

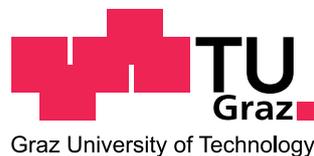
Dipl.-Ing. Harald Christian RESCHAB

Systematische Untersuchungen zur Lorenz-Zahl bei hochlegierten Stählen

DISSERTATION

**zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der technischen Wissenschaften**

**Doktoratsstudium der Technischen Wissenschaften
Technische Physik**



Technische Universität Graz

Betreuer:

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

Institut für Experimentalphysik

Graz, im April 2011

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)

Meiner Familie gewidmet

Kurzfassung

Diese Arbeit umfasst die Untersuchung thermophysikalischer Daten der neun hochlegierten Stähle HS2-9-1-8, X153CrMoV12, X38CrMoV5-3, X6CrNiNb18-10, X50CrMoW9-1-1, X2CrNiMoCuWN25-7-4, X7CrAl13, X38CrMo16 und X20Cr13.

Es wurden jeweils die Größen spezifischer elektrischer Widerstand, spezifische Enthalpie, Dichteänderung, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Kombination der Messmethoden ohmsche Pulsheizung und DSC-Messung im Temperaturbereich von 423 K bis 2600 K bestimmt.

Weiters wurde ein Vergleich der mittels Pulsheizung auf indirektem Wege über das Gesetz von Wiedemann-Franz berechneten Wärme- und Temperaturleitfähigkeit mit direkt gemessenen Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitsdaten, bestimmt mit Laser Flashmessungen von den externen Messinstitutionen "Österreichisches Gießerei Institut Leoben" und "Austrian Research Centers Seibersdorf", durchgeführt. Dieser Vergleich ermöglichte die Bestimmung des Gitteranteils an der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit. Durch Untersuchung von Verhalten und Größe dieses Anteils sollte eine grobe Abschätzung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeit für hochlegierte Stähle ermöglicht werden, wobei sich nur für die Temperaturleitfähigkeit ein allen Stählen gemeinsames Verhalten beobachten ließ. Das Ergebnis der Untersuchungen ist eine Gesetzmäßigkeit zur groben Abschätzung der Temperaturleitfähigkeit auf Basis des spezifischen elektrischen Widerstands, welche im Bereich von 1200 K bis zum Schmelzen einen für Stähle mittleren Phononenbeitrag berücksichtigt.

Abstract

Within this thesis, the highly alloyed steels HS2-9-1-8, X153CrMoV12, X38CrMoV5-3, X6CrNiNb8-10, X50CrMoW9-1-1, X2CrNiMoCuWN25-7-4, X7CrAl13, X38CrMo16 and X20Cr13 were investigated. The measured temperature-dependent thermophysical properties are: specific electrical resistivity, specific enthalpy, density, specific heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity. These data have been determined by means of fast ohmic pulse heating in combination with DSC measurements for a temperature range starting from 423 K to almost 2600 K.

Additionally, a comparison was made between calculated values for thermal conductivity and thermal diffusivity using electrical resistivity and the Wiedemann-Franz law, and direct measurements of these quantities. The indirectly calculated values were based on pulse heating measurements, the direct measurements were performed by the external institutions "Österreichisches Gießerei Institut Leoben" und "Austrian Research Centers Seibersdorf" using a laser flash apparatus. This comparison facilitates an estimation of the lattice contribution to thermal conductivity and thermal diffusivity. With knowledge about size and behaviour of this contribution, a rough estimation of thermal diffusivity and thermal conductivity could become possible. Moreover, only for thermal diffusivity a common characteristic for all nine alloys could be observed. The present study concludes in a formula that accounts for lattice contribution, enabling a rough estimate of thermal diffusivity for highly alloyed steels in the solid state (starting at about 1200 K) based on electrical resistivity data.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel der Arbeit	2
2	Grundlagen	5
2.1	Grundlagen Wärme- und Temperaturleitfähigkeit	5
2.2	Theorie der Phononen	8
2.2.1	Kristalle mit einatomiger Basis	8
2.2.2	Kristalle mit mehratomiger Basis: akustische und optische Phononen	11
2.2.3	Wärmeleitung durch Phononen	12
2.3	Wärmeleitung durch Phononen und Elektronen	13
2.3.1	Streuung von Elektronen an Verunreinigungen	14
2.3.2	Streuung von Elektronen an Phononen	15
2.3.3	Streuung von Elektronen an Elektronen	15
2.3.4	Wärmeleitung in Metallen und Legierungen	16
2.4	Abschätzung des Phononenbeitrags zur Wärmeleitung	16
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	Übersicht der verwendeten Methoden	19
3.2	Der ohmsche Pulsheizkreis	20
3.2.1	Überblick ohmsche Pulsheizung	20
3.2.2	Aufbau und Versuchsdurchführung des Pulsheizexperiments	20
3.3	Differential Scanning Calorimeter (DSC)	24
3.3.1	Überblick DSC	24
3.3.2	Aufbau und Versuchsdurchführung der DSC-Messung	24
3.4	Laser Flash	25
3.4.1	Überblick Laser Flashmessung	25
3.4.2	Aufbau und Versuchsdurchführung der Laser Flashmessung	26
4	Datenauswertung	29
4.1	Zusammenhang der Messgrößen	29
4.2	Auswertung der Messdaten	30
4.2.1	Berechnung der Temperatur T	30
4.2.2	Berechnung der spezifischen Enthalpie H	32
4.2.3	Berechnung der Schmelzenthalpie ΔH_s	33
4.2.4	Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p	34
4.2.5	Berechnung der Änderung der Dichte D	34
4.2.6	Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ_0 bzw. ρ_{korrr}	35
4.2.7	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ	36

4.2.8	Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a	36
5	Ergebnisse	37
5.1	Ergebnisse des Stahls HS2-9-1-8	39
5.2	Ergebnisse des Stahls X153CrMoV12	48
5.3	Ergebnisse des Stahls X38CrMoV5-3	58
5.4	Ergebnisse des Stahls X6CrNiNb18-10	68
5.5	Ergebnisse des Stahls X50CrMoW9-1-1	78
5.6	Ergebnisse des Stahls X2CrNiMoCuWN25-7-4	87
5.7	Ergebnisse des Stahls X7CrAl13	97
5.8	Ergebnisse des Stahls X38CrMo16	107
5.9	Ergebnisse des Stahls X20Cr13	116
6	Diskussion und Interpretation	125
6.1	Schwierigkeiten bei der Interpretation	125
6.2	Interpretation der Messdatenvergleiche	129
7	Zusammenfassung und Ausblick	137

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojekts zwischen der TU Graz und der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG (BEG) verfasst. Gefördert wurde dieses Projekt unter dem Namen „Lorenz-Zahl und Temperaturleitfähigkeit von hochlegierten Stählen“ im Zuge des Bridge 2 Programms von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) unter der Fördernummer 812972. Es wurden neun unterschiedliche, hochlegierte Stähle hinsichtlich ihrer thermophysikalischen Eigenschaften im festen und im flüssigen Zustand im Temperaturbereich von 400 K bis etwa 2600 K untersucht, wobei der Schwerpunkt der Messungen die Bestimmung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeiten mittels zweier unterschiedlicher Messmethoden ist. Anhand eines Vergleichs der Messergebnisse beider Methoden werden Rückschlüsse auf die Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes für Legierungen mit mehr als vier Legierungspartnern gezogen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit eines elektrisch leitenden Materials zu bestimmen:

1. direkte Methoden, bei denen der Wärmefluss durch ein Material bei einer vorgegebenen Proben temperatur bestimmt wird
2. indirekte Methoden, bei denen die elektrische Leitfähigkeit gemessen und über das empirische Wiedemann-Franz'sche Gesetz die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit berechnet wird

Ein bedeutender aber hinsichtlich seiner Größe meist unbekannter Fehlereinfluss bei der Messung ist die Konvektion im flüssigen Material, weshalb versucht wird, den Einfluss der Konvektion durch geeignete Messmethoden oder Probengeometrien zu minimieren. Am Einfachsten ist es dafür die Messzeit so kurz zu halten, dass sich keine Konvektion ausbilden kann.

Die verwendete indirekte Messmethode ist die schnelle ohmsche Pulsheizung, bei der das Probenmaterial innerhalb von ca. $40 \mu\text{s}$ von Raumtemperatur bis auf mehrere tausend Kelvin erhitzt wird; Konvektion ist damit so gut wie ausgeschlossen. Anhand der in dieser Kurzzeitmessung bestimmten elektrischen Leitfähigkeit wird dann die Wärmeleitfähigkeit unter Verwendung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes berechnet.

Zur direkten Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wurde die Laser Flash-Methode verwendet. Dabei wird, bei statischer Temperatur einer dünnen Probe des festen oder

flüssigen Metalls, mittels eines kurzzeitigen Laserpulses die Probenunterseite erhitzt und die Zeit gemessen, bis sich die Temperaturänderung bis zur Probenoberseite fortgepflanzt hat. Anhand von Probendicke und der Halbwertszeit des Temperaturanstiegs an der Probenoberseite kann direkt die Temperaturleitfähigkeit berechnet werden. Wiederum ist aufgrund der kurzen Halbwertszeiten kein signifikanter Einfluss durch Konvektion zu erwarten, zumindest solange die Probe fest ist.

Die Motivation zum Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden liegt nun darin, dass bei der Berechnung der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit mittels Wiedemann-Franz'schem Gesetz nur der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitung berücksichtigt wird. Im Bereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzübergang des Materials tragen aber auch Gitterschwingungen des Materials zur Wärmeleitung bei (Phononenleitung). Dieser Beitrag kann zwar für Reinmetalle [1] mit einer Genauigkeit von etwa 10 % berechnet werden, für komplexere Legierungen, wie beispielsweise die vorliegenden Stähle, ist eine Abschätzung des Phononenbeitrags aber nur schwer möglich (siehe dazu auch [2]). Bei der direkten Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laserflash-Methode wird auch dieser Gitteranteil mitgemessen, wodurch aus einem Vergleich der Messergebnisse beider Methoden in der festen Phase des Probenmaterials Rückschlüsse auf die Größe und das Verhalten des Phononenbeitrags gezogen werden können.

1.2 Ziel der Arbeit

Es wurde von neun verschiedenen hochlegierten Stählen mit teils ähnlichen, teils sehr verschiedenen Legierungselementen und -anteilen, der Beitrag der Phononen zur Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Ein Ziel der Untersuchungen war es, festzustellen, ob es Korrelationen zwischen der gemessenen Phononenleitung und anderen ermittelten Größen, wie beispielsweise dem Legierungsanteil im Vergleich zum Eisenanteil, bestimmten Legierungsmetallen, Dichte usw. gibt. Weiters war von großem Interesse, ob bei allen Materialien ein ähnliches Verhalten, etwa ein Abnehmen der Phononenleitung mit der Temperatur, beobachtet werden kann, wodurch sich die Annahme der Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes im Bereich der Schmelzumwandlung auch für Legierungen bestätigen würde. Außerdem besteht generelles Interesse am Verhalten der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit von Stählen seitens des Projektpartners BEG, um Vorhersagen dieser Größen für neue, legierte Materialien treffen zu können. Damit werden dann Simulationen für Produktionsvorgänge möglich, die einerseits helfen, den Energieverbrauch bei der Herstellung zu optimieren, andererseits aber auch die gleichbleibende Qualität der hergestellten Produkte zu gewährleisten oder zu verbessern. Ein letzter nicht unwesentlicher Grund für die Untersuchung ein und derselben Messgröße mit unterschiedlichen Methoden war es, zu überprüfen, wie gut die mittels Pulsheizmethode indirekt gemessenen thermophysikalischen Daten mit den direkt gemessenen übereinstimmen. Nachdem die zur Berechnung der Wärme- / Temperaturleitfähigkeit nötigen Größen seit vielen Jahren erfolgreich für Reinmetalle und einfache Legierungen von der Arbeitsgruppe Subsekunden Thermophysik an der TU Graz gemessen werden, stellte sich die Frage, inwieweit auch die Puls-Messung hochlegierter Materialien verwertbare Ergebnisse ermöglicht. Es gilt zu überprüfen, ob eine Systematik erkennbar ist, die eine Korrektur der indirekt berechneten Messwerte um einen Gitterbeitrag ermöglicht, um sie auf diese Weise mit den direkt gemessenen Daten in Einklang zu bringen. Dadurch könnten künftig auf relativ einfachem Wege kontinuierliche Datensätze für die Wärme-

bzw. Temperaturleitfähigkeit über einen Temperaturbereich von mehreren tausend Kelvin bestimmt werden. Dies wäre ein großer Vorteil gegenüber der Laser Flashmethode, bei der einerseits die Temperaturleitfähigkeit immer nur bei einer fixen Temperatur ermittelbar ist, andererseits aber auch der Temperaturbereich bis knapp in die flüssige Phase beschränkt ist. Natürlich ist eine nahezu kontinuierliche Messung mit sehr kleinen Temperaturschritten über weite Temperaturbereiche möglich, aber sehr zeitaufwändig und wird in der Praxis selten durchgeführt. Im Bereich der flüssigen Phase tritt das Problem der Oberflächenspannung in den Vordergrund, wodurch sich die Probenoberfläche wölbt, und keine einheitliche Probendicke mehr vorliegt. Zudem sind die meisten flüssigen Metalle chemisch sehr reaktiv, was bei einer statischen Methode zu Problemen führen kann.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Grundlagen Wärme- und Temperaturleitfähigkeit

Um die Wärmeleitfähigkeit λ zu beschreiben, stellt man sich vereinfacht einen Stab mit rundem Querschnitt und Längsachse in x-Richtung vor, dessen beide Enden sich auf unterschiedlichen Temperaturen befinden. Der Stab habe dabei eine Querschnittsfläche A und sei entlang seiner Oberflächen gegen Wärmeverluste isoliert. Die Wärmeleitfähigkeit wird nun definiert als Wärmefluß q aufgrund eines örtlichen Temperaturgradienten dT/dx durch den Querschnitt A :

$$\lambda = -\frac{q}{A \cdot \frac{dT}{dx}} \quad (2.1)$$

Nach Gleichung (2.1) ergibt sich die Einheit der Wärmeleitfähigkeit zu $[Wm^{-1}K^{-1}]$. Diese Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit ist Grundlage der meisten statischen Messmethoden, bei denen das Probenmaterial an zwei gegenüberliegenden Oberflächen auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten wird, um auf diese Weise den Wärmefluß durch das Material zu ermitteln. Als Vertreter dieser statischen Methoden seien die konzentrische Zylindermethode, die Methode der planparallelen Platten sowie die axiale und radiale Wärmeflußmethode genannt. Das Grundprinzip dabei ist immer dasselbe: mit Hilfe eines elektrischen Heizers wird eine Oberfläche des Probenmaterials erwärmt, die eingekoppelte elektrische Energie kann gemessen werden (siehe z. B. [3]). Im Falle der konzentrischen Zylindermethode ist dies beispielsweise der innere Zylinder, welcher vom meist flüssigen Probenmaterial umgeben ist, bei der axialen Wärmeflußmethode wird ein Ende eines Probenstabes elektrisch erhitzt. Die zweite Oberfläche der Probe wird gekühlt, beispielhaft ist dies bei erstgenannter Methode der äußere Hohlzylinder, welcher die flüssige bzw. feste Probe von außen her begrenzt, oder bei der axialen Wärmeflußmethode das zweite Probenstabende. Zusätzlich zur eingekoppelten Energie wird noch die Temperatur beider Probenoberflächen ermittelt, und bei bekannter Geometrie der Probe ergibt sich nach Gleichung (2.1) daraus die Wärmeleitfähigkeit. Nachdem in vorliegender Arbeit keine dieser Methoden zur Anwendung kam, wird hier auf eine genauere Beschreibung verzichtet, diese kann aber z. B. in [4] nachgelesen werden. Einige nichtstatische und transiente Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, unter anderem auch die verwendete Laser Flashmethode, können direkt nur die Temperaturleitfähigkeit a messen. Diese Größe beschreibt die durch ein Temperaturgefälle ausgelöste zeitliche Änderung der räumlichen Temperaturverteilung durch Wärmelei-

tung. Um mit Ihrer Hilfe nach Gleichung (2.2) die Wärmeleitfähigkeit λ berechnen zu können, benötigt man noch die Wärmekapazität c_p des Materials und dessen Dichte D :

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot D} \quad (2.2)$$

Die Einheit der Temperaturleitfähigkeit a nach Gleichung (2.2) ist $[m^2 s^{-1}]$.

Bei der experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen im Bereich um den Schmelzübergang ergeben sich nun in der Praxis mehrere Schwierigkeiten. Das größte Problem in der flüssigen Phase ist die Konvektion im Material, die zu einem nicht unerheblichen Teil zur Wärmeleitung beiträgt, aber nicht genau bestimmt werden kann. Sie bildet sich etwa eine Sekunde nach der Temperaturänderung [5] aus und ist deshalb vor allem bei statischen Messmethoden ein Unsicherheitsfaktor. Es wird zwar versucht, durch geeignete Probengeometrien, Minimierung des Temperaturgradienten im flüssigen Metall, durch elektromagnetische Kräfte usw. die Konvektion zu unterbinden, die bessere Lösung sind jedoch schnellere Messmethoden, bei denen Konvektion eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Voraussetzungen erfüllen vor allem nichtstatische und transiente Methoden. Ihre Messdauer kann im Subsekundenbereich liegen, wodurch ein Beitrag durch Konvektion vernachlässigbar ist.

In vielen Fällen ist es zudem einfacher, die elektrische Leitfähigkeit σ bzw. ihren Kehrwert, den spezifischen elektrischen Widerstand $\rho = \frac{1}{\sigma}$, zu bestimmen. Basierend auf der Erkenntnis von G. Wiedemann und R. Franz [6] von 1853, dass zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit eine Abhängigkeit besteht, ist es möglich aus diesen Größen anhand der Beziehung von Wiedemann-Franz-Lorenz (Gleichung (2.3)), die einen Zusammenhang zwischen Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit herstellt, eine Wärmeleitfähigkeit abzuleiten:

$$\lambda = \frac{L_0 \cdot T}{\rho} = L_0 \cdot \sigma \cdot T. \quad (2.3)$$

Diese auch als Wiedemann-Franz'sches Gesetz bekannte Formel (2.3) beinhaltet neben der absoluten Temperatur T auch die theoretische Lorenz-Zahl L_0 . Die Lorenz-Zahl berechnet sich nach der Theorie von Drude-Sommerfeld zu:

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (2.4)$$

was nach [7] zu einer konstanten Lorenz-Zahl für Metalle mit dem Wert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} V^2 \cdot K^{-2}$ führt. Dabei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante mit einem Wert von $k_B = 1,38065 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ und e die Elementarladung $e = 1,6028 \times 10^{-19} C$. Dieser spezielle Zusammenhang gilt für (Rein-) Metalle allerdings nur im Bereich höherer Temperaturen, wobei damit ein Bereich oberhalb der jeweiligen Debye-Temperatur Θ_D gemeint ist. Die materialabhängige Debye-Temperatur bezeichnet die Temperatur, ab der alle in einem Material möglichen elektronischen Zustände besetzt sein können. Als Beispiel seien die Debye-Temperaturen für die Hauptlegierungsmaterialien der untersuchten Stähle (nach [7]) angeführt: $\Theta_{D, Fe} = 470 K$; $\Theta_{D, Cr} = 630 K$; $\Theta_{D, Ni} = 450 K$; $\Theta_{D, Mo} = 450 K$. Unterhalb dieser Temperatur ist das Wiedemann-Franz'sche Gesetz nur mehr eingeschränkt gültig. Eine Kombination aus den Beziehungen (2.2) und (2.3) ermöglicht zusätzlich eine Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage des spezifischen elektrischen Widerstands ρ nach Gleichung (2.5):

$$a = \frac{L_0 \cdot T}{\rho \cdot c_p \cdot D}. \quad (2.5)$$

Für die bisher besprochene Messung der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit rund um den Schmelzübergang ist die Voraussetzung einer Temperatur größer der Debye'schen Temperatur für die untersuchten Legierungen sicher erfüllt. Es ist jedoch generell schwierig, Metalle und Legierungen in ihrer flüssigen Phase zu untersuchen. Aufgrund der meist sehr hohen Temperaturen werden spezielle Anforderungen an das Tiegelmaterial, in dem sich die Metallschmelze befindet, gestellt. Zum Einen darf der Tiegel weder selbst schmelzen, zum Anderen soll er auch nicht mit der Metallschmelze reagieren. Dies ist ein Problem, weil flüssige Metalle meist chemisch sehr reaktiv sind, weshalb die Experimente unter Vakuum oder zumindest inertem Schutzgas durchgeführt werden müssen. Beispielsweise können die untersuchten Stähle nicht in Graphittiegeln untersucht werden, weil sich Kohlenstoff in der Schmelze lösen würde und somit das Material verunreinigte. Eine bewährte Methode, um alle bisher genannten Probleme in der flüssigen Phase zu umgehen, ist die Untersuchung flüssiger Metalle mit der ohmschen Pulsheizmethode. Bedingt durch die sehr kurze Experimentdauer können damit sowohl Konvektionseffekte nahezu ausgeschlossen werden, als auch aufgrund der containerlosen Messmethode Metalle in der flüssigen Phase bis zur Phasenexplosion am Übergang flüssig-gasförmig untersucht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der kontinuierlichen Messung des elektrischen Widerstands auch eine kontinuierliche Wärme-/Temperaturleitfähigkeit gemäß Gleichungen (2.3) bzw. (2.5) berechnet werden kann.

Allerdings ergibt sich bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mittels Wiedemann-Franz'schem Gesetz aus dem elektrischen Widerstand eine Einschränkung in der festen Phase. Während in der flüssigen Phase, unter Vernachlässigung der Konvektion, der Wärmetransport hauptsächlich über Elektronenleitung läuft, trägt in der festen Phase auch das vorhandene Kristallgitter zur Wärmeleitung bei (Phononenleitung). Dieser Beitrag ist nach [1] und [8] für Reinelemente aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit eher gering und bleibt mit maximal 10 % teilweise sogar im Bereich der Messunsicherheit. Es sinkt jedoch die elektrische Leitfähigkeit bei den meisten Metallegierungen mit steigender Temperatur, siehe dazu auch [9], wodurch der Anteil der Elektronenleitung an der Wärmeleitfähigkeit ebenfalls abnimmt. Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit anhand des elektrischen Widerstands ergibt sich somit das Problem, dass der elektrische Widerstand nur auf Elektronenleitung beruht. Der Anteil an der Wärmeleitfähigkeit, welcher von der Phononenleitung herrührt, hat bei der Berechnung mittels Wiedemann-Franz'schen Gesetz keinen Einfluss auf das Ergebnis. Aus diesem Grund liegen die Wärmeleitfähigkeitswerte von Legierungen, welche indirekt aus dem elektrischen Widerstand bestimmt wurden, in der festen Phase generell zu tief. Bei der theoretischen Behandlung der Wärmeleitfähigkeit wird diese deshalb aus mehreren Komponenten zusammengesetzt und ergibt sich als deren Summe zu:

$$\lambda = \sum_i \lambda_i, \quad (2.6)$$

wobei sich diese λ_i in zwei Gruppen aufteilen, λ_e für elektronische Komponenten und λ_g für Gitterkomponenten. Bei beiden Gruppen erfolgt der Wärmetransport durch bewegliche Ladungsträger C_i mit unterschiedlichen Eigenschaften, folgend mit v_i für ihre mittlere Geschwindigkeit und Λ_i für ihre mittlere freie Weglänge bezeichnet. Somit können die in Gleichung (2.6) verwendeten λ_i dargestellt werden als:

$$\lambda_i = \frac{1}{3} \cdot C_i \cdot v_i \cdot \Lambda_i. \quad (2.7)$$

Die Ladungsträger C_i sind Elektronen, Gitterschwingungen, magnetische Anregungen und in Einzelfällen auch elektromagnetische Strahlung, welche sich in weitere Untergruppen aufspalten lassen. So kann sich beispielsweise die mittlere freie Weglänge bei Beiträgen von unterschiedlichen Elektronenbändern ändern, weil diese unterschiedliche effektive Massen aufweisen. Oder die Verteilung der Elektronen (Elektronengas) ist nicht isotrop, was bedeutet, dass sich die mittlere Geschwindigkeit in verschiedenen Raumrichtungen ändert. Im Falle von Phononen (Gitterschwingungen) hängt die mittlere freie Weglänge stark von der Frequenz der Phononen ab. Ein weiterer Faktor, welcher die freien Weglängen beeinflusst, kommt von Interaktionen der Elektronen und Phononen untereinander und von anderen Stoßprozessen, zum Beispiel Stößen mit Einlagerungen im Kristallgitter oder an Korngrenzen. Zieht man all diese möglichen Einflussfaktoren bei hochlegierten Stählen oder Legierungen in Betracht, bei denen sich sowohl das Gitter als auch die Legierungskonzentration über das Probenmaterial ändern kann, wird es nahezu unmöglich, sichere Voraussagen über deren Wärmeleitfähigkeit zu treffen. Im Gegensatz zu Reinetallen, für die es umfassende theoretische Abhandlungen zu diesem Thema beispielsweise in [9] und [10] gibt, beschränkt sich die Literatur für komplexe Legierungen auf Messwerte spezieller Materialien wie etwa in [11] und [12].

2.2 Theorie der Phononen

Zum besseren Verständnis der Wärmetransporteigenschaften in Materie, hier im Speziellen in Metallen, ist eine genauere Betrachtung der Phononentheorie hilfreich. Deshalb wird in den folgenden beiden Unterkapiteln eine kurze Zusammenfassung derselben, basierend auf den Werken von Weißmantel [7], Kopitzki [13], Ashcroft [14] und Tritt [15], gegeben.

2.2.1 Kristalle mit einatomiger Basis

Als ersten Schritt betrachtet man dazu ein Kristallgitter, bestehend aus Atomrümpfen an den Gitterplätzen, die um ihre Gleichgewichtslage schwingen können, wobei Atomrümpfe den Atomkern mit den fest gebundenen Elektronen bezeichnen. Der Einfluß des Elektronengases, bestehend aus freien Elektronen im Metall, auf das Schwingungsverhalten der Atomrümpfe ist aufgrund deren Massenverhältnisses gering und wird vorerst vernachlässigt. Der Kristall stellt ein System gekoppelter Oszillatoren, den Atomrümpfen, dar, die zu Eigenschwingungen angeregt werden können. Im einfachsten Fall eines Kristallgitters mit einatomiger Basis, d. h. es gibt nur ein Atom in der Einheitszelle, betrachtet man eine Verschiebung der Netzebenen gegeneinander in Richtung ihrer Verbindungsnormalen. Die dabei auftretende Kraft für kleine Auslenkungen läßt sich darstellen als:

$$F_s = \sum_n f_n (u_{s+n} - u_s), \quad (2.8)$$

wobei F_s die Kraft auf ein Atom der Netzebene s bezeichnet, $u_{s,s+n}$ die Auslenkung der Netzebene s bzw. $s+n$ aus der Gleichgewichtslage und f_n die Kopplungskonstan-

te der beiden Netzebenen. Damit ergibt sich als Bewegungsgleichung eines Atoms der Netzebene s mit der Masse M zu

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_n f_n (u_{s+n} - u_s), \quad (2.9)$$

was mit dem Lösungsansatz (a ist dabei der Abstand der Netzebenen im Gleichgewicht, A bezeichnet die Amplitude)

$$u_{s+n} = A e^{i(qna - \omega t)}, \quad (2.10)$$

schließlich zur Dispersionsrelation genannten Gleichung (2.11) führt, die den Zusammenhang zwischen der Wellenzahl q und der Kreisfrequenz ω herstellt.

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} f_n (1 - \cos qna) \quad (2.11)$$

Für eine eindeutige Zuordnung des Gitterschwingungszustands und der Wellenzahl muß man die Wellenzahl auf einen Bereich $2\pi/a$ beschränken, gewöhnlich

$$-\frac{\pi}{a} < q < +\frac{\pi}{a}, \quad (2.12)$$

mit positivem oder negativem Vorzeichen für die Ausbreitung in entgegengesetzte Richtungen. Dabei entspricht der mit Gleichung (2.12) definierte q -Bereich der ersten Brillouinzone des eindimensionalen Gitters. Berücksichtigt man nur die Wechselwirkung zweier benachbarter Atome, setzt also den Kopplungsfaktor von Gleichung (2.9) gleich f_1 , ist die Kreisfrequenz für kleine Werte von q ($q \ll 1/a$) der Wellenzahl direkt proportional,

$$\omega = \sqrt{\frac{f_1 a^2}{M}} q, \quad (2.13)$$

wobei $q \ll 1/a$ bedeutet, dass der Netzebenenabstand sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge. Damit kann das Kristallgitter bezüglich der Wellenausbreitung als Kontinuum angesehen werden, und mit Gleichung (2.14) ergibt sich ein Ausdruck für die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_s einer longitudinalen Schallwelle in eine vorgegebene Kristallrichtung, welche unabhängig von der Wellenzahl ist:

$$v_s = \frac{d\omega}{dq} = \sqrt{\frac{f_1 a^2}{M}}. \quad (2.14)$$

Verallgemeinert man nun diese Ergebnisse für rein longitudinale Wellen auch auf transversale Wellen, ergeben sich in Gleichung (2.11) andere Werte für die Kopplungskonstanten f_n , wobei die Ausbreitung einer rein longitudinalen oder rein transversalen Welle nur in Richtung einer Symmetrieachse eines Kristalls möglich ist. Für den allgemeinen Fall haben die Auslenkungen der Gitteratome sowohl longitudinale als auch transversale Komponenten, und lassen sich für den Wellenvektor \vec{q} darstellen durch

$$\vec{u}_{\vec{R}} = \vec{A} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad (2.15)$$

mit dem Translationsvektor \vec{R} des betreffenden Gitteratoms zu einem Gitteratom im Koordinatenursprung. Während der Wellenzahlvektor im reziproken Raum des Kristallgitters auf die erste Brillouinzone beschränkt ist, kann er im Falle eines unendlich ausgedehnten Kristalls alle Werte innerhalb dieses Bereichs annehmen. Da jeder reale Kristall

nur eine endliche Ausdehnung besitzt, stelle man ihn sich als Parallelepiped mit den Seiten $m\vec{a}_1, m\vec{a}_2, m\vec{a}_3$ vor, wobei \vec{a}_k einfache Translationen und m eine positive, große Zahl seien. Zur Sicherung der Translationssymmetrie setze man den Kristall periodisch bis ins Unendliche derart fort, dass an den Ausgangskristall dreidimensional gleichartige Kristalle angelagert werden, wodurch Ansätze für fortschreitende ebene Wellen in der Form von Gleichung (2.15) Lösungen des Schwingungsproblems sind. Somit unterliegt der Lösungsansatz Gleichung (2.15) mit beliebigen ganzzahligen Werten $p_{1,2,3}$ der periodischen Randbedingung

$$\vec{u}_{\vec{R}+p_1m\vec{a}_1+p_2m\vec{a}_2+p_3m\vec{a}_3} = \vec{u}_{\vec{R}}. \quad (2.16)$$

Damit wird beispielsweise für $p_1 = 1, p_2, p_3 = 0$, $\vec{q} \cdot m\vec{a}_1$ zu einem ganzzahligen Vielfachen von 2π , entsprechendes ist auch für $\vec{q} \cdot m\vec{a}_2$ und $\vec{q} \cdot m\vec{a}_3$ möglich. Es folgt also mit $h_{1,2,3}$ als jeweils ganzen Zahlen:

$$m\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h_1, \quad m\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi h_2, \quad m\vec{q} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi h_3. \quad (2.17)$$

Dies ist erfüllt, wenn

$$\vec{q} = \frac{1}{m}(h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3) \quad (2.18)$$

gilt. Bisher waren die \vec{q} -Werte auf die erste Brillouinzone beschränkt, sie können aber genausogut auf das durch die einfachen Translationen $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ aufgespannte Parallelepiped beschränkt werden, was nach Gleichung (2.18) bedeutet, dass alle h_k/m ($k = 1, 2, 3$) größer gleich Null und kleiner als eins sein müssen. Damit gilt

$$0 \leq h_1 < m, \quad 0 \leq h_2 < m, \quad 0 \leq h_3 < m. \quad (2.19)$$

Es kann also jede Zahl h_k nur m verschiedene Werte annehmen, womit die Gesamtzahl der möglichen \vec{q} -Werte nach Gleichung (2.18) m^3 ist, was gerade der Anzahl N der Elementarzellen im ursprünglichen Kristall entspricht. Im endlichen Kristall kann \vec{q} demnach nur diskrete Werte annehmen, je größer der Kristall und somit N , desto näher rücken auch die möglichen \vec{q} -Werte zusammen. Jedem Wellenzahlvektor sind drei Kreisfrequenzen zuzuordnen, somit besteht das Frequenzspektrum aus $3N$ diskreten Werten. Bei makroskopischen Kristallen führt dies aber zu einem quasikontinuierlichen Spektrum.

Für die mathematische Behandlung der Schwingungen eines Systems gekoppelter Oszillatoren transformiert man für gewöhnlich auf Normalkoordinaten, weil diese die Aufstellung von Bewegungsgleichungen völlig entkoppelter Oszillatoren in der harmonischen Näherung ermöglichen. Dabei entspricht das Frequenzspektrum der Normalschwingungen der ungekoppelten Oszillatoren dem der Eigenschwingungen des Systems gekoppelter Oszillatoren. Im vorliegenden Fall ist dies das Spektrum der Gitterschwingungen, allerdings können die Normalkoordinaten nicht mehr den einzelnen Gitteratomen zugeordnet werden. Die Quantenmechanik liefert für die Energie eines einzelnen harmonischen Oszillators der Kreisfrequenz ω_ρ die Eigenwerte

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\rho, \quad (2.20)$$

bei denen die Quantenzahl n die Werte $0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen kann, und $\hbar\omega_\rho/2$ die Nullpunktsenergie des Oszillators ist. Bei Kenntnis des Gitterschwingungsspektrums des

Kristalls kann für eine vorgegebene Kristalltemperatur die Besetzung der Energieniveaus der verschiedenen Normalschwingungen berechnet werden. Unterschiedliche Normalschwingungen sind gekennzeichnet durch ihre Kreisfrequenzen und bilden ein Ensemble unterscheidbarer Elemente, was eine Verwendung der Boltzmann-Statistik bedingt. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit $P(n_\rho)$, dass ein Schwingungszustand der Frequenz ω_ρ mit der Quantenzahl n_ρ angeregt ist, unabhängig von der Anregung von Schwingungen anderer Frequenzen,

$$P(n_\rho) = \frac{e^{-\frac{n_\rho \hbar \omega_\rho}{k_B T}}}{\sum_{n_\rho=0}^{\infty} e^{-\frac{n_\rho \hbar \omega_\rho}{k_B T}}}. \quad (2.21)$$

Für den Mittelwert von n_ρ ergibt sich daraus nach mehreren Umformungen:

$$\bar{n}_\rho = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_\rho}{k_B T}} - 1}. \quad (2.22)$$

Für den Fall, dass die Erhaltung der Gesamtteilchenzahl nicht gefordert ist, beschreibt dieser Ausdruck gerade die Bosesche-Verteilungsfunktion für Teilchen der Energie $\hbar \omega_\rho$, wodurch sich der Schwingungszustand eines Kristallgitters anstelle von Gitterschwingungen auch anhand von Teilchen beschreiben läßt, welche der Bose-Statistik gehorchen. Diese Teilchen werden als Phononen bezeichnet. Es ergibt sich die gesamte Gitterschwingungsenergie zu

$$E = \sum_{\rho} \hbar \omega_\rho \left(\bar{n}_\rho + \frac{1}{2} \right). \quad (2.23)$$

Ordnet man einem Phonon außer einer Energie auch noch einen Impuls zu, so läßt sich ein Impulserhaltungssatz aufstellen, der zusammen mit einem Energieerhaltungssatz die Beschreibung von Streuprozessen in Kristallen vereinfacht. Durch die Beschränkung des Wellenzahlvektors einer Gitterschwingung auf die erste Brillouinzone kann der Impuls eines Phonons nicht beliebig groß werden, eigentlich ist $\hbar \vec{q}$ auch kein echter Impuls, weil mit einer Gitterschwingung keine Bewegung des Kristall-Massenschwerpunkts verbunden ist. Aus diesem Grund wird $\hbar \vec{q}$ im Allgemeinen auch als Quasiimpuls und ein Phonon als Quasiteilchen bezeichnet.

2.2.2 Kristalle mit mehratomiger Basis: akustische und optische Phononen

Bis jetzt wurde nur ein Kristallgitter mit einatomiger Basis betrachtet, analog läßt sich aber auch ein Kristallsystem mit zwei- oder mehratomiger Basis beschreiben. Zur Beschreibung betrachtet man einen Natriumchloridkristall mit zweiatomiger Basis, bei dem der Einfachheit halber eine Schwingung in $[1\ 1\ 1]$ -Richtung angenommen wird (in dieser Richtung enthalten senkrechte Ebenen des Kristalls jeweils nur eine Atomsorte). Gitterebenen mit Atomen der Masse M_1 werden mit ungeraden, Gitterebenen mit Atomen der Masse M_2 werden mit geraden Indizes bezeichnet, der Abstand der Ebenen betrage im Gleichgewicht $a/2$, der Abstand zweier Ebenen gleicher Atome somit a . Nehmen wir weiters analog zur einatomigen Basis nur die Wechselwirkung benachbarter Ebenen und kleine Auslenkungen an, um einen linearen Kraftansatz mit der Kopplungskonstanten f zu gewährleisten, ergibt sich nach mehreren Zwischenschritten für die Kreisfrequenz ω

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}. \quad (2.24)$$

Es gehören demnach zu jeder Wellenzahl q zwei positive Werte von ω , bezeichnet als ω_+ und ω_- , die erste Brillouin-Zone ist wieder durch die Gleichung (2.12) gegeben. Damit folgt für $q = 0$ aus Gleichung (2.24)

$$\omega_+(0) = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad \text{und} \quad \omega_-(0) = 0. \quad (2.25)$$

Für $q = \pm(\pi/a)$ und $M_1 > M_2$ ergibt sich

$$\omega_+ \left(\frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \quad \text{und} \quad \omega_- \left(\frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}}. \quad (2.26)$$

Je größer das Verhältnis M_1/M_2 ist, desto größer ist auch die Frequenzlücke zwischen den Frequenzwerten $\omega_+(\pi/a)$ und $\omega_-(\pi/a)$, wobei dieses Verhältnis zusätzlich auch die Breite des Frequenzbands ω_+ bestimmt, denn umso größer M_1/M_2 , desto schmaler wird das Frequenzband ω_+ . Im Falle des Frequenzbands ω_- schwingen die benachbarten Massen M_1 und M_2 in gleicher Richtung, wie dies auch bei akustischen Wellen der Fall ist. Aus diesem Grund wird diese Frequenzband als akustischer Phononenzweig bezeichnet. Schwingen benachbarte Gitteratome hingegen gegeneinander, wie dies im Band ω_+ zutrifft, und besitzen zusätzlich, wie im besprochenen Fall eines Ionenkristalls, entgegengesetzte Ladungen, treten im ω_+ -Band starke elektrische Dipolmomente auf, welche das optische Verhalten des Kristalls beeinflussen. Das Frequenzband ω_+ wird deshalb auch als optischer Phononenzweig bezeichnet. Erweitert man den Wellenausbreitungsbereich ins Dreidimensionale, erhält man für Kristalle mit zweiatomiger Basis zu jeder Ausbreitungsrichtung im Frequenzspektrum drei akustische und drei optische Zweige, enthält die Basis p Atome, sind im Phononenspektrum $3p$ Zweige vorhanden, davon 3 akustische und $3(p-1)$ optische.

2.2.3 Wärmeleitung durch Phononen

Um eine Wärmeleitung aufgrund von Phononen erklären zu können, muß einerseits ein Ungleichgewichtszustand über den Kristall gegeben sein (Temperaturdifferenz), und es muß eine Wechselwirkung zwischen den Phononen existieren können, mit der ein Gleichgewichtszustand wiederhergestellt werden kann. Diese Wechselwirkung wird bei Behandlung der Gitterschwingungen in harmonischer Näherung nicht berücksichtigt, die Eigenschwingungen sind völlig entkoppelt. Um eine Wechselwirkung zwischen Phononen zuzulassen, muß eine Abweichung vom linearen Kraftgesetz zwischen den Gitteratomen berücksichtigt werden. Besonders interessant sind bei Wechselwirkungen zwischen Phononen dabei die sogenannten Dreiphononenprozesse, wobei zwei Phononen in ein einzelnes neues Phonon umgewandelt werden, oder ein Phonon in zwei Phononen zerfällt. Der Dreiphononenprozess wird durch den ersten anharmonischen Term im Kraftgesetz für die Wechselwirkung zwischen Gitteratomen beschrieben, die Berücksichtigung höherer anharmonischer Terme führt zu Vierphononenprozessen usw. Die Wahrscheinlichkeit für Prozesse, an denen mehr als drei Phononen beteiligt sind, ist aber sehr gering. Für Dreiphononenprozesse gilt der Energieerhaltungssatz

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (2.27)$$

und der Erhaltungssatz

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \quad (2.28)$$

für die Wellenzahlvektoren, wobei der Vektor \vec{G} des reziproken Gitters so zu wählen ist, dass auftretende \vec{q} -Werte in der ersten Brillouin-Zone liegen. Dreiphononenprozesse, bei denen \vec{G} gleich Null ist, bezeichnet man als Normalprozesse, ist \vec{G} von Null verschieden, spricht man von Umklapp-Prozessen.

2.3 Wärmeleitung durch Phononen und Elektronen

Für die Wärmeleitung in Isolatoren ist das Auftreten von Umklapp-Prozessen bei einer Phononenwechselwirkung von großer Bedeutung, da durch Normalprozesse der Widerstand eines Festkörpers nicht beeinflusst wird (Gesamtimpuls der Phononen bleibt erhalten). Umklapp-Prozesse hingegen bewirken eine ständige Änderung der Ausbreitungsrichtung der Phononen, wodurch sich z. B. längs eines Stabes, dessen Enden auf unterschiedlicher Temperatur sind, ein Phononenkonzentrationsgefälle ausbilden kann. Nur wenn dies der Fall ist, kann sinnvollerweise von einem Temperaturgradienten längs des Stabes und von einem endlichen Wärmewiderstand gesprochen werden. Die Wärmemenge, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit strömt, wird als Wärmestromdichte \vec{j} bezeichnet und steht mit dem Gradienten der Temperatur T in der Beziehung

$$\vec{j} = -\lambda_g \text{grad}T, \quad (2.29)$$

wobei λ_g der Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit bezüglich der Gitterbeiträge ist. Für λ_g gilt, analog dem Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen in der kinetischen Gastheorie,

$$\lambda_g = \frac{1}{3} D c v_s \Lambda_g. \quad (2.30)$$

D bezeichnet dabei die Dichte des Festkörpers, c seine spezifische Wärme, v_s die Schallgeschwindigkeit im Festkörper und Λ_g die mittlere freie Weglänge der Phononen für Umklapp-Prozesse, wobei die Verwendung einer einheitlichen Geschwindigkeit v_s für alle Phononen die Dispersion der Gitterschwingungen vernachlässigt. Unter 10 K sind praktisch nur niederenergetische Phononen angeregt, die keine Umklapp-Prozesse bewirken können, somit wird die Wärmeleitfähigkeit nur durch Streuung der Phononen an Gitterfehlern und der Oberfläche begrenzt. Die bestimmende Einflussgröße für die Temperaturabhängigkeit von λ_g bei tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme c , welche hier proportional T^3 ist. D und v_s hängen ebenfalls nur gering von T ab, somit gilt die Temperaturabhängigkeit von c nach Gleichung (2.30) auch für Λ . Die Voraussetzung für Umklapp-Prozesse ist, dass der Betrag des Wellenzahlvektors des wechselwirkenden Phonons mindestens ein Viertel des Durchmessers der ersten Brillouin-Zone ist, was in der Debyeschen Näherung einer Phononenenergie von etwa $k_B \Theta_D / 2$ entspricht, mit Θ_D der Debyetemperatur des Kristalls.

