt sich für die feste Phase eine Beschreibung gemäß Gleichung 6.7. Das lineare Verhalten der flüssigen Phase wird durch die Geradengleichung 6.8 dargestellt.

CuMnNi:

$$\rho_{IG}(T) = 0,639 - 4,57 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,31 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1038 \text{ K} \leq T \leq 1209 \text{ K}) \quad (6.5)$$

$$\rho_{IG}(T) = 0,431 + 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1331 \text{ K} \leq T \leq 1893 \text{ K}) \quad (6.6)$$

$$\rho(T) = 0,648 - 4,63 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,50 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1038 \text{ K} \leq T \leq 1209 \text{ K}) \quad (6.7)$$

$$\rho(T) = 0,424 + 6,8 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1331 \text{ K} \leq T \leq 1893 \text{ K}) \quad (6.8)$$

Der Vergleich des volumenunkorrigierten elektrischen Widerstands der wärmebehandelten Proben mit seinen unbehandelten Pendanten zeigt eine Verringerung des elektrischen Widerstands in der festen Phase, während im flüssigen Bereich keine Reaktion auf die Wärmebehandlung ersichtlich ist. Erst unter Berücksichtigung der thermischen Expansion der Proben ergibt sich eine Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands im flüssigen Phasenbereich, während in die feste Phase aufgrund des annähernd identischen Expansionsverhaltens von wärmebehandelten und unbehandelten Proben in diesem Bereich kaum auf die Wärmebehandlung zurückzuführende Ausdehnungseinflüsse einfließen.

6.1.2 CuMnNiSn-Legierung

spezifische Enthalpie

Die spezifische Enthalpie der durch Glühen vorbehandelten CuMnNiSn-Proben ist in Abbildung 6.4 gemeinsam mit den Ergebnissen der ohne spezielle Vorbehandlung untersuchten Proben, aus Abschnitt 5.3, dargestellt.

Die Enthalpiewerte werden in der festen Phase durch die lineare Fit-Kurvengleichung 6.9 beschrieben. Für die Beschreibung der flüssigen Phase wird die Fit-Gerade gemäß Gleichung 6.10 verwendet.

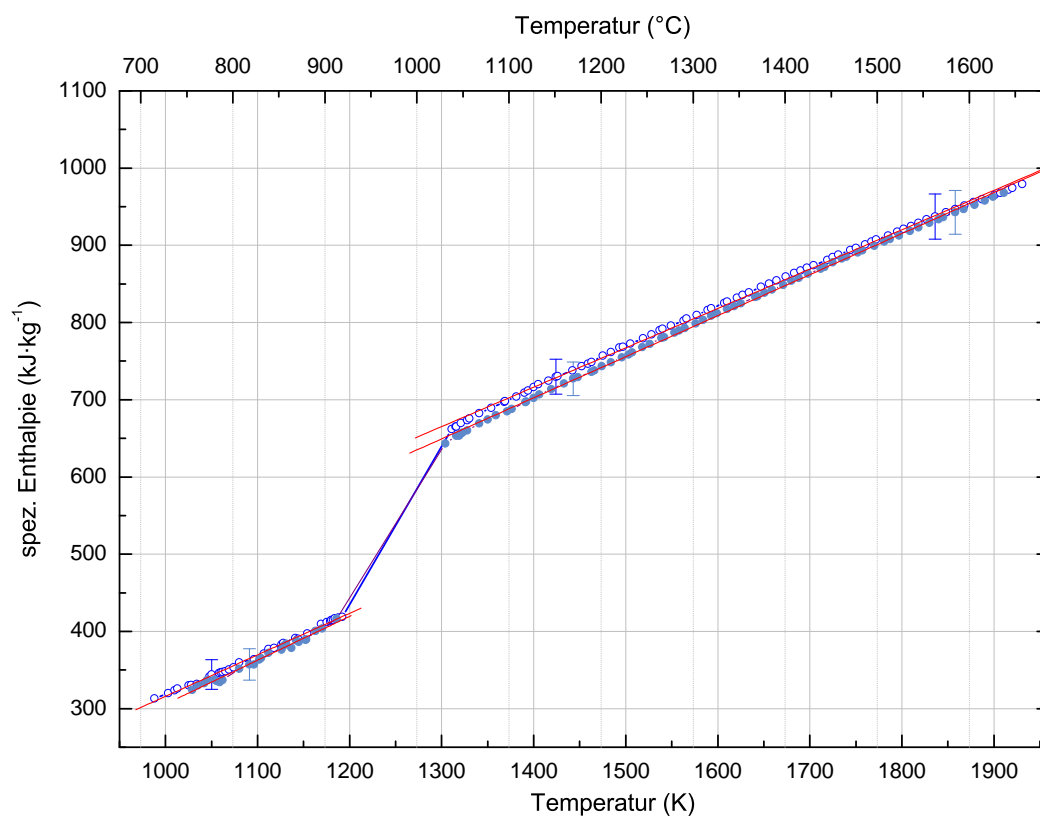


Abbildung 6.4: Darstellung der spezifischen Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte der CuMnNiSn-Legierung ohne Wärmebehandlung werden durch dunkelblaue Farbmarkierungen beschrieben, jene mit Wärmebehandlung durch hellblaue. Die roten Kurven stellen Fitgeraden dar.