Dieser Wärmetransportmechanismus der Nichtleiter existiert auch bei Metallen, allerdings tragen dort auch Leitungselektronen (Elektronengas) zur Wärmeleitung bei. Dieser Anteil ist bei reinen Metallen bei allen Temperaturen größer als die Wärmeleitung durch Phononenleitung, und kann bei Zimmertemperatur sogar um zwei Zehnerpotenzen höher sein. Auch für die Behandlung des Wärmetransports durch das Elektronengas kann man wieder den aus der kinetischen Gastheorie bekannten Ausdruck

$$\lambda_e = \frac{1}{3} D c v_F \Lambda_e \quad (2.31)$$

für den Koeffizienten λ_e der Wärmeleitfähigkeit bezüglich der elektronischen Beiträge benutzen, wobei D die Dichte des Metalls und c den Beitrag des Elektronengases zur spezifischen Wärme kennzeichnen. In Gleichung (2.31) wird nur die Geschwindigkeit v_F der Elektronen an der Fermienergie berücksichtigt, weil nur sie zum Wärmetransport beitragen können. Λ_e ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der Geschwindigkeit v_F . Ersetzt man in Gleichung (2.31) $D = M/V$, M als Masse und V als Volumen des Metalls, verwendet für c den Ausdruck $c = \frac{1}{M} \frac{\pi^2}{2} N_e k_B \frac{T}{T_F}$, führt für die Elektronenzahldichte N_e/V die Bezeichnung n ein und ersetzt in $k_B T_F = E_F(0)$ (mit der Fermi-Energie E_F) den Term $E_F(0)$ durch $m v_F^2/2$ mit m der Masse eines Elektrons, erhält man schließlich

$$\lambda_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \Lambda_e}{3 m v_F}. \quad (2.32)$$

Dabei bezeichnet die Größe Λ_e/v_F die mittlere freie Flugzeit τ der Leitungselektronen mit der Geschwindigkeit v_F , womit letztlich für die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls auf Grund des Transports durch Leitungselektronen

$$\lambda_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m} \quad (2.33)$$

folgt.

Wie bereits in Gleichung (2.6) erwähnt, setzt sich die gesamte Wärmeleitfähigkeit aus der Summe des Phononenleitungsbeitrags und des Elektronenleitungsbeitrags zusammen, wobei hier noch kurz etwas näher auf die Streuprozesse eingegangen werden soll, welche die einzelnen Beiträge beeinflussen. Im Falle der Elektronen gibt es drei wesentliche Streuprozesse, die Streuung der Elektronen an Verunreinigungen und Gitterdefekten, die Streuung an Phononen und die Wechselwirkung untereinander.

2.3.1 Streuung von Elektronen an Verunreinigungen

Verunreinigungen oder Gitterdefekte sind generell schwere Objekte verglichen mit der Masse der Elektronen, und wenn ihr Energielevel nicht in der Größenordnung von $k_B T$ ist, können sie weder an das Elektron Energie abgeben noch vom Elektron Energie absorbieren. Somit ist die Streuung von Elektronen an Verunreinigungen ein rein elastischer Prozess. Ein statischer Gitterdefekt streut alle Elektronen mit gleicher Wahrscheinlichkeit, folglich ergibt sich keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei der Streuung an Gitterdefekte. Das steht im groben Gegensatz zur Phononenstreuung an statischen Gitterdefekten, weil dabei Phononen unterschiedlicher Frequenzen verschieden stark beeinflusst werden, was zu einer Temperaturabhängigkeit führt. Natürlich werden Elektronen aber von verschiedenen Verunreinigungen verschieden stark gestreut. Der Punkt ist aber, dass Zusammenstöße mit Verunreinigungen eine ausreichend große Änderung im Elektron-Wellenvektor hervorrufen, dass sowohl thermische als auch elektrische Prozesse in gleichem Maße beeinflusst werden. Die Größenordnung der Relaxationszeit für elektrische und thermische Transporteigenschaften ist sehr ähnlich für die Streuung von Elektronen an Verunreinigungen, was bedeutet, dass das Wiedemann-Franzsche

Gesetz Gültigkeit hat. Davon ausgehend ist zu erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit basierend auf Verunreinigungen eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweist.

2.3.2 Streuung von Elektronen an Phononen

Bei der Streuung von Elektronen an Phononen kommt es zu einem Energieübertrag von $\hbar\omega$, den das Elektron bei der Wechselwirkung emittiert oder absorbiert, somit ist die Streuung inelastisch. Unter der Annahme, dass nur ein Phonon an der Streuung beteiligt ist, erfüllt der Streuprozess die Voraussetzung $E(\vec{k}) \pm \hbar\omega = E(\vec{k}')$. Wenn die Wellenvektoren der Blochzustände vor und nach der Wechselwirkung \vec{k} und \vec{k}' sind, und der Phononen-Wellenvektor \vec{q} , muß der Erhaltungssatz

$$\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{k}' + \vec{G} \quad (2.34)$$

erfüllt sein. Eine ähnliche Beziehung ist bereits aus dem Abschnitt 2.2 bekannt, und wiederum kennzeichnet ein Vektor $\vec{G} = 0$ einen Normalprozess und ein Vektor $\vec{G} \neq 0$ einen Umklapp-Prozess. Umklapp-Prozesse erzeugen einen großen Widerstand, weil sie die Richtung des Elektron-Wellenvektors nahezu umkehren können. Natürlich ist dafür die Verfügbarkeit eines Phonons mit ausreichend großem Wellenvektor Voraussetzung, was bei hohen Temperaturen eher gegeben ist als bei tiefen Temperaturen. Daraus ergibt sich auch die Dominanz der Umklapp-Prozesse bei hohen Temperaturen, wohingegen ihr Einfluß in Richtung niedrigerer Temperaturen exponentiell abnimmt. Bei tiefen Temperaturen tritt ein anderes Szenario ein, und es finden hauptsächlich Normalprozesse statt. Nachdem die Phononen-Wellenvektoren mit der Temperatur kleiner werden, können Elektronen nicht mehr um große Winkel gestreut werden, weshalb es vieler Kollisionen bedarf, um eine durch ein elektrisches Feld aus dem Gleichgewicht gebrachte Elektronenverteilung wiederherzustellen, indem man ihre Geschwindigkeit ändert. Im Gegenzug ist es aber einfacher, eine thermisch induzierte Störung der Elektronenpopulation zu relaxieren. Ein einfacher Mechanismus dabei ist, dass Elektronen ihre Energie geringfügig durch inelastische Prozesse ändern und einen Temperaturbereich der Breite $k_B T$ in der Größenordnung des Fermilevels durchqueren, wodurch die Gleichgewichtsverteilung wiederhergestellt wird. Das bedeutet, dass bei tieferen Temperaturen die Relaxationszeit für thermische Prozesse bedeutend kürzer ist als für elektrische Prozesse, das Verhältnis ist eine quadratische Funktion der Temperatur, womit das Wiedemann-Franzsche Gesetz seine Gültigkeit verliert.

2.3.3 Streuung von Elektronen an Elektronen

Obwohl die Elektronendichte in Metallen sehr hoch ist, und man deshalb annehmen könnte, dass Elektron-Elektron-Streuung eine wichtige Komponente der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Metallen darstellt, trifft genau das Gegenteil zu. Wechselwirkungen zwischen Elektronen betreffen vier Elektronenzustände: zwei Zustände vor der Wechselwirkung der Elektronen, und zwei Zustände der gestreuten Elektronen. Kommt es bei der Streuung nur zu Normal-Prozessen, was bedeutet, dass sich der Gesamtimpuls des Elektronengases nicht ändert, führt diese Wechselwirkung zu keinem elektrischen Widerstand. Die Voraussetzung für einen Widerstand wären also Umklapp-Prozesse, diese sind aber, auch aufgrund des Paulischen Ausschlussprinzips, sehr selten. Generell ist bei hohen Temperaturen die Elektron-Elektron-Streuung wesentlich unbedeutsamer als die Streuung an Phononen, bei niedrigen Temperaturen wird ihre Wirkung

durch die Streuung an Verunreinigungsatomen oder Gitterdefekten verdeckt, außer in ungewöhnlich reinen und perfekten Kristallen.

2.3.4 Wärmeleitung in Metallen und Legierungen

Abschließend ist zu sagen, dass bei Metallen die Wärmeleitung über Elektronen der dominierende Effekt ist. Weil aber Verunreinigungen in Metallen häufig sind und die Streuung an Verunreinigungen und Defektstellen bei Elektronen einen weit größeren Einfluss auf die mittlere freie Weglänge haben als bei Phononen, ist es primär die elektrische Leitfähigkeit, die aus diesem Grund abnimmt. Die weniger beeinflusste Gitterwärmeleitfähigkeit nimmt dadurch zwar nicht direkt zu, ihr Anteil an der Gesamtwärmeleitfähigkeit wird aber größer. Dennoch erreicht ihr Anteil kaum 50% des elektronischen Beitrags, außer bei Halbmetallen, bei denen die Gitterwärmeleitfähigkeit bei allen Temperaturen dominieren kann, ausgenommen bei sub-Kelvin Temperaturen.

Bei Legierungen schließlich gibt es sehr viele Verunreinigungen und Korngrenzen, wodurch Elektronen stark an gelösten Atomen gestreut werden. Dadurch reduziert sich die Fähigkeit der Elektronen, Ladung und Wärme zu transportieren, was einen proportional größeren Einfluss des Gitterbeitrags auf die Temperaturleitfähigkeit bedingt. Verunreinigungen vereinfachen das Problem bezüglich der elektrischen Temperaturleitfähigkeit aber auch insofern, als sie den Temperaturbereich, in dem elastische Streuung möglich ist, erweitern und somit das Wiedemann-Franzsche Gesetz gültig ist.

2.4 Abschätzung des Phononenbeitrags zur Wärmeleitung

Eine rein theoretische Herangehensweise an das Thema Wärmeleitfähigkeitsberechnung mittels Wiedemann-Franz'scher Beziehung über die Messung des elektrischen Widerstands ist für hochlegierte Stähle wie in der vorliegenden Arbeit nicht zielführend. Ein Vergleich von eigenen Messwerten der Wärmeleitfähigkeit basierend auf dem elektrischen Widerstand des Materials mit Literaturwerten ist deshalb problematisch, weil bei den untersuchten Stählen bis zu elf Legierungselemente beteiligt sind, und zwar ähnliche, aber keine mit diesen identen Materialien verglichen werden hätten können. Aus diesem Grund wurden an neun Materialien Messungen der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit sowohl mit der direkten Messmethode Laser Flash als auch mit der indirekten Messmethode ohmscher Pulsheizung durchgeführt. Ein Vergleich der Messwerte ein und desselben Materials ermöglicht somit eine Ermittlung des Beitrags der Phononenleitung zur Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit. Es ergeben sich daraus sowohl generelle Erkenntnisse über das Verhalten der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von hochlegierten Metallen, als auch ein Überblick über Größe und Verhalten der Phononenleitung in der festen Phase in Abhängigkeit von Material und Temperatur.

Ein Anhaltspunkt für das zu erwartende Verhalten der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeitsbeiträge im Bereich der Schmelzumwandlung beruht auf der Annahme, dass in der flüssigen Phase die Wärmeleitung von der Elektronenleitung dominiert wird (siehe dazu auch [2]). Es sollte somit das Verhältnis der theoretischen Lorenz-Zahl L_0 zu einer experimentell bestimmten Lorenz-Zahl L am Schmelzpunkt und in Folge in der flüssigen Phase gleich eins sein, $\frac{L}{L_0} = 1$. Damit wäre auch zu erwarten, dass im Bereich der festen Phase, in der zusätzlich ein Phononenbeitrag zur Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit

gegeben ist, dieser Quotient zur Schmelzumwandlung hin abnimmt. Untersuchungen zu dieser Vermutung wurden an Reinmetallen von Monaghan et al. [16] durchgeführt, wobei sich zeigte, dass eine Abweichung von maximal 10% für des Verhältnis $\frac{L}{L_0}$ am Schmelzpunkt bei der Berechnung der Lorenz-Zahl L aus experimentellen Werten für Reinmetalle auftritt. Im Zuge dieser Untersuchungen von [16] wurde auch die Anwendbarkeit der Beziehung nach Mott, Gleichung (2.35), in Kombination mit Gleichung (2.3) zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit betrachtet

$$\ln \left(\frac{\sigma_s^m}{\sigma_l^m} \right) = B \cdot \Delta S^{\text{fus}}. \quad (2.35)$$

Diese Kombination, dargestellt als Gleichung (2.36), stellt ein Verhältnis zwischen Schmelzentropie ΔS^{fus} und den Wärmeleitfähigkeiten λ_s^m und λ_l^m am Schmelzpunkt, von der jeweils festen und flüssigen Seite kommend, für Reinmetalle her:

$$\ln \left(\frac{\lambda_s^m}{\lambda_l^m} \right) = C \cdot \Delta S^{\text{fus}}. \quad (2.36)$$

σ_s^m und σ_l^m bezeichnen analog die elektrischen Leitfähigkeiten am Schmelzpunkt, kommend aus der festen und flüssigen Phase, B und C sind Konstanten. Bei Gültigkeit der Gleichung (2.36) müßte C einen einheitlichen Wert für alle Metalle haben, um damit eine Wärmeleitfähigkeit für die flüssigen Phase vorhersagen zu können. Im Zuge der Studie wurde aber gezeigt, dass die für einen Großteil der Reinmetalle bestimmten C-Werte erhebliche Abweichungen aufwiesen, weshalb in der aktuellen Arbeit auf eine Untersuchung dieses Zusammenhangs für hochlegierte Stähle verzichtet wurde.

Von Touloukian et al. [17] wird die Anpassung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes um einen konstanten Korrekturterm und eine angepasste Lorenzzahl nach Gleichung (2.37) angeregt, wodurch sich mithilfe der von Powell [18, 19] für mehrere Legierungsgruppen ermittelten angepassten Lorenzzahlen L' und zugehörigen Konstanten C eine Vorhersagegenauigkeit für die Wärmeleitfähigkeit von etwa (5-10) % ergeben soll

$$\lambda = \frac{L' \cdot T}{\rho} + C. \quad (2.37)$$

Das Problem für einen aktuellen Vergleich ist aber, dass in vielen verfügbaren Untersuchungen entweder völlig andere Legierungen oder ähnliche Legierungen in einem zu niedrigen Temperaturbereich behandelt wurden. Beispielsweise untersuchte Powell [18] zwar reines Eisen, verschiedene Stähle und Legierungen, allerdings nur bis zu einer maximalen Temperatur von etwa 1200 K. Die aktuell untersuchten Legierungen weisen im Bereich unter 1200 K teils energieintensive Umwandlungen auf, wodurch zum Einen keine glatten Kurvenverläufe für die indirekten Messwerte erreicht werden können. Zum Anderen verlaufen diese Umwandlungen über Temperaturbereiche von bis zu 100 K, was die Messung reproduzierbarer Werte bei statischen Temperaturen mit der Laser Flashmethode verhindert. Aus diesen Gründen wurden die Laser Flashmessungen des aktuellen Vergleichs zur Bestimmung des Phononenbeitrags beginnend bei 1073 K bis 1523 K durchgeführt. Vergleichsdaten ähnlicher Legierungen für diesen Temperaturbereich sind rar und beziehen sich meist auf Legierungen mit speziellen Eigenschaften wie etwa ungewöhnlich hohe Phononenbeiträge [19], die für allgemeine Vorhersagen denkbar schlecht geeignet sind. Im Bereich sehr hoher Temperaturen bis 2600 K, also in der flüssigen Phase der Legierungen, existieren hauptsächlich Sammelwerke für empfohlene

thermophysikalische Daten, wobei diese Zusammenstellungen meist wenig Hinweis auf die Messung der zugrundeliegenden Daten geben. Deshalb erschien es nicht zielführend, zur Berechnung eines Phononenanteils Vergleichsdaten aus diesen Werken, z. B. [20] oder [21], zu benutzen, weil nicht sicher ist, ob dieser Beitrag in den empfohlenen Daten berücksichtigt ist, oder nicht.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Übersicht der verwendeten Methoden

Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit an der TU Graz gliedert sich in zwei separate Experimente. Zum Einen findet eine schnelle ohmsche Pulsheizung Anwendung zur direkten Messung der thermophysikalischen Größen spezifische Enthalpie, spezifischer elektrischer Widerstand und thermische Expansion in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Temperaturmessung erfolgt dabei optisch mittels Pyrometrie, was die Einschränkung mit sich bringt, dass unter 1100 K die Proben temperatur nicht simultan zu den restlichen Messgrößen bestimmt werden kann. Auch aus diesem Grund wird zum Anderen im Temperaturbereich von 400 K bis 1200 K zur Unterstützung der Temperaturmessung mit Hilfe einer DSC (Differential Scanning Calorimeter) die spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur des Probenmaterials bestimmt. Daraus läßt sich die spezifische Enthalpie des Probenmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen, wodurch eine Zuordnung der Temperatur über die Enthalpiewerte für das Pulsheizexperiment ermöglicht wird. Eine Kombination von Pulsheiz- und DSC-Messwerten sowie der pyrometrischen Temperaturmessung ermöglicht folglich einen durchgehenden Datensatz für spezifische Enthalpie, spezifischen Widerstand und Expansion in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Temperaturbereich von knapp über Raumtemperatur bis ca. 2600 K. Mit diesen Messgrößen als Eingangsdaten ist es schließlich möglich, die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit des untersuchten Materials in diesem Temperaturbereich mittels Wiedemann-Franz'schem Gesetz zu bestimmen.

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laserflash-Methode wurde nicht an der TU Graz durchgeführt, sondern von zwei externen Forschungseinrichtungen:

- vom Österreichischen Gießereinstitut (ÖGI) in Leoben
- und von den Austrian Research Centers (ARC) in Seibersdorf

Vom ARC wurde für zwei Materialien zusätzlich eine Messung mittels DSC und Schubstangendilatometer durchgeführt. Aus diesem Grund stehen für diese beiden Materialien auch Vergleichswerte für die Wärmeleitfähigkeit zur Verfügung, welche komplett unabhängig von der TU Graz gemessen wurden. Vom ÖGI wurde nur die Temperaturleitfähigkeit bestimmt, die Wärmeleitfähigkeit wurde nach Gleichung (4.14) mit c_p -Messdaten aus DSC-Messungen (gemessen von BEG) und Dichteänderungsdaten, bestimmt mittels Pulsheizexperiment, berechnet. Nachdem DSC-Messdaten von BEG nur bis zu einer Temperatur von 1367 K ermittelt wurden, enden auch die auf Grundlage von

Laser Flashmessungen, durchgeführt vom ÖGI, berechneten Wärmeleitfähigkeitsdaten bei 1367 K, wodurch sich, später noch genauer beschriebene, Probleme bei der Interpretation der Messdaten ergaben. Im Bereich bis 1367 K stimmt aber die Größenordnung der Wärmeleitfähigkeiten der beiden Materialien, welche ausschließlich vom ARC bestimmt wurden, mit den an der TU auf Grundlage von Laser Flashmessungen bestimmten Wärmeleitfähigkeiten für die übrigen sieben Materialien sehr gut überein. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Berechnung mittels DSC- und Pulsheizmesswerten zulässig ist.

3.2 Der ohmsche Pulsheizkreis

3.2.1 Überblick ohmsche Pulsheizung

Bei der ohmschen Pulsheizung wird ein ca. 7 cm langer, runder Draht mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm mittels eines Stromimpulses aufgrund seines ohmschen Widerstands erhitzt. Um die dafür nötige Energie für eine Experimentdauer von durchschnittlich $50 \mu\text{s}$ bereitstellen zu können, wird eine Kondensatorbank mit $500 \mu\text{F}$ auf eine Spannung von etwa 4500 V aufgeladen. Während des Experiments fließen dann, abhängig vom jeweiligen Material, (3000 - 5000) A über den Probedraht, wodurch dieser von Raumtemperatur bis weit in die flüssige Phase erhitzt wird, was einer Temperatur von mehreren tausend Kelvin entspricht. Bedingt durch die kurze Experimentdauer und seine Trägheit ist der Draht dabei nicht in der Lage axial zu expandieren, es ist nur eine Expansion in radialer Richtung zu beobachten. Des Weiteren bleibt das Probenmaterial nach dem Schmelzvorgang praktisch als flüssige Metallsäule frei stehen, was eine Untersuchung der Metalleigenschaften im flüssigen Zustand ermöglicht. Im Regelfall wird das Experiment vor Erreichen der Siedetemperatur beendet, um eine Phasenexplosion bzw. eine Bogenentladung im Probengefäß zu vermeiden. Zur Bestimmung des Abschaltzeitpunkts werden Testversuche vor den eigentlichen Messungen durchgeführt.

3.2.2 Aufbau und Versuchsdurchführung des Pulsheizexperiments

Vor Beginn des Pulsheizexperiments wird die zu untersuchende Drahtprobe mittels Schleifpapier (Körnung 1200) grob von oberflächlichen Verunreinigungen wie beispielsweise Metalloxiden befreit und anschließend mit Aceton entfettet. Daraufhin erfolgt die Bestimmung des exakten Drahtdurchmessers mit einem Lasermikrometer der Firma Keyence (Modell LS-7001), wobei als Messwert der Mittelwert von mindestens vier Messungen an unterschiedlichen Stellen des Drahtes herangezogen wird. Der solcherart vorbereitete Draht wird in den Probenhalter, bestehend aus zwei Messingklemmvorrichtungen, eingespannt, ersichtlich im linken Bild von Abbildung 3.1. Zur Bestimmung des Spannungsabfalls entlang der Probe werden zwei dünne Spannungsschneiden aus Molybdän an den Draht gedrückt, wobei während des Experiments jeweils die Spannung zwischen einer Spannungsschneide und dem Erdpotential gemessen wird. Der Spannungsabfall zwischen beiden Schneiden ergibt sich schließlich aus der Differenz beider Spannungen gegen Erdpotential. Vor Einsetzen des Probenhalters in die Probenkammer (siehe Abbildung 3.1, rechtes Bild in der Mitte) erfolgt die genaue Bestimmung des Abstands zwischen den Spannungsschneiden mit einem Messkathetometer (Teilung

Skalenteiler 2/100 mm). Die Probenkammer besteht aus einem schwarz eloxierten, innen hohlen Aluminiumzylinder, in den horizontal im Winkel von je 90° Löcher gebohrt sind. Diese Löcher werden mit 5 mm dicken Fensterglasscheiben verschlossen und ermöglichen ein Beobachten des Drahts im Experimentverlauf von Außen. Nachdem der vorbereitete Probenhalter in der Probenkammer platziert, die beiden Messschneiden über die Spannungsabnehmer an die Messdatenerfassung angeschlossen und der Probenraum mit Stickstoff gespült wurde, wird ein Stickstoffüberdruck von etw 1,3 bar im Probenraum eingestellt. Diese definierte Umgebungsatmosphäre unterdrückt Überschläge zwischen Draht und Probenhaltern während des Experiments und verhindert ein Verbrennen des Probenmaterials.

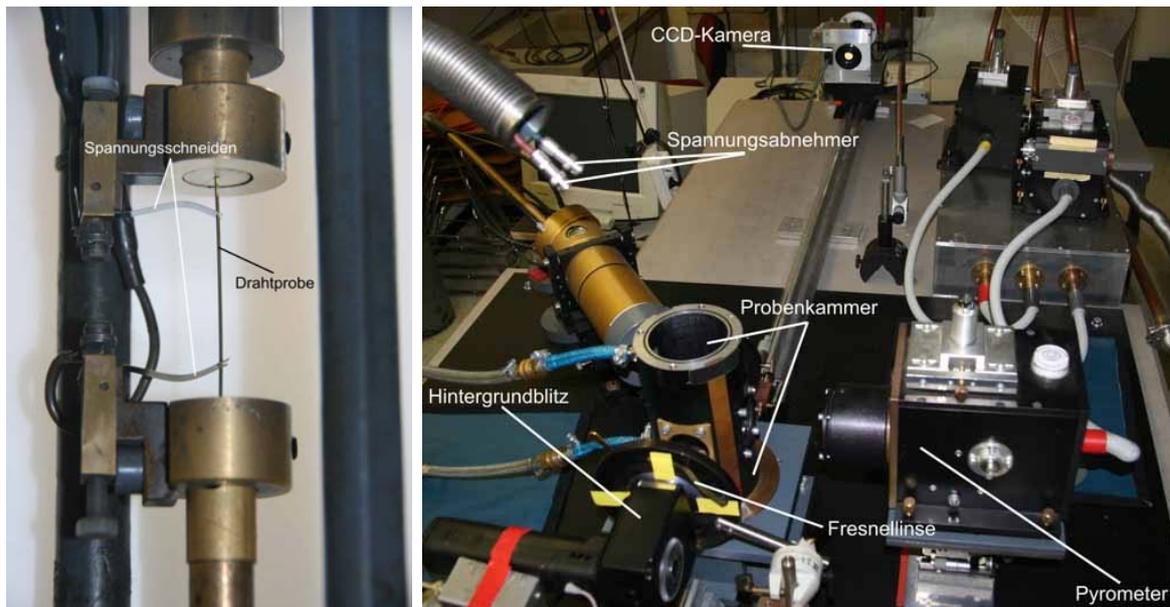


Abbildung 3.1: links: Probenhalter mit eingespannter Drahtprobe
rechts: Aufbau des Pulsheizexperiments auf einem massiven Betontisch

Die Messung der Probenoberflächentemperatur beim Experiment erfolgt mittels eines optischen Pyrometers bei einer Wellenlänge von 1570 nm, 84 nm FWHM. Dieses Pyrometer, in Abbildung 3.1 rechts zu sehen, muss vor jedem Experiment zur Drahtoberfläche justiert werden. Dies geschieht mit einem Spiegel, der den Strahlengang im Pyrometer auf ein Okkular umlenkt, mit dessen Hilfe dann die Drahtoberfläche auf die Detektorflächenebene scharf eingestellt werden kann. Der Fokusierfehler, der sich aus den unterschiedlichen Wellenlängen bei Justage mit dem Auge und der Detektorwellenlänge ergibt, wurde experimentell abgeschätzt. Er hat keinen gravierenden Einfluss auf die Messgenauigkeit, wird aber in der Unsicherheitsanalyse berücksichtigt. Die Breite des auf der Drahtoberfläche betrachteten Messflecks entspricht etwa einem Drittel des Drahtdurchmessers. Nach der Justage wird der Spiegel wieder weggeklappt, und die Drahtoberfläche auf den Photodetektor im Pyrometer abgebildet. Unter einem Winkel von 90° zum Pyrometer wird der Draht durch die Probenkammer hindurch von einer Seite mit einem Hintergrundblitz beleuchtet, was die Abbildung eines Schattenbildes auf ein CCD-Kamerasystem auf der anderen Seite ermöglicht. Dabei wird das Blitzlicht durch eine Fresnellinse möglichst kollimiert. Dieses kollimierte Strahlbündel durchleuchtet dann die Probenkammer mit dem Draht, und mit Hilfe einer Linse wird ein Schattenbild des Drahtes auf eine Multichannelplate projiziert. Diese Multichannelplate

verstärkt dann das einfallende Licht auf einen Phosphorschirm, welcher schließlich mittels 1:1 Abbildung auf einen lichtempfindlichen CCD-Kamerachip abgebildet wird. Vor dem Experiment ist eine Justage der Linsen nötig, um eine bestmögliche Abbildung des Drahtschattenbildes auf die Multichannelplate zu gewährleisten. Anhand dieses Schattenbildes ist es letztlich möglich, die Durchmesserzunahme der Drahtprobe während des Experiments zu detektieren.

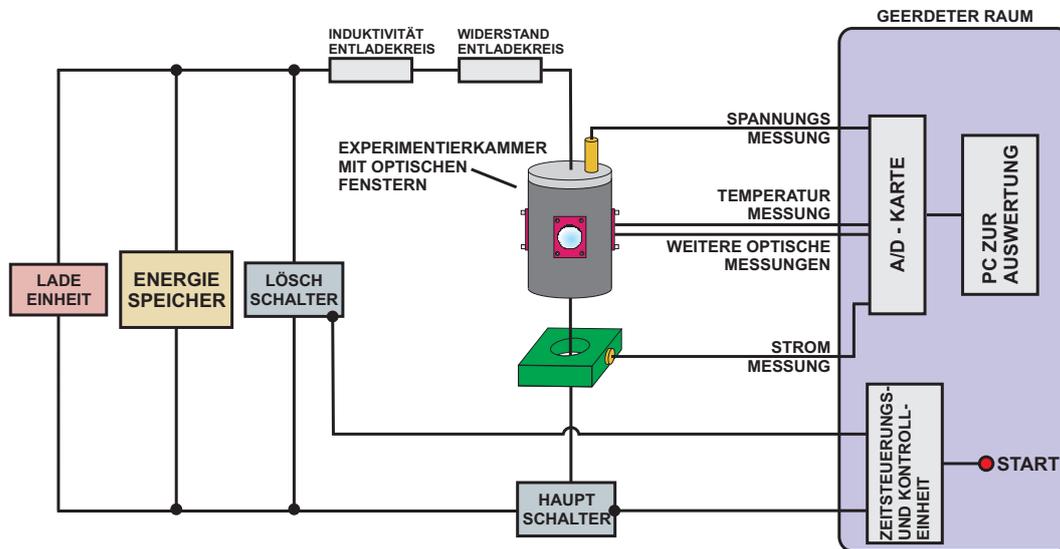


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Pulsheizexperiments, entnommen und verändert aus [22], S. 32

Nachdem die Probenpräparation beendet und der optische Aufbau justiert ist, sind nur noch wenige Schritte bis zum Experimentstart nötig. Das gesamte Experiment verläuft in vier Schritten, die am Einfachsten anhand des Schaubildes in Abbildung 3.2 erklärt werden können.

Zuerst wird die Kondensatorbank (Energiespeicher) mithilfe eines Hochspannungsgenerators (Ladeeinheit) auf die für das Experiment benötigte Spannung von etwa (3000-5000) V aufgeladen.

Anschließend wird der Hintergrundblitz gezündet und die elektrische Datenerfassung in einem geerdeten Raum gestartet.

Nach etwa $230 \mu\text{s}$ emittiert der Blitz für ca. $100 \mu\text{s}$ eine annähernd konstante Lichtintensität, deshalb wird zu diesem Zeitpunkt zuerst die Bildaufzeichnung mittels CCD-Kamera gestartet, und dann die Kondensatorbank durch Schließen eines schnellen Schalters (Hauptschalter) über den Probendraht entladen. Dadurch erhitzt sich der Draht binnen ca. $50 \mu\text{s}$ von Raumtemperatur bis weit in seine flüssige Phase.

Um eine Phasenexplosion am Übergang flüssig/gasförmig zu vermeiden, beendet man das Experiment durch Betätigen eines zweiten schnellen Schalters (Löschschalter), mit dem die restliche Ladung der Kondensatorbank über Lastwiderstände kurzgeschlossen wird.

Zur Steuerung des Experimentverlaufs wird dabei ein TTL-Impulsgenerator verwendet, welcher hintereinander fünf Impulse generiert. Die Zeitpunkte dieser Impulse können vor Experimentstart manuell vorgewählt werden, und erlauben eine Anpassung der zeitlichen Steuerung an die Anforderungen des jeweiligen Probenmaterials. Um die Aufheizrate der Probe zu beeinflussen, kann einerseits ein Vorwiderstand von $0,5 \Omega$ oder $0,25 \Omega$ gewählt werden, wodurch sich das Schwingverhalten des Pulsheizkreises verändert und

somit die Heizrate angepasst wird. Andererseits ist es auch möglich, die Heizrate durch Ladung der Kondensatorbank auf eine höhere Ausgangsspannung zu erhöhen.

Eine Besonderheit der Apparatur sind die beiden schnellen Schalter, welche wichtige Anforderungen erfüllen müssen. Zum Einen besteht die Schwierigkeit darin, sowohl sehr hohe Ströme als auch sehr hohe Spannungen zu schalten, zum Anderen muss die Schaltung exakt und innerhalb extrem kurzer Zeit (sub- μ s) möglich sein. Diese Schaltung wird durch eine Kombination aus einem Krytron (Typ KN-6, Fa. EG&G, Salem, MA, USA) und einem Ignitron (Typ BK508, Fa. EEV, England) realisiert. Ein Krytron ist ein schneller Schalter basierend auf einer mit Ni-63 vorionisierten Entladungsstrecke, welcher im Experiment einen auf 3 kV aufgeladenen Kondensator mit einer Kapazität von $0,25 \mu\text{F}$ entlädt. Dadurch wird ein Hochspannungsimpuls generiert, welcher wiederum ein Ignitron zündet. Beim Ignitron handelt es sich um eine besondere Form eines Quecksilbergleichrichters, mit dem innerhalb von 500 ns Ströme bis zu 100 kA bei einer Durchbruchspannung von 50 kV geschaltet werden können. Beide im Experiment verwendeten schnellen Schalter sind derartige Krytron/Ignitron-Kombinationen.

Die Datenerfassung der elektrischen Daten und der Temperatur während des Experiments erfolgt mittels PC und zweier Messkarten mit jeweils zwei Dateneingängen. Dabei wird der Spannungsabfall je einer Spannungsschneide gegen Nullpotential über einen zugehörigen Spannungsteiler von der ersten Messkarte aufgezeichnet. Messkarte Nummer zwei zeichnet den Strom durch die Probe und das vom Pyrometer gemessene Signal auf. Die Strommessung erfolgt mit einem auf dem Induktionsprinzip basierenden kalibrierten Stromwandler, dem ein Integrator mit Spannungsteiler nachgeschaltet ist. Das von der Photodiode im Pyrometer kommende, der Strahldichte proportionale Signal wird zuerst linear verstärkt, und dann ebenfalls als Spannungssignal von der Messkarte aufgezeichnet. Alle Messleitungen werden dabei in Kupferrohren geführt, um Einstreuungen durch die sich sehr schnell ändernden, hohen Heizströme zu verhindern. Diese Kupferrohre bilden Ausstülpungen des elektrisch abgeschirmten Faradayraums, in dem sich der zur Messdatenaufzeichnung benutzte Computer befindet. Die Aufzeichnung der Volumenexpansion des Drahtes im Experimentverlauf findet auf einem separaten Computer statt, wobei den Expansionsdaten nach dem Experiment über die gemeinsame Zeitskala beider Datenaufzeichnungen eine Temperatur zugeordnet wird.

Weil mit dem verwendeten Pyrometer unter 1100 K keine Temperaturmessung möglich ist, sehr wohl aber elektrische Daten und die Enthalpie von Raumtemperatur an gemessen werden können, wird die Pulsheizmessung durch die Messung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur mittels DSC ergänzt. Aus der derart bestimmten Wärmekapazität errechnet sich die spezifische Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, womit schließlich durch einen Enthalpievergleich zwischen Pulsheizungs- und DSC-Messungen eine Temperaturzuordnung über die Enthalpie im Temperaturbereich unter 1100 K zu den Pulsheizdaten möglich ist.

3.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.3.1 Überblick DSC

Die zur Datenauswertung verwendeten DSC-Messdaten wurden gänzlich von der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG gemessen und zur Verfügung gestellt. Allerdings wurden im Rahmen des Kooperationsprojekt auch Vergleichsmessungen an der TU Graz mittels DSC durchgeführt. Ein Vergleich der Daten für mehrere Materialien ergab eine gute Übereinstimmung der Messwerte, es wurde jedoch aufgrund der höheren Genauigkeit der Apparatur des Projektpartners BEG beschlossen, dessen Datensätze zu den weiteren Berechnungen heranzuziehen. Eine Beschreibung von Aufbau und Durchführung einer DSC-Messung erfolgt anhand der an der TU Graz verwendeten Apparatur.

3.3.2 Aufbau und Versuchsdurchführung der DSC-Messung

Der Aufbau einer DSC ist in Abbildung 3.3 ersichtlich. Im Inneren der Aufheizkammer (Abbildung 3.3, links) befindet sich der Probenhalter, zu sehen in Abbildung 3.3 im rechten Bild. Die weißen Teile des Probenhalters bestehen aus Al_2O_3 , wobei der vertikale Trägerteil aus einem Rohr gefertigt ist, in dessen Innerem die Messleitungen zum eigentlichen Probenträgerkopf an der Oberseite des Probenträgers verlaufen. Dieser Probenträgerkopf besteht aus einem Tischchen, hergestellt aus einer PtRh-Legierung, auf dem zwei Tiegel platziert werden können. Unter den Tiegeln ist jeweils ein Thermoelement angepunktet, mit dem die Temperatur des jeweiligen Tiegels gemessen werden kann. Die dünnen Al_2O_3 Scheiben auf halber Probenträgerhöhe ermöglichen einen homogenen Temperaturbereich im Ofen rund um die beiden Tiegel. Während des Experiments befindet sich der Probenträger in der Aufheizkammer im Inneren des Ofens. Um eine Oxidation des Probenmaterials im Experimentverlauf zu verhindern, herrscht in der Aufheizkammer eine dynamische Argonatmosphäre vor, wobei eine Argondurchflussrate von 6 L/h vorgegeben wird. Beim Experiment selbst wird eine Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 20 K/min benutzt, wobei ein Messzyklus aus dreimaligem Aufheizen auf 1200°C und anschließendem Abkühlen auf 30°C besteht. Ein dreimaliges Aufheizen ist deshalb vonnöten, weil beim ersten Aufheiz-/Abkühl durchlauf eine etwaige Wärmebehandlung des Materials neutralisiert wird, und erst das zweite und dritte Aufheizen reproduzierbare Werte liefern.

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels DSC wird nun ein Vergleich zwischen einem Material mit bekannter Wärmekapazität, meist Saphir, und dem zu untersuchenden Material angestellt. Zu diesem Zwecke werden drei Messdurchläufe mit der in Abbildung 3.3 dargestellten Apparatur durchgeführt, wobei jedesmal dasselbe Temperaturprogramm abgefahren wird. Gemessen wird jeweils die Temperaturdifferenz zwischen einem leeren Vergleichstiegel und dem Messtiegel, wodurch sich größere Messsignale als bei einem direkten Vergleich von Proben- und Standardmaterial ergeben. Beim ersten Durchlauf bleiben beide Tiegel (es wurden PtRh-Tiegel mit Al_2O_3 Einsatz verwendet) der DSC leer, es wird eine Nulllinie aufgenommen, die Inhomogenitäten in der Versuchsanordnung kompensieren soll. Danach wird der Messtiegel mit dem verwendeten Standardmaterial befüllt, im vorliegenden Fall war dies ein dünnes Saphirplättchen mit einem Durchmesser von 5,2 mm, und das temperaturgesteuerte Messprogramm erneut gestartet. Schließlich wird beim letzten Messdurchlauf das Saphirplättchen durch

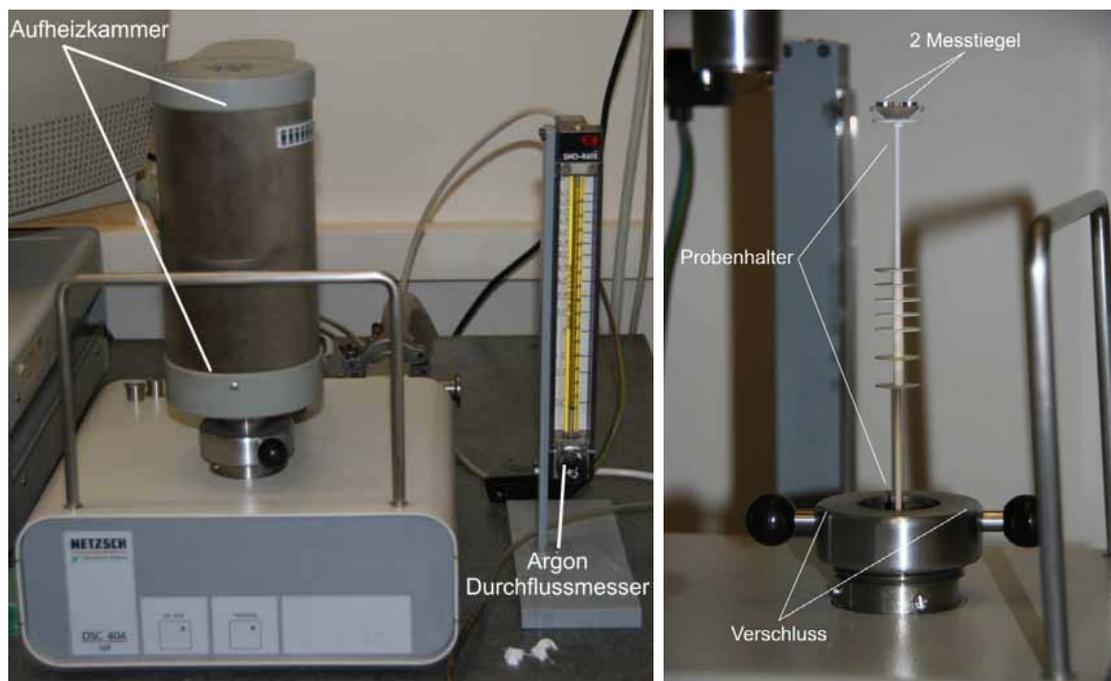


Abbildung 3.3: links: geschlossene DSC mit Argon-Durchflussmesser
rechts: Probenträger der DSC, die Aufheizkammer ist hochgefahren

eine Probe des zu untersuchenden Materials ersetzt. Aus den vor Experimentbeginn bestimmten Probenmassen von Saphir- und Materialprobe sowie den gemessenen Daten der drei Programmdurchläufe kann schließlich nach Formel (3.1) die spezifische Wärmekapazität des unbekanntes Materials berechnet werden:

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

Dabei sind $c_{p, \text{Probe}}$ und $c_{p, \text{Standard}}$ die Wärmekapazitäten von Proben- bzw. Standardmaterial, m_{Probe} und m_{Standard} die Massen des Proben- bzw. des Standardmaterials und Φ_{leer} , Φ_{Probe} und Φ_{Standard} die Signale bei leerem, mit Probenmaterial und mit Saphir gefülltem Messtiegel.

3.4 Laser Flash

3.4.1 Überblick Laser Flashmessung

Zur Untersuchung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser Flashmethode wurden Teilstücke der vom Projektpartner Böhler Edelstahl GmbH & Co KG zur Verfügung gestellten Probenmaterialien an zwei externe Messeinrichtungen versandt. Trotz der bekannten Schwierigkeiten bei der Messung flüssiger Metalle mit dieser Methode ermittelte ARC Seibersdorf von zwei Materialien Daten in der flüssigen Phase. Die nötigen scheibenförmigen Proben wurden sowohl vom ÖGI als auch vom ARC aus dem bereitgestellten Material selbst hergestellt.

3.4.2 Aufbau und Versuchsdurchführung der Laser Flashmessung

Bei der Laser Flashmessung wird eine wenige mm dicke Scheibe mit etwa 12 mm Durchmesser des Probenmaterials horizontal auf einem rohrförmigen Probenhalter aus Al_2O_3 platziert, siehe Abbildung 3.4.

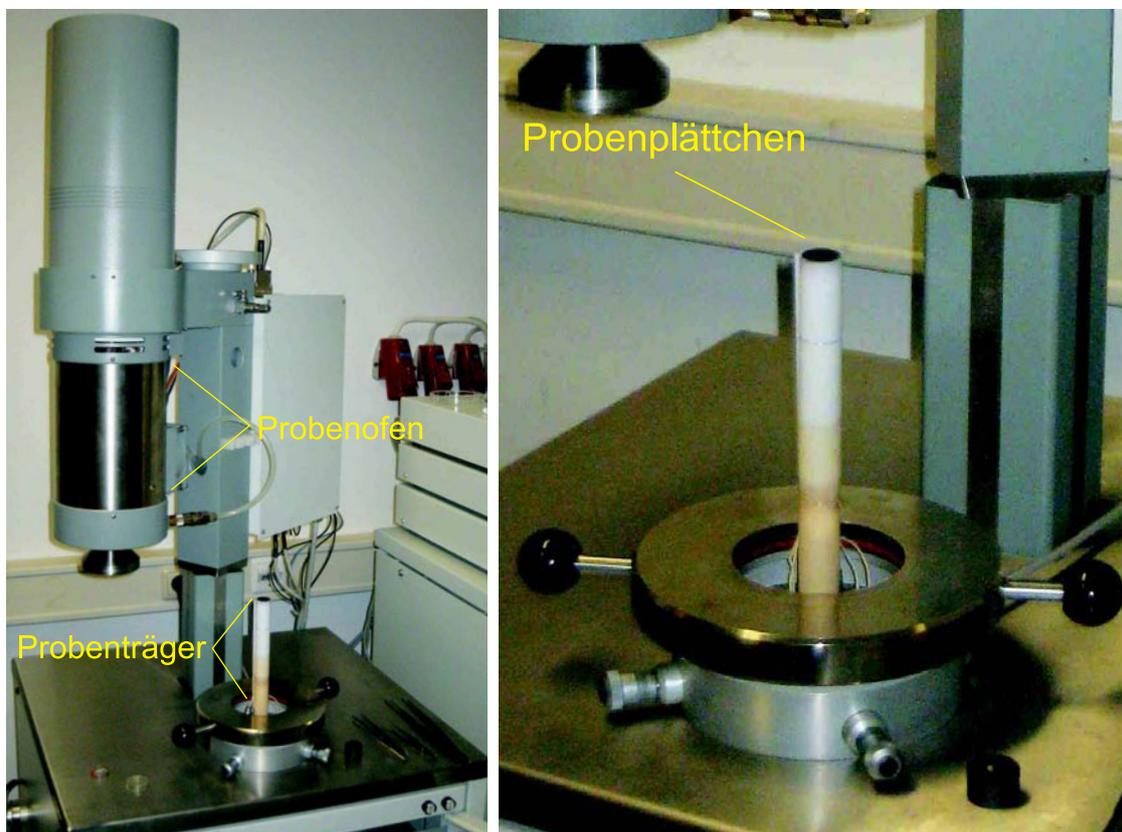


Abbildung 3.4: links: geöffnete Laser Flash-Apparatur
rechts: Probenträger der Laser Flash mit eingelegtem Probenplättchen
Fotos wurden in Seibersdorf mit Genehmigung von ARC aufgenommen.

Unter diesem Probenhalter befindet sich ein Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, welcher einen Strahlungsimpuls mit einstellbarer Impulsdauer aussenden kann. Dabei sind Laserpulsenergien von bis zu 25 J/Puls und Pulsdauern im Bereich von 0,3-1,2 ms möglich. Während des Experiments befindet sich die Probe im Probenofen und wird auf konstanter, voreinstellbarer Temperatur gehalten. Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wird nun die Unterseite der Probe mit einem kurzen Laserpuls erhitzt, und die Probenoberseite mit Hilfe eines Infrarotsensors (Pyrometer) betrachtet. Der dabei zu beobachtende Temperaturanstieg und dessen zeitlicher Verlauf werden dann, unter Annahme adiabatischer Messbedingungen, zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit nach Gleichung (3.2) herangezogen. $t_{1/2}$ bezeichnet dabei die Anstiegszeit bis zum halben Maximalwert des Temperatursignals T , h bezeichnet die Dicke der Probe.

$$a(T) = -\frac{\ln(1/4)}{\pi^2} \cdot \frac{h^2(T)}{t_{1/2}(T)} \quad (3.2)$$

Der Verlauf des zeitabhängigen Temperatursignals ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

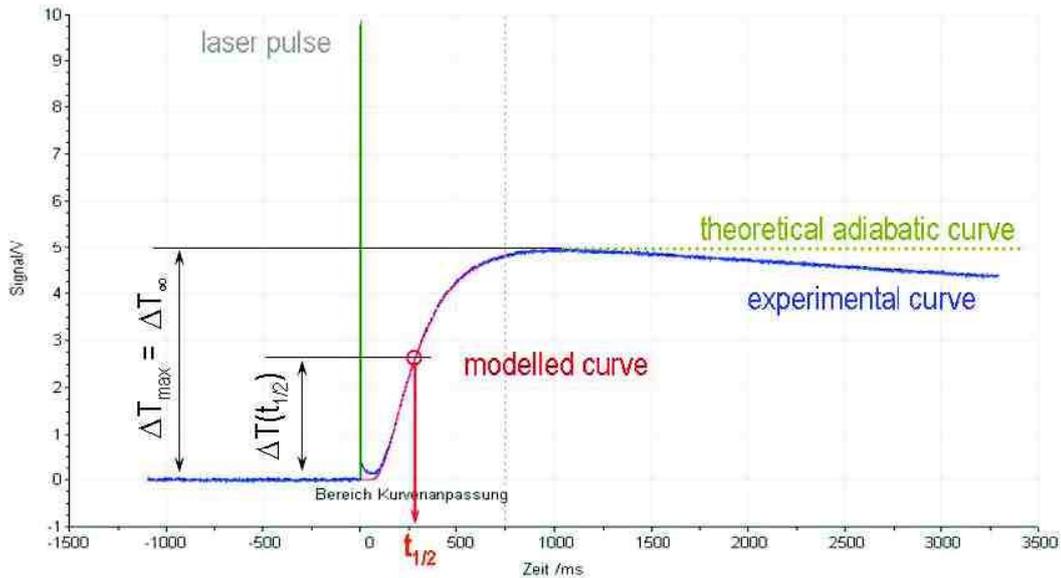


Abbildung 3.5: Signal bei der Laserflashmessung, entnommen aus einem Prüfbericht der ARC Seibersdorf

Wird bis in die flüssige Phase gemessen, ist es nötig, die Probe in einem Container zu platzieren. Dieser besteht für Metalle aus Saphir, wobei sich zusätzlich die Schwierigkeit ergibt, die Dicke des Probenmaterials festzustellen. Einerseits ändern sich beim Schmelzen die Abmessungen der Probe derart, dass der Saphircontainer ausgefüllt wird und die Dicke nicht mehr genau bekannt ist. Andererseits kann es bei Materialien mit hoher Oberflächenspannung dazu kommen, dass sich die Oberfläche derart aufwölbt, dass nicht mehr von einer eindimensionalen Wärmeausbreitung ausgegangen werden kann, und natürlich ebenfalls keine homogene Dicke der Probe mehr vorherrscht.

Die Wärmeleitfähigkeit auf Grundlage der Laser Flashmessung wurde bei den sieben vom ÖGI vermessenen Proben über das Wiedeman-Franzsche Gesetz unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazität, gemessen von BEG mittels DSC, und der mittels Pulsheizung bestimmten Volumszunahme nach Gleichung (4.14) berechnet. Bei den beiden vom ARC untersuchten Materialien wurde vom ARC selbst die Wärmekapazität mittels DSC und die Volumszunahme anhand von Schubstangendilatometermessungen ermittelt, und auf selbem Weg daraus nach Gleichung (4.14) die Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Kapitel 4

Datenauswertung

4.1 Zusammenhang der Messgrößen

Das ohmsche Pulsheizexperiment liefert vier direkte Messgrößen:

- den Strom I durch den Probendraht
- den Spannungsabfall U entlang einer vor dem Experiment bestimmten Drahtlänge
- die Oberflächenstrahlung J der Probe und somit die Oberflächentemperatur T unter Annahme eines konstanten Emissionsgrads
- die Durchmesserzunahme $\frac{d}{d_0}$ des Probendrahts

Mit diesen Größen als Eingangsdaten und der bereits vor dem Experiment bekannten Dichte D_0 des Materials bei Raumtemperatur können dann weitere charakteristische Daten des Materials bestimmt werden. Diese sind folgend:

- der spezifische elektrische Widerstand bei ursprünglicher Drahtgeometrie ρ_0
- der korrigierte spezifische elektrische Widerstand unter Berücksichtigung der Volumszunahme während des Experiments ρ_{kor}
- die spezifische Enthalpie H
- die spezifische Wärmekapazität c_p
- die Dichteänderung $\frac{D}{D_0}$
- die Wärmeleitfähigkeit λ
- die Temperaturabhängigkeit a

Alle Größen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur T .

Um die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Messgrößen und den daraus abgeleiteten Größen zu veranschaulichen, ist in Abbildung 4.1 deren Berechnung anhand eines Flussdiagramms dargestellt. Zusätzlich ist im Flussdiagramm auch noch der Messwert c_p aus DSC-Messung eingezeichnet. Dieser ermöglicht es, über die daraus berechnete Enthalpie H den Messwerten des Pulsheizexperiments im Bereich von Raumtemperatur bis 1367 K eine Temperatur zuzuordnen. Der Grund für diese Temperaturzuordnung ist

der Einsatzbereich des verwendeten optischen Pyrometers, das eine Temperaturmessung erst ab ca. 1100 K erlaubt. Diese beiden Methoden der Temperaturmessung stimmen bei vielen Materialien sehr gut überein, größere Abweichungen ergeben sich nur bei Materialien, welche Umwandlungen mit großem Energieumsatz in der festen Phase aufweisen.

4.2 Auswertung der Messdaten

Die beim ohmschen Pulsheizexperiment direkt gemessenen Daten Strom, Spannungsabfall und Oberflächenstrahlung werden mit dem von [24] erstellten Auswerteprogramm HOTWIRE ausgewertet. Dabei wird eine Offsetkorrektur der Daten vorgenommen, der induktive Anteil am Spannungssignal herausgerechnet und die Messwerte anhand der vor dem Experiment bestimmten oder bekannten Daten Drahtlänge, -durchmesser, Probenlänge und Schmelztemperatur skaliert.

4.2.1 Berechnung der Temperatur T

Aufgrund der kurzen Experimentdauer und der sehr hohen Temperaturen ist beim Pulsheizexperiment nur eine optische Temperaturmessung möglich. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Oberflächentemperatur mit einem Pyrometer bestimmt, dessen Beobachtungswellenlänge bei $\lambda_0 = (1569,5 \pm 83,6)$ nm liegt. Dies bedingt einen Einsatzbereich von ca. 1100 K bis 2600 K, was Untersuchungen im Bereich um den Schmelzübergang der Probenmaterialien ermöglicht. Der optischen Pyrometrie zugrunde liegt immer das Plancksche Strahlungsgesetz (Gleichung (4.1)) für einen Schwarzen Körper.

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

Dabei wird mit $L_{\lambda,S}$ die spektrale Strahldichte eines Schwarzen Körpers bei einer Wellenlänge λ bezeichnet, c_1 und c_2 benennen die erste und zweite Plancksche Konstante. Nachdem es sich beim Probendraht aber nicht um einen idealisierten Schwarzen Strahler handelt, muss berücksichtigt werden, dass bei gegebener Wellenlänge eine geringere Strahldichte von der Probe emittiert wird. Dies berücksichtigt der spektrale Emissionskoeffizient $\epsilon(\lambda, T)$, welcher stets ≤ 1 ist. Demnach lautet die Gleichung für einen nicht idealen Schwarzen Strahler:

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

Vom Pyrometer wird aber nicht die gesamte vom Draht emittierte Intensität aufgenommen, sondern nur ein eingeschränkter Teil. Diese Einschränkung wird zum Einen durch den Transmissionswellenlängenbereich $\Delta\lambda_0$ des Interferenzfilters im Pyrometer hervorgerufen. Zum Anderen beschränken auch der Transmissionskoeffizient T_S des Mediums zwischen Probe und Detektor und der eingeschränkte Blickwinkel des Pyrometers, folgend als Geometriefaktor G bezeichnet, wie viel der von der Probe emittierten Intensität am Detektor des Pyrometers landet. Ein letzter wichtiger Faktor, der die vom Draht emittierte und vom Pyrometer detektierte Intensität I_P beeinflusst, ist schließlich und endlich noch die Empfindlichkeit der verbauten Photodiode, bezeichnet als $S(\lambda_0)$. Für die detektierte Intensität ergibt sich somit:

$$I_P(T) = G \cdot \epsilon(\lambda_0, T) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda_0, T) \cdot T_S \cdot S(\lambda_0) \cdot \Delta\lambda_0 \quad (4.3)$$

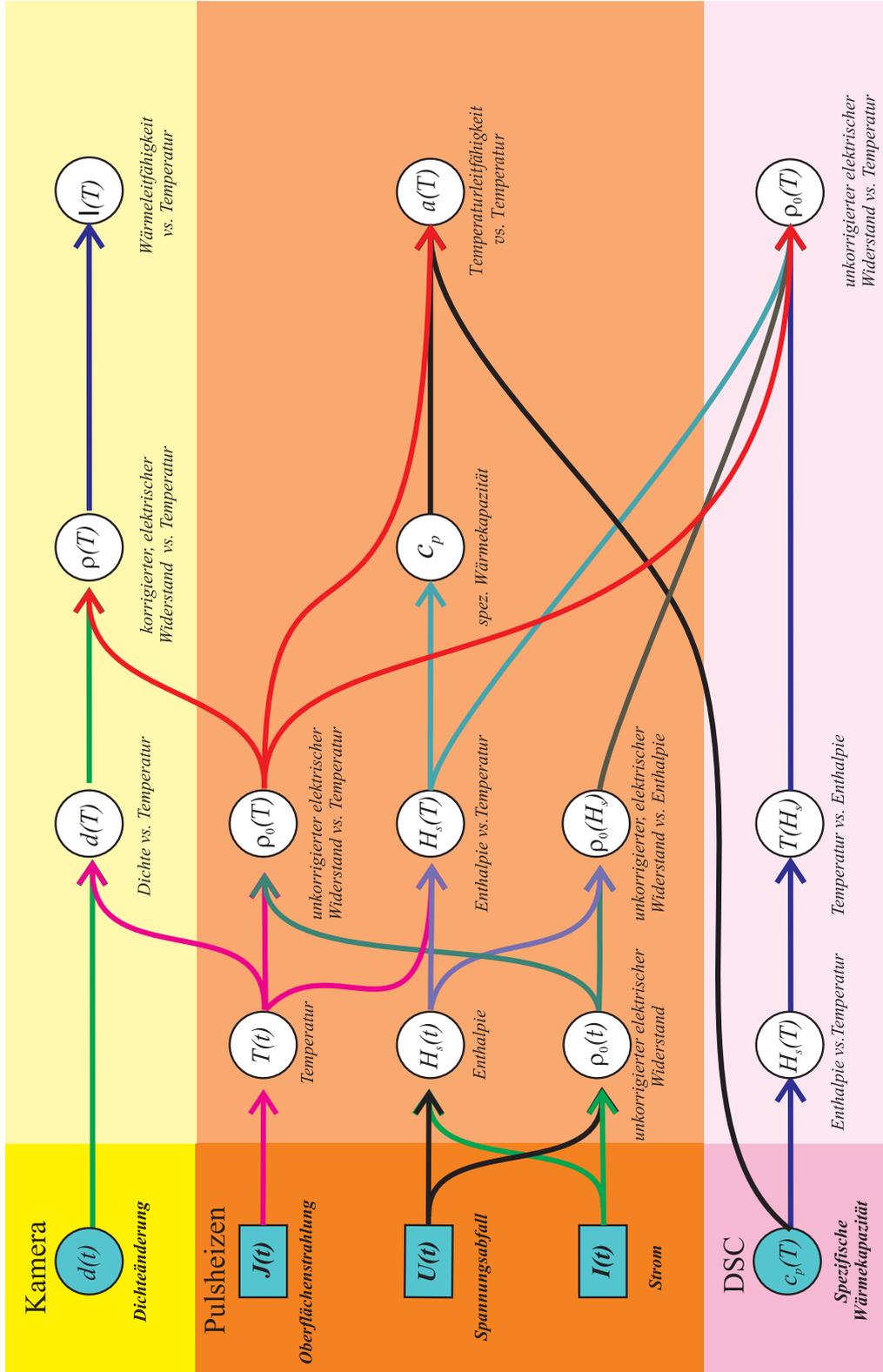


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der Zusammenhänge zwischen gemessenen und berechneten Größen. Entnommen und verändert aus [23], S. 36.
 tirkis hinterlegte Kästchen oder Kreise: gemessene Größen; weiße Kreise: aus den gemessenen Größen abgeleitete Größen

Vereinfachend können nun alle näherungsweise temperaturunabhängigen Größen in einer Pyrometerzahl, genannt K , zusammengefasst werden:

$$K = G \cdot T_S \cdot S(\lambda_0) \cdot \Delta\lambda_0 \cdot \frac{c_1}{\lambda_0^5 \cdot \pi} \quad (4.4)$$

Eine Kombination aus Gleichung (4.1) und Gleichung (4.3) führt letztlich zur im Auswerteprogramm HOTWIRE implementierten Gleichung (4.5):

$$T(\lambda) = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left(\frac{\epsilon(\lambda_0, T) \cdot K}{I_P(T)} + 1 \right)} \quad (4.5)$$

Dabei wird die Pyrometerzahl K durch indirekte Kalibration am bekannten Schmelzplateau bestimmt. Vom Projektpartner BEG wurde zu diesem Zweck von allen Materialien der Solidus-Liquidus-Bereich bestimmt. Der letztlich zur indirekten Kalibration benutzte Temperaturwert entspricht dem arithmetischen Mittelwert aus Solidus- und Liquidustemperatur, folgend bezeichnet als T_m . Nachdem auch der Emissionsgrad der Probe ϵ nicht für alle Materialien bekannt ist, wird angenommen, dass sich beim Schmelzübergang ein materialabhängiger Wert einstellt. Unter der Annahme, dass dieser Wert in der flüssigen Phase nahezu konstant bleibt (siehe dazu auch [25]) und somit $\frac{\epsilon(T)}{\epsilon(T_m)} = 1$ gilt, wird dem vom Pyrometer detektierten Intensitätssignal $I_P(T)$ durch Verhältnisbildung zum Signal am Schmelzübergang $I_P(T_m)$ eine Temperatur T zugeordnet.

4.2.2 Berechnung der spezifischen Enthalpie H

Beim Pulsheizexperiment kommt es zu einer Temperaturzunahme des Probenmaterials, weil der durch die Probe fließende Strom diese aufgrund ihres elektrischen Widerstands erhitzt. Dabei wird vom Material Energie aufgenommen, bezeichnet als die von der Zeit t abhängige spezifische Energie $Q(t)$. Sie kann nach Gleichung (4.6) durch bilden des Integrals über die elektrische Leistung $U \cdot I$ mit Bezug auf die Probenmasse m nach der Zeit berechnet werden:

$$Q(T) = \frac{1}{m} \cdot \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt. \quad (4.6)$$

Dabei wird die Probenmasse m bei Raumtemperatur aus den vor Experimentbeginn bekannten Größen Probenlänge l , Probendurchmesser d_0 und Dichte D_0 nach Gleichung (4.7) bestimmt:

$$m = D_0 \cdot l \cdot \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 \cdot \pi. \quad (4.7)$$

Unter der begründeten Annahme, dass es sich beim Pulsheizexperiment um einen isobaren Vorgang handelt, entspricht die vom Material aufgenommene Energie annähernd der spezifischen Enthalpiezunahme ΔH_s , wonach gilt:

$$Q(T) = H(t) - H_0 = \Delta H_s. \quad (4.8)$$

H_0 bezeichnet dabei die Enthalpie bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, sie wird bei der Auswertung als 0 angenommen.

Die bereits erwähnte Temperaturzuordnung zu den elektrischen Messdaten des Pulsheizexperiments unterhalb der Einsatztemperatur des Pyrometers bedingt die Berechnung

der temperaturabhängigen Enthalpie aus mittels DSC-Messung bestimmten Messwerten der spezifischen Wärmekapazität c_p . Der erste verwertbare Messpunkt der DSC unter den gegebenen Versuchsbedingungen liegt bei 423 K. Im Bereich bis 423 K weisen die untersuchten Legierungen keine Umwandlungen auf, weshalb für den Bereich von Raumtemperatur bis zu diesem Punkt in guter Näherung eine konstante Wärmekapazität angenommen werden kann. Im Bereich bis 423 K liefert die DSC zwar Messwerte, allerdings ergibt sich, bedingt durch eine statische Starttemperatur des Experiments, ein Einschwingpeak im Messsignal, bis in der Heizkammer des Ofens eine konstante Temperaturzunahme erreicht werden kann. Eine konstante Heizrate von 20 K im vorliegenden Fall wird ab einer Temperatur von 423 K erreicht. Die spezifische Enthalpie H für die DSC-Messung ergibt sich somit nach Formel (4.9) von Wilthan [26] als Integral der gemessenen Wärmekapazität c_p über den gemessenen Temperaturbereich plus einem Enthalpiestartwert bei 423 K, berechnet unter Annahme eines konstanten c_p von Raumtemperatur bis 423 K.

$$H(T) = \int_{298}^T c_p \cdot T dT = \int_{T_{\min}}^T c_p \cdot T dT + c_{p,T_{\min}} \cdot (T_{\min} - 298) \quad (4.9)$$

Mithilfe dieser Enthalpie erfolgt schließlich die Temperaturzuordnung zu den Pulsheizmesswerten. Diese Methode der Temperaturzuordnung liefert generell sehr gut verwertbare Ergebnisse, allerdings kann es in Einzelfällen vorkommen, dass derart bestimmte Messkurven sich nicht exakt mit den Messkurven überdecken, bei denen die Temperatur während des Pulsheizexperiments optisch gemessen wurde. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe, einerseits materialbedingte, andererseits messmethodenbedingte. Bei der DSC-Messung werden scheibchenförmige Proben benutzt, welche aus einem größeren Metallstab gedreht wurden. Das Grundmaterial für die Pulsheizung ist aber ein dünner Draht, welcher in mehreren Stufen aus einem dickeren Metallstab, ähnlich dem Grundmaterial der DSC, gezogen wurde. Dabei kommt es mehrmals zu einer Wärmebehandlung des Materials, und durch die zusätzliche Umformung bei der Durchmesserreduzierung kann sich zudem das Gefüge ändern. Damit ergibt sich die Möglichkeit, dass die innere Struktur des Probenmaterials von DSC- und Pulsheizmessung unterschiedlich ist, was einen Einfluss auf die gemessenen Daten haben kann. Zu den methodenbedingten Abweichungen ist zu sagen, dass aufgrund der hohen Heizrate beim Pulsheizexperiment möglicherweise eine Gitterumwandlung in der festen Phase erst bei höheren Temperaturen oder gar nicht auftritt, bzw. gar nicht aufgelöst werden kann. Das bedingt einen zur DSC-Messung abweichenden Enthalpieverlauf, wodurch es ebenfalls zu einem Offset der beiden Messwertkurven kommen kann.

4.2.3 Berechnung der Schmelzenthalpie ΔH_s

Als Schmelzenthalpie ΔH_s wird die Zunahme der Enthalpie vom Beginn der Schmelzumwandlung bei der Solidustemperatur T_{sol} bis zum restlosen Aufschmelzen der Probe bei der Liquidustemperatur T_{liq} bezeichnet. Nachdem im Kurvenverlauf der Enthalpie in Zeitabhängigkeit keine scharfen Knicke erkennbar sind, wird zur Berechnung von ΔH_s zuerst H sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase durch ein Fitpolynom beschrieben. Durch Einsetzen von T_{sol} bzw. T_{liq} in das jeweilige Polynom erhält man die spezifische Enthalpie H bei der Solidus- und Liquidustemperatur. Die Differenz aus $H(T_{\text{sol}})$ und $H(T_{\text{liq}})$ ergibt dann die Schmelzenthalpie ΔH_s .

4.2.4 Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p

Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Außendruck basierend auf Messdaten vom Pulsheizexperiment bedient man sich der Definition von c_p als partielle Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p = \text{konstant}} \quad (4.10)$$

Weil der Enthalpieverlauf vor und nach dem Schmelzbereich durch eine Fitgerade angenähert werden kann, ergeben sich die spezifischen Wärmekapazitäten im Bereich der festen und flüssigen Phase des Pulsheizexperiments aus den Steigungen des linearen Fits dieser Bereiche. Für den Solidus-Liquidus-Bereich kann keine spezifische Wärmekapazität angegeben werden.

4.2.5 Berechnung der Änderung der Dichte D

Während des Experiments wird ein Schattenbild des thermisch expandierenden Drahts mit Hilfe einer schnellen CCD-Kamera aufgenommen. Um innerhalb der kurzen Experimentdauer mehrere Bilder aufnehmen zu können, ist eine sehr schnelle Bildfolge nötig. Das verwendete System kann ca. alle $5 \mu\text{s}$ ein Bild aufnehmen. Um diese hohe Bildfolge zu ermöglichen, wurden bei einem 576×384 Pixel großen CCD-Bildwandlerchip außer 16 Pixelzeilen alle anderen abgeklebt. Somit verbleibt auf dem Chip nur eine lichtempfindliche Fläche von 16×384 Pixeln, die restlichen Zeilen können als schneller Bildspeicher genutzt werden. Dies funktioniert derart, dass die ersten 16 Zeilen belichtet werden, dann wird die in diesen 16 Bildzeilen aufgenommene Bildinformation in die ersten 16 abgeklebten Zeilen geschifft. Für das Belichten von 16 Zeilen und das anschließende Shiften der Information auf dem Chip um 16 Zeilen nach unten werden ca. $5 \mu\text{s}$ benötigt, wohingegen das Auslesen des kompletten Chips ein Vielfaches an Zeit benötigt. Aus diesem Grund kommt es während des Experiments nur zu einer schnellen Abfolge aus Belichtung, Shiften, Belichtung usw., bis der gesamte Speicherbereich des Chips mit Information gefüllt ist. Die verwendete Kamera bot werksmäßig nur die Möglichkeit, alle $10 \mu\text{s}$ ein Bild aufzunehmen, weshalb es nötig war, zusätzlich ein externes Steuergerät zu entwickeln bzw. zu verwenden. Erst nach dem Experiment wird der Chip vollständig ausgelesen, eine auf diese Weise aufgenommene Bildfolge ist in Abbildung 4.2 auf der linken Seite dargestellt.

Die als Bild 1, Bild 2 etc. bezeichneten horizontalen Bereiche in Abbildung 4.2 links repräsentieren jeweils 16 Zeilen auf dem Chip. Bei der Auswertung werden die Intensitätssignale von jeweils 16 Zeilen summiert, wodurch sich ein Datensatz aus 384 Intensitätswerten pro Bild ergibt. Die aktive Fläche des Chips ist dabei ca. 20 mm breit und 1 mm hoch. Stellt man diesen Datensatz graphisch dar, erhält man ein topfförmiges Profil, welches den Drahtdurchmesser widerspiegelt. Die Breite dieser Profile wird auf halber Höhe zwischen maximaler und minimaler Intensitätshöhe bestimmt, bei jedem Experiment wird zudem vor Beginn der Aufheizung ein Kaltbild erstellt. Die Durchmesserzunahme $\frac{d(T)}{d_0}$ wird jeweils aus zwei korrespondierenden Bildnummern eines Kalt- und eines Heißbilds vom selben Experiment bestimmt, wobei $d(T)$ den Durchmesser bei der Temperatur T und d_0 den Durchmesser bei Raumtemperatur bezeichnet. Zur Zuordnung eines Temperaturwertes zum jeweiligen Expansionsbild wurde der genaue Bildentstehungszeitpunkt gemessen, wodurch anhand der mit der elektrischen Messdatenerfassung gemeinsamen Zeitskala eine Temperaturzuordnung erfolgen kann. Die Synchronisation

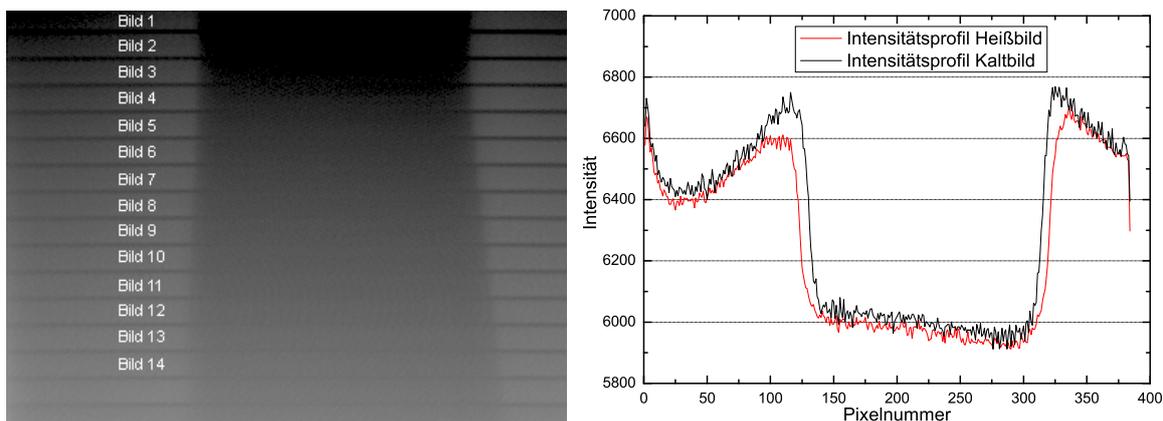


Abbildung 4.2: links: CCD-Kamerabild der Expansion, Bildabstand ca. $5 \mu s$
rechts: Vergleich der Auswerteprofile von Kaltbild und Heißbild

der Zeitskalen von elektrischer Messdatenerfassung und Bildaufnahmezeitpunkt erfolgt dabei durch einen gemeinsamen Startzeitpunkt beider Datenaufzeichnungen. Unter Verwendung der bekannten Dichte D_0 des jeweiligen Probenmaterials bei Raumtemperatur kann nach Gleichung (4.11) unter Annahme einer konstanten Drahtlänge (somit ist die Durchmesseränderung proportional der Volumenänderung!) die Dichte D in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden:

$$D(T) = D_0 \cdot \left(\frac{d_0}{d(T)} \right)^2. \quad (4.11)$$

Mit der Abhängigkeit (4.11) wird weiters auch eine Korrektur des spezifischen elektrischen Widerstands ρ_0 bezüglich des sich ändernden Volumens im Experimentverlauf ermöglicht, was zum korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} führt.

4.2.6 Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ_0 bzw. ρ_{korr}

Um den spezifischen elektrischen Widerstand ρ_0 des Probenmaterials bestimmen zu können, benötigt man vier direkt gemessene Größen. Zum einen die vor dem Experiment bestimmten geometrischen Abmessungen Länge l und Durchmesser d_0 des Probenstücks bei Raumtemperatur, zum Anderen die elektrischen Messgrößen Spannungsabfall U entlang der Probe und den Strom I durch die Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach Gleichung (4.12) errechnet sich der spezifische elektrische Widerstand ρ_0 bezogen auf die Geometrie bei Raumtemperatur damit zu:

$$\rho_0(T) = \frac{U(T)}{I(T)} \cdot \frac{d_0^2 \pi}{4l} \quad (4.12)$$

Während des Aufheizvorgangs ändert sich jedoch die Probengeometrie, der Draht expandiert radial. Aufgrund der sehr hohen Heizrate ist es dem Draht in erster Näherung nicht möglich, axial zu expandieren. Ist die Heizrate aber zu gering, kommt es zu einer Durchbiegung des Drahts. Im Falle einer Durchbiegung ist keine Messung der Volumenexpansion möglich, weil das Schattenbild des Drahts nicht mehr von der CCD-Kamera detektiert werden kann. Wird nun die relative Durchmesseränderung $\frac{d(T)}{d_0}$ quadriert und

somit unter Annahme keiner axialen Expansion der relativen Volumszunahme gleichgesetzt, ergibt sich der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand $\rho_{\text{kor}} nach Gleichung (4.13) zu:$

$$\rho_{\text{kor}}(T) = \rho_0(T) \cdot \left(\frac{d(T)}{d_0} \right)^2 \quad (4.13)$$

4.2.7 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ

Die Schwierigkeiten bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der elektrischen Leitfähigkeit und die damit verbundene Ungenauigkeit der indirekt berechneten Werte ist das zentrale Thema dieser Arbeit. Nachdem eine umfassende Betrachtung dieser Problematik bereits im ersten Kapitel durchgeführt wurde, wird hier nur mehr auf die Berechnungsroutine der Wärmeleitfähigkeit auf Grundlage von Pulsheizmessdaten bzw. auf die Berechnung aus der mit der Laser Flashapparatur direkt gemessenen Temperaturleitfähigkeit eingegangen.

Fußend auf dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz, Gleichung (2.3), kann die Wärmeleitfähigkeit λ aus dem korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{kor} , der theoretischen Lorenz-Zahl L_0 und der Temperatur T errechnet werden.

Nachdem eine direkte Messung von λ mittels Laser Flashmethode nicht möglich ist, muss die Wärmeleitfähigkeit, basierend auf deren Messdaten, nach Formel (4.14) aus der Temperaturleitfähigkeit a , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte D berechnet werden:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot D(T). \quad (4.14)$$

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Formel (4.14) wurde für die extern vom ÖGI gemessenen Daten ausgeführt, wobei die verwendete Wärmekapazität von DSC-Messungen und die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur von der Pulsheizmethode stammten. Vom ARC wurden alle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nötigen Daten selbst bestimmt und direkt die Wärmeleitfähigkeit λ als Datensatz geliefert.

4.2.8 Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a

Auch bei der Temperaturleitfähigkeit a wurde bereits im ersten Kapitel eine umfassende Betrachtung der Einschränkungen durchgeführt, die sich aus der Berechnung auf Grundlage von elektrischen Daten ergeben. Die mittels Pulsheizmethode in Kombination mit DSC-Messdaten bestimmte Temperaturleitfähigkeit a wurde nach Gleichung (4.15) berechnet,

$$a(T) = \frac{L_0 \cdot T}{\rho_0 \cdot c_p \cdot D_0} \quad (4.15)$$

die durch Laser Flashmessung ermittelten Temperaturleitfähigkeiten wurden gänzlich von den externen Messinstitutionen ermittelt.

Kapitel 5

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zuerst, aus Gründen der Übersichtlichkeit, für jedes Material separat die ermittelten thermophysikalische Daten präsentiert und interpretiert. Im Anschluß daran erfolgt eine Gegenüberstellung der direkt und indirekt bestimmten Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeiten, dem eigentlichen Kernstück dieser Doktorarbeit. Anhand dieser Vergleiche werden die Phononenbeiträge für die einzelnen Materialien berechnet und auf ein bei allen Materialien ähnliches Verhalten hin untersucht. Sich daraus ergebende Resultate der Arbeit werden dargelegt und diskutiert.

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien, deren Dichte D bei Raumtemperatur sowie deren jeweilige Solidus- und Liquidustemperatur bietet Tabelle 5.1. Die darin aufgeführten Daten wurden gänzlich von der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG bestimmt und zur Verfügung gestellt. Auf Grundlage dieser Daten erfolgte die Auswertung der mittels Pulsheizexperiment ermittelten Messdaten. Der zur materialabhängigen Kalibration des Pyrometers am Schmelzplateau verwendete Temperaturwert ist jeweils der arithmetische Mittelwert von Solidustemperatur T_{sol} und Liquidustemperatur T_{liq} . Die chemische Zusammensetzung ist für die Auswertung irrelevant und dient nur zur genaueren Beschreibung des jeweils untersuchten Materials.

Für jedes der untersuchten Materialien wurde eine separate Betrachtung der auftretenden Messunsicherheiten durchgeführt. Von der Angabe einer generell gültigen Unsicherheit für die mittels Pulsheizung und DSC bestimmten Messdaten wurde abgesehen, da diese, um allen Materialien zu genügen, sehr groß gewählt hätte werden müssen. Vor allem die Unsicherheit bei der Bestimmung der relativen Durchmesserzunahme hängt stark von den jeweiligen Legierungsstoffen ab und schwankt in einem Bereich von 2,0-6,9%. Nachdem diese Größe zur Berechnung vieler weiterer Daten verwendet wird, ändert sich auch deren Unsicherheit stark von Material zu Material und würde bei Abschätzung eines Größtfehlers in keiner Weise das Verhalten der einzelnen Legierung widerspiegeln.

Um eine einfache Reproduktion der Datenkurven zu ermöglichen, wurden die ermittelten thermophysikalischen Daten jeweils durch Fitpolynome angenähert.

Tabelle 5.1: Übersicht der von Böhler Edelstahl GmbH & Co KG zur Verfügung gestellten Materialdaten.

Zur Erklärung der Materialbezeichnungen: X steht als Kernbuchstabe für einen hochlegierten Stahl, bei dem mindestens ein Legierungselement mehr als 5% Massengehalt hat. Die Zahl im Anschluß daran bezeichnet das Hauptlegierungsbestandteile und ihren Gehalt in Massenprozent. Ein Sonderfall ist dabei der Stahl HS2-9-1-8. HS-Stähle werden gemäß der Norm EN ISO 4957 bezeichnet, es handelt sich dabei um Schnellarbeitsstähle. Die Bezeichnung besteht aus den Buchstaben HS (abgeleitet von High Speed Steel) und folgend, mit Bindestrich getrennt, den durchschnittlichen prozentuellen Anteilen der Legierungsbestandteile Wolfram (W), Molybdän (Mo), Vanadium (V) und Kobalt (Co)

Material	thermophysikalische Daten				chemische Zusammensetzung der Eisenbasislegierungen / Massen %										
	$D_{RR} / \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	T_{sol} / K	T_{tiq} / K	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Co	Sonstige		
HS2-9-1-8	7978	1554	1687	1,08	0,25	0,28	3,80	9,50	–	1,18	1,50	8,00	Al 0,08		
X153CrMoV12	7677	1525	1728	1,55	0,30	0,30	11,30	0,75	–	0,75	–	–			
X38CrMoV5-3	7821	1712	1811	0,38	0,20	0,25	5,00	2,80	–	0,65	–	–			
X6CrNiNb18-10	7922	1693	1743	0,06	0,48	1,35	17,50	–	9,50	–	–	–	Nb 0,65		
X50CrMoW9-1-1	7843	1680	1801	0,53	0,50	0,30	7,45	1,60	–	–	1,50	–			
X2CrNiMoCuWN25-7-4	7869	1677	1740	0,02	0,28	0,70	25,15	3,60	9,20	–	0,63	–	N 0,22; Cu 0,60		
X7CrAl13	7595	1728	1795	0,015	1,10	0,40	13,25	–	–	–	–	–	Al 0,55; S 0,18		
X38CrMo16	7759	1693	1804	0,27	0,30	0,65	14,50	1,00	0,85	–	–	–	N		
X20Cr13	7718	1710	1823	0,21	0,35	0,50	13,25	–	0,40	–	–	–			

5.1 Ergebnisse des Stahls HS2-9-1-8

HS2-9-1-8 ist ein kobaltlegierter Molybdän Schnellarbeitsstahl mit hoher Härte, vorzüglichen Schneideigenschaften, höchster Druckbelastbarkeit, hoher Warmhärte und guter Zähigkeit. Er wird für die Herstellung von Fräsern, Bohrern, Räum- und Kaltarbeitswerkzeugen verwendet.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für HS2-9-1-8 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2218 K (1945°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlungen in der festen Phase ist es nicht möglich, ein Polynom zur Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität anzugeben, eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.1 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem und drittem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf mit etwas niedrigeren Absolutwerten, wurde aber aus Reproduzierbarkeitsgründen nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese leichte Abweichung in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.2.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 11 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.2, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1168 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1050 K - 1168 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, wobei ein Versatz der beiden Messkurven offensichtlich ist.