chung 6.10 verwendet. Die Umwandlungsenthalpie der fest-flüssig Phasentransformation ergibt sich den Fit-Gleichungen folgend zu $\Delta H_s = 240$ kJ/kg. Die Steigung der spezifischen Enthalpiekurven ist gemäß Abschnitt 4.3 die spezifische Wärmekapazität mit einer Größe von 568 kJ/(kg · K) in der festen Phase, sowie mit einem Wert von 532 kJ/(kg · K) in der flüssigen Phase.

CuMnNiSn:

$$H(T) = -262 + 0,568 \cdot T \quad (1030 \text{ K} \leq T \leq 1186 \text{ K}) \quad (6.9)$$

$$H(T) = -42 + 0,532 \cdot T \quad (1304 \text{ K} \leq T \leq 1910 \text{ K}) \quad (6.10)$$

Die Enthalpiewerte der geglühten Proben liegen sowohl in fester Phase, als auch im überwiegenden Teil des flüssigen Bereiches, leicht niedriger als die entsprechenden Werte der unbehandelten Proben. Der Unterschied kann aufgrund seines geringen Ausmaßes nicht als dezidiert aussagekräftig bezeichnet werden.

thermische Expansion

Die quadratische relative Durchmesseränderung der wärmebehandelten Drahtproben ist in Abbildung 6.5 als Vergleich mit den nicht vorbehandelten Proben darstellt, wobei die Daten unter Berücksichtigung einer relativen Ausdehnung bei Raumtemperatur von $\frac{d^2}{d_0^2}(298 \text{ K}) = 1$ mit Regressionsgeraden gefittet wurden. Die Ausdehnung kann in der festen Phase durch die quadratische Regressionsgeradengleichung 6.11 beschrieben werden, in der flüssigen Phase durch die lineare Gleichung 6.12.

CuMnNiSn:

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 1,003 - 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot T + 7,5 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1030 \text{ K} \leq T \leq 1186 \text{ K}) \quad (6.11)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,965 + 1,21 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (1304 \text{ K} \leq T \leq 1910 \text{ K}) \quad (6.12)$$

Im Vergleich zu den unbehandelten Proben zeigt sich eine Zunahme der Expansion sowohl in fester, als auch in flüssiger Phase.