Der in Abbildung 5.2 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.1), (5.2) und (5.3) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1050 K bis 1168 K liegt außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in der Phasenumwandlung des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.1, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen kann diese Umwandlung in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1168 K ist daher der Fit (5.1) besser geeignet. Da mit Fit (5.1) aber keine Beschreibung der Umwandlungsenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

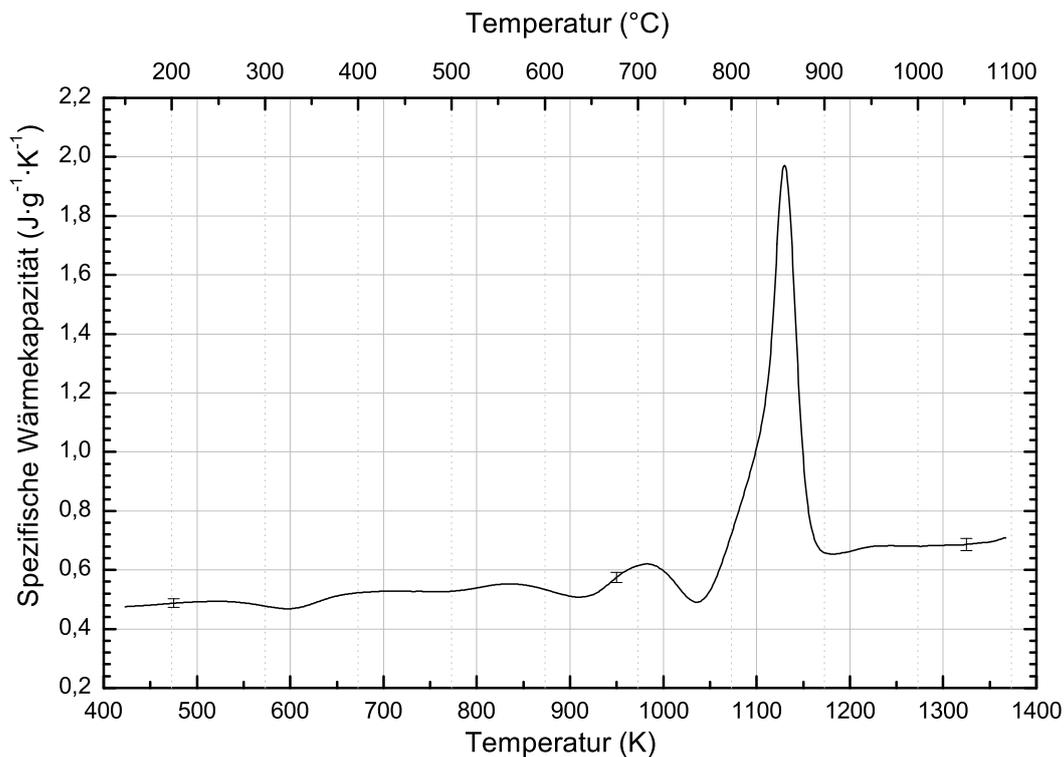


Abbildung 5.1: Spezifische Wärmekapazität von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem und drittem Aufheizvorgang.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -169 + 0,527 \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1050 \text{ K}) \quad (5.1)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -398 + 0,856 \cdot T \quad (1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.2)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -189 + 0,884 \cdot T \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2218 \text{ K}) \quad (5.3)$$

Vom berechneten Solidus bei 1554 K mit $932 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1302 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1687 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für HS2-9-1-8 $\Delta H_s = 370 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aus den Gleichungen (5.2) und (5.3) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $856 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $884 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.3 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.4) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{dz^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 1052 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.4) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen

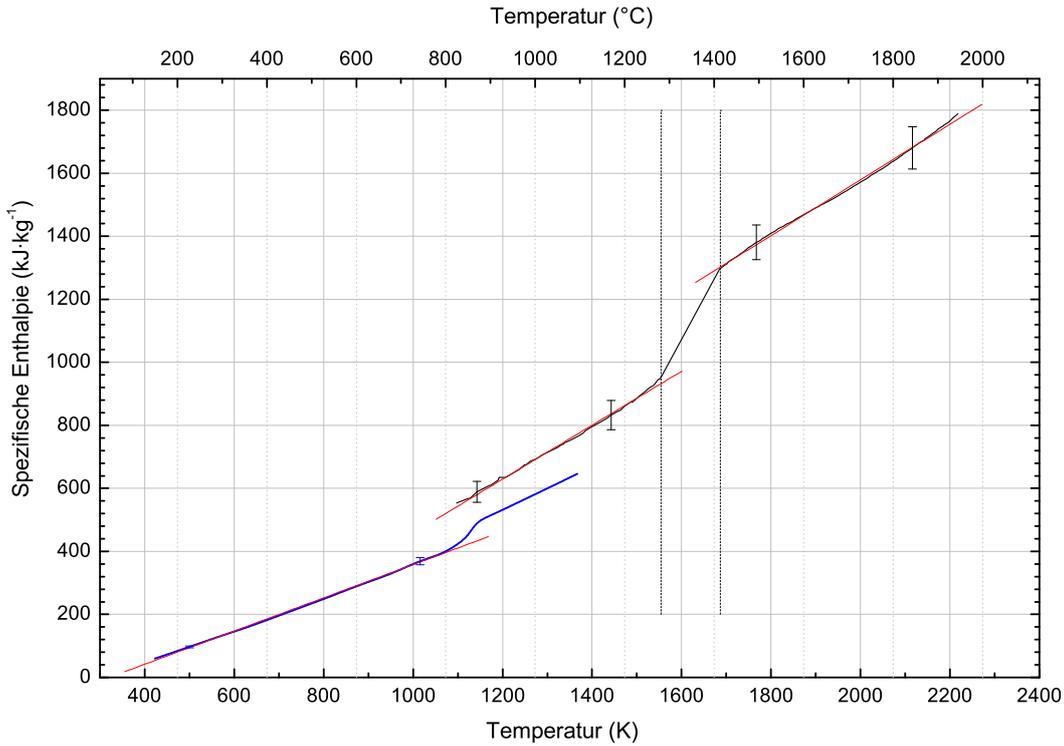


Abbildung 5.2: Spezifische Enthalpie von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzenende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.5) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{dT^2}(T) = 0,979 + 6,7 \times 10^{-5} \cdot T + 1,3 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1052 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2}{dT^2}(T) = 0,798 + 2,09 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2309 \text{ K}) \quad (5.5)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.4 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.6) und (5.7) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8172 - 0,613 \cdot T - 2,5 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1052 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.6)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 9606 - 1,915 \cdot T + 1,965 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2309 \text{ K}) \quad (5.7)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen

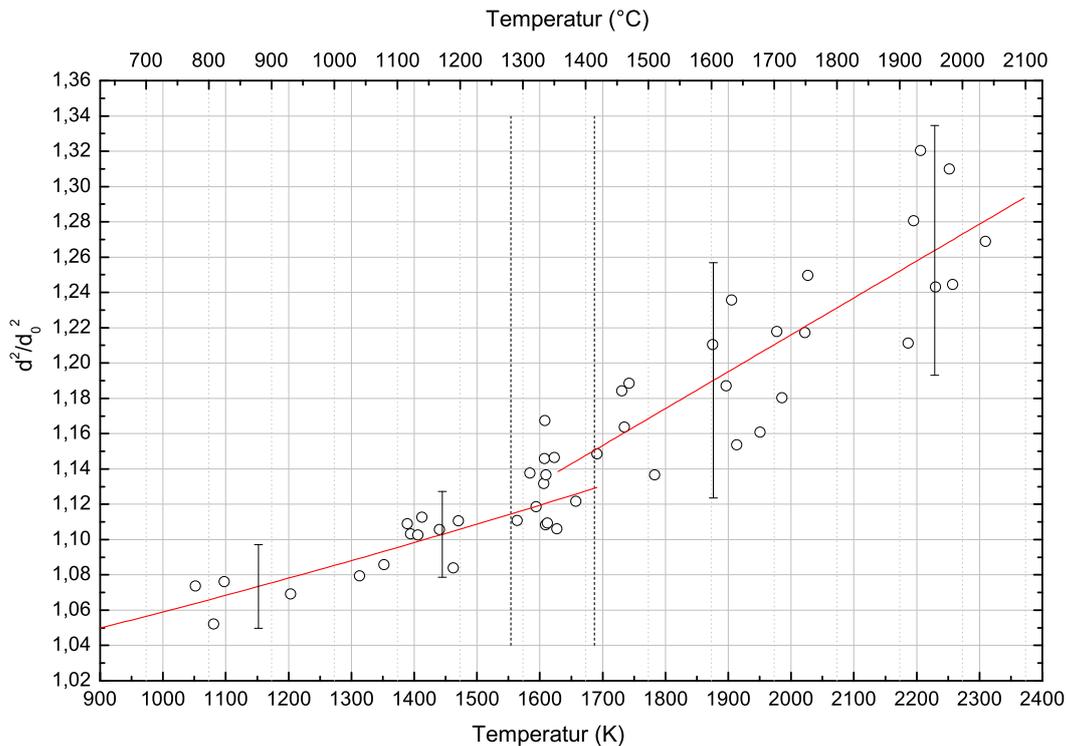


Abbildung 5.3: Änderung des Drahtvolumens von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.5 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.5 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstands ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1168 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen und kann mit dem kubischen Fit (5.8) angenähert werden. Der Bereich ab 1050 K bis 1554 K wird ebenfalls durch einen kubischen Fit (5.9) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1687 K läßt sich durch den linearen Fit (5.10) darstellen.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,344 + 5,9 \times 10^{-5} \cdot T + 7,73 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 2,3 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1050 \text{ K}) \quad (5.8)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = -1,2916 + 4,787 \times 10^{-3} \cdot T - 2,9813 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 6,237 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.9)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,3037 + 4,2 \times 10^{-6} \cdot T \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2218 \text{ K}) \quad (5.10)$$

Eine Überdeckung der Teilkurven im Überlappungsbereich von Gleichung (5.8) und Gleichung (5.9) ist nicht gegeben, wobei der Grund hierfür wieder in der Umwandlung des

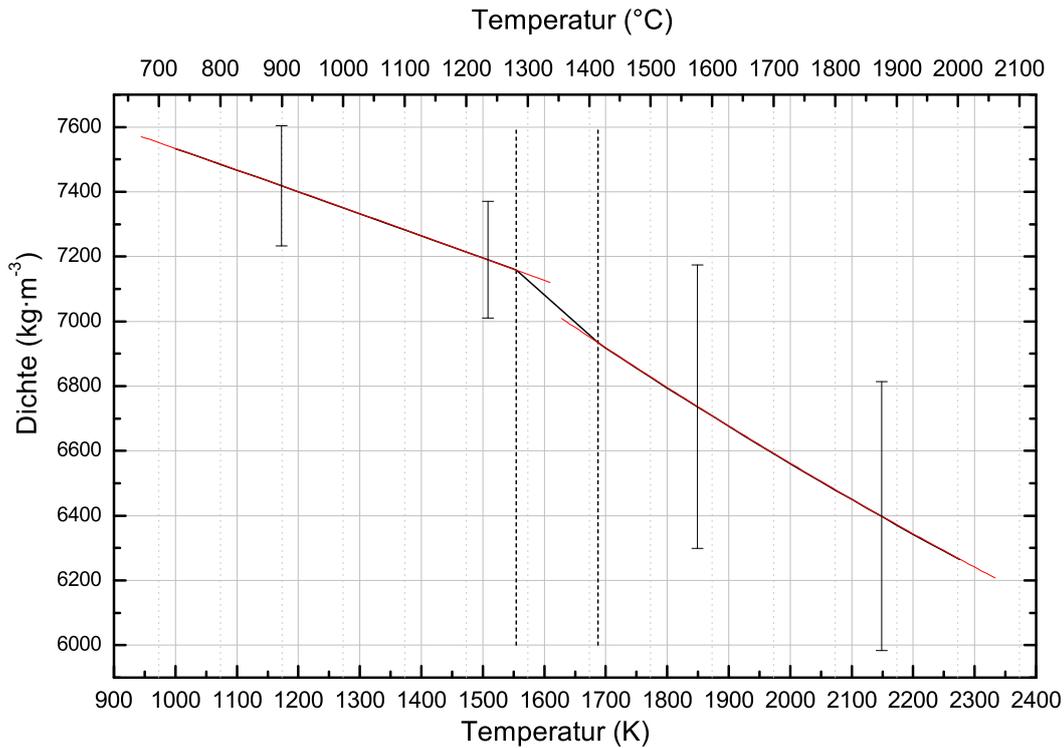


Abbildung 5.4: Änderung der Dichte von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

Materials in der festen Phase, welche bei der Pulsheizung nicht beobachtet werden kann, bzw. in einem Gefügeunterschied zwischen Draht- und DSC-Probe zu suchen ist.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.5 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} das kubische Fitpolynom (5.11), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt das ebenfalls kubische Polynom (5.12) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.13) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,341 + 5,7 \times 10^{-5} \cdot T + 8,11 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 2,1 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1050 \text{ K}) \quad (5.11)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = -1,3948 + 4,98 \times 10^{-3} \cdot T - 3,01 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 6,287 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.12)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,0371 + 2,79 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2218 \text{ K}) \quad (5.13)$$

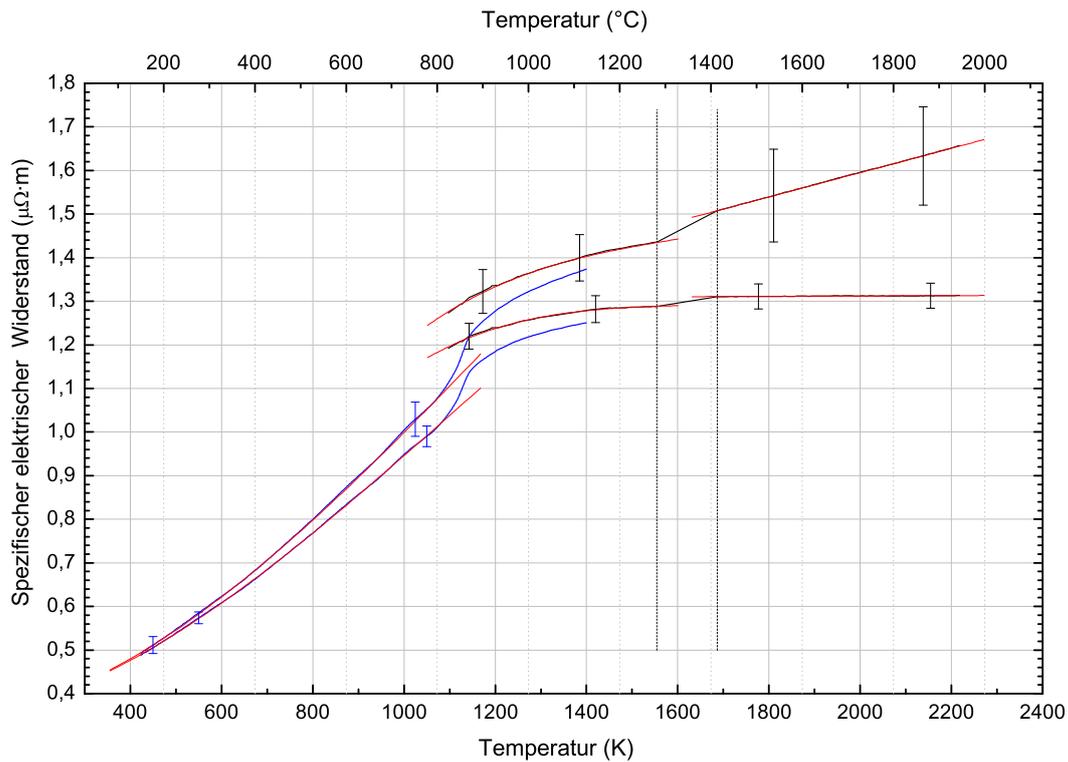


Abbildung 5.5: Spezifischer elektrischer Widerstand von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorrigierten Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,29 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1554 \text{ K}$) um $0,02 \mu\Omega\cdot\text{m}$ auf $1,31 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1687 \text{ K}$). Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,08 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,43 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,51 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für HS2-9-1-8 in Tabelle 5.2 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.2: Enthalpie- und Widerstandswerte von HS2-9-1-8 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1554$	932	370	1,29	0,02	1,43	0,08
$T_{\text{liq}} = 1687$	1302		1,31		1,51	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.6 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wie-

der DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte und der grüne Graph wurde vom ARC mittels Laser Flash, DSC und Schubstangendilatometer ermittelt.

Der in Abbildung 5.6 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.14), (5.15) und (5.16) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

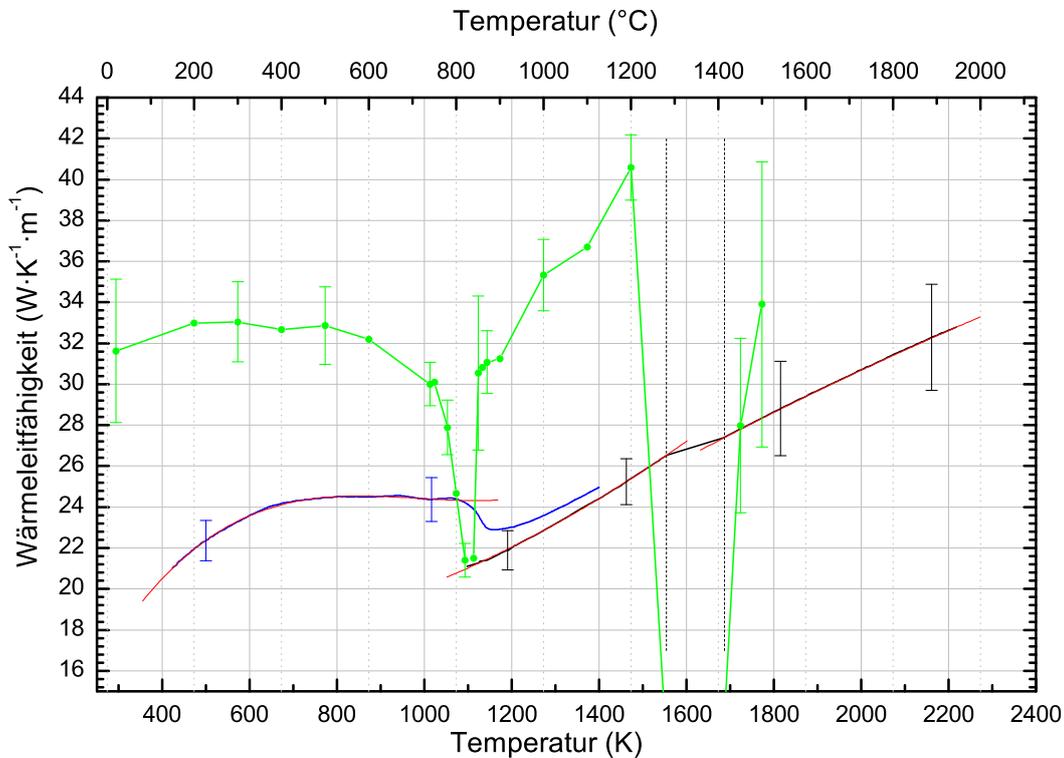


Abbildung 5.6: Wärmeleitfähigkeit von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzenende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ARC mittels Laser Flashmessung, DSC und Schubstangendilatometer nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 3,47 + 6,632 \times 10^{-2} \cdot T - 6,858 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 2,32 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} < 1168 \text{ K}) \quad (5.14)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 17,06 - 2,42 \times 10^{-3} \cdot T + 5,48 \times 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.15)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 3,95 + 16,75 \times 10^{-2} \cdot T - 1,69 \times 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2218 \text{ K}) \quad (5.16)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ARC wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.7 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurden vom ARC mittels Laser Flash ermittelt.

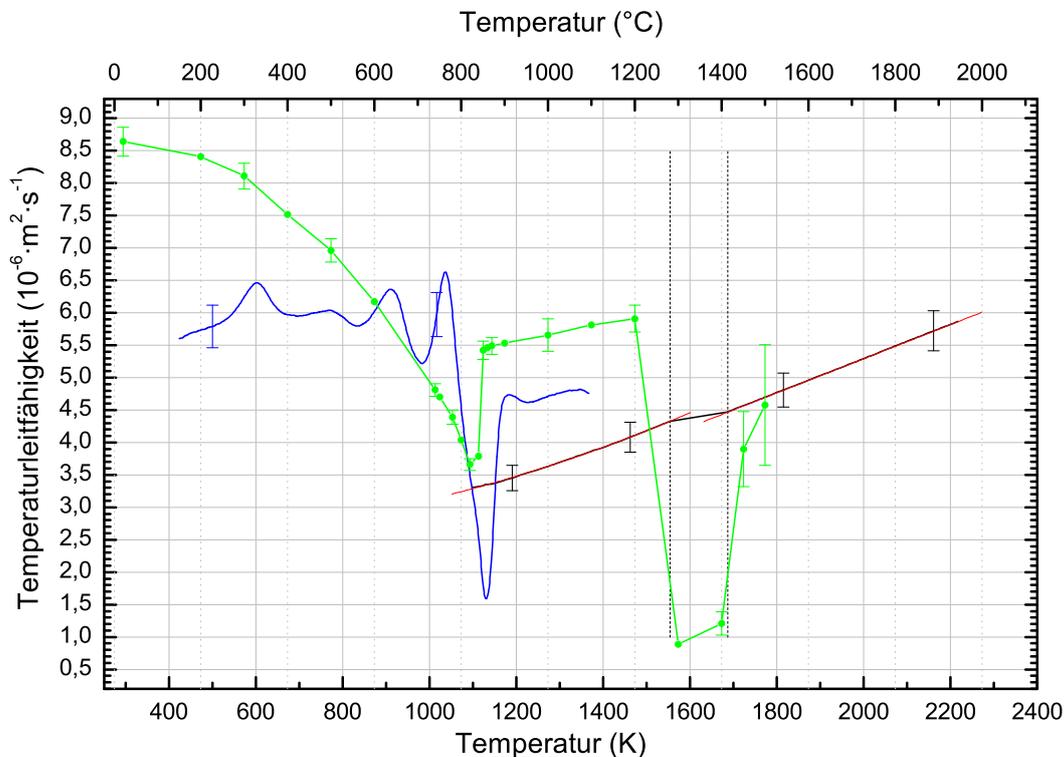


Abbildung 5.7: Temperaturleitfähigkeit von HS2-9-1-8 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ARC mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Die Temperaturleitfähigkeit wird in der festen Phase vor dem Schmelzen durch den quadratischen Fit (5.17) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.18) die beste Näherung dar. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) wird kein Fit angegeben, weil aufgrund der Umwandlungen im Material in diesem Bereich keine sinnvolle Näherung berechnet werden kann.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 2,656 - 6,37 \times 10^{-4} \cdot T + 1,103 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1554 \text{ K}) \quad (5.17)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,032 + 2,63 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1687 \text{ K} < T \text{ in K} < 2218 \text{ K}) \quad (5.18)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für HS2-9-1-8 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 11 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ in Tabelle 5.3 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.3: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für HS2-9-1-8

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der festen Phase	2,2%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der flüssigen Phase	5,6%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	2,5%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	6,5%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,6%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	4,0%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	19,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,4%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,2%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,8%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	6,9%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	4,3%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	4,1%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	4,4%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	8,0%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	5,7%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	5,4%

5.2 Ergebnisse des Stahls X153CrMoV12

X153CrMoV12 ist ein maßänderungsarmer, ledeburitischer 12%iger Chromstahl, der sich durch gute Zähigkeit auszeichnet und besonders für die Lufthärtung geeignet ist. Er wird beispielsweise für die Herstellung von Hochleistungsschneidwerkzeugen, Werkzeuge in der Stanzertechnik sowie für Zieh-, Tiefzieh- und Fließpreßwerkzeuge eingesetzt und findet zusätzlich aufgrund seiner hohen Verschleißfestigkeit Anwendung bei der Herstellung von Messwerkzeugen. Durch ein Nitrieren der Materialoberfläche kann zudem eine Härte des Grundmaterials von ca. 60 HRC erreicht werden.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X153CrMoV12 beinhalten den Temperaturbereich von 473 K (200°C) bis 2217 K (1944°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1340 K (1067°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund einer Umwandlungen in der festen Phase ist es nicht möglich, ein durchgehendes Polynom zur Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität anzugeben. Aus diesem Grund wird die Messkurve jeweils mit einem linearen Fit (5.19), (5.20) vor und nach der Umwandlung angenähert, eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.8 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem und drittem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf und wurde aus Reproduzierbarkeitsgründen nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,459 + 1,89 \times 10^{-4} \cdot T \quad (473 \text{ K} < T \text{ in K} < 870 \text{ K}) \quad (5.19)$$

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,335 + 2,87 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1150 \text{ K} < T \text{ in K} < 1340 \text{ K}) \quad (5.20)$$

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.9.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 16 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.9, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (473 K - 1340 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1200 K - 1340 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Bereich haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.9 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.21), (5.22) und (5.23) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung

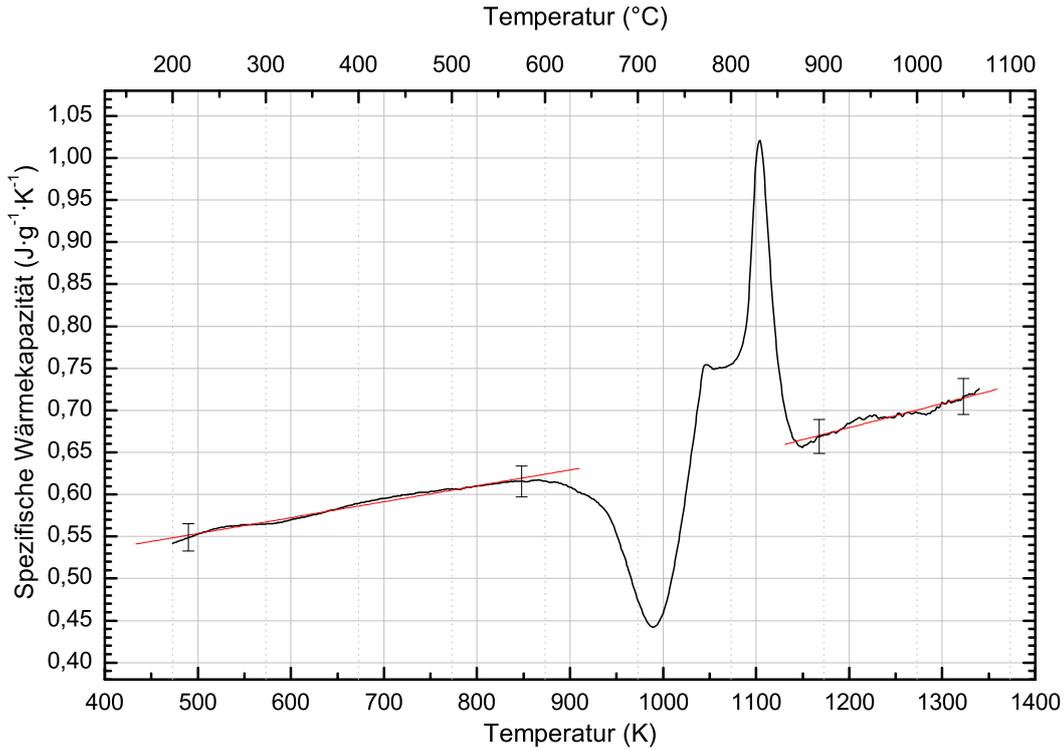


Abbildung 5.8: Spezifische Wärmekapazität von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
 schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem und drittem Aufheizvorgang; rote Geraden: Fitfunktionen.

der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1200 K bis 1340 K liegt innerhalb der Unsicherheitsbalken, für eine Beschreibung der Enthalpie in diesem Bereich sind deshalb beide Fits (5.21), (5.22) gleichermaßen geeignet. Zur Beschreibung der Umwandlungsenthalpie wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 45,1 + 0,394 \cdot T + 1,3 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (473 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1270 \text{ K}) \quad (5.21)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -446,3 + 0,939 \cdot T \quad (1270 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.22)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 21,8 + 0,814 \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.23)$$

Vom berechneten Solidus bei 1525 K mit $986 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1428 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1728 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X153CrMoV12 $\Delta H_s = 442 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aus den Gleichungen (5.22) und (5.23) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $939 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $814 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

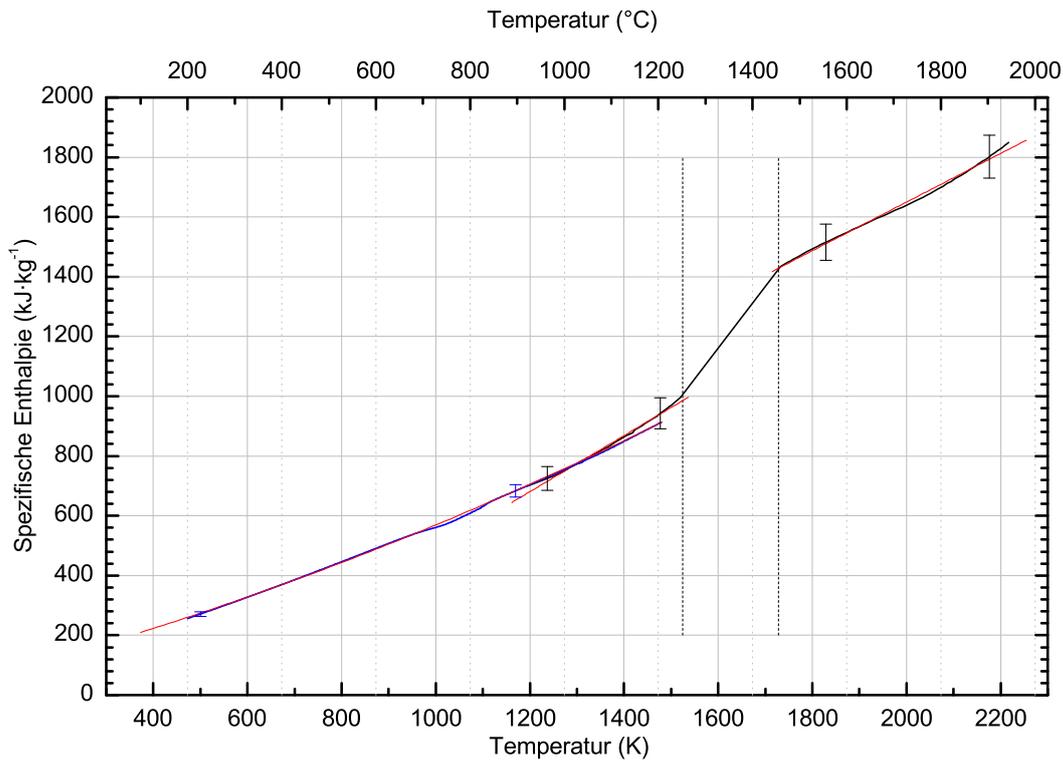


Abbildung 5.9: Spezifische Enthalpie von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Beim Material X153CrMoV12 konnte der Verlauf der Volumenänderung nicht mittels Pulsheizung bestimmt werden, da im Schattenbild während der Expansionsmessung Abdampfungen sichtbar waren und somit die Begrenzung des Drahts nicht genau festgelegt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Messung der Volumenänderung mittels Schubstangen-Dilatometer vom ARC in Seibersdorf durchgeführt. Ausgehend von der linearen thermischen Expansion konnte in der festen Phase eine Volumenänderung berechnet werden. In der flüssigen Phase wurde die Volumenänderung direkt gemessen, die geschmolzene Legierungsprobe befand sich zu diesem Zweck in einem geschlossenen Container. Dieser Container ist einseitig mit einem verschiebbaren Deckel abgeschlossen, um die Volumenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur der Flüssigkeit bestimmen zu können. Der Sprung in der Volumenänderung bei 1113 K wurde bei der Berechnung des korrigierten spezifischen elektrischen Widerstands ρ_{kor} nicht berücksichtigt, sondern es wurde die Fitgerade (5.24), berechnet zwischen Raumtemperatur und 1113 K, bis zur Solidustemperatur 1525 K verlängert. Der Grund hierfür ist, dass die Gitterstrukturänderung bei 1113 K aufgrund der schnellen Aufheizrate beim Pulsheizexperiment nicht aufgelöst werden kann, weshalb aus Konsistenzgründen bei der Berechnung des korrigierten Widerstands dieser Volumensprung nicht berücksichtigt wird. In der flüssigen Phase wird die Volumenänderung ebenfalls linear gefittet, und dann bis zu einer Temperatur von 2217 K verlängert, um die abhängigen Messgrößen berechnen zu können. Die Messwerte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.10 graphisch dargestellt.

Sowohl für die feste als auch die flüssige Phase kann ein linearer Fit (5.24), (5.25) ange-

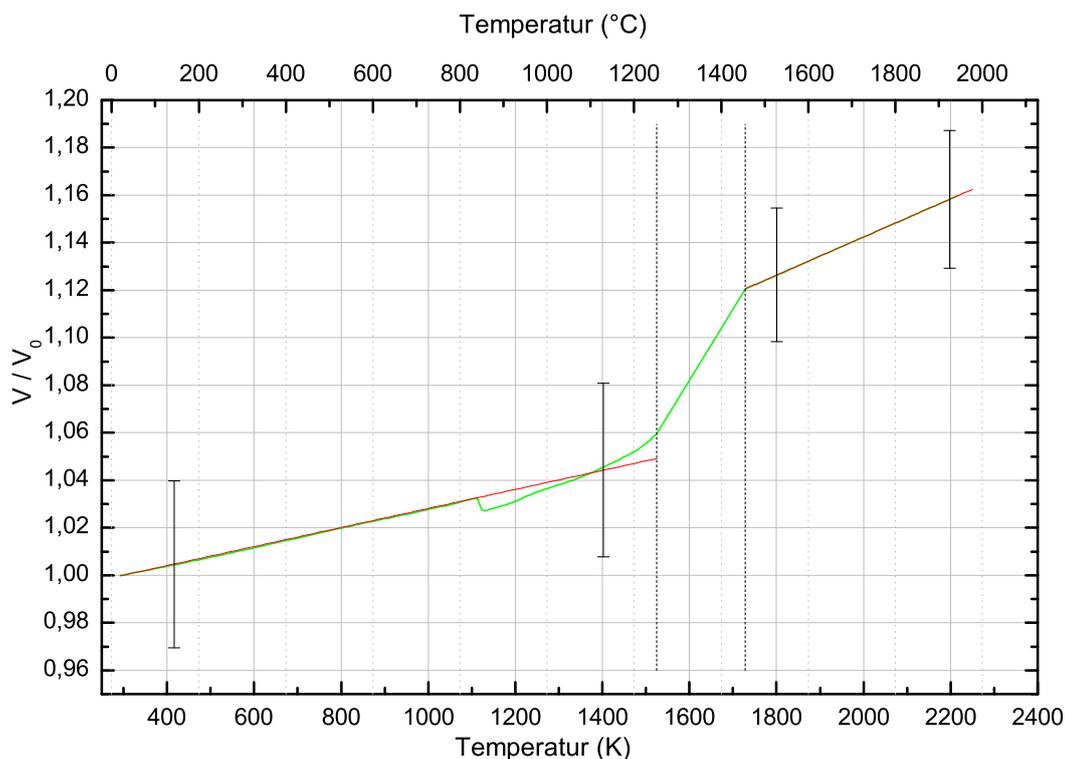


Abbildung 5.10: Änderung des Volumens von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die grüne Kurve wurde mittels Schubstangendilatometer bestimmt, die Ausgleichsgeraden sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

geben werden:

$$\frac{V}{V_0}(T) = 0,988 + 4,01 \times 10^{-5} \cdot T \quad (293 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.24)$$

$$\frac{V}{V_0}(T) = 0,982 + 8,02 \times 10^{-5} \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.25)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.11 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.26) und (5.27) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7769 - 0,313 \cdot T + 1,1 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (293 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.26)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7797 - 0,605 \cdot T + 3,3 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.27)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.12 als blaue Kurvenzüge dargestellt.

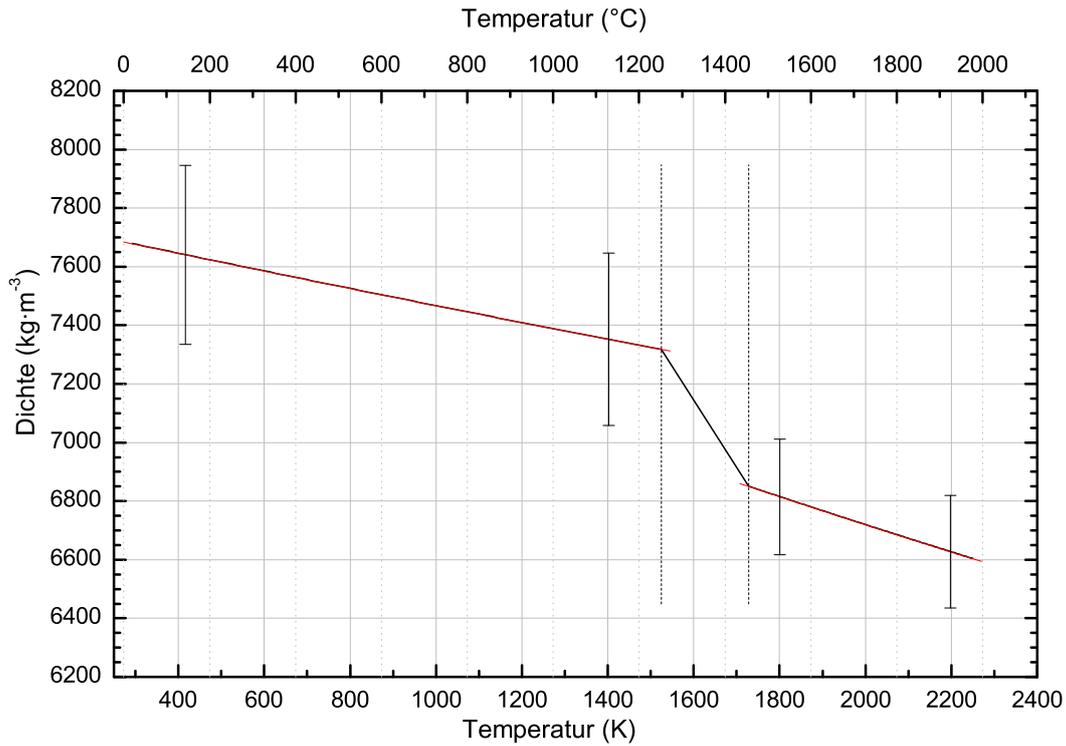


Abbildung 5.11: Änderung der Dichte von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.12 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstands ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (473 K - 1200 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen und kann mit dem kubischen Fit (5.28) angenähert werden. Der Bereich ab 1200 K bis 1525 K wird durch einen quadratischen Fit (5.29) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1728 K läßt sich durch einen linearen Fit (5.30) darstellen.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,478 - 2,09 \times 10^{-3} \cdot T + 5,474 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 2,64 \times 10^{-9} \cdot T^3 \quad (473 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.28)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,6365 + 8,83 \times 10^{-4} \cdot T - 2,8 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.29)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,314 + 1,24 \times 10^{-5} \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.30)$$

Die Überdeckung der Teilkurven im Überlappungsbereich von Gleichung (5.28) und Gleichung (5.29) ist sehr gut und liegt weit innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

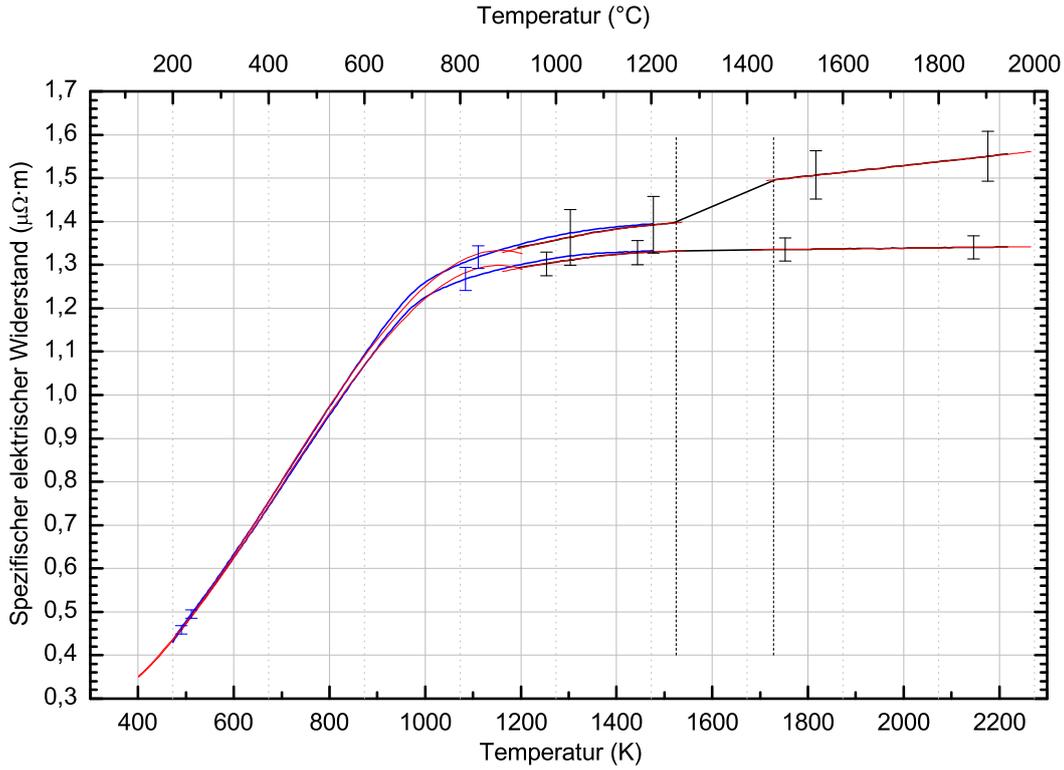


Abbildung 5.12: Spezifischer elektrischer Widerstand von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorigierten Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Für volumenkorigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.12 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} das kubische Fitpolynom (5.31), in der festen Phase, untersucht mittels Pulsheizung, beschreibt ein quadratisches Polynom (5.32) die Messwerte, und im flüssigen Bereich kann die Messkurve mit dem Fit (5.33) linear angenähert werden:

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,510 - 2,25 \times 10^{-3} \cdot T + 5,730 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 2,74 \times 10^{-9} \cdot T^3 \quad (493 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.31)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,600 + 9,613 \times 10^{-4} \cdot T - 2,877 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.32)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,286 + 1,214 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.33)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,332 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1525 \text{ K}$) um $0,003 \mu\Omega\cdot\text{m}$ auf $1,335 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1728 \text{ K}$). Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korrr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,10 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,40 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,50 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X153CrMoV12 in Tabelle 5.4 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.4: Enthalpie- und Widerstandswerte von X153CrMoV12 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korrr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korrr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1525$	986	442	1,332	0,003	1,40	0,10
$T_{\text{liq}} = 1728$	1428		1,335		1,50	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.13 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder der DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurde vom ARC mittels Laser Flash, DSC und Schubstangendilatometer ermittelt.

Der in Abbildung 5.13 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.34), (5.35), (5.36) und (5.37) für die vier Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 46,65 - 5,66 \times 10^{-2} \cdot T + 2,93 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (473 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1000 \text{ K}) \quad (5.34)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 16,35 - 4,3 \times 10^{-3} \cdot T + 7,4 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (1000 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.35)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 4,23 + 1,473 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.36)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 4,90 + 1,357 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.37)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ARC wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.14 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur

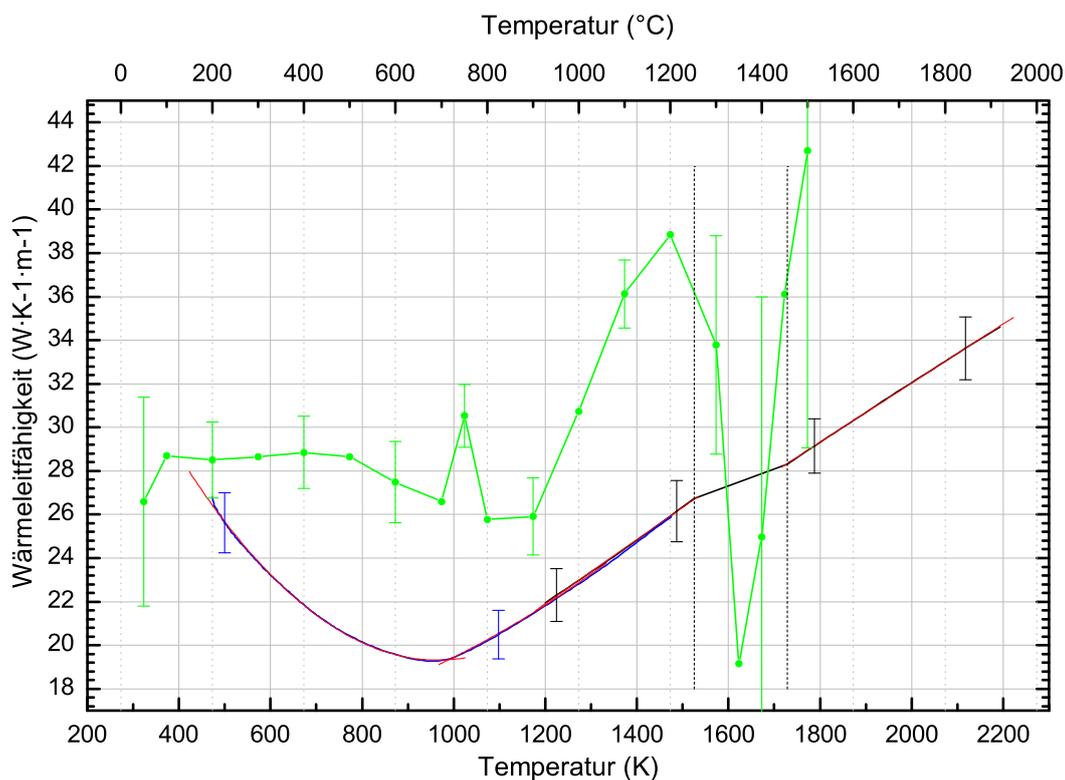


Abbildung 5.13: Wärmeleitfähigkeit von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ARC mittels Laser Flashmessung, DSC und Schubstangendilatometer nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurden vom ARC mittels Laser Flash ermittelt.

Die Temperaturleitfähigkeit kann im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Werte nur im Bereich vor der Umwandlung bis 870 K mit einem Fitpolynom (5.38) angenähert werden, im Bereich der Umwandlung ist dies nicht möglich. Im nur auf Pulsheizdaten basierenden Bereich der feste und flüssigen Phase kann der Kurvenverlauf jeweils durch die Regressionsgeraden (5.39) bzw. (5.40) beschrieben werden.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 12,78 - 1,8 \times 10^{-2} \cdot T + 9,4 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (473 \text{ K} < T \text{ in K} < 870 \text{ K}) \quad (5.38)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,44 + 2,26 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1525 \text{ K}) \quad (5.39)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,10 + 2,88 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1728 \text{ K} < T \text{ in K} < 2217 \text{ K}) \quad (5.40)$$

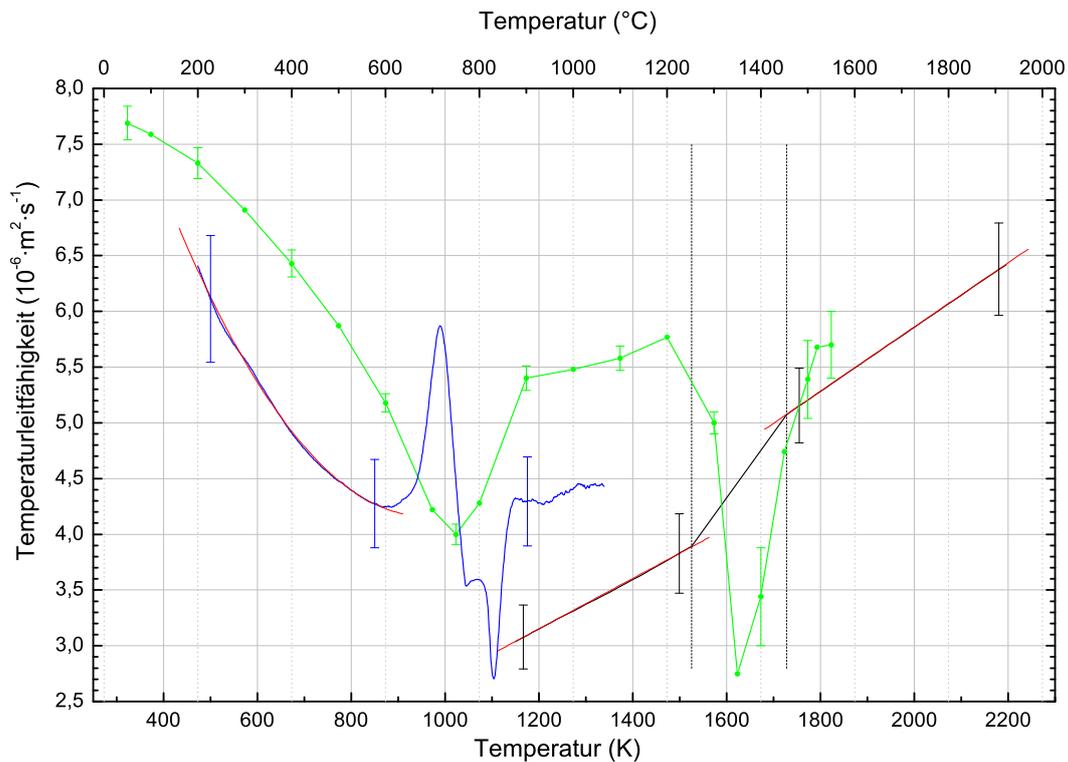


Abbildung 5.14: Temperaturleitfähigkeit von X153CrMoV12 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ARC mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X153CrMoV12 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 16 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.5 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.5: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X153CrMoV12

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{V}{V_0}(T)$ in der festen Phase	3,5%
Volumenausdehnung $\frac{V}{V_0}(T)$ in der flüssigen Phase	2,5%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	4,0%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	2,9%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,5%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	4,0%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	21,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,1%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,0%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,7%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,7%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	7,8%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	5,3%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	5,4%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	4,3%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	9,3%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	6,5%

5.3 Ergebnisse des Stahls X38CrMoV5-3

X38CrMoV5-3 ist ein Warmarbeitsstahl mit hohem Zähigkeitspotential und großer erzielbarer Einsatzhärte. Er bietet beste Wärmeleit- und Polierfähigkeit und wird vornehmlich für hochbeanspruchte Warmarbeitswerkzeuge, zum Beispiel bei der Verarbeitung von Leichtmetalllegierungen, eingesetzt. Weitere Anwendungen sind Presswerkzeuge, Werkzeuge zur Herstellung von Schrauben-, Mutter-, Nieten- und Bolzen sowie Warmscherenmesser und Kunststoffformen.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X38CrMoV5-3 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2307 K (2034°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlungen im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht sinnvoll mit Näherungskurven beschrieben werden. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.15 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf mit höheren Absolutwerten und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.16.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 13 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.16, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1200 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, wobei ein Versatz der beiden Messkurven offensichtlich ist.

Der in Abbildung 5.16 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.41), (5.42) und (5.43) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1200 K bis 1367 K befindet sich außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in den Phasenumwandlungen des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.15, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen können diese Umwandlungen in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1300 K ist daher der Fit (5.41) besser geeignet. Da mit Fit (5.41) aber keine Beschreibung der Umwandlungsenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

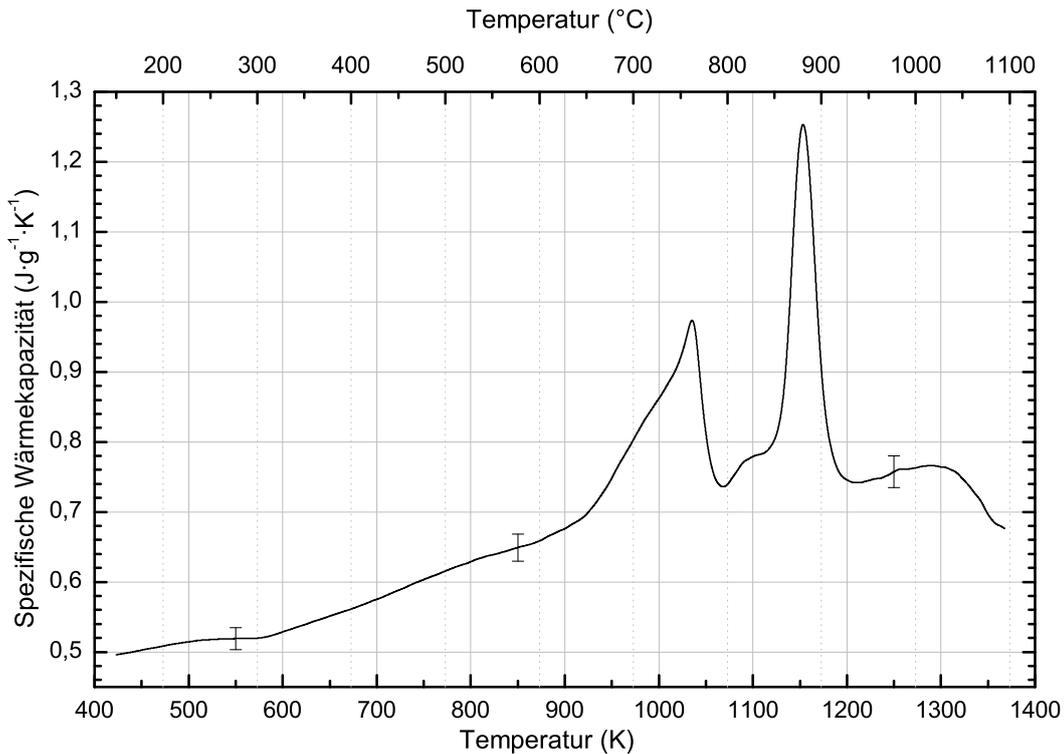


Abbildung 5.15: Spezifische Wärmekapazität von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -78,7 + 0,2245 \cdot T + 2,661 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.41)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 704,7 - 0,6014 \cdot T + 4,695 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.42)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -69,2 + 0,7825 \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.43)$$

Vom berechneten Solidus bei 1712 K mit $1051 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1348 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1811 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X38CrMoV5-3 $\Delta H_s = 297 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Um trotz der quadratischen Funktion im Festen die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie angeben zu können, wurde der Bereich der festen Phase, bei dem die Messdaten mittels Pulsheizmethode ermittelt wurden, nur zu diesem Zweck auch linear angenähert. Dabei ergibt sich eine Steigung der Enthalpie und somit ein c_p von $736 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für die feste Phase der Pulsheizmessung. Der lineare Fit der Enthalpie

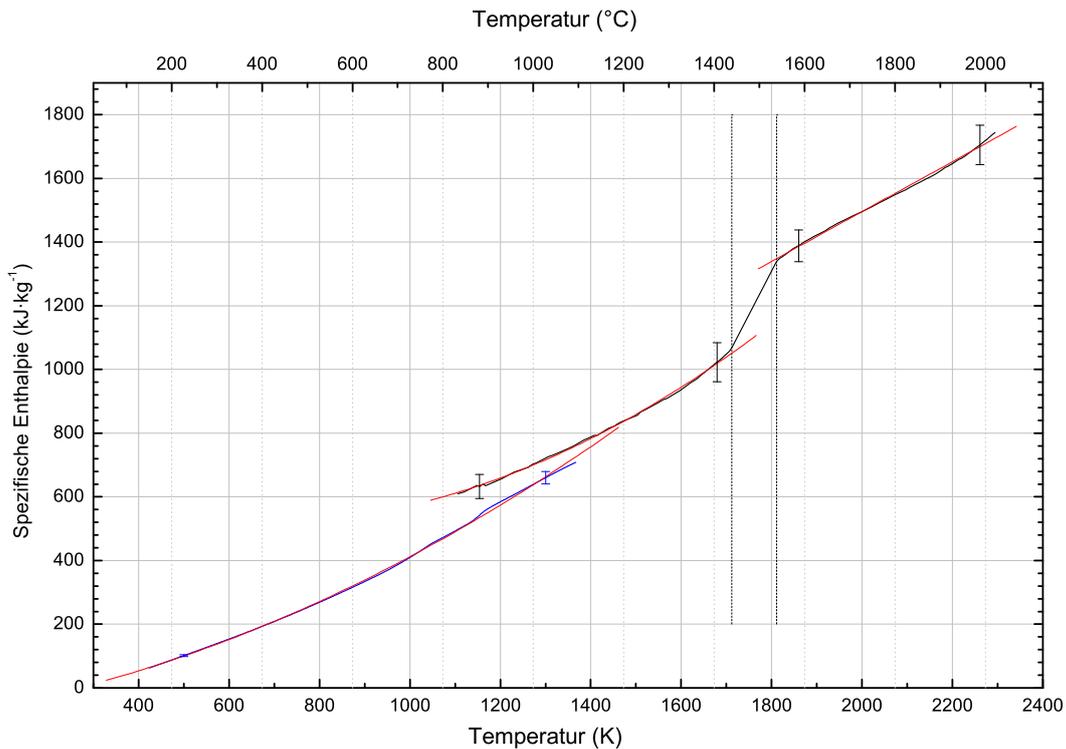


Abbildung 5.16: Spezifische Enthalpie von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

liegt zwar innerhalb der Unsicherheitsbalken der Messkurve, diese kann jedoch mit dem quadratischen Fit (5.42) genauer reproduziert werden. Aus Gleichung (5.43) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der flüssigen Phase $783 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.17 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.44) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 1022 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.44) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.45) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,992 + 1,68 \times 10^{-5} \cdot T + 3,94 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1022 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.44)$$

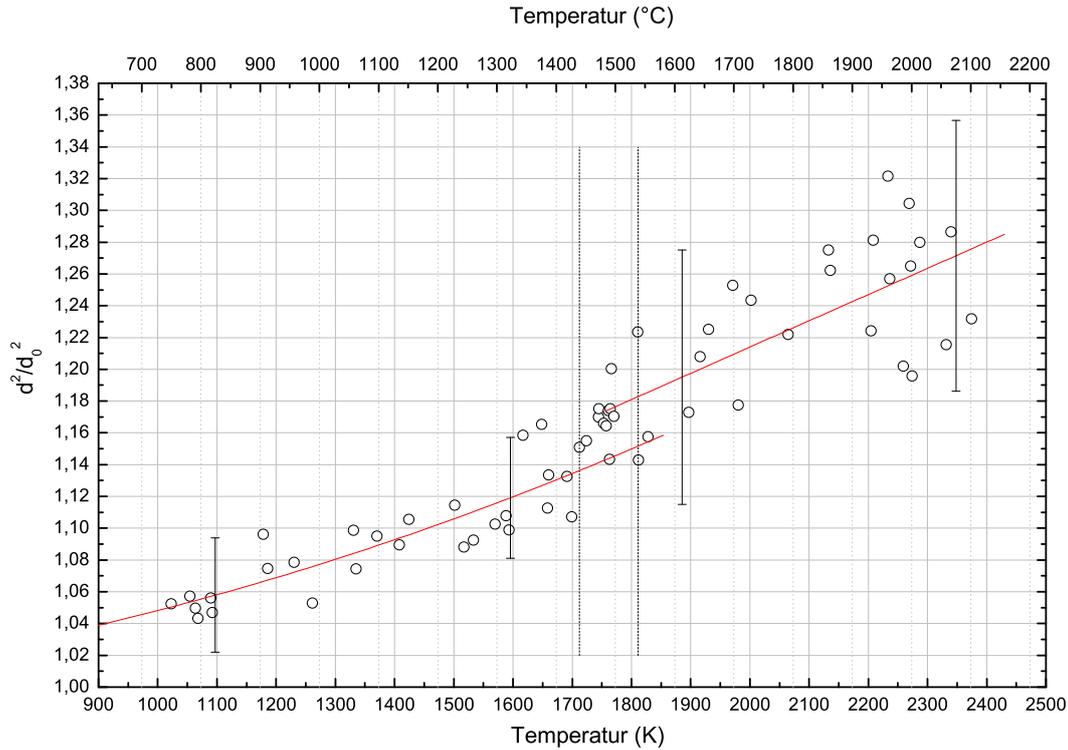


Abbildung 5.17: Änderung des Drahtvolumens von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,884 + 1,65 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.45)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.18 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.46) und (5.47) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7990 - 0,361 \cdot T - 1,67 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1022 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.46)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8652 - 1,333 \cdot T + 1,14 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.47)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.19 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.19 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1250 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten

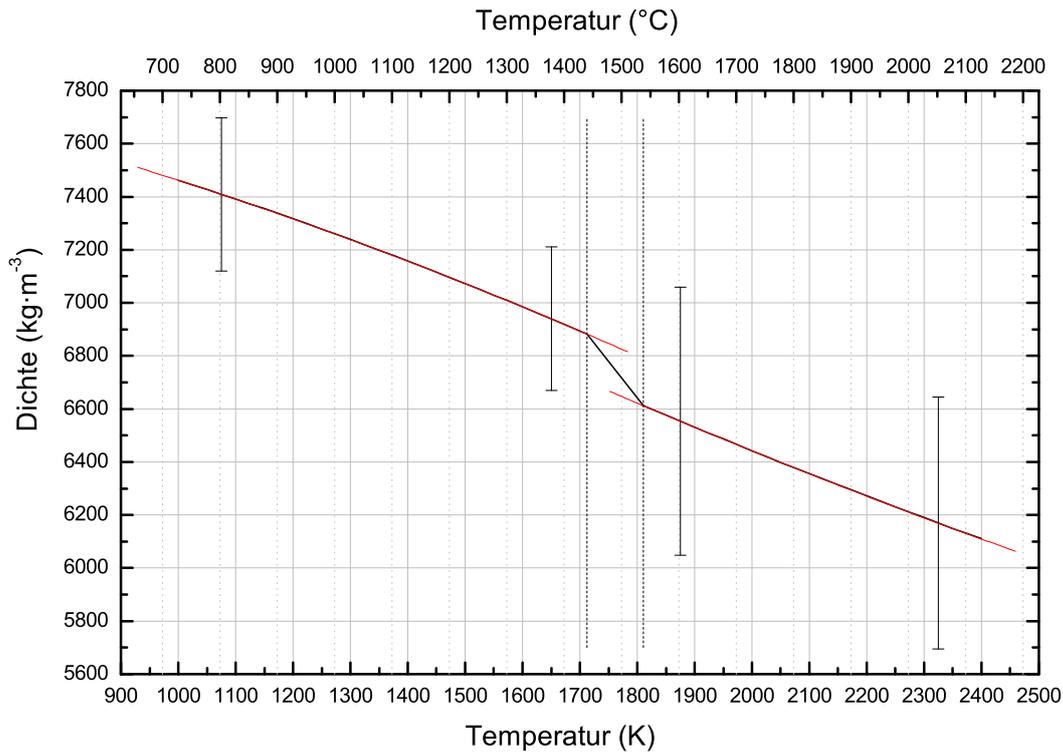


Abbildung 5.18: Änderung der Dichte von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

DSC-Messungen, er kann mit dem kubischen Fit (5.48) angenähert werden. Der Bereich ab 1250 K bis 1712 K wird durch einen quadratischen Fit (5.49) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1795 K kann mit einem linearen Fit (5.50) angenähert werden.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,594 - 1,28 \times 10^{-3} \cdot T + 2,75 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 1,073 \times 10^{-9} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.48)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,804 + 4,57 \times 10^{-4} \cdot T - 1,145 \times 10^{-7} \cdot T^2$$

$$(1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.49)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,261 + 9,0 \times 10^{-6} \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.50)$$

Die Teilkurven, dargestellt durch Gleichung (5.48) und Gleichung (5.49), schneiden einander bei ca. 1250 K, ein Überlappungsgebiet beider Messkurven ist in einem Bereich von ca. 200 K gegeben. Dort liegt die Abweichung innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.19 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem

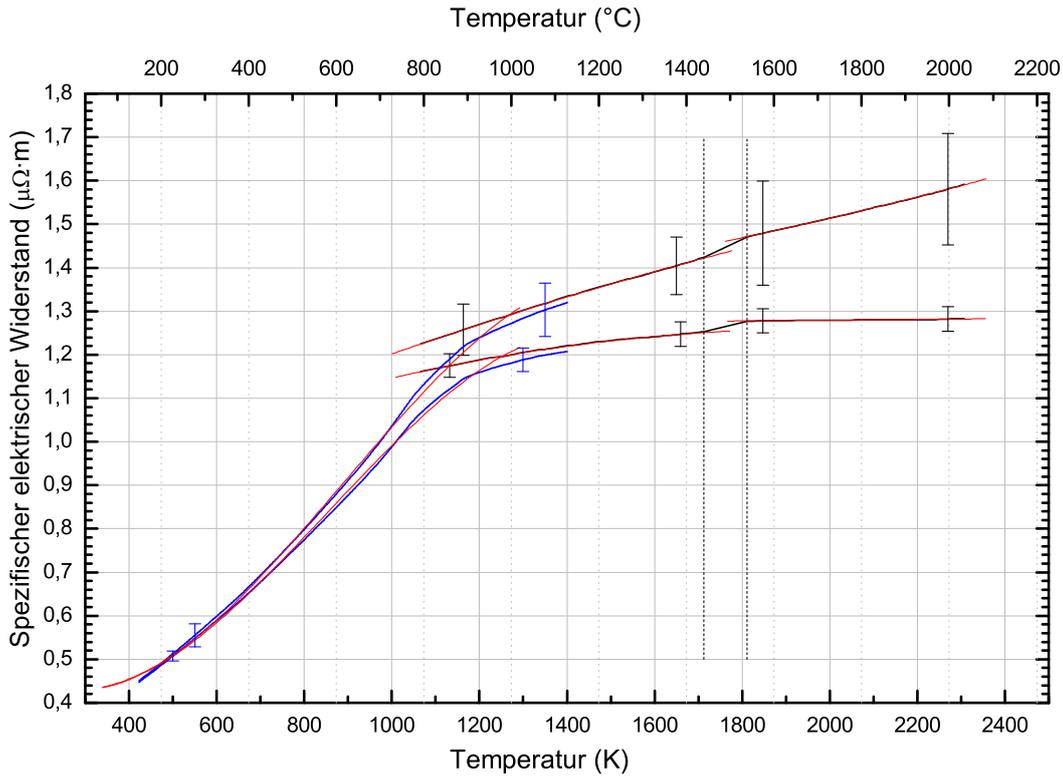


Abbildung 5.19: Spezifischer elektrischer Widerstand von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorigierten Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} das kubische Fitpolynom (5.51), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt der quadratische Fit (5.52) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.53) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,615 - 1,38 \times 10^{-3} \cdot T + 2,88 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 1,081 \times 10^{-9} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.51)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,7925 + 4,681 \times 10^{-4} \cdot T - 5,87 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.52)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,036 + 2,39 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.53)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,25 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1712 \text{ K}$) um $0,03 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,28 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1811 \text{ K}$).

Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,05 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,42 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,47 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X38CrMoV5-3 in Tabelle 5.6 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.6: Enthalpie- und Widerstandswerte von X38CrMoV5-3 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1712$	1051	297	1,25	0,03	1,42	0,05
$T_{\text{liq}} = 1811$	1348		1,28		1,47	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.20 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.20 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.54), (5.55) und (5.56) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 9,893 + 5,142 \times 10^{-2} \cdot T - 5,6 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1,83 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1150 \text{ K}) \quad (5.54)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 8,244 + 1,246 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1150 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.55)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 10,537 + 1,089 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.56)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.21 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurde vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) kann der Kurvenverlauf mit dem quadratischen Fit (5.57) im Gebiet bis zur Umwandlung im Festen beschrieben werden, nach der Umwandlung kann kein Fitpolynom gefunden werden. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode alleine wird in der feste Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.58) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.59) die beste Näherung dar.

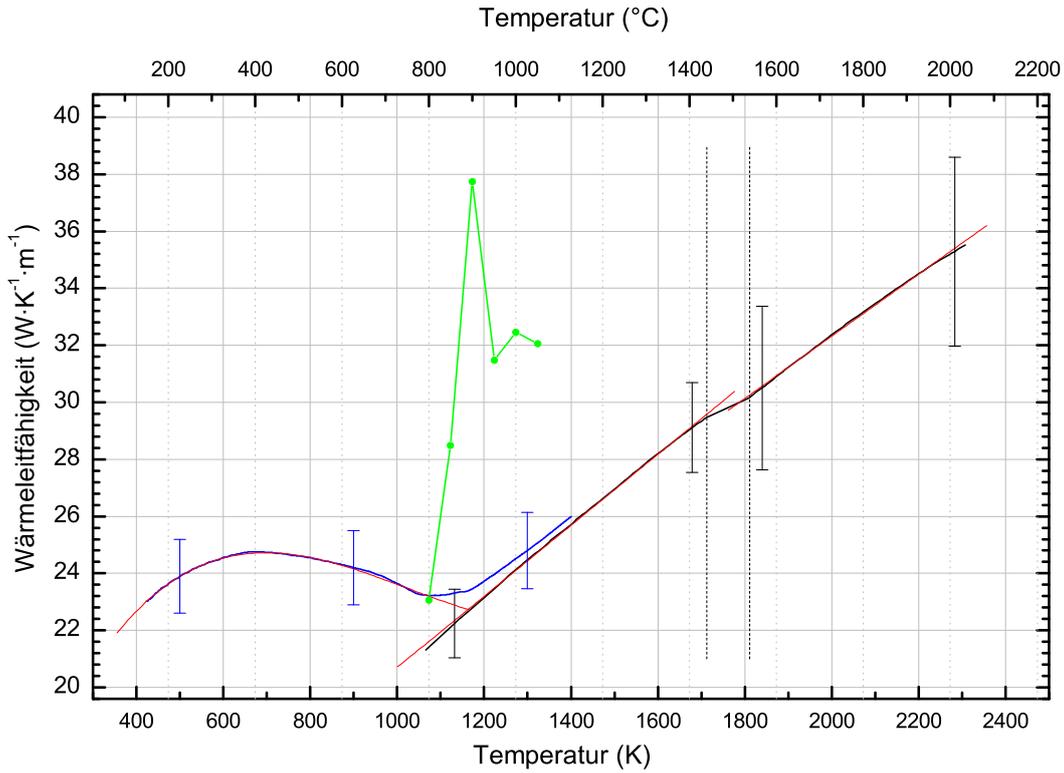


Abbildung 5.20: Wärmeleitfähigkeit von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 3,9 + 8,61 \times 10^{-3} \cdot T - 8,7 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1050 \text{ K}) \quad (5.57)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,734 + 2,97 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1050 \text{ K} < T \text{ in K} < 1712 \text{ K}) \quad (5.58)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,092 + 3,08 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1811 \text{ K} < T \text{ in K} < 2307 \text{ K}) \quad (5.59)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X38CrMoV5-3 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 13 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und

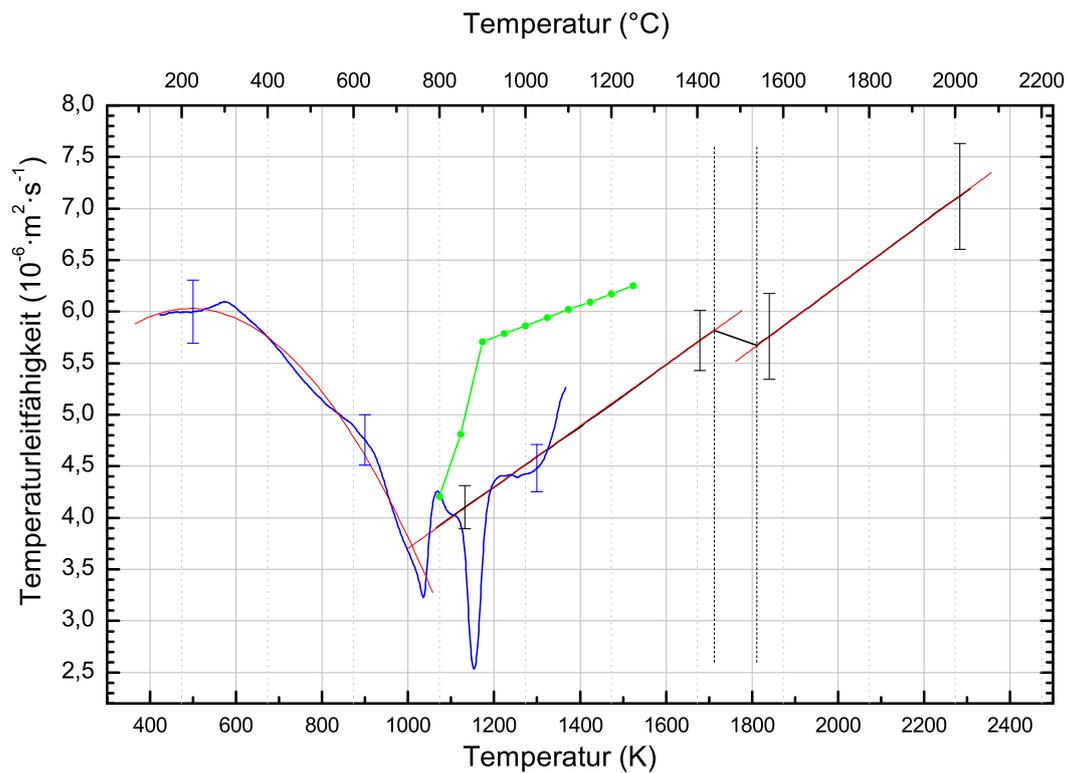


Abbildung 5.21: Temperaturleitfähigkeit von X38CrMoV5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.7 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.7: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X38CrMoV5-3

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d_0^2}(T)$ in der festen Phase	3,4%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d_0^2}(T)$ in der flüssigen Phase	6,7%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	3,9%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	7,7%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	6,0%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	3,6%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	31,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,3%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,2%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,7%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	8,1%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	3,8%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	5,8%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	5,4%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	9,4%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	5,1%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	7,2%

5.4 Ergebnisse des Stahls X6CrNiNb18-10

X6CrNiNb18-10 ist ein niobstabilisierter, nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Stahl. Er ist beständig gegen interkristalline Korrosion bis 400°C und resistent gegen atmosphärische Einflüsse wie Wasser, Dampf sowie saure und alkalische Lösungen. Auch aufgrund seiner guten Kaltumform- und Hochglanzpolierbarkeit wird X6CrNiNb18-10 in vielen Bereichen wie beispielsweise der Nahrungsmittel-, Papier- und Luftfahrtindustrie eingesetzt, ein weiteres Anwendungsgebiet ist zudem die Kerntechnik.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X6CrNiNb18-10 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2523 K (2250°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund einer Umwandlung im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nur vor und nach dieser mit einem Polynom angenähert werden. Bis 840 K beschreibt der lineare Fit (5.60) den Kurvenverlauf, ab 890 K ist der Fit (5.61) die beste Näherung. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.22 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf mit etwas niedrigeren Absolutwerten, wurde aber aus Reproduzierbarkeitsgründen nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese leichte Abweichung in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,452 + 1,40 \times 10^{-4} \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 840 \text{ K}) \quad (5.60)$$

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,537 + 0,52 \times 10^{-4} \cdot T \quad (890 \text{ K} < T \text{ in K} < 1300 \text{ K}) \quad (5.61)$$

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.23.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 9 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.23, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1250 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Bereich haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.23 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.62), (5.63) und (5.64) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1250 K bis

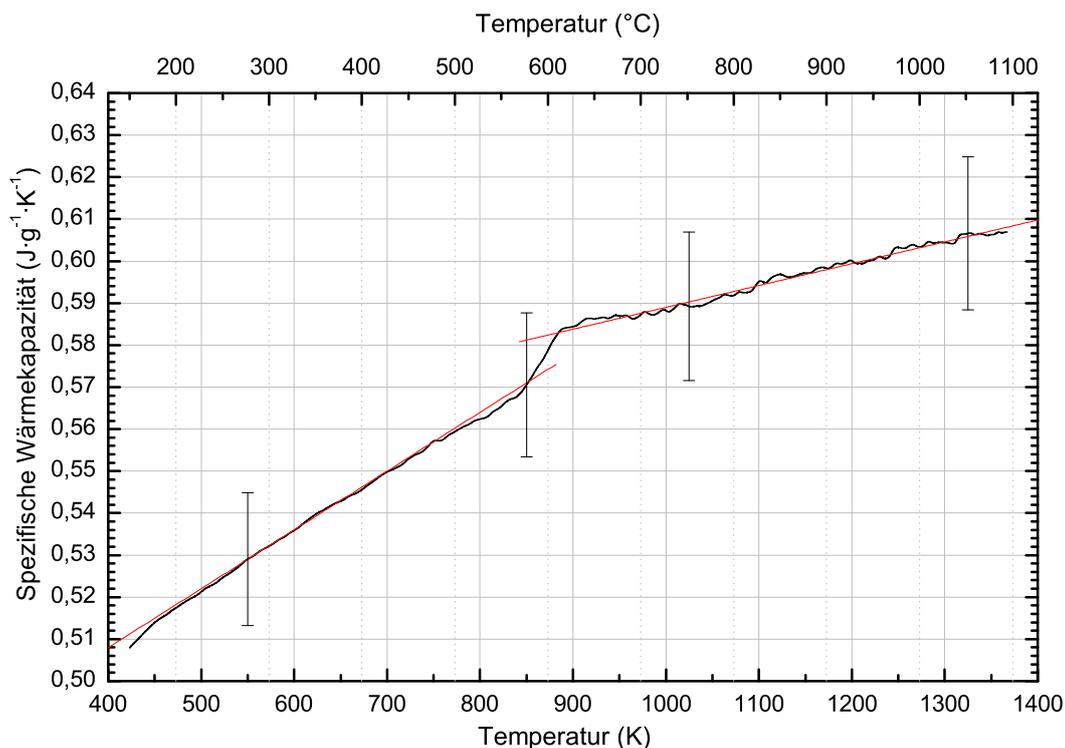


Abbildung 5.22: Spezifische Wärmekapazität von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
 schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang; rote Kurven: Fitpolynome.

1367 K ist sehr gut, sie liegt weit innerhalb der Unsicherheitsbalken.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -187,5 + 0,5727 \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.62)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -355,1 + 0,7096 \cdot T \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.63)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -437,8 + 0,9002 \cdot T \quad (1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2523 \text{ K}) \quad (5.64)$$

Vom berechneten Solidus bei 1693 K mit $846 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1131 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1743 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X6CrNiNb18-10 $\Delta H_s = 285 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aus den Gleichungen (5.63) und (5.64) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $710 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $900 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf

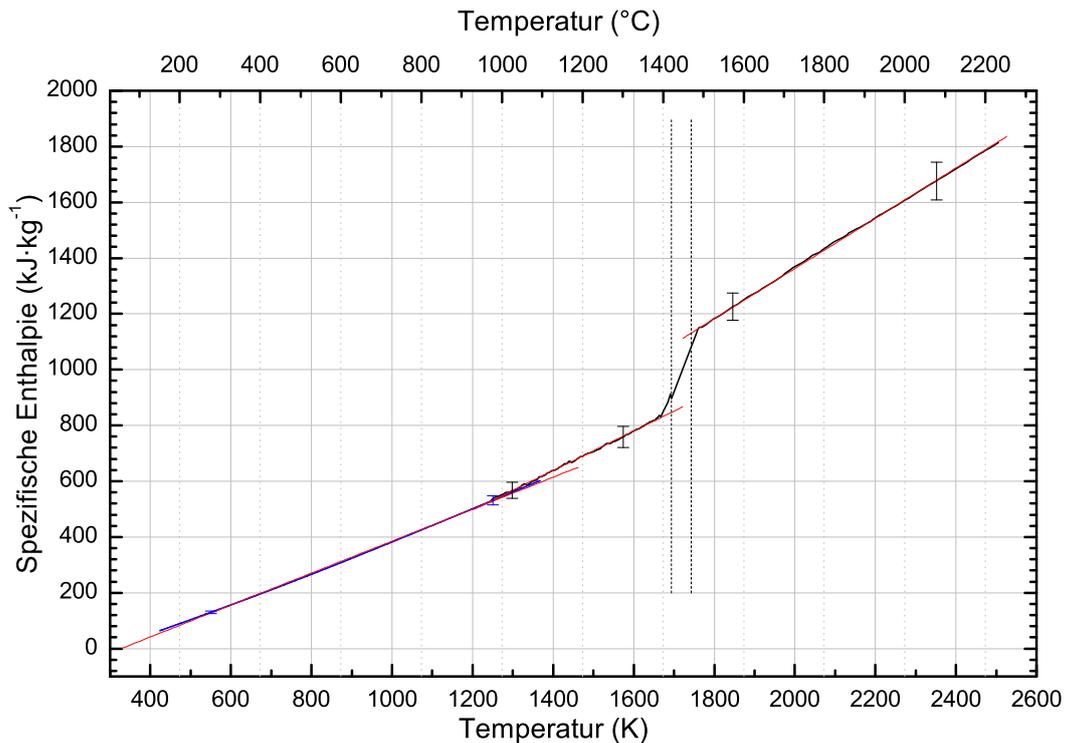


Abbildung 5.23: Spezifische Enthalpie von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.24 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.65) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293\text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 1194 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.65) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.66) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,994 + 1,4 \times 10^{-5} \cdot T + 2,8 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1194\text{ K} < T \text{ in K} < 1693\text{ K}) \quad (5.65)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,898 + 1,33 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1743\text{ K} < T \text{ in K} < 2550\text{ K}) \quad (5.66)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.25 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.67) und (5.68) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

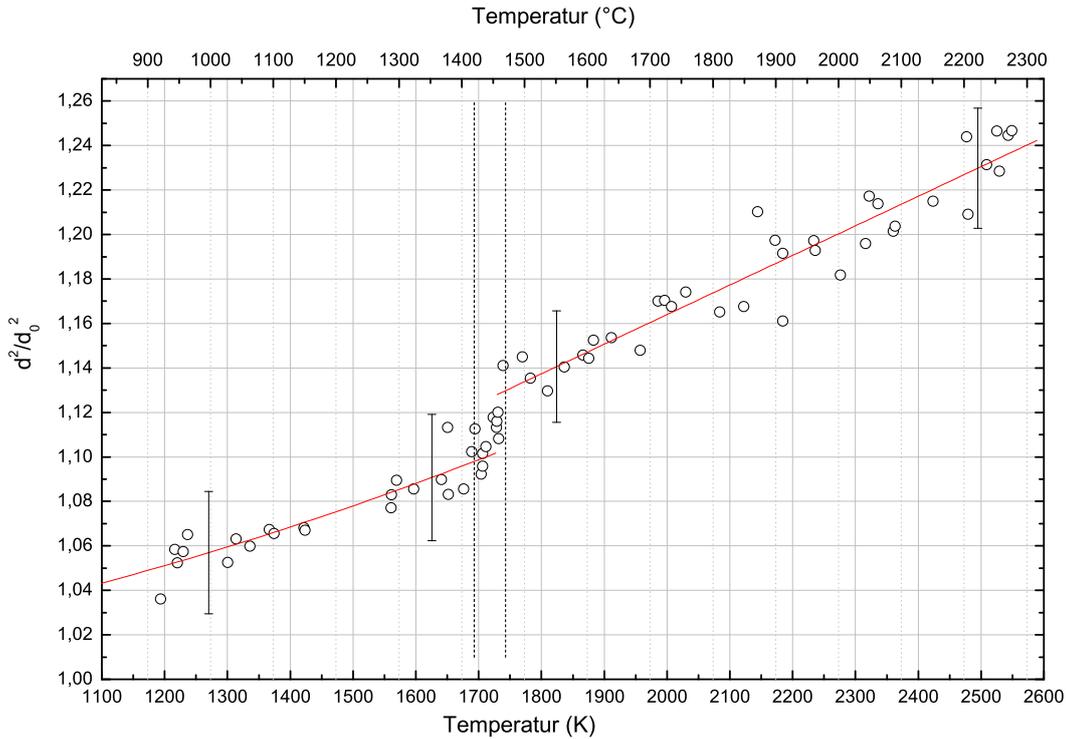


Abbildung 5.24: Änderung des Drahtvolumens von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8048,5 - 0,266 \cdot T - 1,336 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1194 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.67)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8701,1 - 1,117 \cdot T + 8,47 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2550 \text{ K}) \quad (5.68)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.26 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.26 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1400 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen und kann mit dem kubischen Fit (5.69) angenähert werden. Der Bereich ab 1200 K bis 1693 K wird durch einen quadratischen Fit (5.70) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1687 K kann ebenfalls mittels eines quadratischen Fits (5.71) angenähert werden.