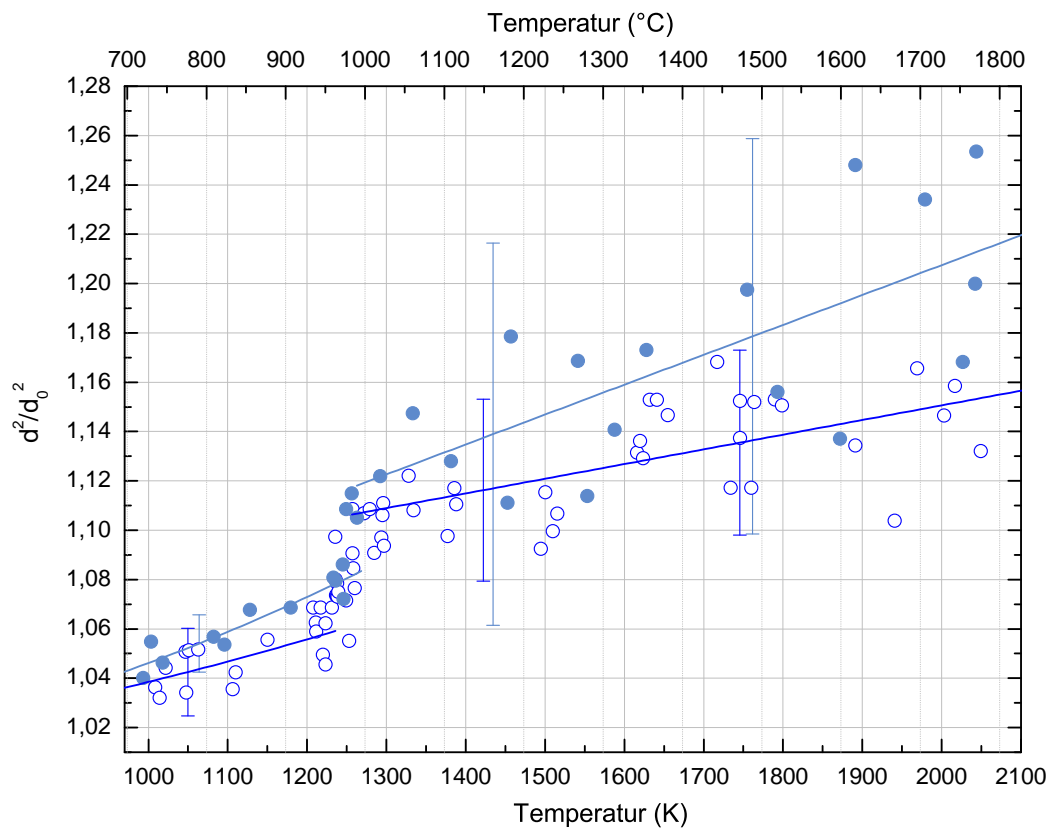


Abbildung 6.5: Quadratische Durchmesseränderung bzw. Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Expansionswerte der wärmebehandelten CuMnNiSn-Legierung sind durch hellblaue Farbpunkte dargestellt, sowie durch eine hellblaue Regressionsgerade gefittet. Werte der unbehandelten Proben werden durch dunkelblaue Kreise symbolisiert und entsprechend durch eine dunkelblaue Regressionsgerade dargestellt.

spezifischer elektrischer Widerstand

Gemäß Abschnitt 4.4 ergibt sich der volumenunkorrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho_{IG}(T)$ durch Bezug auf die Probengeometrie bei Raumtemperatur und erst als Folge davon, durch Berücksichtigung der thermischen Expansion, der auf die tatsächliche temperaturabhängige Geometrie bezogene spezifische elektrischen Widerstand $\rho(T)$. Sowohl der volumenunkorrigierte, als auch der tatsächliche spezifische elektrische Widerstand sind in Abbildung 6.6 für wärmebehandelte und unbehandelte CuMnNiSn-Legierungsproben dargestellt.

Das Widerstandverhalten der wärmebehandelten Proben in volumenunkorrigierter Form wird in der festen Phase durch die Fit-Funktion 6.13 beschrieben. Für die flüssige Phase wird die lineare Fitgleichung 6.14 verwendet. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Probengeometrie ergibt sich für die feste Phase eine Beschreibung gemäß Gleichung 6.15. Das lineare Verhalten der flüssigen Phase wird durch die Geradengleichung 6.16 dargestellt.

CuMnNiSn:

$$\rho_{IG}(T) = 0,548 - 2,79 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,40 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1030 \text{ K} \leq T \leq 1186 \text{ K}) \quad (6.13)$$

$$\rho_{IG}(T) = 0,427 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot T \quad (1304 \text{ K} \leq T \leq 1910 \text{ K}) \quad (6.14)$$

$$\rho(T) = 0,561 - 3,15 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,81 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1030 \text{ K} \leq T \leq 1186 \text{ K}) \quad (6.15)$$

$$\rho(T) = 0,411 + 5,84 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1304 \text{ K} \leq T \leq 1910 \text{ K}) \quad (6.16)$$

Die Wärmebehandlung zieht eine massive Änderung der elektrischen Widerstandscharakteristik der CuMnNiSn-Legierung nach sich. Der mit der Temperatur fallende elektrische Widerstand in der festen Phase der volumenunkorrigierten Kurven der nicht vorbehandelten Proben verschwindet zugunsten eines konstanten, beziehungsweise mit der Temperatur leicht zunehmenden Widerstandsverhaltens. Unter Berücksichtigung der thermischen Expansion zeigt der Widerstand einen, im Vergleich zu den Proben ohne Wärmebehandlung die ein konstantes Temperaturverhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes aufweisen, starken Anstieg des Temperaturkoeffizienten. In der flüssigen Phase zeigt der elektrische Widerstand der wärmebehandelten Proben in volumenunkorrigierter Form ein

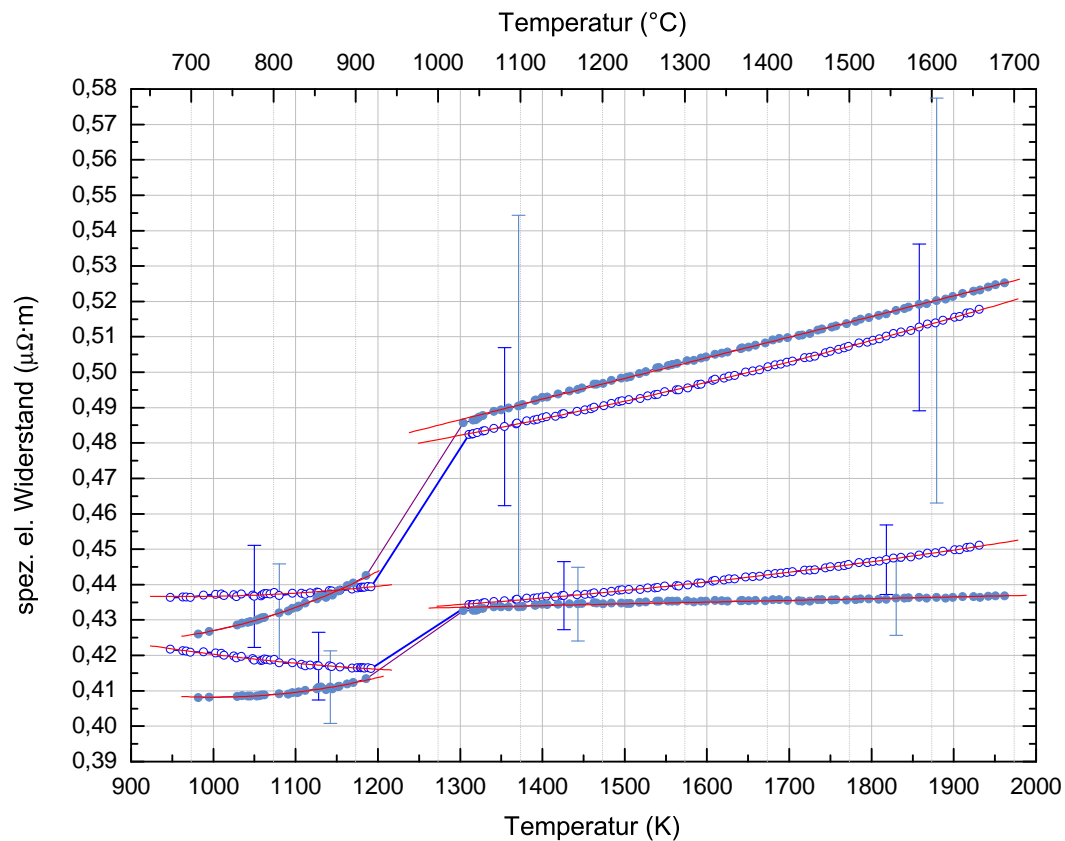


Abbildung 6.6: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur. Datenpunkte der wärmebehandelten CuMnNiSn-Legierung werden durch hellblaue Farbmarkierungen beschrieben, Daten der unbehandelten Proben durch dunkelblaue Einfärbung. Fitfunktionen sind durch den Datenmarkierungen überlagerte rote Kurven dargestellt. Die jeweils unteren von identisch markierten Kurven bzw. identisch markierten Datenpunkt-Folgen beschreiben Daten von volumenunkorrigierten spezifischen elektrischen Widerständen, höher liegende entsprechend spezifische elektrische Widerstände mit berücksichtigter thermischer Expansion.

leichtes Absinken auf einen annähernd konstanten Wert im flüssigen Phasenbereich, der unter Berücksichtigung der vergrößerten Expansion der wärmebehandelten Proben, ein in Bezug auf die Steigung den unbehandelten Proben ähnliches Verhalten, jedoch mit erhöhten Widerstandswerten annimmt.

6.2 Photopolarimetrische Emissionsgradbestimmung

Für eine exakte Temperaturbestimmung unter Verwendung pyrometrischer Messmethoden ist die Kenntnis des temperatur- und wellenlängenabhängigen Emissionsgrades der untersuchten Materialprobe unumgänglich. Aufgrund dessen Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge sind jedoch selten Literaturdaten verfügbar, weshalb in der praktischen Anwendung häufig mit Näherungen und Abschätzungen des Emissionsgrades gearbeitet wird. Eine Möglichkeit den Emissionsgrad zu bestimmen bietet die Methode der Ellipsometrie, bei welcher aus der Änderung des Polarisationszustandes einer an der Probe reflektierten elektromagnetischen Welle der normale, spektrale Emissionsgrad abgeleitet wird.

Im verwendeten Messaufbau eines $\mu\text{s-Division-of-Amplitude Photopolarimeter}$ ($\mu\text{s-DOAP}$), Abbildung 6.7, wurde ein Laserstrahl mit bekannter Wellenlänge ($\lambda = 684,5 \text{ nm}$) und definiertem Polarisationszustand nach Reflexion an der Probenoberfläche mit einem *Polarization State Detektor* (PSD), welcher eine Zerlegung des Strahls mit einem Strahlenteiler und zwei Prismen in vier linear polarisierte Teilstrahlen und eine anschließende Intensitätsdetektion mit Photodioden vornimmt, vermessen. Die vier gemessenen Intensitäten \mathbf{I} stehen in Relation zum 4-dimensionalen *Stokes-Vektor*¹ \mathbf{S} , der eine vollständige Beschreibung des Polarisationszustandes des reflektierten Laserstrahls ermöglicht (siehe Gleichung 6.17), wenn der apparative Einfluss der Messanordnung in einer Gerätematrix \mathbf{M} , dargestellt in Gleichung 6.18, berücksichtigt wird.

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{ges} \\ I_0 - I_{\frac{\pi}{2}} \\ I_{+\frac{\pi}{4}} - I_{-\frac{\pi}{4}} \\ I_{rz} - I_{lz} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

¹Eine detaillierte Beschreibung des Stokes-Formalismus ist in der Arbeit von [3] zu finden.