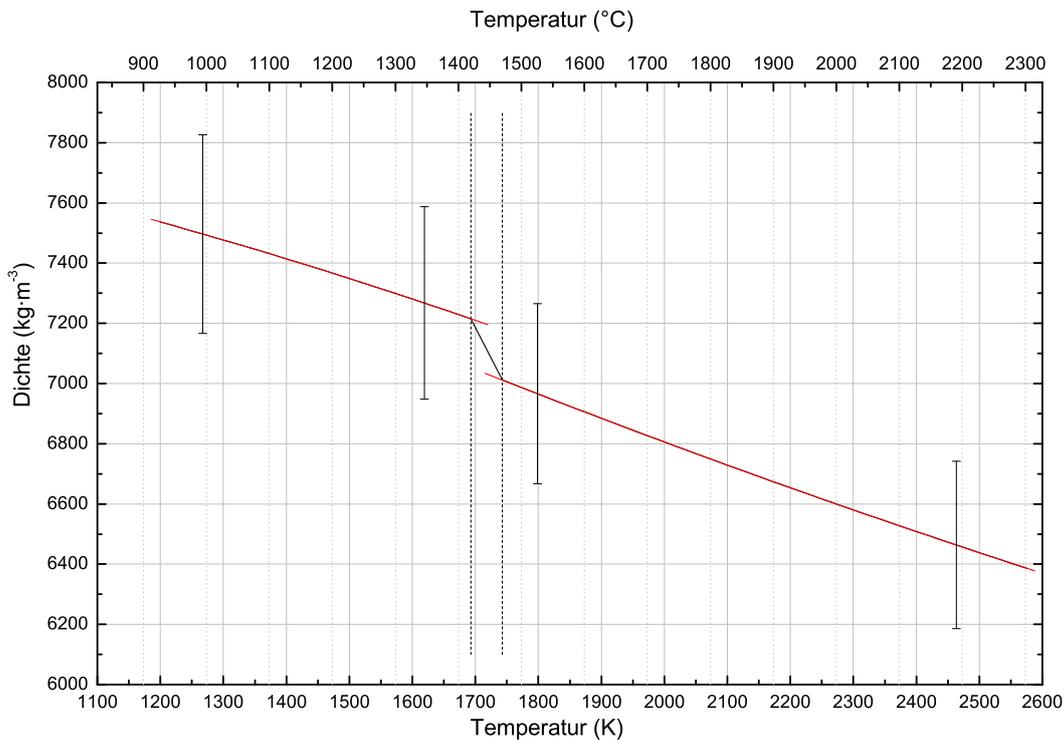


Abbildung 5.25: Änderung der Dichte von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,442 + 1,12 \times 10^{-3} \cdot T - 5,73 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 1,07 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.69)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,799 + 3,98 \times 10^{-4} \cdot T - 8,7 \times 10^{-8} \cdot T^2$$

$$(1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.70)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,265 - 2,87 \times 10^{-5} \cdot T + 1,12 \times 10^{-8} \cdot T^2$$

$$(1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2523 \text{ K}) \quad (5.71)$$

Die Teilkurven überdecken sich im Überlappungsbereich von Gleichung (5.69) und Gleichung (5.70) sehr gut, die Abweichung liegt weit innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.26 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} das kubische Fitpolynom (5.72), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt das

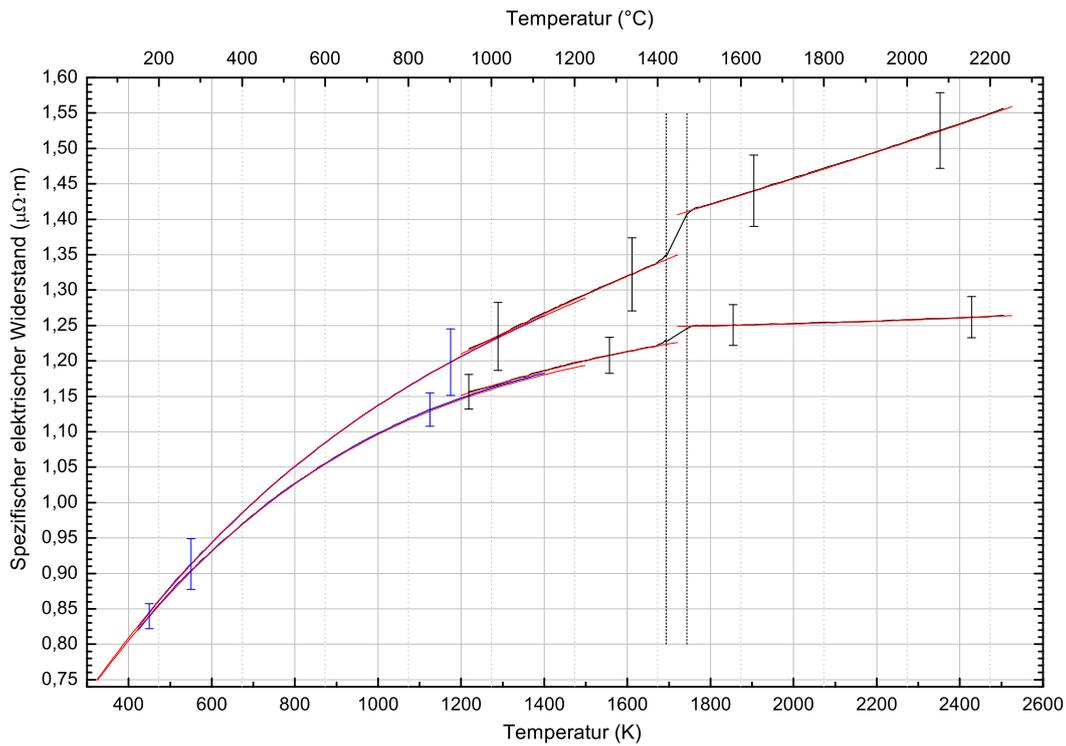


Abbildung 5.26: Spezifischer elektrischer Widerstand von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorigierten Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

quadratische Polynom (5.73) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den quadratischen Fit (5.74) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,441 + 1,11 \times 10^{-3} \cdot T - 5,16 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 1,02 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.72)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,792 + 4,033 \times 10^{-4} \cdot T - 4,6 \times 10^{-8} \cdot T^2$$

$$(1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.73)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,150 + 1,22 \times 10^{-4} \cdot T + 1,58 \times 10^{-8} \cdot T^2$$

$$(1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2523 \text{ K}) \quad (5.74)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,22 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1693 \text{ K}$) um $0,03 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,25 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1743 \text{ K}$). Der volumenkorigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korr} ändert sich zwischen

Solidus- und Liquidustemperatur um $0,07 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,34 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,41 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X6CrNiNb18-10 in Tabelle 5.8 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.8: Enthalpie- und Widerstandswerte von X6CrNiNb18-10 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korrr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korrr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1693$	846	285	1,22	0,03	1,34	0,07
$T_{\text{liq}} = 1743$	1131		1,25		1,41	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.27 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.27 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.75), (5.76) und (5.77) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 5,44 + 1,786 \times 10^{-2} \cdot T - 1,7 \times 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.75)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 8,699 + 1,311 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.76)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 9,377 + 1,208 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2523 \text{ K}) \quad (5.77)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.28 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurden vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) werden jeweils ein linearer Fit (5.78) vor und ein linearer Fit (5.79) nach der Umwandlung in der festen Phase angegeben. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode wird in der feste Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.80) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.81) die beste Näherung dar.

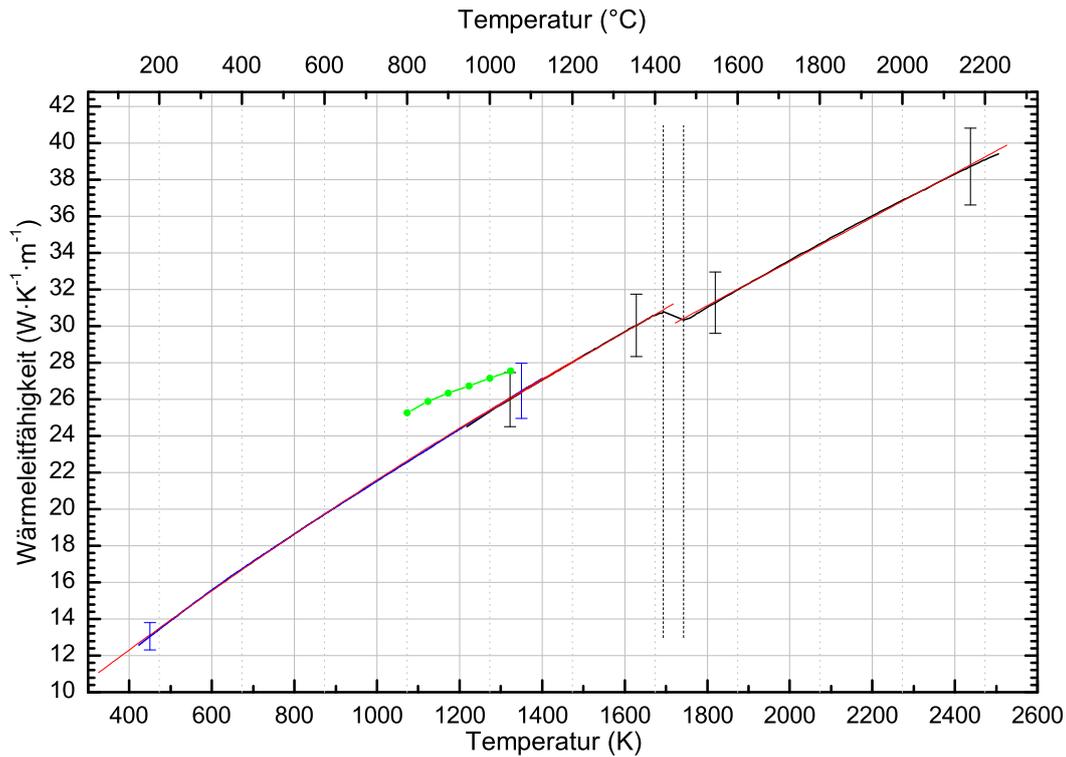


Abbildung 5.27: Wärmeleitfähigkeit von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 1,905 + 2,99 \times 10^{-3} \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 845 \text{ K}) \quad (5.78)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 1,724 + 3,06 \times 10^{-3} \cdot T \quad (890 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.79)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,946 + 3,00 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.80)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,187 + 2,65 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1743 \text{ K} < T \text{ in K} < 2523 \text{ K}) \quad (5.81)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X6CrNiNb18-10 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 9 unabhängigen

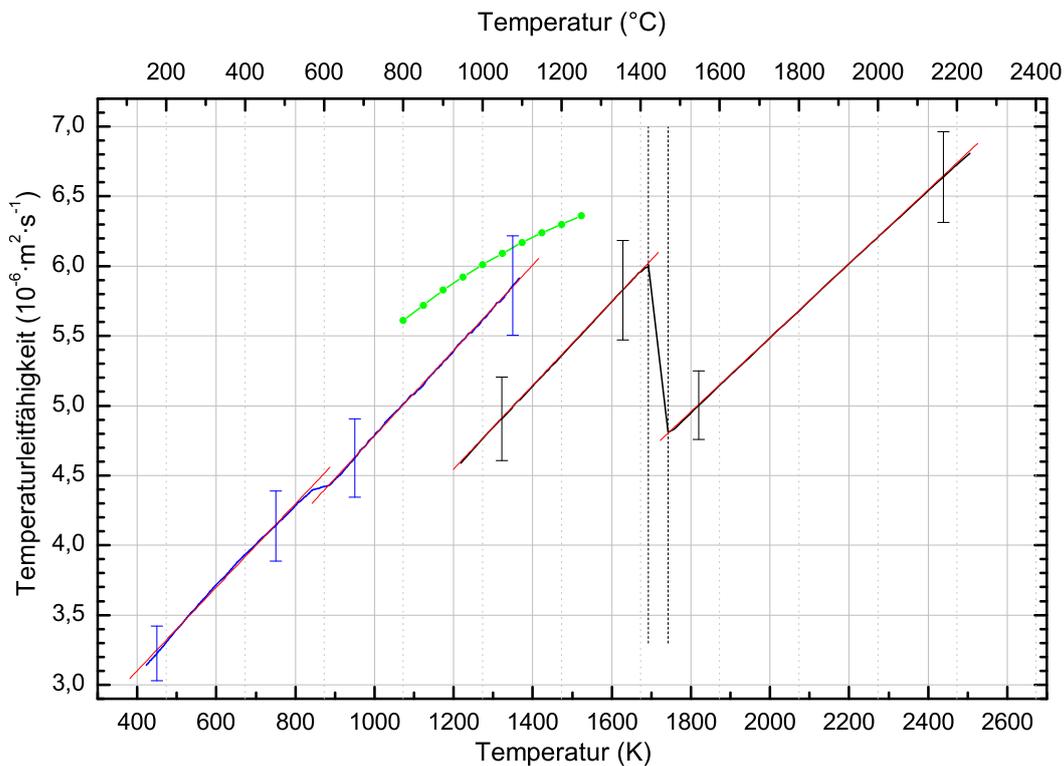


Abbildung 5.28: Temperaturleitfähigkeit von X6CrNiNb18-10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ in Tabelle 5.9 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.9: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X6CrNiNb18-10

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d_0^2}(T)$ in der festen Phase	2,6%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d_0^2}(T)$ in der flüssigen Phase	2,2%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	4,4%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	4,3%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,0%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	4,0%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	25,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,1%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,3%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,9%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,5%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	4,8%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	3,7%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	5,7%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	5,4%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	6,1%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	4,9%

5.5 Ergebnisse des Stahls X50CrMoW9-1-1

X50CrMoW9-1-1 ist ein hochlegierter Werkzeugstahl mit gesenktem Kohlenstoffgehalt, der eine ausgezeichnete Zähigkeit und gute Verschleißfähigkeit aufweist. Er wird eingesetzt, wenn die Zähigkeit von maßänderungsarmen 12 %igen Chromstählen nicht ausreicht und eine höhere Verschleißfähigkeit als bei schlagzähen Stählen verlangt wird. Anwendungsbeispiele sind hochbeanspruchte Maschinenmesser sowie Flach- und Kreis-scherenmesser für Bleche bis ca. 15 mm Dicke.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X50CrMoW9-1-1 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2358 K (2085°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlung im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht sinnvoll mit Näherungskurven dargestellt werden. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.29 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.30.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 9 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.30, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1100 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Gebiet haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.30 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.82), (5.83) und (5.84) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1100 K bis 1367 K befindet sich außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in den Phasenumwandlungen des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.29, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen können diese Umwandlungen in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1300 K ist daher der Fit (5.82) besser geeignet. Da mit Fit (5.82) aber keine Beschreibung der Umwandlunghenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

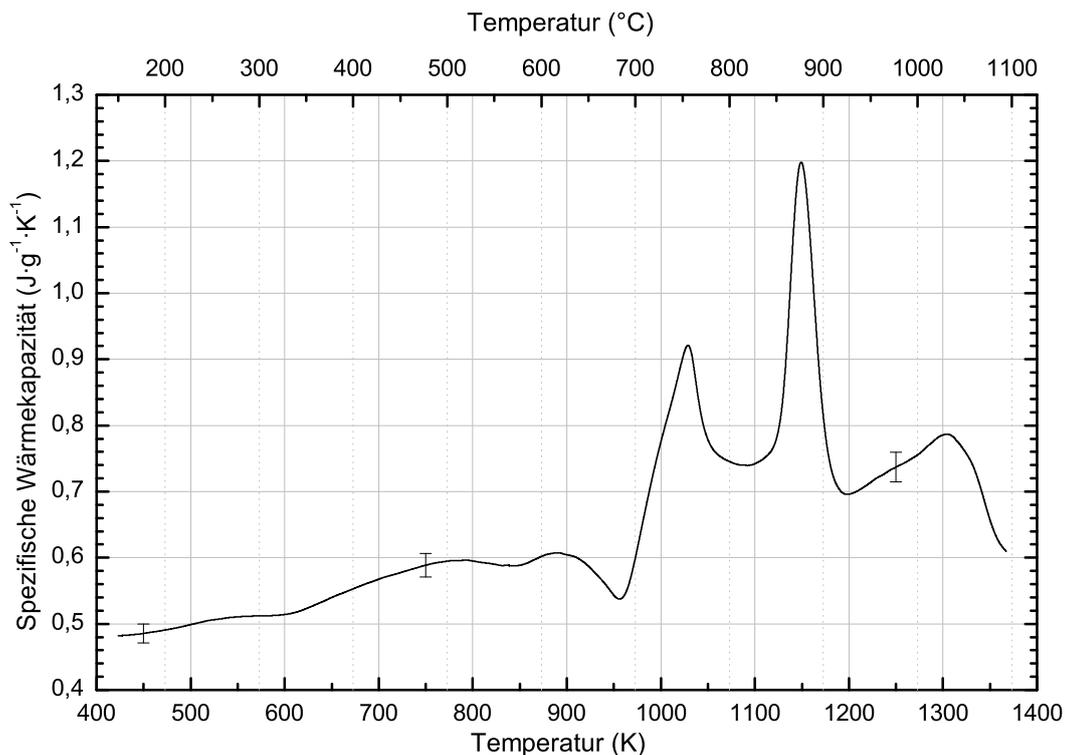


Abbildung 5.29: Spezifische Wärmekapazität von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -72,9 + 0,2240 \cdot T + 2,396 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.82)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 332,8 - 0,1209 \cdot T + 2,970 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.83)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -504,5 + 1,0180 \cdot T \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.84)$$

Vom berechneten Solidus bei 1680 K mit $968 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1329 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1801 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X50CrMoW9-1-1 $\Delta H_s = 361 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Um trotz der quadratischen Funktion im Festen die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie angeben zu können, wurde der Bereich der festen Phase, bei dem die Messdaten mittels Pulsheizmethode ermittelt wurden, nur zu diesem Zweck auch linear angenähert. Dabei ergibt sich eine Steigung der Enthalpie und somit ein c_p von $673 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für die feste Phase der Pulsheizmessung. Der lineare Fit der Enthalpie

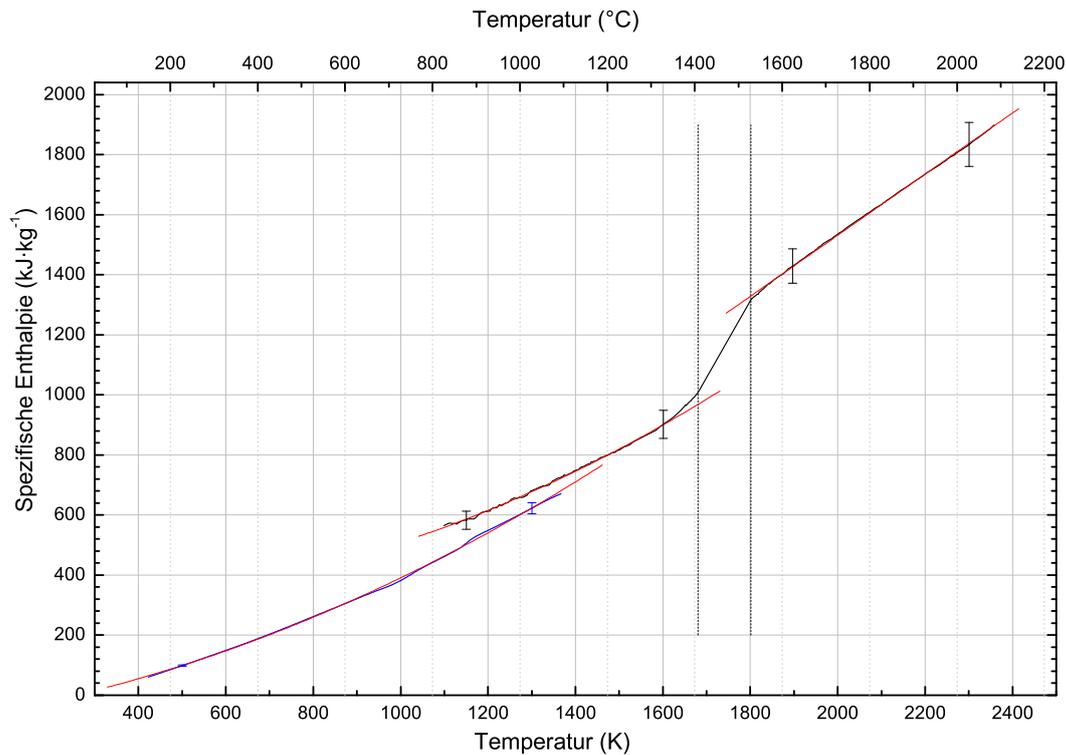


Abbildung 5.30: Spezifische Enthalpie von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

liegt zwar innerhalb der Unsicherheitsbalken der Messkurve, diese kann jedoch mit dem quadratischen Fit (5.83) genauer reproduziert werden. Aus Gleichung (5.84) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der flüssigen Phase $785 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.31 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.85) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 1025 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.85) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.86) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 1,005 - 2,99 \times 10^{-5} \cdot T + 4,47 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1025 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.85)$$

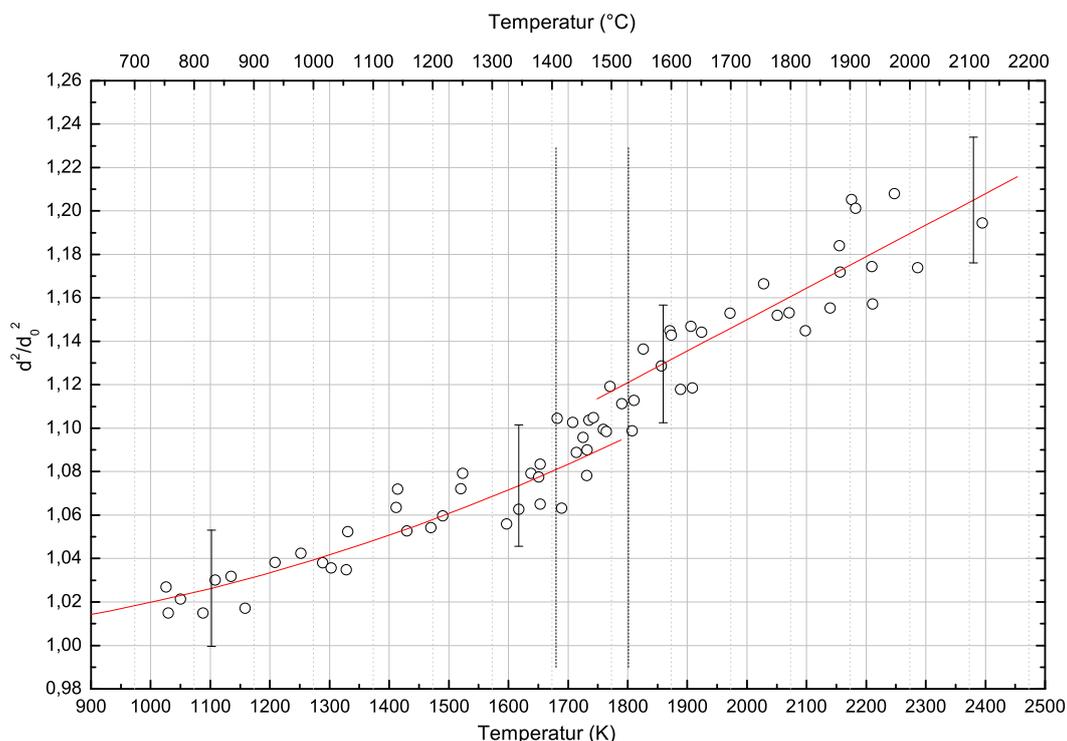


Abbildung 5.31: Änderung des Drahtvolumens von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzbeginn und Schmelzende.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,860 + 1,45 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.86)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.32 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.87) und (5.88) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7888 + 0,068 \cdot T - 2,65 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1025 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.87)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8959 - 1,278 \cdot T + 1,05 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.88)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.33 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.33 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1200 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen, er kann mit dem quadratischen Fit (5.89) angenähert werden. Der

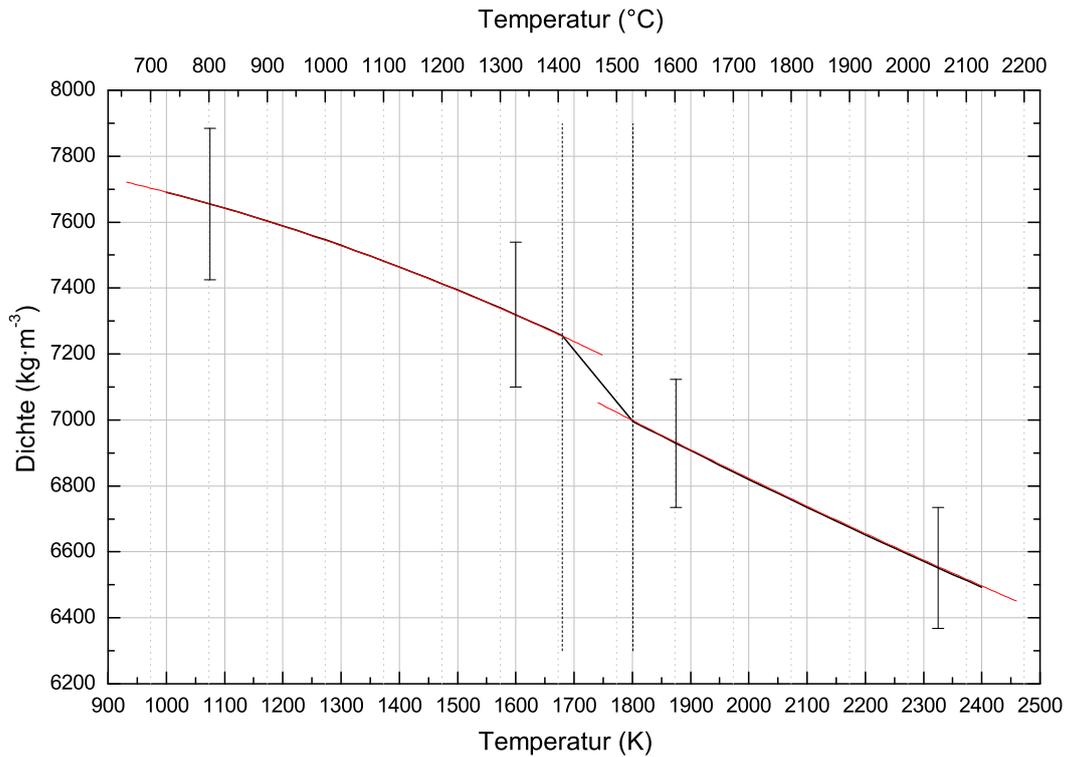


Abbildung 5.32: Änderung der Dichte von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

Bereich ab 1200 K bis 1680 K wird durch einen quadratischen Fit (5.90) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1740 K kann mit dem ebenfalls quadratischen Fit (5.91) angenähert werden.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,280 + 5,50 \times 10^{-4} \cdot T + 1,811 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.89)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,705 + 6,21 \times 10^{-4} \cdot T - 1,710 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.90)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,161 + 1,14 \times 10^{-4} \cdot T - 2,37 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.91)$$

Die Teilkurven, dargestellt durch Gleichung (5.89) und Gleichung (5.90), schneiden einander bei ca. 1200 K, ein Überlappungsbereich beider Messkurven ist erst über dieser Temperatur gegeben. Dort liegt die Abweichung jedoch innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.33 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_{\text{kor}}^{\text{v}}$, wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem

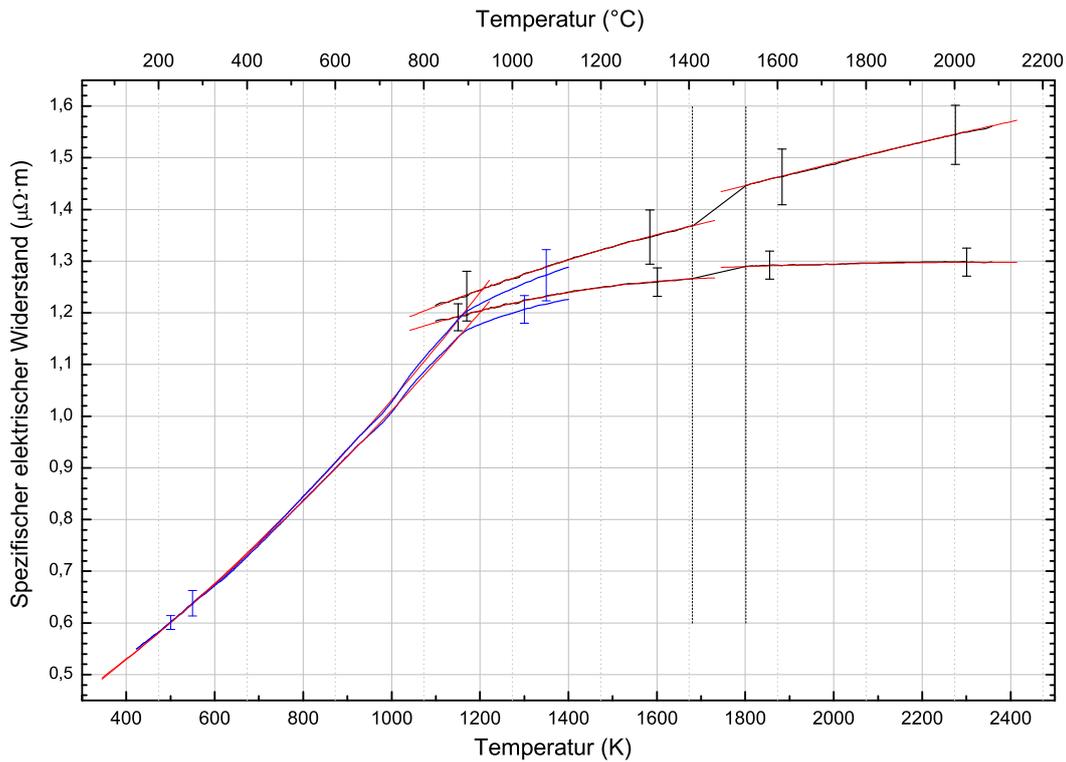


Abbildung 5.33: Spezifischer elektrischer Widerstand von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorrigen Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korr} das quadratische Fitpolynom (5.92), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt das quadratische Polynom (5.93) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den quadratischen Fit (5.94) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,299 + 4,75 \times 10^{-4} \cdot T + 2,573 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.92)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,713 + 5,75 \times 10^{-4} \cdot T - 1,10 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.93)$$

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,966 + 3,13 \times 10^{-4} \cdot T - 2,56 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.94)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,27 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1680 \text{ K}$) um $0,02 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,29 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1801 \text{ K}$).

Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korrr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,08 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,37 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,45 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X50CrMoW9-1-1 in Tabelle 5.10 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.10: Enthalpie- und Widerstandswerte von X50CrMoW9-1-1 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korrr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korrr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1680$	968	361	1,27	0,02	1,37	0,08
$T_{\text{liq}} = 1801$	1329		1,29		1,45	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.34 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.34 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.95), (5.96) und (5.97) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 2,068 + 6,072 \times 10^{-3} \cdot T - 5,74 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1,83 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.95)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 7,379 + 1,353 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.96)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 9,543 + 1,167 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.97)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.35 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurde vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) wird kein Fit angegeben, weil aufgrund der Umwandlungen im Material in diesem Bereich keine sinnvolle Näherung berechnet werden kann. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode alleine wird in der festen Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.98) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.99) die beste Näherung dar.

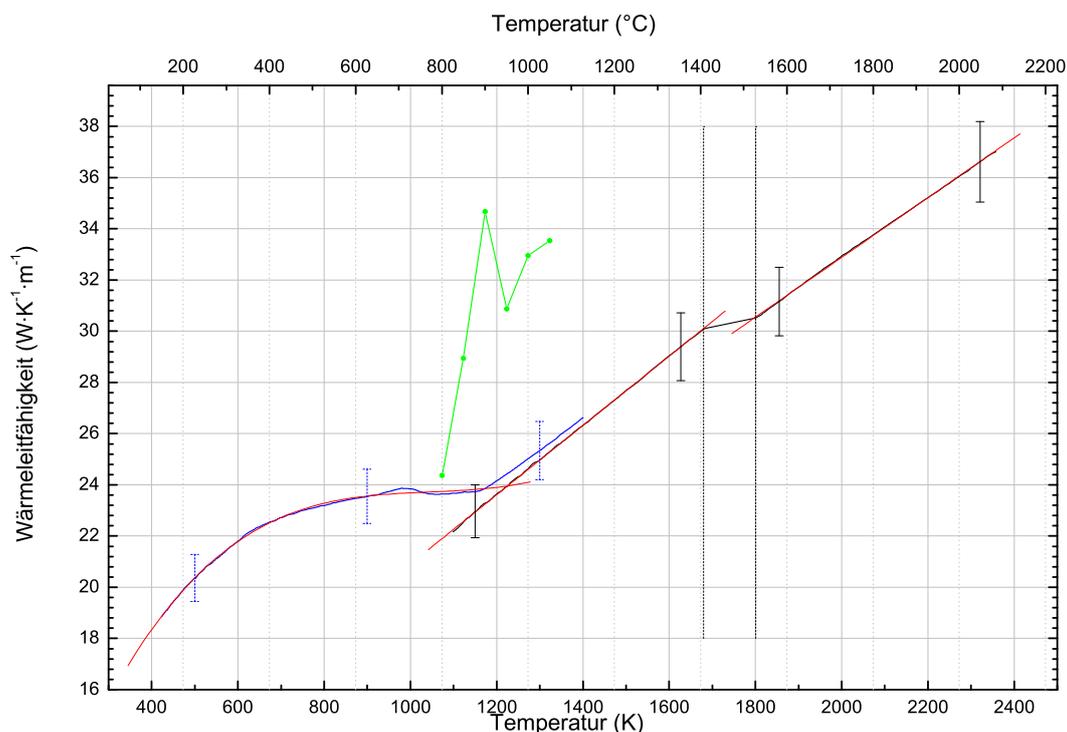


Abbildung 5.34: Wärmeleitfähigkeit von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,887 + 3,11 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1098 \text{ K} < T \text{ in K} < 1680 \text{ K}) \quad (5.98)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,124 + 2,31 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1801 \text{ K} < T \text{ in K} < 2358 \text{ K}) \quad (5.99)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X50CrMoW9-1-1 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 9 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.11 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

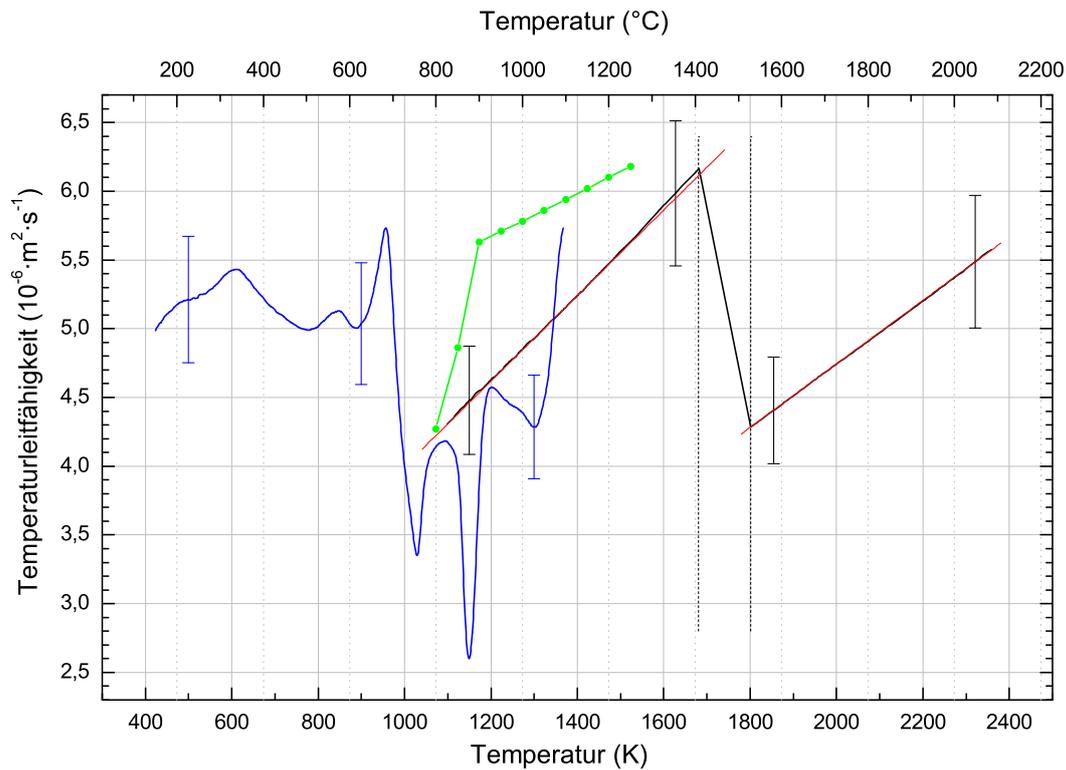


Abbildung 5.35: Temperaturleitfähigkeit von X50CrMoW9-1-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Tabelle 5.11: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X50CrMoW9-1-1

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der festen Phase	2,6%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der flüssigen Phase	2,4%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	3,0%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	2,8%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,2%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	4,0%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	23,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,2%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,1%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,9%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,7%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	7,3%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	3,9%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	4,5%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	4,3%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	8,8%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	5,1%

5.6 Ergebnisse des Stahls X2CrNiMoCuWN25-7-4

X2CrNiMoCuWN25-7-4 ist ein nichtrostender Chrom-Nickel-Stahl. Nähere Angaben über spezielle Eigenschaften und Einsatzgebiete wurden vom Projektpartner BEG nicht zur Verfügung gestellt.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X2CrNiMoCuWN25-7-4 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2364 K (2091°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlung im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht durchgehend, sondern nur in Teilbereichen mit Polynomen angenähert werden. Bis 740 K beschreibt der lineare Fit (5.100) den Kurvenverlauf, ab 910 K bis 1220 K ist der Fit (5.101) die beste Näherung. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.36 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen gänzlich anderen Kurvenverlauf und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese starke Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,431 + 1,57 \times 10^{-4} \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 740 \text{ K}) \quad (5.100)$$

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,945 - 7,41 \times 10^{-4} \cdot T + 4,1 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (890 \text{ K} < T \text{ in K} < 1300 \text{ K}) \quad (5.101)$$

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.37.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 9 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.37, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K-1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1150 K-1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Bereich haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.37 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.102), (5.103) und (5.104) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1150 K bis 1367 K ist sehr gut, sie liegt weit innerhalb der Unsicherheitsbalken.

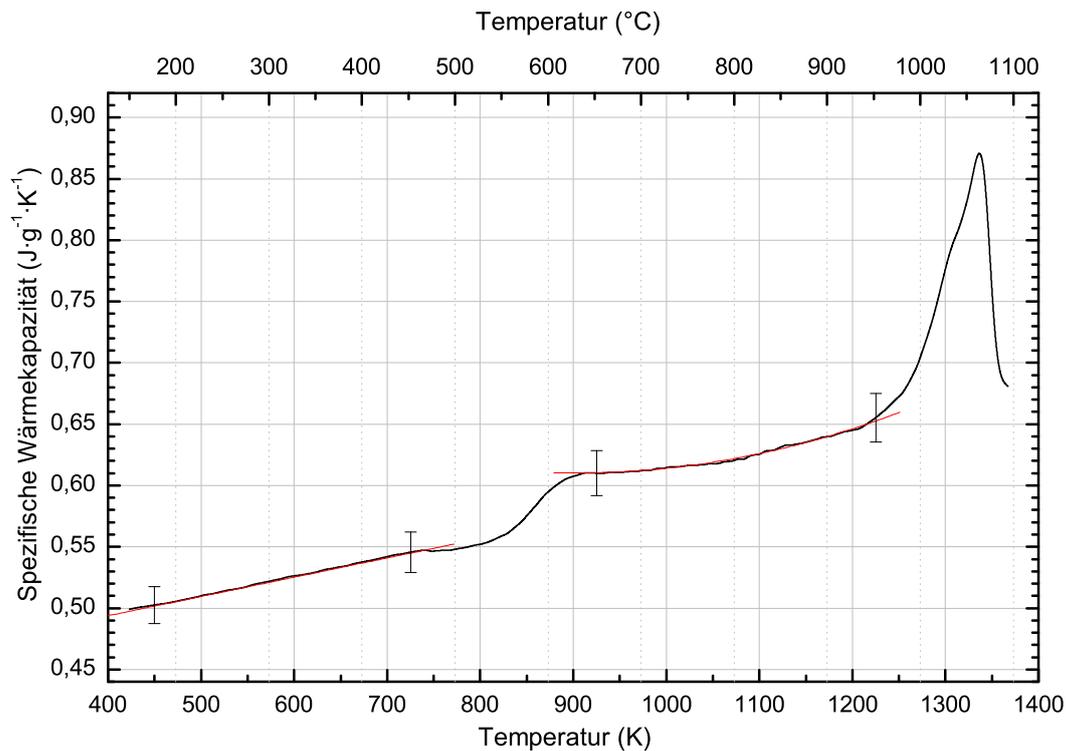


Abbildung 5.36: Spezifische Wärmekapazität von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
 schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang; rote Kurven: Fitpolynome.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -115,3 + 0,375 \cdot T + 1,2 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.102)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -321,4 + 0,695 \cdot T \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.103)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -241,5 + 0,785 \cdot T \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.104)$$

Vom berechneten Solidus bei 1677 K mit $844 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1124 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1740 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X2CrNiMoCuWN25-7-4 $\Delta H_s = 280 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Aus den Gleichungen (5.103) und (5.104) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $695 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $785 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf

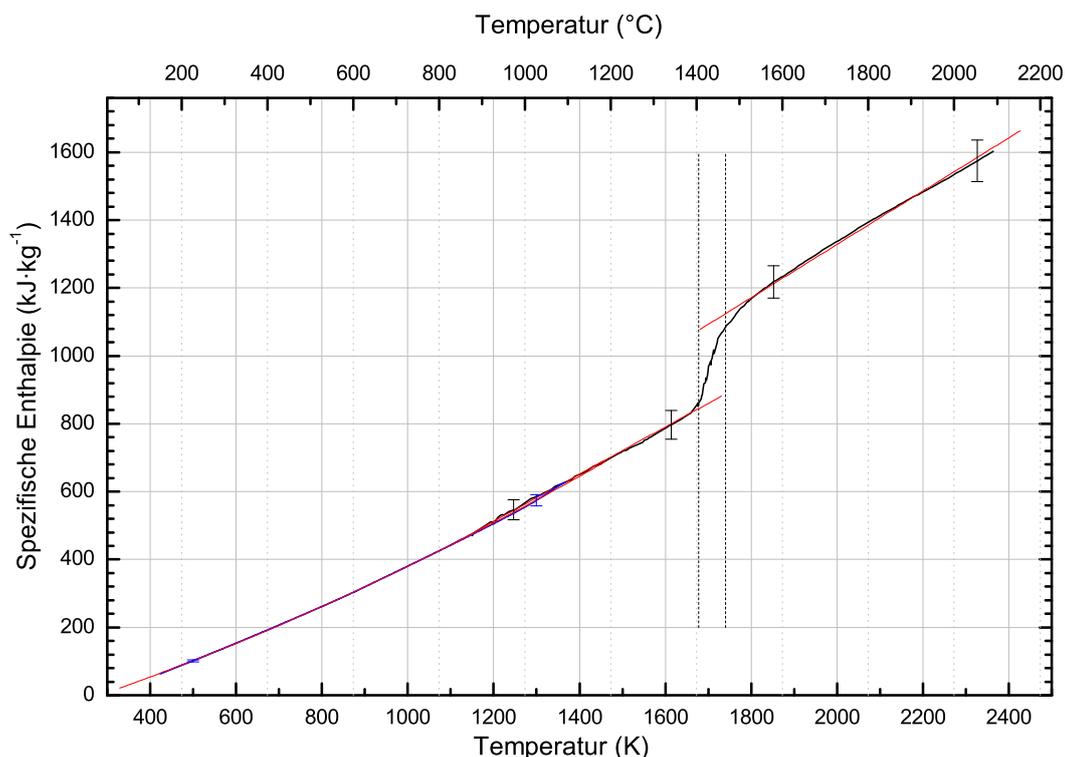


Abbildung 5.37: Spezifische Enthalpie von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.38 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.105) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 890 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.105) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.106) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,996 + 1,8 \times 10^{-6} \cdot T + 4,2 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (890 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.105)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,784 + 2,14 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.106)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.39 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.107) und (5.108) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

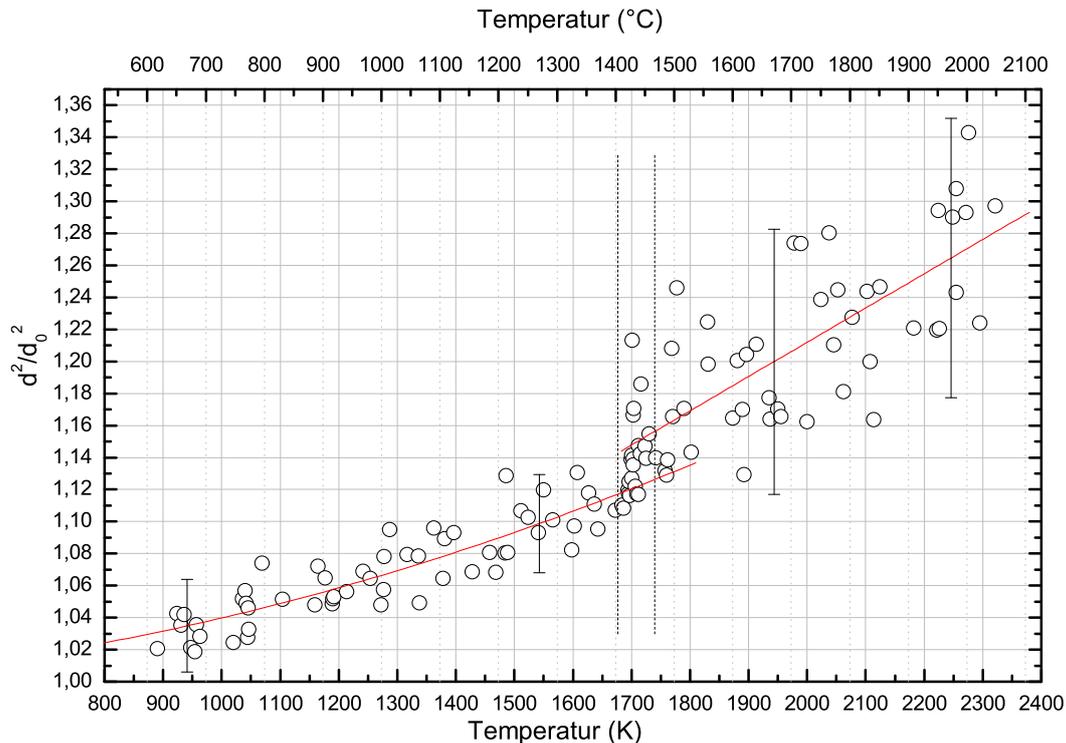


Abbildung 5.38: Änderung des Drahtvolumens von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7987,0 - 0,207 \cdot T - 2,12 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (890 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.107)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 9592,4 - 1,951 \cdot T + 2,01 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.108)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.40 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.40 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1400 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen, er kann mit dem kubischen Fit (5.109) angenähert werden. Der Bereich ab 1200 K bis 1677 K wird durch einen quadratischen Fit (5.110) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1740 K kann mit dem linearen Fit (5.111) angenähert werden.