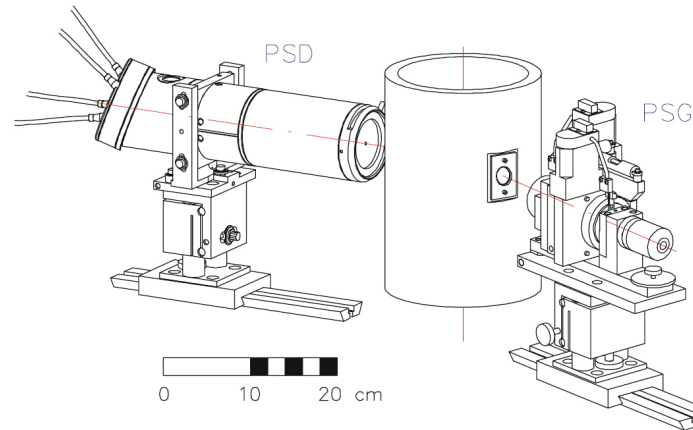


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der μ s-Division-of-Amplitude Photopolarimeteranordnung. Abbildung entnommen aus [12](S.66).

I_{ges}	... Gesamtintensität
$I_0 - I_{\frac{\pi}{2}}$... Differenz der Intensitäten in Richtung 0 und $\frac{\pi}{2}$
$I_{+\frac{\pi}{4}} - I_{-\frac{\pi}{4}}$... Differenz der Intensitäten in Richtung $+\frac{\pi}{4}$ und $-\frac{\pi}{4}$
$I_{rz} - I_{lz}$... Differenz der Intensitäten der rechts und links zirkular polarisierten Anteile

$$\mathbf{I} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{S} \quad (6.18)$$

Die Gerätematrix wird durch Kalibration der Messanordnung mittels statistischer Methoden ermittelt, indem definierte Polarisationszustände durch einen *Polarization State Generator* (PSG) vorgegeben und die resultierenden Intensitäten gemessen werden. Eine Beschreibung hierzu ist in [12] zu finden.

Aus dem auf diese Weise bestimmten Stokes-Vektor kann unter Verwendung der *Müller-Matrix* für die Reflexion an einer Oberfläche, mit der Randbedingung eines $+\frac{\pi}{4}$ linear polarisierten Laserstrahls der für die Messung verwendet wurde, ein Zusammenhang zwischen den Stokes-Vektorkomponenten und den komplexen Brechungsindizes von Umgebungsmedium $\underline{n}_1 = n_1 - i \cdot k_1$ und reflektierendem Material $\underline{n}_2 = n_2 - i \cdot k_2$ ermittelt werden (Ableitung dargelegt in [6]). Unter den Bedingungen eines transparenten Umgebungsmediums und nicht auftretender Transmission durch das reflektierende Material, ergibt sich

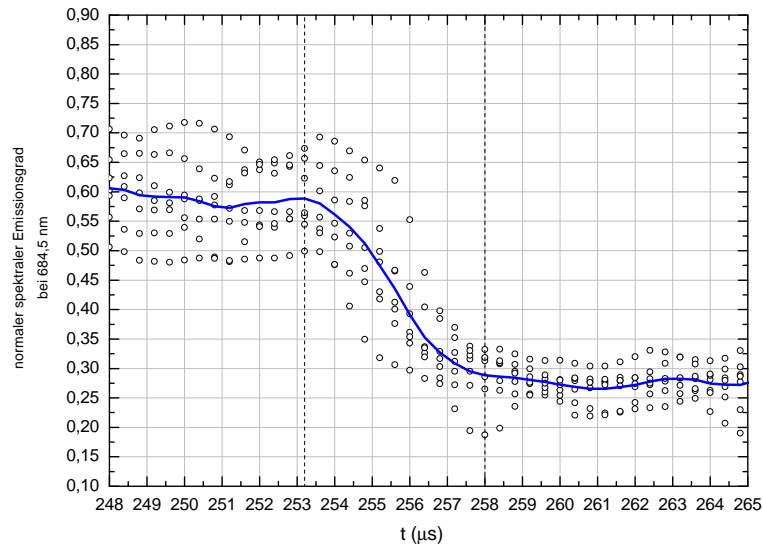
der normale spektrale Emissionsgrad ϵ zu:

$$\epsilon = \frac{4n_1n_2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (6.19)$$

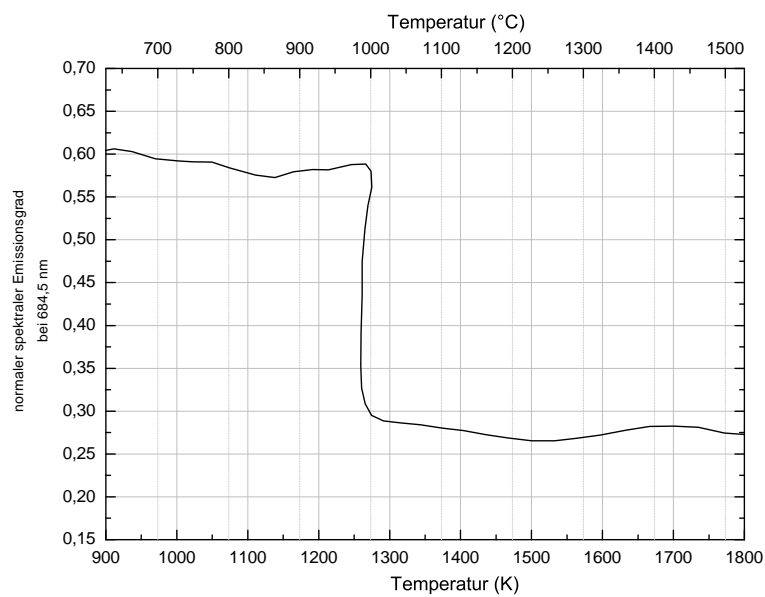
Emissionsgradbestimmung der CuMnNi-Legierung

Der normale spektrale Emissionsgrad wurde während dem Pulsheizen von CuMnNi Drahtproben bei der durch den verwendeten Laser vorgegebenen Wellenlänge von $\lambda = 684,5$ nm ermittelt, dargestellt in Abbildung 6.8. Aufgrund der Abhängigkeit der Laserstrahlreflexion von der durch die Vorbehandlung mit Schleifpapier gezeichneten Probenoberflächenstruktur können den Emissionsgrad charakterisierende Werte nur im flüssigen Phasenbereich, in welchem sich die Probenoberfläche durch eine glatte strukturelle Beschaffenheit auszeichnet, erhalten werden. In Abbildung 6.8(a) ist der Emissionsgradsprung vom festen, in den bei einer Experimentzeit von etwa $t = 258 \mu\text{s}$ erreichten, flüssigen Phasenbereich, in welchem der Emissionsgrad einen kaum temperaturabhängigen Wert von ungefähr 0,28 annimmt (mit einer Unsicherheit gemäß [6], von ungefähr $\pm 5\%$, bei $k=2$), gut erkennbar.

Mit den Methoden der Mehrwellenlängenpyrometrie ist es gemäß [6] möglich, aus der mit einem Pyrometer gemessenen Strahlungsintensität bei einer Wellenlänge, unter Kenntnis der Pyrometerkonstante und des Emissionsgradverhaltens bei dieser Wellenlänge, auf das Verhalten des Emissionsgrades bei einer anderen Wellenlänge zu schließen, wenn Pyrometerkonstante und Strahlungsintensität auch bei dieser zweiten Wellenlänge bekannt sind. Der Versuch der pyrometrischen Messung der Strahlungsintensität bei einer Wellenlänge von 650 nm zeigte, gemäß dem Planckschen Gesetz und als Folge des bei einer relativ niedrigen Temperatur befindlichen Schmelzbereiches der CuMnNi-Legierung, eine relativ gering ausgeprägte Strahldichte, die abgesehen von einem kleinen Bereich am Ende der flüssigen Phase, außerhalb des Sensitivitätsbereiches des Pyrometers lag. In Abbildung 6.8(b) ist der Emissionsgrad deshalb in Abhängigkeit der, gemäß Abschnitt 4.1, genäherten Temperatur bei einer Wellenlänge von 1570 nm dargestellt.



(a) Emissionsgrad bei 684,5 nm als Funktion der Pulsheizexperimentdauer.



(b) Emissionsgrad bei 684,5 nm als Funktion der bei 1570 nm durch Näherung ermittelten Temperatur.

Abbildung 6.8: Mittels DOAP ermittelter Emissionsgrad von CuMnNi bei einer Wellenlänge von 684,5 nm.

7 Unsicherheitsanalyse

Die zur Beschreibung der Aussagefähigkeit der Ergebnisse ermittelten Unsicherheiten basieren auf der von Wilthan in [3] und [13], nach GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) gemäß [14], beschriebenen Analyse der Messabweichungen und der daraus folgenden Messunsicherheiten. Die berechneten Unsicherheiten beziehen sich dabei auf die Aussagefähigkeit von Einzelmessungen und bezeichnen nicht das Konfidenzintervall der hervorgehoben dargestellten Mittelwerte. In der Betrachtung nach [3] war im apparativen Aufbau noch keine Expansionsmessung integriert, weshalb die Unsicherheitsbeschreibung auf Basis von [15] durchgeführt wurde, und abgeleitete Größen nach GUM mit der Software *GUM-Workbench* betrachtet wurden. Das Vertrauensniveau der angegebenen Unsicherheiten entspricht einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$.

CuMnNi

Die Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten von spezifischer Enthalpie $H(T)$, spezifischer Wärmekapazität $c_p(T)$, thermischer Expansion $\frac{d^2}{dT^2}(T)$, Dichte $D(T)$, volumenunkorrigiertem spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{IG}(T)$, spezifischem elektrischen Widerstand $\rho(T)$, Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$ und Temperaturleitfähigkeit $a(T)$ der CuMnNi-Legierung sind in Tabelle 7.1 in fester und flüssiger Phase dargestellt.

Zur anschaulichen Beschreibung ist beispielhaft in Abbildung 7.1 die Unsicherheitsdarstellung des volumenunkorrigierten elektrischen Widerstandes der CuMnNi-Legierung dargestellt, aus welcher unter Verwendung der Software *GUM-Workbench* die Unsicherheiten des expansionsberücksichtigten spezifischen elektrischen Widerstandes berechnet wurden.