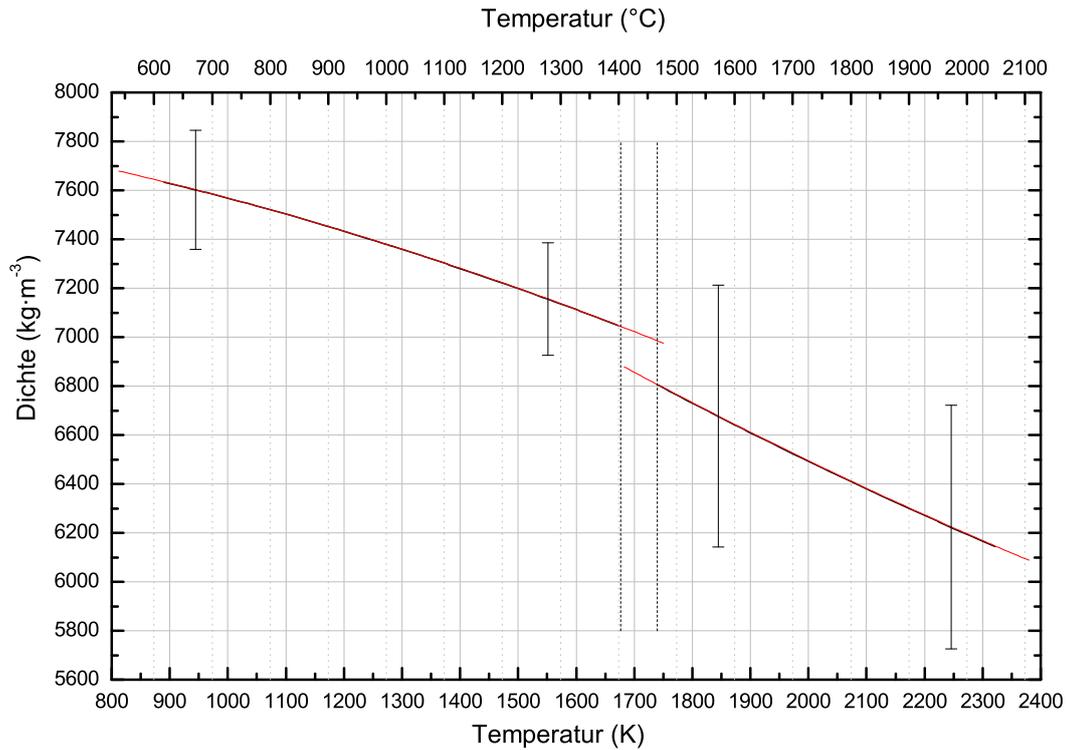


Abbildung 5.39: Änderung der Dichte von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,659 + 8,41 \times 10^{-4} \cdot T - 4,58 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 9,9 \times 10^{-11} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.109)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,811 + 4,52 \times 10^{-4} \cdot T - 1,19 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.110)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,248 + 5,7 \times 10^{-6} \cdot T \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.111)$$

Die Teilkurven überdecken sich im Überlappungsbereich von Gleichung (5.109) und Gleichung (5.110) sehr gut, die Abweichung liegt weit innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.40 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} das kubische Fitpolynom (5.112), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt das quadratische Polynom (5.113) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.114) angenähert werden.

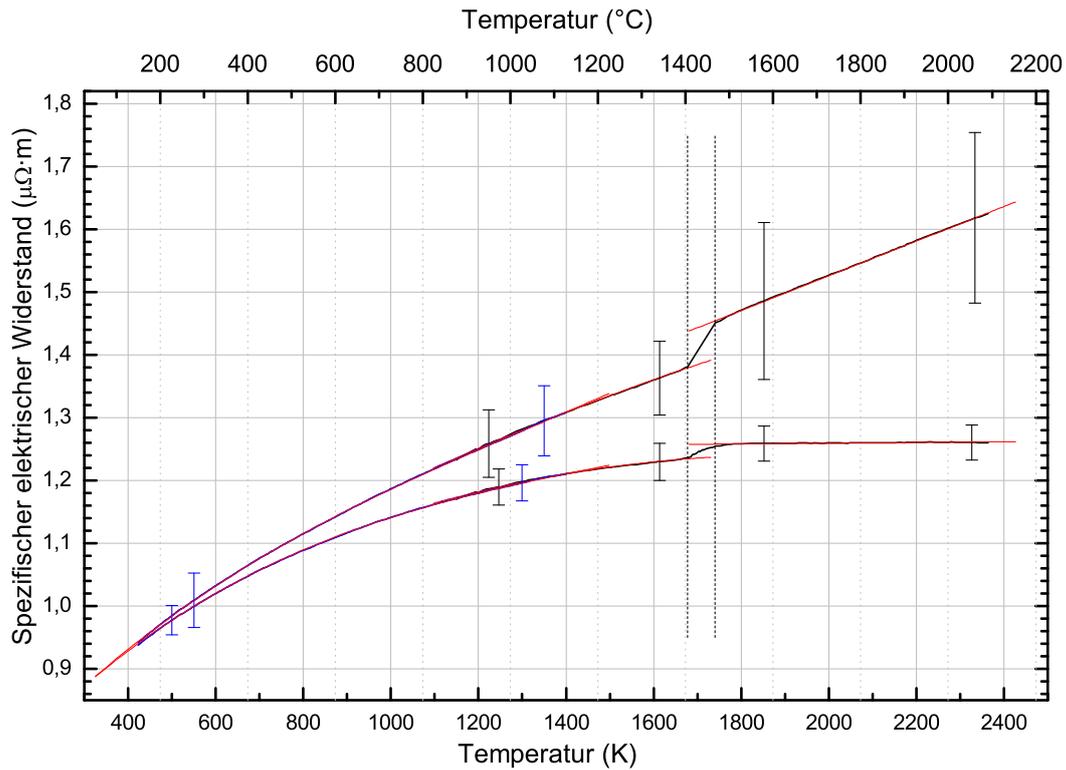


Abbildung 5.40: Spezifischer elektrischer Widerstand von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkori-gierten Widerstands ρ_{korrr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,658 + 8,26 \times 10^{-4} \cdot T - 3,98 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 1,0 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.112)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,801 + 4,52 \times 10^{-4} \cdot T - 6,4 \times 10^{-8} \cdot T^2$$

$$(1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.113)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,974 + 2,76 \times 10^{-4} \cdot T$$

$$(1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.114)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,23 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1677 \text{ K}$) um $0,03 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,26 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1740 \text{ K}$). Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korrr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,07 \mu\Omega \cdot \text{m}$, von $1,38 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{sol} auf $1,45 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{liq} .

Tabelle 5.12: Enthalpie- und Widerstandswerte von X2CrNiMoCuWN25-7-4 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie kJ·kg ⁻¹	ΔH_s kJ·kg ⁻¹	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1677$	844	280	1,23	0,03	1,38	0,07
$T_{\text{liq}} = 1740$	1124		1,26		1,45	

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Tabelle 5.12 nochmals aufgelistet.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.41 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.41 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.115), (5.116) und (5.117) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 2,761 + 2,087 \times 10^{-2} \cdot T - 3,0 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.115)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 7,656 + 1,323 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.116)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 11,836 + 1,010 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.117)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.42 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurde vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) wird diese mit einem linearer Fit (5.118) vor und einem quadratischen Fit (5.119) nach der Umwandlung in der festen Phase angegeben. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode wird in der feste Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.120) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.121) die beste Näherung dar.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 1,408 + 3,43 \times 10^{-3} \cdot T \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 830 \text{ K}) \quad (5.118)$$

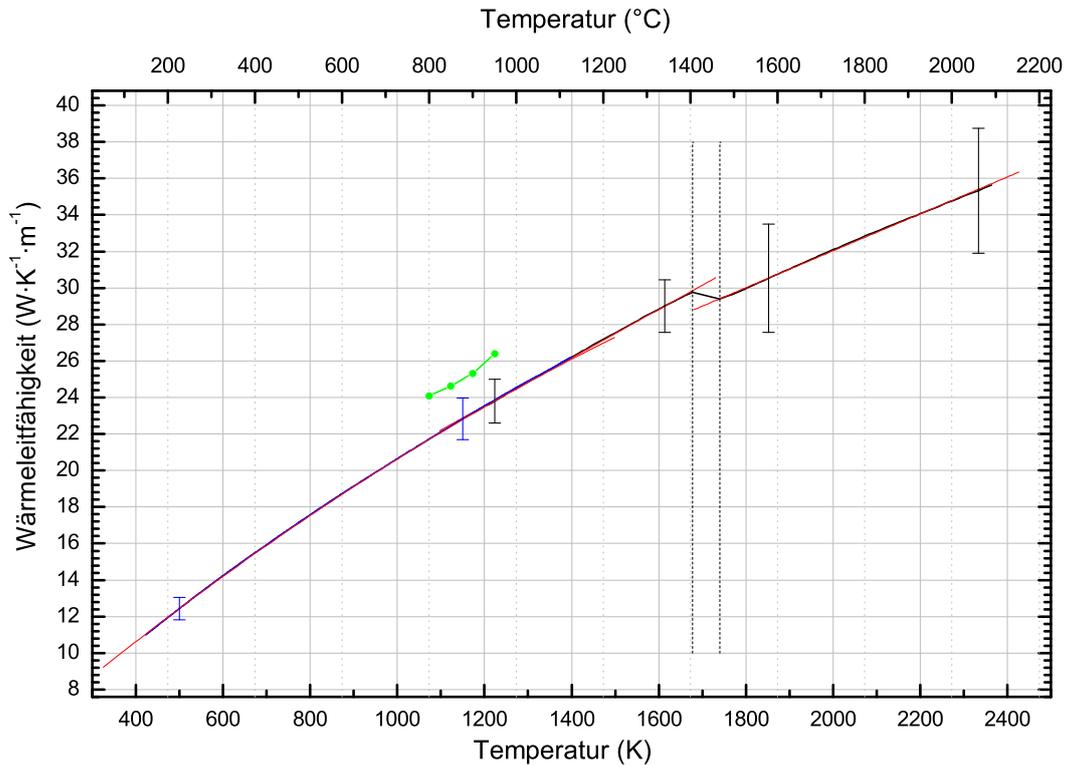


Abbildung 5.41: Wärmeleitfähigkeit von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = -1,893 + 9,71 \times 10^{-3} \cdot T - 3,38 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (900 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.119)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,685 + 3,22 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1677 \text{ K}) \quad (5.120)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,057 + 3,12 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1740 \text{ K} < T \text{ in K} < 2364 \text{ K}) \quad (5.121)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X2CrNiMoCuWN25-7-4 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 16 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

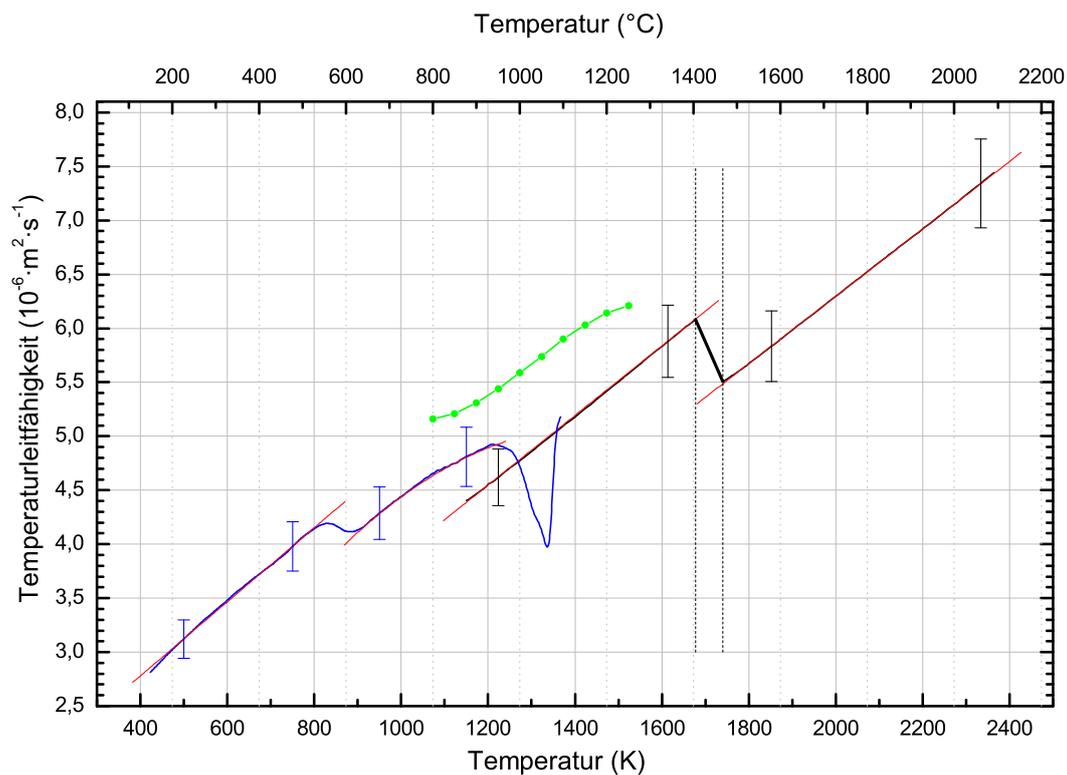


Abbildung 5.42: Temperaturleitfähigkeit von X2CrNiMoCuWN25-7-4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.13 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.13: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X2CrNiMoCuWN25-7-4

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d\varrho}(T)$ in der festen Phase	2,8%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d\varrho}(T)$ in der flüssigen Phase	6,9%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	3,2%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	8,0%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,3%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	3,9%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	26,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,4%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,2%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,3%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	8,4%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	4,3%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	4,3%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	5,0%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	9,7%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	5,7%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	5,6%

5.7 Ergebnisse des Stahls X7CrAl13

X7CrAl13 ist ein nichtrostender 13%iger Chromstahl mit besonderen weichmagnetischen Eigenschaften (sehr niedrige Koerzitivkraft). Er hat einen hohen elektrischen Widerstand und ist aufgrund des Schwefelzusatzes sehr gut spanabhebend bearbeitbar, zudem bietet er gute Warm- und Kaltfließpresseigenschaften. X7CrAl13 wird für nichtrostende Teile im Maschinenbau und in der Elektrotechnik verwendet, wenn beste Weichmagnetische Eigenschaften gefordert sind. Beispiele hierfür sind Magnetventile, Polkerne und Magnetanker.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X7CrAl13 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2286 K (2013°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund einer Umwandlung im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht durchgehend mit einer Näherungskurve dargestellt werden, sondern nur mit jeweils einem quadratischen Fit (5.122), (5.123) vor und nach der Umwandlung. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.43 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 0,448 - 1,29 \times 10^{-4} \cdot T + 5,0 \times 10^{-7} \cdot T^2$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} < 740 \text{ K}) \quad (5.122)$$

$$c_p(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right] = 3,518 - 4,625 \times 10^{-3} \cdot T + 1,88 \times 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(1125 \text{ K} < T \text{ in K} < 1367 \text{ K}) \quad (5.123)$$

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.44.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 14 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.44, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1150 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Gebiet haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

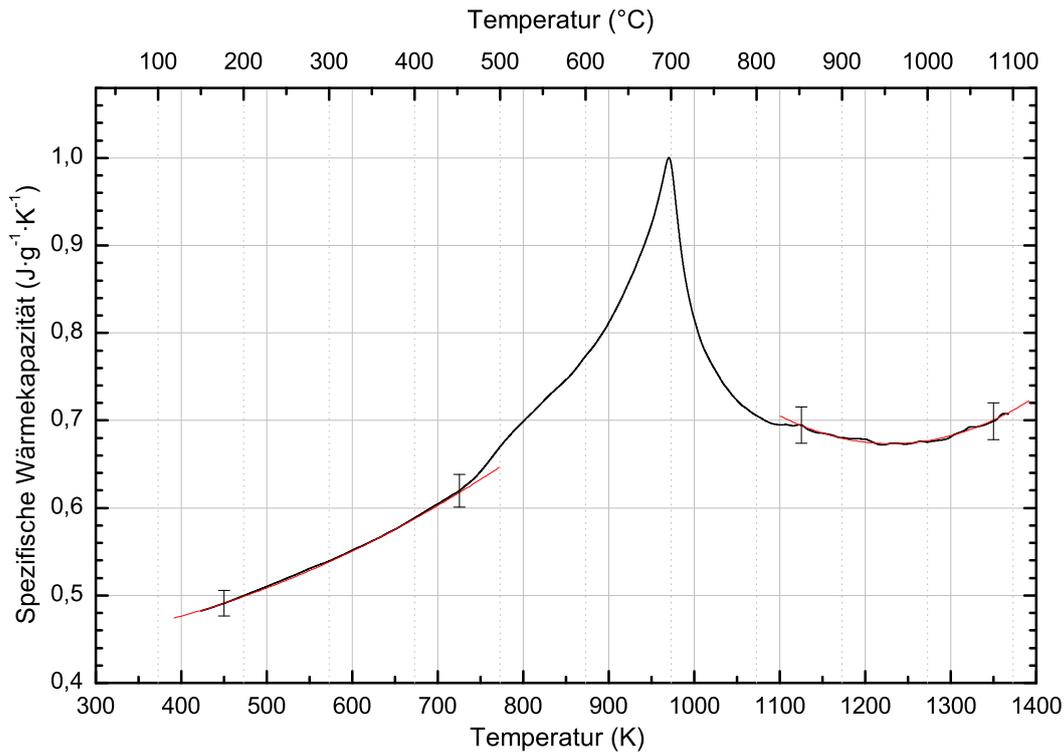


Abbildung 5.43: Spezifische Wärmekapazität von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
 schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang; rote Kurven: Fitfunktionen.

Der in Abbildung 5.44 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.124), (5.125) und (5.126) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1150 K bis 1367 K befindet sich knapp außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in den Phasenumwandlungen des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.43, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen können diese Umwandlungen in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1250 K ist daher der Fit (5.124) besser geeignet. Da mit Fit (5.124) aber keine Beschreibung der Umwandlungsenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 102,3 - 0,567 \cdot T + 1,34 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 4,4 \times 10^{-7} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.124)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -280,3 + 0,748 \cdot T \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.125)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -53,4 + 0,775 \cdot T \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.126)$$

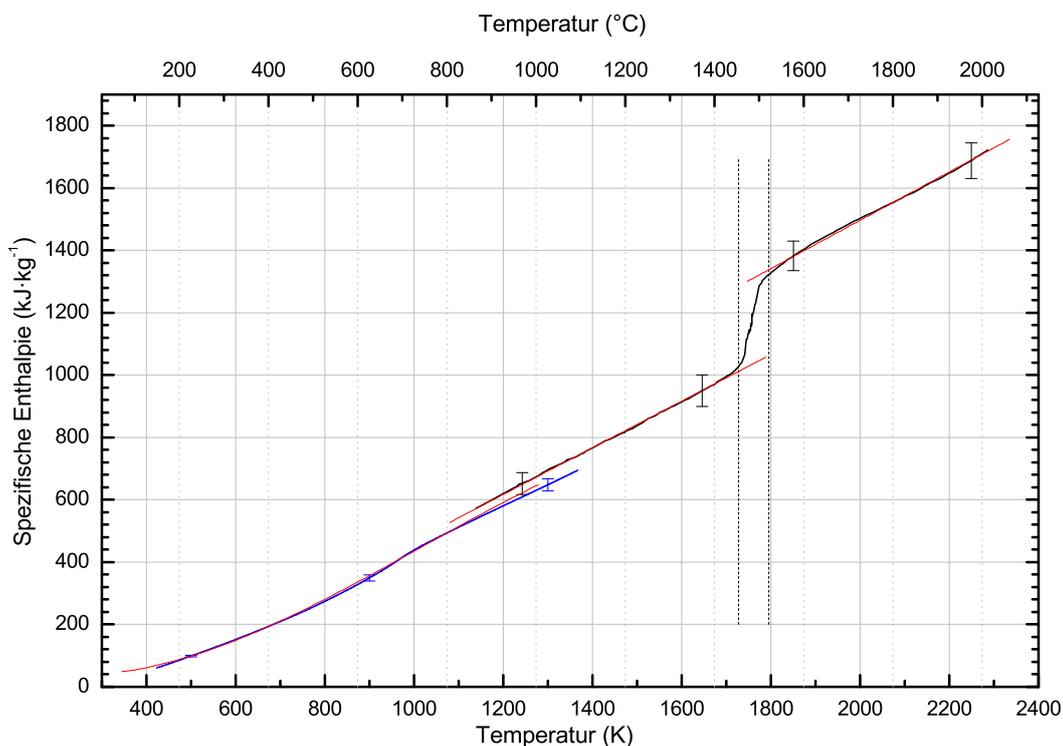


Abbildung 5.44: Spezifische Enthalpie von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Vom berechneten Solidus bei 1728 K mit $1012 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1338 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1795 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X7CrAl13 $\Delta H_s = 326 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Aus den Gleichungen (5.125) und (5.126) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $748 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $775 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.45 als Kreise dargestellt.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.127) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{dT^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 829 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.127) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.128) die beobachtete Volumenausdehnung.

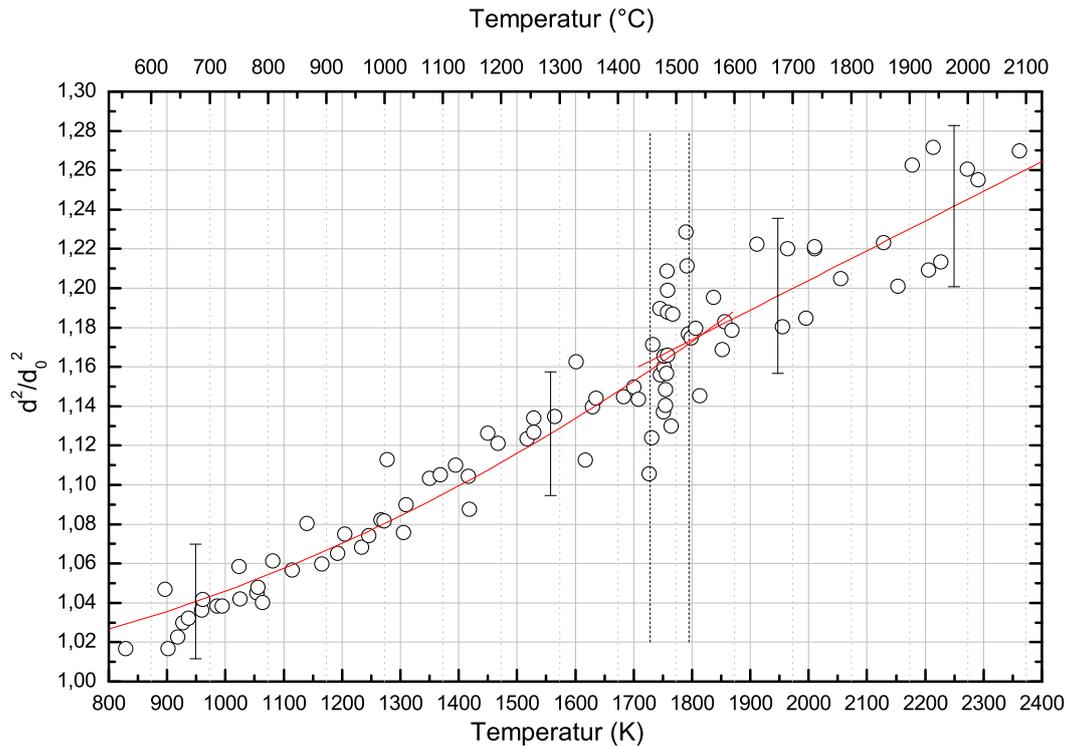


Abbildung 5.45: Änderung des Drahtvolumens von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,999 - 1,5 \times 10^{-5} \cdot T + 6,2 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (829 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.127)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,902 + 1,51 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.128)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.46 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.129) und (5.130) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7753,3 - 0,218 \cdot T - 2,75 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (829 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.129)$$

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8260,6 - 1,161 \cdot T + 9,2 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.130)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.47 als blaue Kurvenzüge dargestellt.

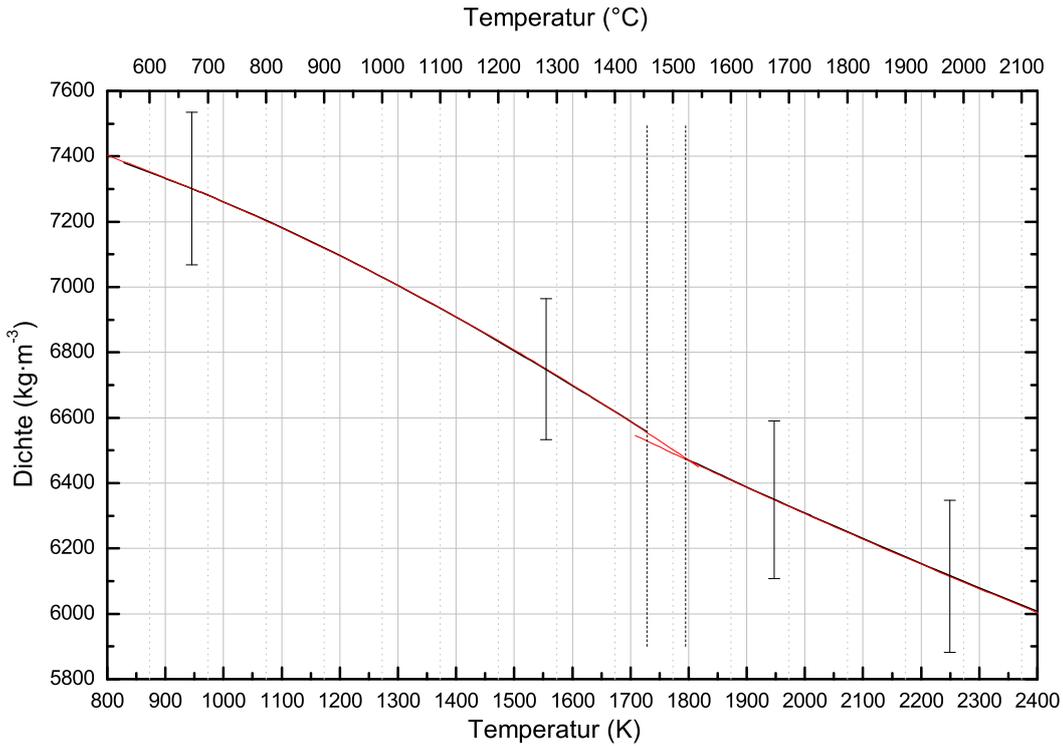


Abbildung 5.46: Änderung der Dichte von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.47 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1400 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen, er kann mit dem kubischen Fit (5.131) angenähert werden. Der Bereich ab 1150 K bis 1728 K wird durch den kubischen Fit (5.132) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1795 K kann ebenfalls mit einem kubischen Fit (5.133) angenähert werden.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,931 - 6,42 \times 10^{-4} \cdot T + 1,613 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 7,132 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.131)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,459 + 1,40 \times 10^{-3} \cdot T - 8,050 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 1,601 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.132)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = -0,755 + 3,02 \times 10^{-3} \cdot T - 1,4666 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 2,360 \times 10^{-10} \cdot T^3$$

$$(1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.133)$$

Die Teilkurven, dargestellt durch Gleichung (5.131) und Gleichung (5.132), überlappen in einem Bereich von ca. 1150 K, bis 1250 K. Die Abweichung liegt in diesem Gebiet weit

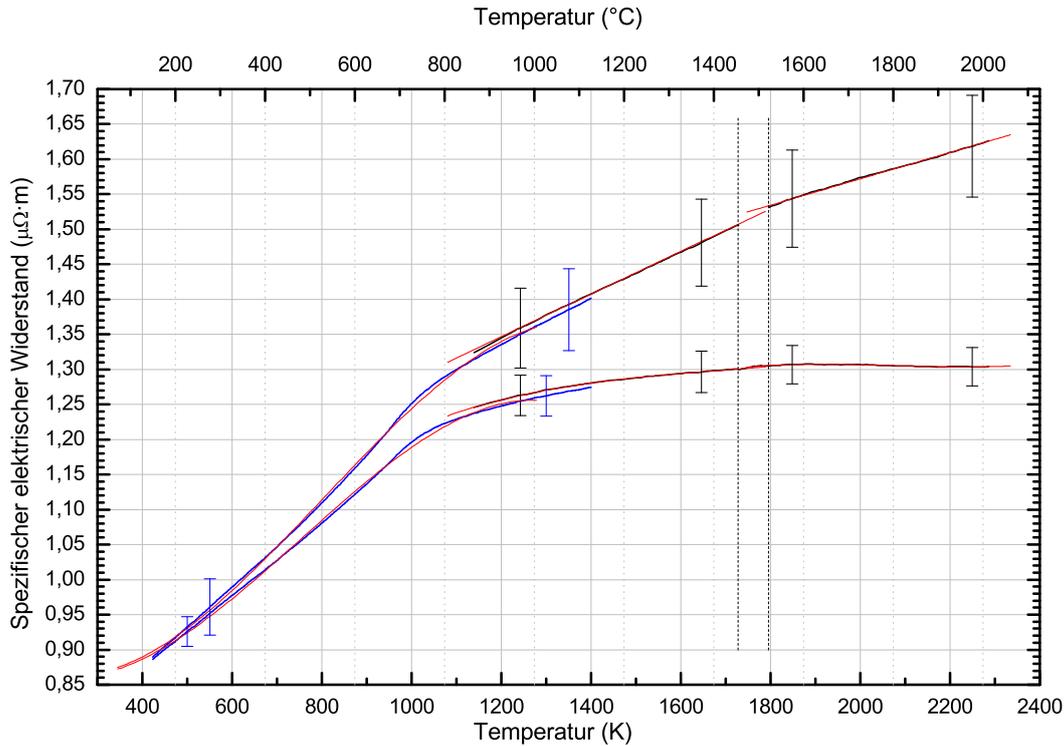


Abbildung 5.47: Spezifischer elektrischer Widerstand von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorrigierten Widerstands ρ_{korrr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.47 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} das kubische Fitpolynom (5.134), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt der lineare Fit (5.135) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.136) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,945 - 7,18 \times 10^{-4} \cdot T + 1,739 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 7,222 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.134)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,982 + 3,04 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.135)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,196 + 1,88 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.136)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,300 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1728 \text{ K}$) um $0,03 \mu\Omega\cdot\text{m}$ auf $1,28 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1804 \text{ K}$). Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korrr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,09 \mu\Omega\cdot\text{m}$, von $1,40 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{sol} auf $1,49 \mu\Omega\cdot\text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X7CrAl13 in Tabelle 5.14 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.14: Enthalpie- und Widerstandswerte von X7CrAl13 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korrr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korrr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1728$	1012	326	1,300	0,005	1,507	0,026
$T_{\text{liq}} = 1795$	1338		1,305		1,533	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.48 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.48 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.137), (5.138) und (5.139) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = -3,708 + 5,16 \times 10^{-2} \cdot T - 4,33 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1,51 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.137)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 7,66 + 1,19 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.138)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 7,62 + 1,176 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.139)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.49 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurden vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt. Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) werden zwei Fits (5.140), (5.141) zur Beschreibung des Kurvenverlaufs vor und

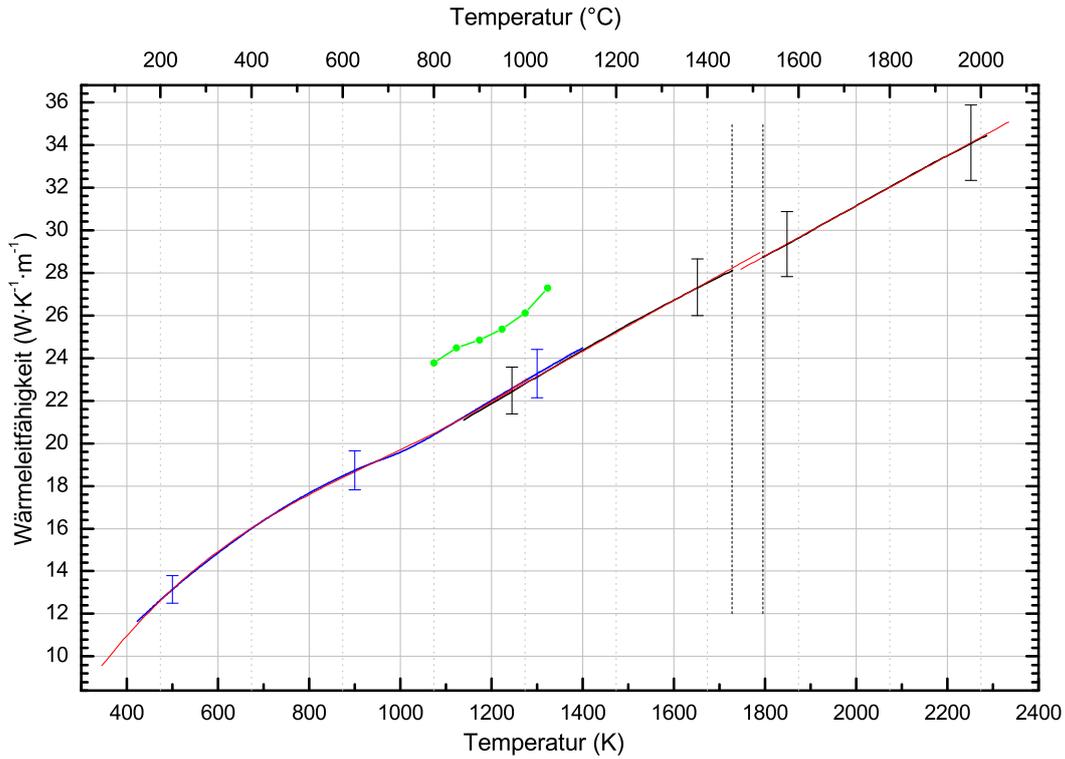


Abbildung 5.48: Wärmeleitfähigkeit von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

nach der Umwandlung im Festen angegeben. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode alleine wird in der festen Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.142) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.143) die beste Näherung dar.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,036 + 1,094 \times 10^{-2} \cdot T - 8,33 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 900 \text{ K}) \quad (5.140)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = -15,223 + 2,934 \times 10^{-2} \cdot T - 1,068 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1000 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.141)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,445 + 3,05 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1728 \text{ K}) \quad (5.142)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = -0,075 + 3,23 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1795 \text{ K} < T \text{ in K} < 2286 \text{ K}) \quad (5.143)$$

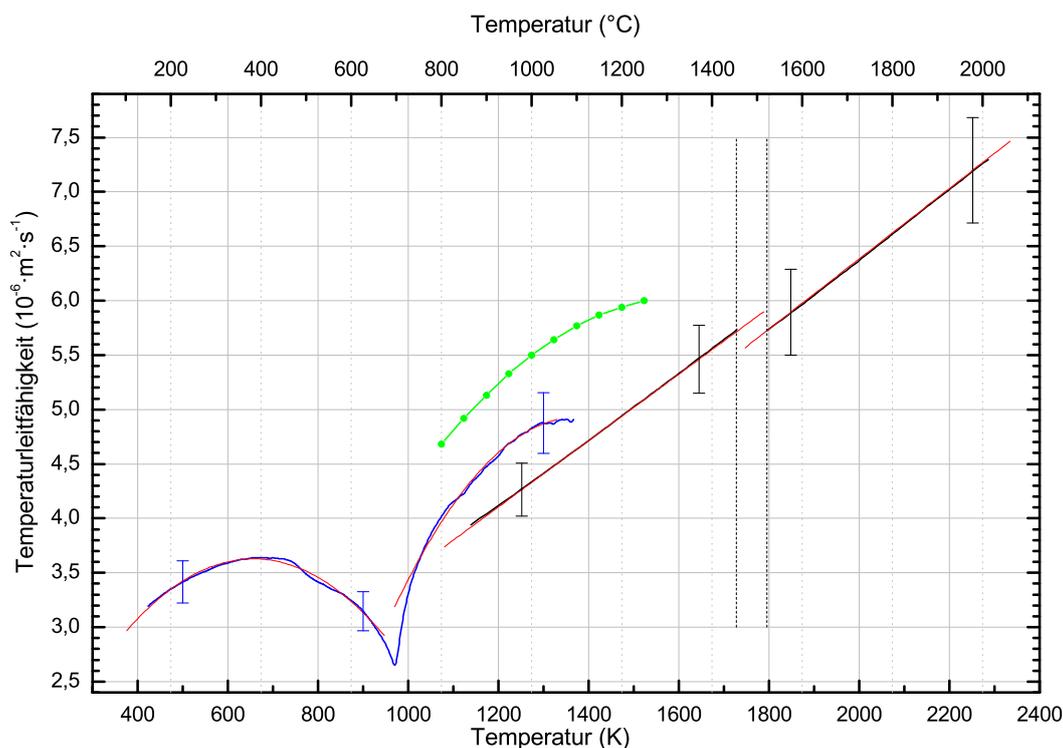


Abbildung 5.49: Temperaturleitfähigkeit von X7CrAl13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X7CrAl13 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 14 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matas [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.15 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.15: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X7CrAl13

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d\theta^2}(T)$ in der festen Phase	2,8%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{d\theta^2}(T)$ in der flüssigen Phase	3,3%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	3,2%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	3,8%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,4%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	3,4%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	25,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,3%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,1%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,2%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,5%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	4,4%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	5,4%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	4,9%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	5,2%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	5,7%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	6,7%

5.8 Ergebnisse des Stahls X38CrMo16

X38CrMo16 ist ein korrosionsbeständiger, martensitischer Chromstahl mit sehr guter Zähigkeit, gutem Verschleißwiderstand sowie verbesserter Zerspan- und Polierbarkeit. Er wird verwendet für die Verarbeitung chemisch aggressiver Kunststoffe zum Beispiel bei der Herstellung von Formen für Haushaltsgeräte, für Extrusions- und Fittingwerkzeuge.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X38CrMo16 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2469 K (2196°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlung im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht sinnvoll mit Näherungskurven dargestellt werden. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.50 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.51.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 10 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.51, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1200 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Gebiet haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.51 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.144), (5.145) und (5.146) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1200 K bis 1367 K befindet sich knapp außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in den Phasenumwandlungen des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.50, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen können diese Umwandlungen in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1367 K ist daher der Fit (5.144) besser geeignet. Da mit Fit (5.144) aber keine Beschreibung der Umwandlungsenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

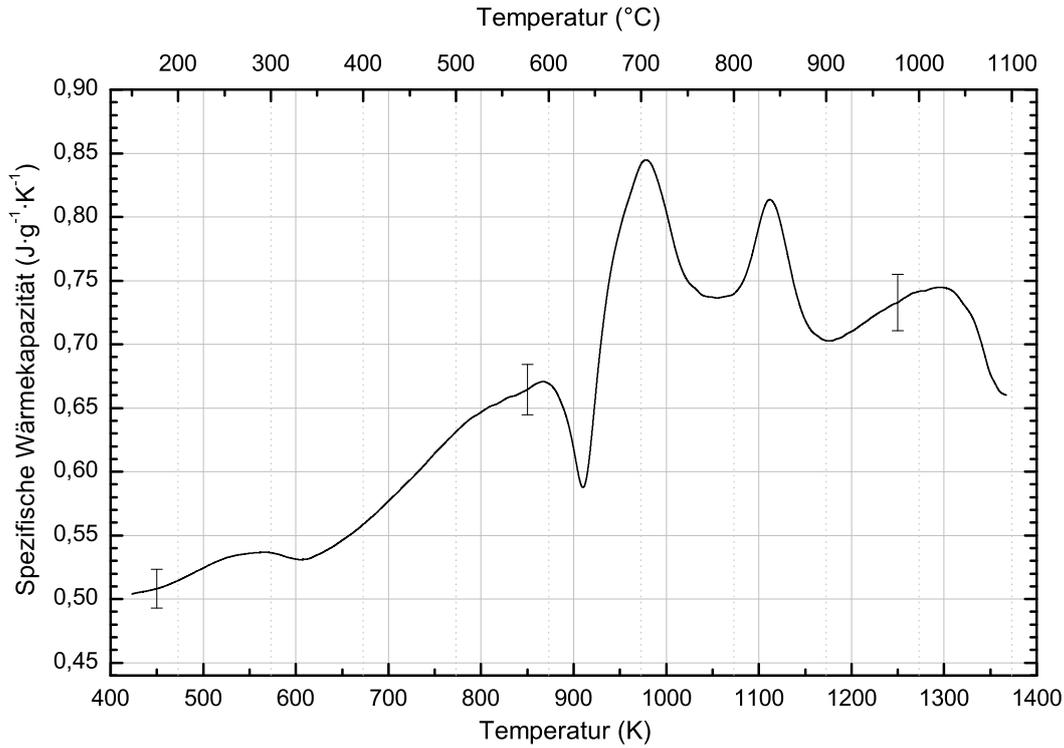


Abbildung 5.50: Spezifische Wärmekapazität von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -7,5 - 7,34 \times 10^{-2} \cdot T + 6,8 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 1,87 \times 10^{-7} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.144)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -302,3 + 0,7473 \cdot T \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.145)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -405,7 + 0,9941 \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2469 \text{ K}) \quad (5.146)$$

Vom berechneten Solidus bei 1693 K mit $963 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1388 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1804 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X38CrMo16 $\Delta H_s = 425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aus den Gleichungen (5.145) und (5.146) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $747 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $994 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.52 als Kreise dargestellt.