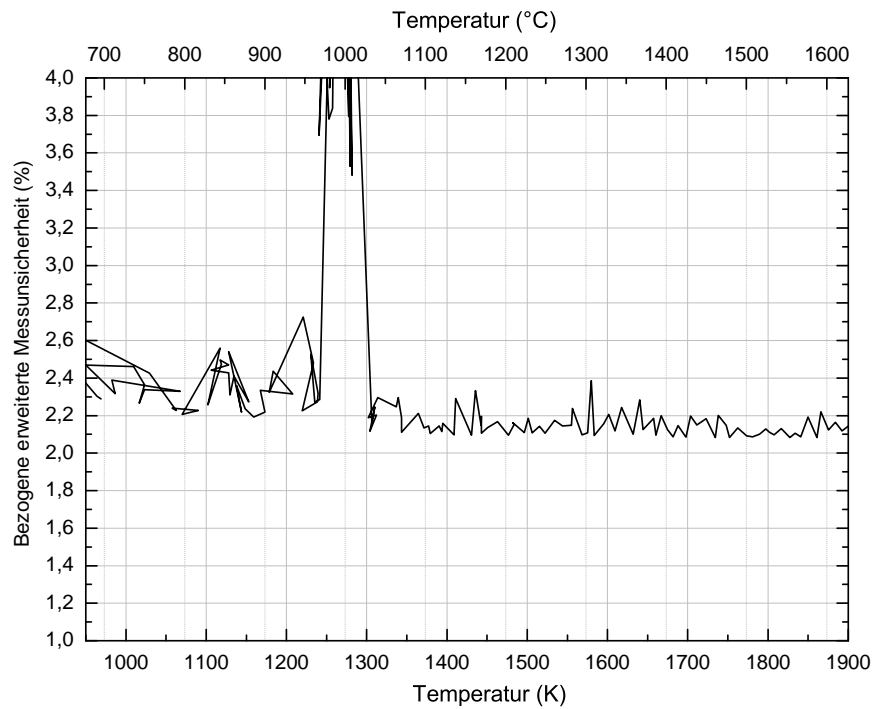


Abbildung 7.1: Unsicherheitsdarstellung des volumenunkorrigierten elektrischen Widerstandes der CuMnNi-Legierung in Abhängigkeit der Temperatur.

Die einer Wärmebehandlung unterzogenen CuMnNi-Proben weisen Unsicherheiten gemäß Tabelle 7.2 auf.

Tabelle 7.1: Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten der CuMnNi-Legierung in fester und flüssiger Phase.

Ergebnisgröße	feste Phase (%)	flüssige Phase (%)
$H(T)$	5,7	3,6
$c_p(T)$	4,2	3,6
$\frac{d^2}{dT^2}(T)$	1,4	3,1
$D(T)$	1,6	3,6
$\rho_{IG}(T)$	2,4	2,2
$\rho(T)$	3,2	4,4
$\lambda(T)$	3,7	5,1
$a(T)$	5,6	4,9

Tabelle 7.2: Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten der einer Wärmebehandlung unterzogenen CuMnNi-Proben in fester und flüssiger Phase.

Ergebnisgröße	feste Phase (%)	flüssige Phase (%)
$H(T)$	5,6	2,9
$c_p(T)$	4,4	3,5
$\frac{d^2}{dT^2}(T)$	1,5	4,8
$D(T)$	1,7	5,5
$\rho_{IG}(T)$	2,4	2,2
$\rho(T)$	3,3	6,1

CuMnNiSn

Die Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten von spezifischer Enthalpie $H(T)$, spezifischer Wärmekapazität $c_p(T)$, thermischer Expansion $\frac{d^2}{dT^2}(T)$, Dichte $D(T)$, volumenunkorrigiertem spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{IG}(T)$, spezifischem elektrischen Widerstand $\rho(T)$, Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$ und Temperaturleitfähigkeit $a(T)$ der CuMnNiSn-Legierung sind in Tabelle 7.3 in fester und flüssiger Phase dargestellt.

Die einer Wärmebehandlung unterzogenen CuMnNiSn-Proben weisen Unsicherheiten gemäß Tabelle 7.4 auf.

Tabelle 7.3: *Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten der CuMnNiSn-Legierung in fester und flüssiger Phase.*

Ergebnisgröße	feste Phase (%)	flüssige Phase (%)
$H(T)$	5,6	3,1
$c_p(T)$	4,1	3,2
$\frac{d^2}{d_0^2}(T)$	1,7	3,3
$D(T)$	2,0	3,8
$\rho_{IG}(T)$	2,3	2,2
$\rho(T)$	3,3	4,6
$\lambda(T)$	3,8	5,3
$a(T)$	5,4	4,5

Tabelle 7.4: *Unsicherheiten der ermittelten thermophysikalischen Daten der einer Wärmebehandlung unterzogenen CuMnNiSn-Proben in fester und flüssiger Phase.*

Ergebnisgröße	feste Phase (%)	flüssige Phase (%)
$H(T)$	5,7	3,0
$c_p(T)$	4,2	3,2
$\frac{d^2}{d_0^2}(T)$	1,1	6,8
$D(T)$	1,3	7,9
$\rho_{IG}(T)$	2,5	2,4
$\rho(T)$	3,2	11,0

8 Zusammenfassung und Ausblick

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Ermittlung der thermophysikalischen Daten von Cu₈₅Mn₁₁Ni₄ und Cu₈₆Mn₁₁Ni₂Sn₁. Als Messverfahren wurden eine Kombination aus schneller Ohmscher Pulsheizung und pyrometrischer Temperaturmessung, sowie die Methoden der DTA (Differenzthermoanalyse) und DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) verwendet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5 dargestellt. Weiterführend wird die Auswirkung von Wärmebehandlung der beiden Legierungen auf die Materialeigenschaften in Kapitel 6.1 behandelt und mit den Charakteristika der unbehandelten Proben verglichen. Unter Verwendung eines μ s-DOAP (*μ s-Division-of-Amplitude Photopolarimeter*) wurde der normale spektrale Emissionsgrad der Cu₈₅Mn₁₁Ni₄-Legierung bei einer Wellenlänge von 684,5 nm in der flüssigen Phase ermittelt, dargestellt in Kapitel 6.2.

Die beiden untersuchten Legierungen weisen eine der Widerstandslegierung *Manganin*[®] (Cu₈₆Mn₁₂Ni₂) ähnliche Zusammensetzung auf. In einer weiteren Experimentreihe sollen die thermophysikalischen Eigenschaften von *Manganin* bestimmt und mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten verglichen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. GOTTSTEIN: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, 2007.
- [2] H.-J. BARGEL und G. SCHULZE: *Werkstoffkunde*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 5. Auflage, 1988.
- [3] B. WILTHAN: *Verhalten des Emissionsgrades und thermophysikalische Daten von Legierungen bis in die flüssige Phase mit einer Unsicherheitsanalyse aller Messgrößen*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2005.
- [4] H. RESCHAB: *Thermophysikalische Daten von X2CrNiMo18-14-3 in der festen und flüssigen Phase*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2008.
- [5] F. SACHSENHOFER: *Data evaluation for pulse heating experiments combined with emissivity measurements using a division-of-amplitude photopolarimeter*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2000.
- [6] C. CAGRAN: *Untersuchung des Emissionsverhaltens flüssiger Metalle mittels Photopolarimetrie und Mehrwellenlängenpyrometrie*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2004.
- [7] K. PREIS: *Thermophysikalische Daten von Nimonic 80A in der festen und flüssigen Phase*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2006.
- [8] W. F. HEMMINGER und H. K. CAMMENGA: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [9] A. SEIFTER: *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen-Nickel-Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsheizung*. Diplomarbeit, Technische Univer-

- sität Graz, 1996.
- [10] CH. WEISSMANTEL und C. HAMANN: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [11] T. HÜPF: *Density Determination of Liquid Metals*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2010.
- [12] A. SEIFTER: *Bestimmung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten von flüssigen pulsgeheizten Metallen mittels eines schnellen Photopolarimeters*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.
- [13] B. WILTHAN: *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2002.
- [14] DIN, DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1. Auflage, 1995.
- [15] M. MATUS: *Koeffizienten und Ausgleichsrechnung: Die Messunsicherheit nach GUM, Teil 1: Ausgleichsgeraden*. Technisches Messen, 72:584–591, 2005.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz unter der Leitung von Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr.techn. Gernot Pottlacher durchgeführt. Sein kooperativer Stil der Mitarbeiterführung ermöglichte ein eigenverantwortliches Arbeiten und das Einbringen und Umsetzen von eigenen Ideen. Für die gute Betreuung und die Bereitstellung der Apparaturen möchte ich mich bei ihm bedanken.

Besonderen Dank möchte ich Dr.techn. Harald Reschab aussprechen, der für meine Unterweisung in der Bedienung der verschiedenen Apparaturen verantwortlich war. Seine Begabung für effiziente technische Umsetzung von Ideen und ausgeprägte Experimentierfreudigkeit führte zu einer innovativen Arbeitsatmosphäre.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen Kollegen Dr.techn. Claus Cagran, Dr.techn. Thomas Hüpf und Dipl.-Ing. Kirmanj Aziz für unzählige bereichernde Diskussionen und ein sehr angenehmes Zusammenarbeiten.

Weiters sei allen Mitarbeitern des Instituts für Experimentalphysik unter der Leitung von Herrn Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Ernst für das konstruktive und angenehme Arbeitsumfeld gedankt.

Vor allem meinen Eltern sei herzlichster Dank für ihre uneingeschränkte Unterstützung ausgesprochen, die mir dieses Studium erst ermöglicht hat.

Graz, Juni 2011

Alexander Schmon

Diese Arbeit wurde vom Austrian Space Application Programme (ASAP) der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) unterstützt.

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)