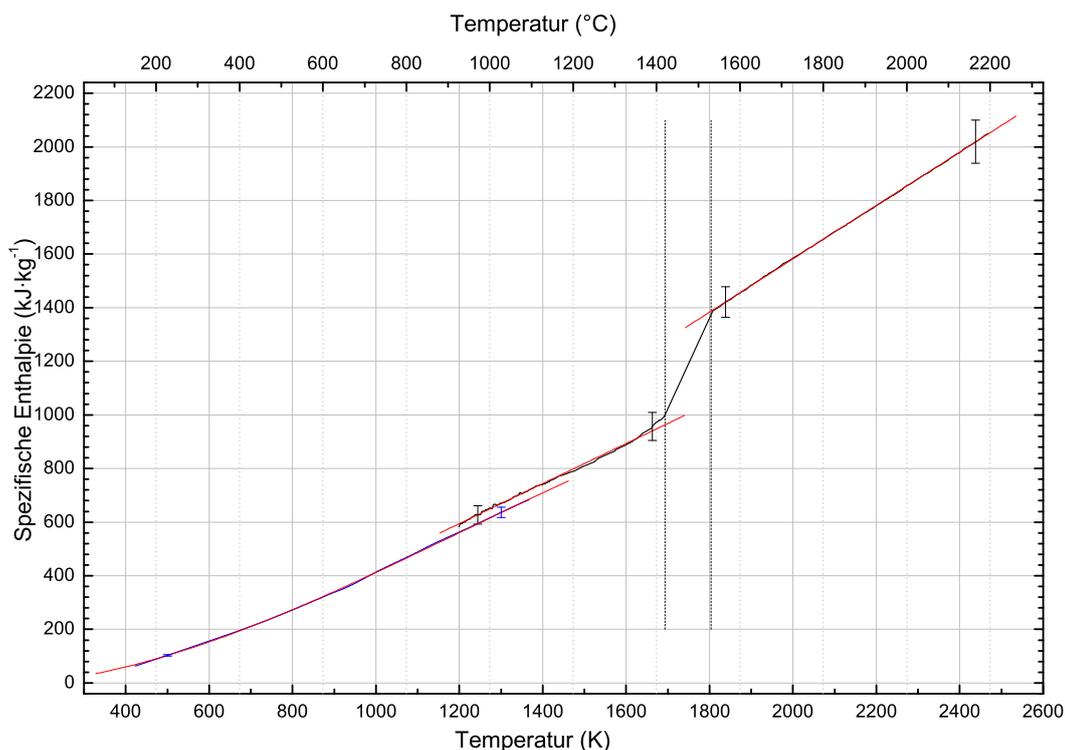


Abbildung 5.51: Spezifische Enthalpie von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.147) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 970 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.147) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.148) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 1,00 - 1,51 \times 10^{-5} \cdot T + 4,97 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (970 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.147)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,920 + 1,364 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2541 \text{ K}) \quad (5.148)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.53 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.149) und (5.150) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7883 - 0,135 \cdot T - 2,47 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (970 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.149)$$

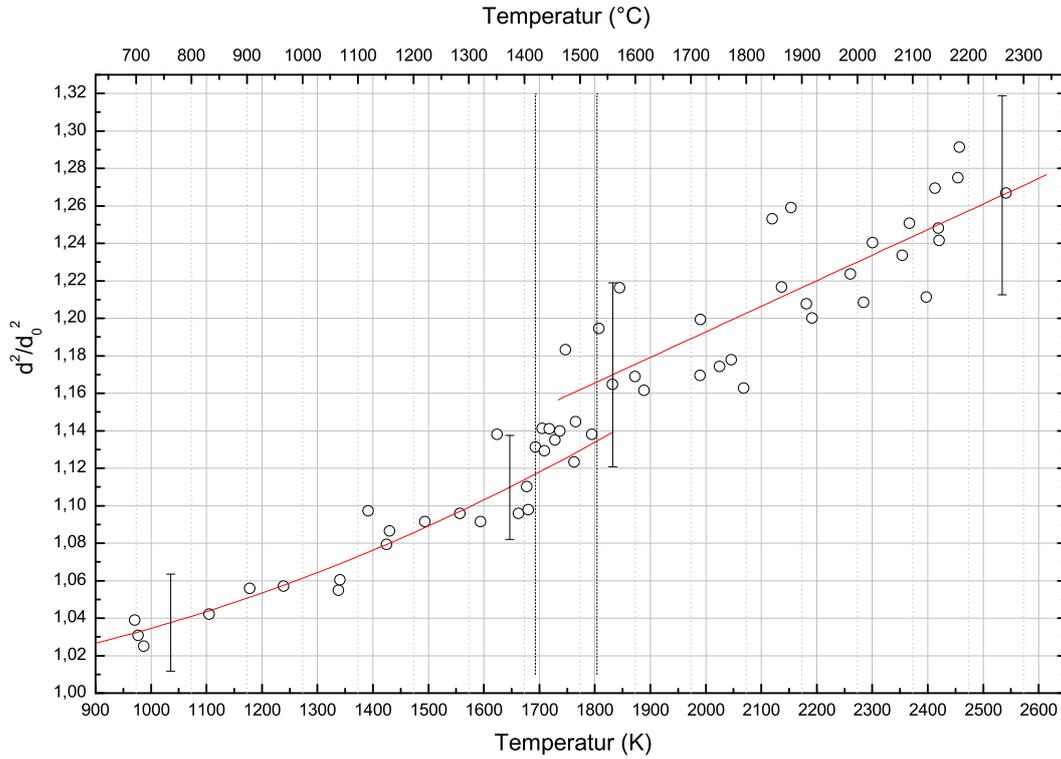


Abbildung 5.52: Änderung des Drahtvolumens von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 8314 - 1,065 \cdot T + 8,03 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2541 \text{ K}) \quad (5.150)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.54 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.54 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1250 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen, er kann mit dem kubischen Fit (5.151) angenähert werden. Der Bereich ab 1250 K bis 1693 K wird durch einen quadratischen Fit (5.152) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1804 K kann mit einem linearen Fit (5.153) angenähert werden.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,518 + 1,765 \times 10^{-4} \cdot T + 8,076 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 4,1 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.151)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,679 + 6,337 \times 10^{-4} \cdot T - 1,762 \times 10^{-7} \cdot T^2 \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.152)$$

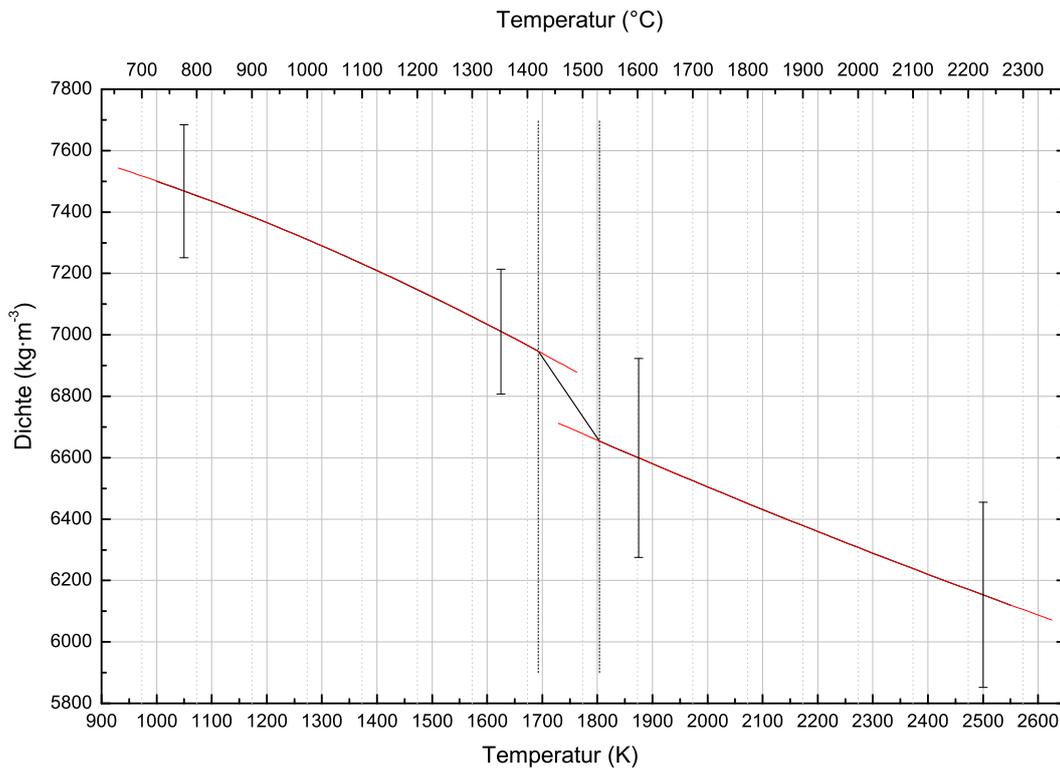


Abbildung 5.53: Änderung der Dichte von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,2545 + 1,12 \times 10^{-5} \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2469 \text{ K}) \quad (5.153)$$

Die Teilkurven, dargestellt durch Gleichung (5.151) und Gleichung (5.152), schneiden einander bei ca. 1250 K, ein Überlappungsbereich beider Messkurven ist in einem Bereich von ca. 250 K gegeben. Dort liegt die Abweichung weit innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.54 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} das kubische Fitpolynom (5.154), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt das quadratische Polynom (5.155) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.156) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,527 + 1,289 \times 10^{-4} \cdot T + 8,785 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 4,04 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.154)$$

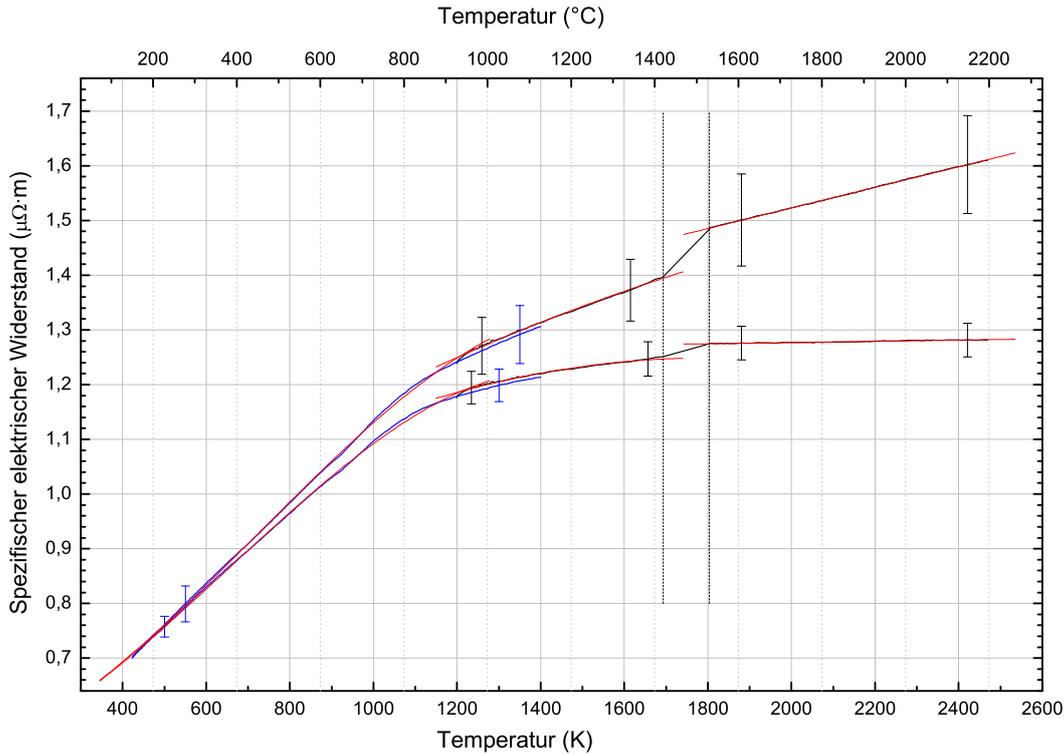


Abbildung 5.54: Spezifischer elektrischer Widerstand von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorrigierten Widerstands ρ_{korrr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,708 + 5,623 \times 10^{-4} \cdot T - 9,26 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.155)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,147 + 1,88 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2469 \text{ K}) \quad (5.156)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,25 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1693 \text{ K}$) um $0,03 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,28 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1804 \text{ K}$).

Der volumenkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korrr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,09 \mu\Omega \cdot \text{m}$, von $1,40 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{sol} auf $1,49 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X38CrMo16 in Tabelle 5.16 nochmals aufgelistet.

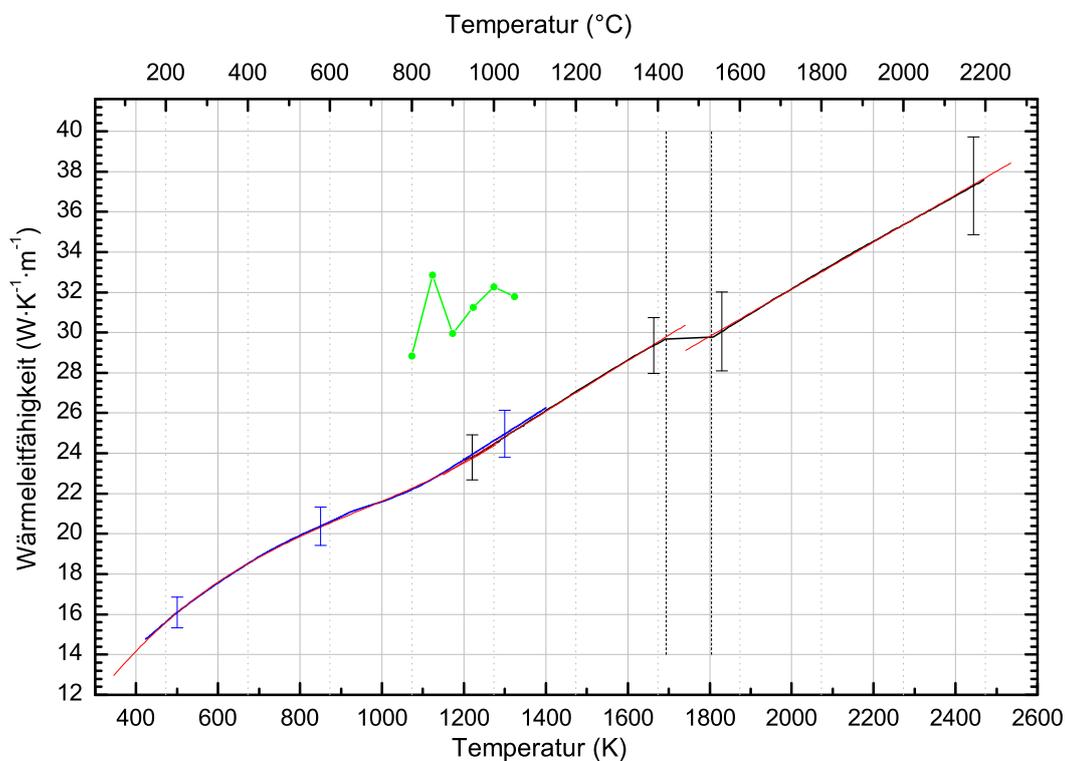
Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.55 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder der DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der

Tabelle 5.16: Enthalpie- und Widerstandswerte von X38CrMo16 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	ρ_{korrr} $\mu\Omega\cdot\text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korrr}}$ $\mu\Omega\cdot\text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1693$	963	425	1,25	0,03	1,40	0,09
$T_{\text{liq}} = 1804$	1388		1,28		1,49	

grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.55 dargestellte Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.157), (5.158) und (5.159) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

**Abbildung 5.55:** Wärmeleitfähigkeit von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}} \right] = 1,324 + 4,54 \times 10^{-2} \cdot T - 3,85 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1,34 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.157)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 8,461 + 1,259 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.158)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 8,709 + 1,172 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2469 \text{ K}) \quad (5.159)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.56 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei dem blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und der grüne Graph wurde vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt.

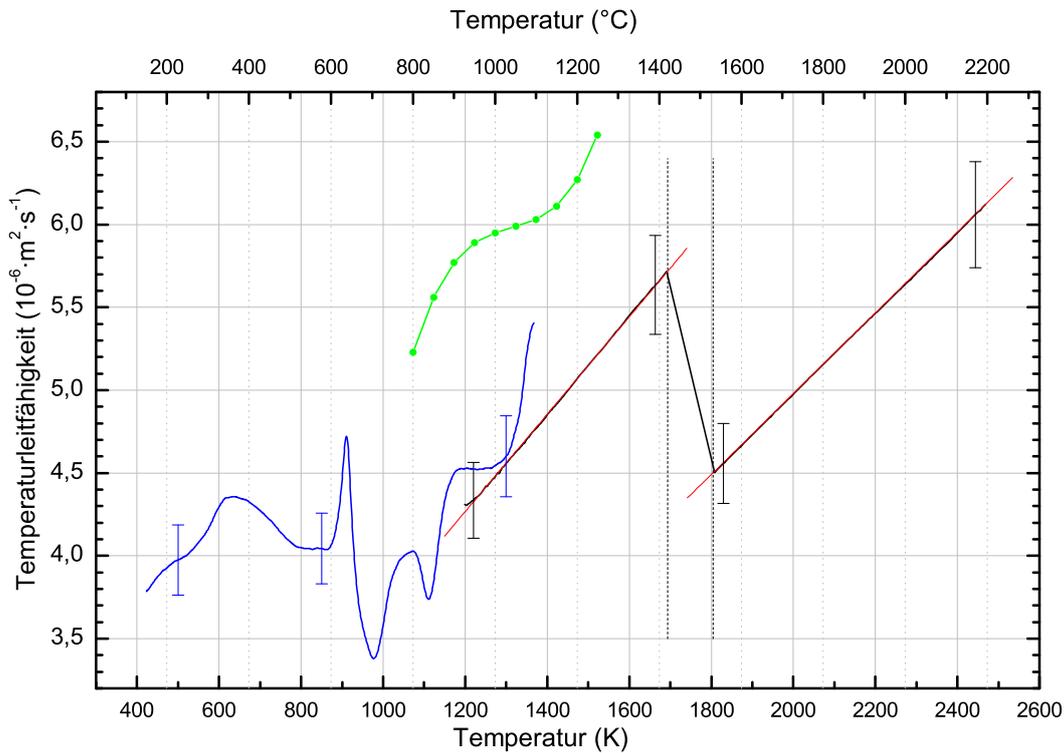


Abbildung 5.56: Temperaturleitfähigkeit von X38CrMo16 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) wird kein Fit angegeben, weil aufgrund der Umwandlungen im Material in diesem Bereich keine sinnvolle Näherung berechnet werden kann. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode alleine wird in der festen Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.160) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.161) die beste Näherung dar.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,739 + 2,94 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1693 \text{ K}) \quad (5.160)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,099 + 2,44 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1804 \text{ K} < T \text{ in K} < 2469 \text{ K}) \quad (5.161)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X38CrMo16 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 10 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.17 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.17: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X38CrMo16

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der festen Phase	2,5%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der flüssigen Phase	4,2%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	2,9%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	4,9%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,5%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	4,0%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	21,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,5%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,4%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,1%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	5,6%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	3,8%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	3,5%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	4,7%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	6,5%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	5,3%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	4,9%

5.9 Ergebnisse des Stahls X20Cr13

X20Cr13 ist ein hochwarmfester, vergütbarer Stahl mit einer oberen Grenze der Verwendungstemperatur im Dauerbetrieb von 550°C. Er wird bevorzugt für Turbinenschaufeln verwendet.

Diese allgemeinen Informationen zu Eigenschaften und Einsatzgebiet des Stahls wurden dem Produktprospekt von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG entnommen.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Daten verwendet. Die nachfolgenden Ergebnisse für X20Cr13 beinhalten den Temperaturbereich von 423 K (150°C) bis 2401 K (2128°C).

Die spezifische isobare Wärmekapazität c_p wurde bis zu einer Temperatur von 1367 K (1094°C) mittels DSC als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 20 K/min unter Argonatmosphäre gemessen. Aufgrund mehrerer Umwandlungen im Material in der festen Phase kann die spezifische Wärmekapazität nicht sinnvoll mit Näherungskurven beschrieben werden. Eine graphische Darstellung der Messwerte ist in Abbildung 5.57 gegeben. Dargestellt ist dabei ein Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang, im Rahmen der Messunsicherheit sind die Daten dieser Einzelmessungen als ident zu beurteilen. Der erste Aufheizvorgang zeigte einen anderen Kurvenverlauf und wurde deshalb nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Begründet liegt diese Abweichung wiederum in einer herstellungsbedingten Wärmebehandlung des Probenmaterials, beim ersten Aufheiz- und Abkühlvorgang wird praktisch eine reproduzierbare Wärmebehandlung durchgeführt, wodurch die folgenden Messdurchläufe auch ein reproduzierbares Verhalten zeigen.

Aus den gemessenen c_p -Werten wurde durch Integration über die Temperatur die Enthalpie H bestimmt, dargestellt als blaue Kurve in Abbildung 5.58.

Die mittels Pulsheizmessung ermittelten Daten sind Mittelwerte aus 14 unabhängigen Einzelmessungen. Die spezifische Enthalpie, dargestellt in Abbildung 5.58, setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1367 K) wurde die Enthalpie mittels DSC ermittelt, die Abschnitte rund um die Schmelzumwandlung wurden mit der Pulsheizmethode bestimmt. Es kommt im Bereich von 1200 K - 1367 K zu einer Überlappung der Enthalpiebereiche aus DSC- und Pulsheizmessung, in diesem Gebiet haben beide Fitpolynome im Bereich der Messunsicherheit Gültigkeit.

Der in Abbildung 5.58 dargestellte Enthalpieverlauf lässt sich durch die Fits (5.162), (5.163) und (5.164) für die unterschiedlichen Temperaturbereiche darstellen. Die Überdeckung der mittels DSC und Pulsheizung gemessenen Werte im Bereich 1150 K bis 1367 K befindet sich knapp außerhalb der Unsicherheitsbalken, diese Abweichung liegt in den Phasenumwandlungen des Materials, gut erkennbar in Abbildung 5.57, in der festen Phase begründet. Beim Pulsheizen können diese Umwandlungen in der festen Phase aufgrund der hohen Heizrate nicht beobachtet werden, es kommt lediglich zu einem Versatz der Enthalpie bis zum Schmelzen. Für eine genauere Beschreibung der Enthalpie bis 1300 K ist daher der Fit (5.162) besser geeignet. Da mit Fit (5.162) aber keine Beschreibung der Umwandlunghenthalpie möglich ist, wurde für den Bereich rund um den Schmelzübergang die mittels Pulsheizmessung bestimmte Enthalpie verwendet.

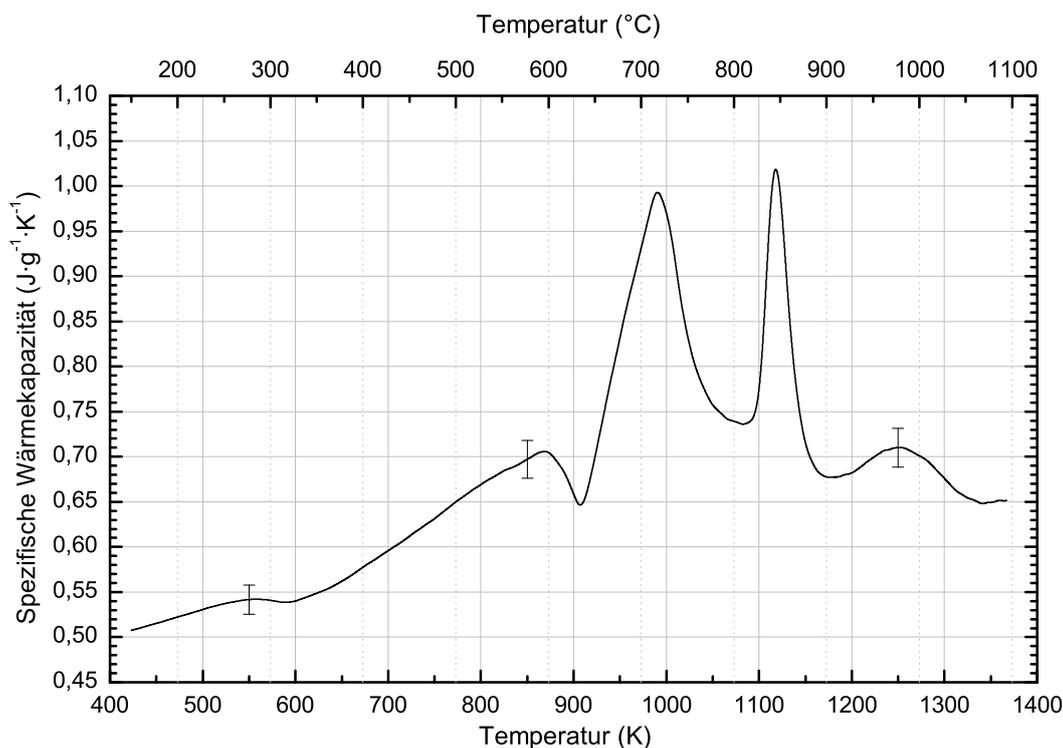


Abbildung 5.57: Spezifische Wärmekapazität von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt mittels DSC.
schwarze Kurve: Mittelwert aus zweitem, drittem und viertem Aufheizvorgang.

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -134 + 0,378 \cdot T + 1,8 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1300 \text{ K}) \quad (5.162)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = -249 + 0,736 \cdot T \quad (1300 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.163)$$

$$H(T) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 7 + 0,732 \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2401 \text{ K}) \quad (5.164)$$

Vom berechneten Solidus bei 1710 K mit $1010 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzbeginn steigt die spezifische Enthalpie auf $1341 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ am Schmelzende beim berechneten Liquidus von 1823 K an; die Umwandlungsenthalpie ΔH_s beträgt damit für X20Cr13 $\Delta H_s = 331 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aus den Gleichungen (5.163) und (5.164) ist zu entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität als Steigung der Enthalpie in der festen Phase der mittels Pulsheizmethode ermittelten Daten $736 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beträgt, in der flüssigen Phase $732 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Wie bereits erwähnt ist der Draht in der kurzen Messzeit nicht in der Lage, axial zu expandieren, weshalb durch die Bestimmung des veränderten Durchmessers der Verlauf der Volumenänderung und daraus die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann. Die Messpunkte der auf diese Weise bestimmten Volumenänderung sind in Abbildung 5.59 als Kreise dargestellt.

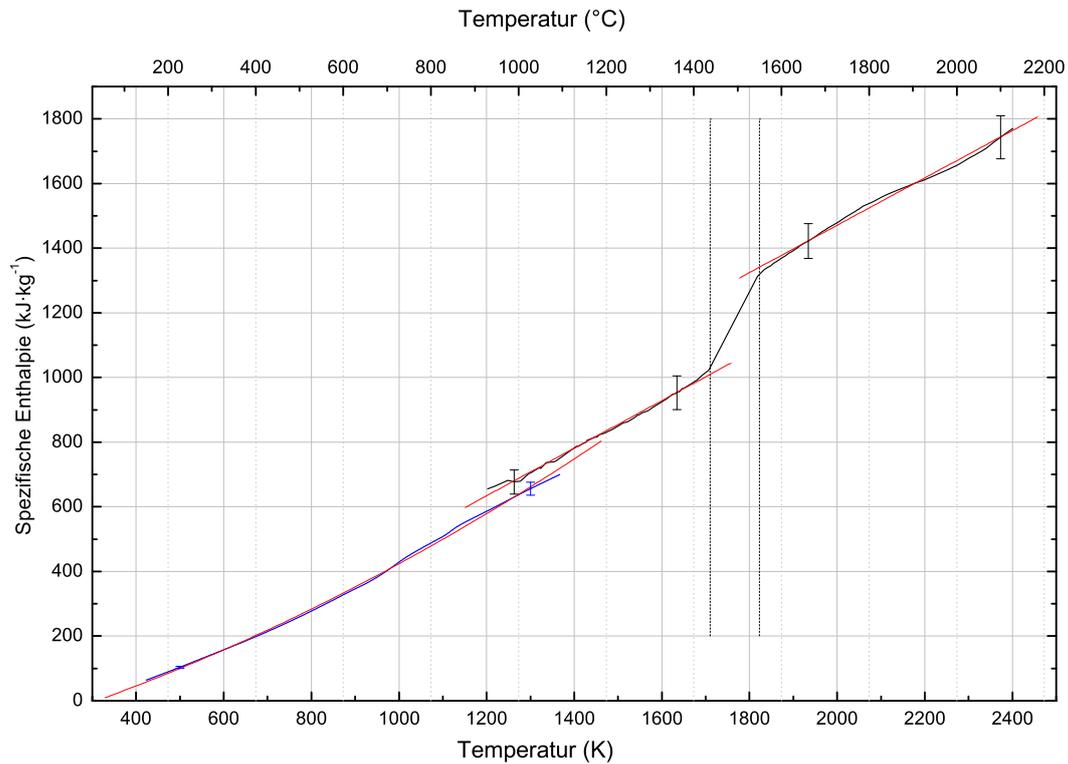


Abbildung 5.58: Spezifische Enthalpie von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen die Messwerte von DSC-Messungen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Für die feste Phase ist ein quadratischer Fit (5.165) angegeben, für den als Randbedingung der Wert $\frac{d^2}{d_0^2}(293 \text{ K}) = 1$ bei Raumtemperatur (20°C) fixiert wurde. Die Messung liefert den ersten Messpunkt bei ca. 1003 K. Alle tiefer liegenden Werte sind aus dem Polynomfit (5.165) extrapoliert, wobei es im Falle von Gitterstrukturänderungen in der festen Phase, welche eine Volumenänderung bedingen, zu Abweichungen vom realen Verhalten kommen kann. In der flüssigen Phase beschreibt eine lineare Funktion (5.166) die beobachtete Volumenausdehnung.

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,99 + 2,9 \times 10^{-5} \cdot T + 2,1 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1003 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.165)$$

$$\frac{d^2}{d_0^2}(T) = 0,788 + 1,87 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2360 \text{ K}) \quad (5.166)$$

Die anhand dieser Polynome berechnete Dichteänderung ist in Abbildung 5.60 dargestellt, wobei die Gleichungen (5.167) und (5.168) die in der Grafik eingezeichneten Kurven beschreiben.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 7838 - 0,322 \cdot T - 9,5 \times 10^{-5} \cdot T^2 \quad (1003 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.167)$$

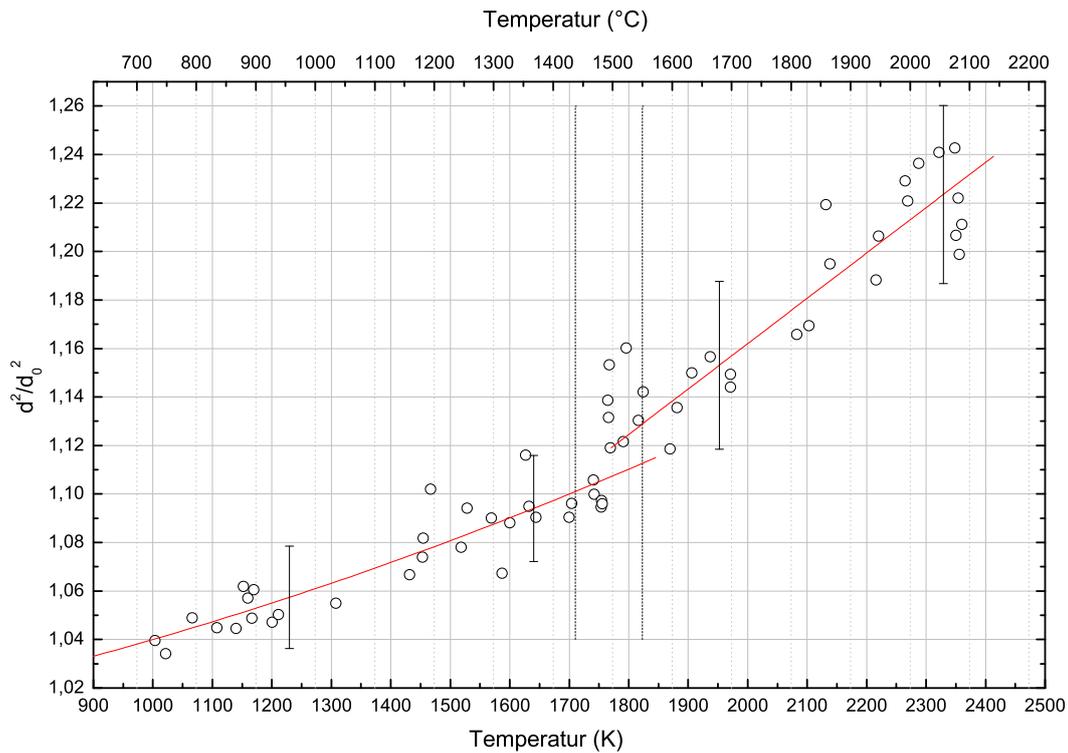


Abbildung 5.59: Änderung des Drahtvolumens von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Kreise markieren die aus den Einzelbildern bestimmten Messwerte. Die Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet; vertikale, strichlierte Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende.

$$D(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 9434 - 1,723 \cdot T + 1,63 \times 10^{-4} \cdot T^2 \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2360 \text{ K}) \quad (5.168)$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_0 und des korrigierten spezifischen Widerstands ρ_{korrr} wurde den Messwerten der Pulsheizung unter 1400 K über einen Enthalpievergleich mit DSC-Messdaten eine Temperatur zugeordnet. Alle derart bestimmten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.61 als blaue Kurvenzüge dargestellt. Die schwarzen Messkurven in Abbildung 5.61 basieren nur auf Messdaten der Pulsheizung, im unteren Kurvenzug ist der temperaturabhängige unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 dargestellt. Dieser setzt sich aus drei Teilabschnitten zusammen: Beim ersten Abschnitt (423 K - 1250 K) basiert die Temperatur auf den bereits erwähnten DSC-Messungen, er kann mit dem kubischen Fit (5.169) angenähert werden. Der Bereich ab 1250 K bis 1710 K wird durch einen quadratischen Fit (5.170) beschrieben, der Bereich der flüssigen Phase ab 1795 K kann mit einem linearen Fit (5.171) angenähert werden.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,490 + 1,43 \times 10^{-4} \cdot T + 9,54 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 4,92 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.169)$$

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,898 + 3,45 \times 10^{-4} \cdot T - 8,3 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.170)$$

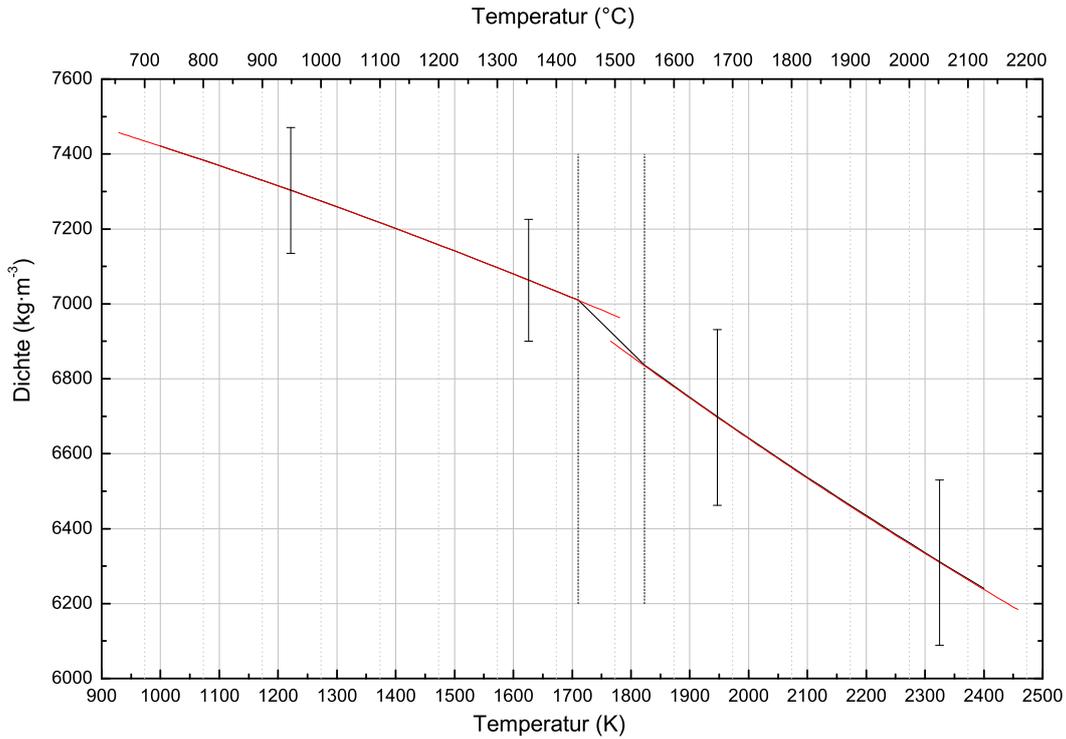


Abbildung 5.60: Änderung der Dichte von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende, Ausgleichskurven sind rot eingezeichnet.

$$\rho_0(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 1,2503 + 8,16 \times 10^{-6} \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2401 \text{ K}) \quad (5.171)$$

Die Teilkurven, dargestellt durch Gleichung (5.169) und Gleichung (5.170), schneiden einander bei ca. 1250 K, ein Überlappungsgebiet beider Messkurven ist in einem Bereich von ca. 200 K gegeben. Dort liegt die Abweichung weit innerhalb des Unsicherheitsbereichs.

Für volumenkorrigierte Werte ist die Volumenzunahme des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen, die Berechnung erfolgt nach Gleichung (4.13). Abbildung 5.61 zeigt im oberen Kurvenzug den volumenkorrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} , wiederum geteilt in drei Abschnitte analog dem unkorrigierten Widerstand. Im Bereich der Temperaturzuordnung mittels DSC ergibt sich für den korrigierten spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{korrr} das kubische Fitpolynom (5.172), in der festen, mittels Pulsheizung untersuchten Phase beschreibt der quadratische Fit (5.173) die Messkurve. Der Verlauf der Messdaten in der flüssigen Phase kann durch den linearen Fit (5.174) angenähert werden.

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,499 + 8,7 \times 10^{-5} \cdot T + 1,075 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 5,14 \times 10^{-10} \cdot T^3 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1200 \text{ K}) \quad (5.172)$$

$$\rho_{\text{korrr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,88 + 3,8 \times 10^{-4} \cdot T - 5,42 \times 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.173)$$

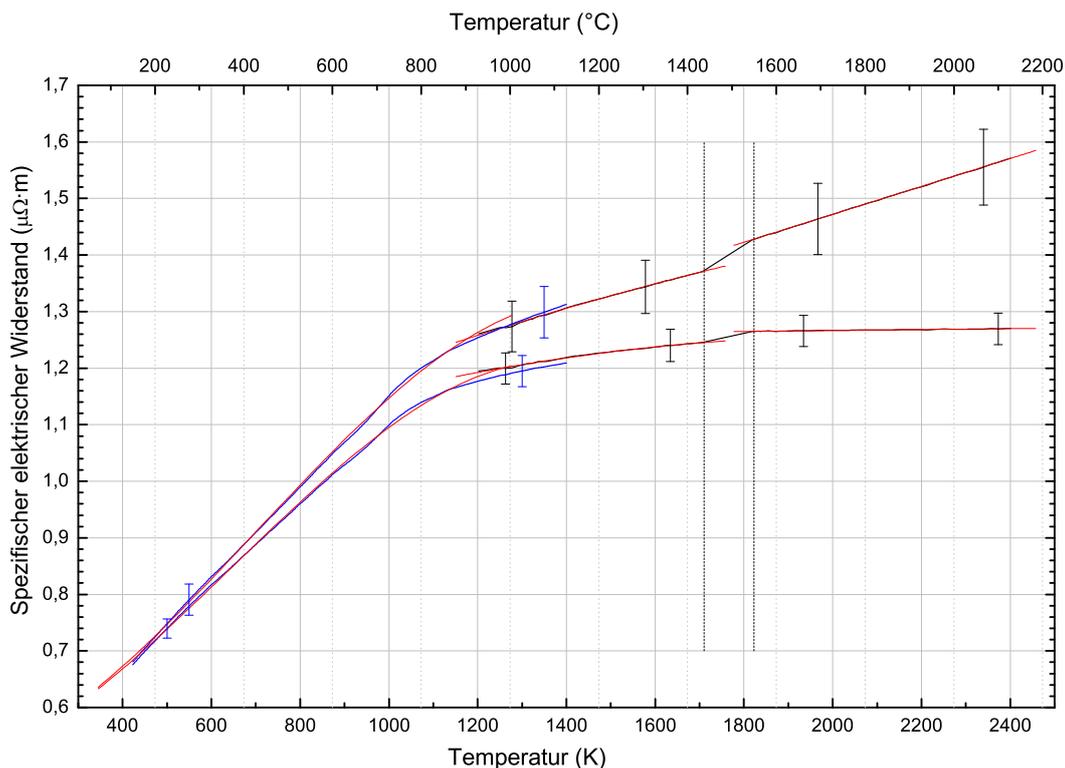


Abbildung 5.61: Spezifischer elektrischer Widerstand von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die oberen Kurven geben die Daten des mit der Dichteänderung volumenkorigierten Widerstands ρ_{korr} wieder. Die unteren Kurven stellen den unkorrigierten Widerstand ρ_0 dar. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen Messwerte mit direkt gemessener Temperatur dar, bei den blauen Kurvenzügen wurde die Temperatur indirekt mittels DSC über die Enthalpie zugewiesen. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\rho_{\text{korr}}(T) [\mu\Omega \cdot \text{m}] = 0,9786 + 2,467 \times 10^{-4} \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2401 \text{ K}) \quad (5.174)$$

Im Schmelzverlauf ändert sich der unkorrigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_0 von $1,25 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{sol}} = 1710 \text{ K}$) um $0,02 \mu\Omega \cdot \text{m}$ auf $1,27 \mu\Omega \cdot \text{m}$ (bei $T_{\text{liq}} = 1823 \text{ K}$).

Der volumenkorigierte spezifische elektrische Widerstand ρ_{korr} ändert sich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur um $0,06 \mu\Omega \cdot \text{m}$, von $1,37 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{sol} auf $1,43 \mu\Omega \cdot \text{m}$ bei T_{liq} .

Zur besseren Übersicht sind die Umwandlungssprungwerte für X20Cr13 in Tabelle 5.18 nochmals aufgelistet.

Tabelle 5.18: Enthalpie- und Widerstandswerte von X20Cr13 beim Schmelzübergang

Temperatur K	Enthalpie $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	ΔH_s $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	ρ_0 $\mu\Omega \cdot \text{m}$	$\Delta\rho_0$ $\mu\Omega \cdot \text{m}$	ρ_{korr} $\mu\Omega \cdot \text{m}$	$\Delta\rho_{\text{korr}}$ $\mu\Omega \cdot \text{m}$
$T_{\text{sol}} = 1710$	1010	331	1,25	0,02	1,37	0,06
$T_{\text{liq}} = 1823$	1341		1,27		1,43	

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ aus Pulsheiz- und DSC-Messdaten erfolgt nach der Beziehung von Wiedemann-Franz (2.3), wobei als Zahlenwerte für die theoretische Lorenz-Zahl L_0 mit dem Literaturwert $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ nach [7] gerechnet wird. In Abbildung 5.62 werden drei Kurvenzüge dargestellt, wobei dem blauen Graphen wieder DSC-Messungen zugrundeliegen, dem schwarzen Graphen Pulsheizmesswerte. Der grüne Graph wurde auf Grundlage von Temperaturleitfähigkeitsmessdaten vom ÖGI, bestimmt mit Laser Flash, sowie DSC-Messdaten von BEG und Dichteänderungsdaten vom Pulsheizexperiment nach Gleichung (4.14) ermittelt.

Der in Abbildung 5.62 dargestellt untere Kurvenzug kann durch die Fitpolynome (5.175), (5.176) und (5.177) für die drei Temperaturintervalle angenähert werden.

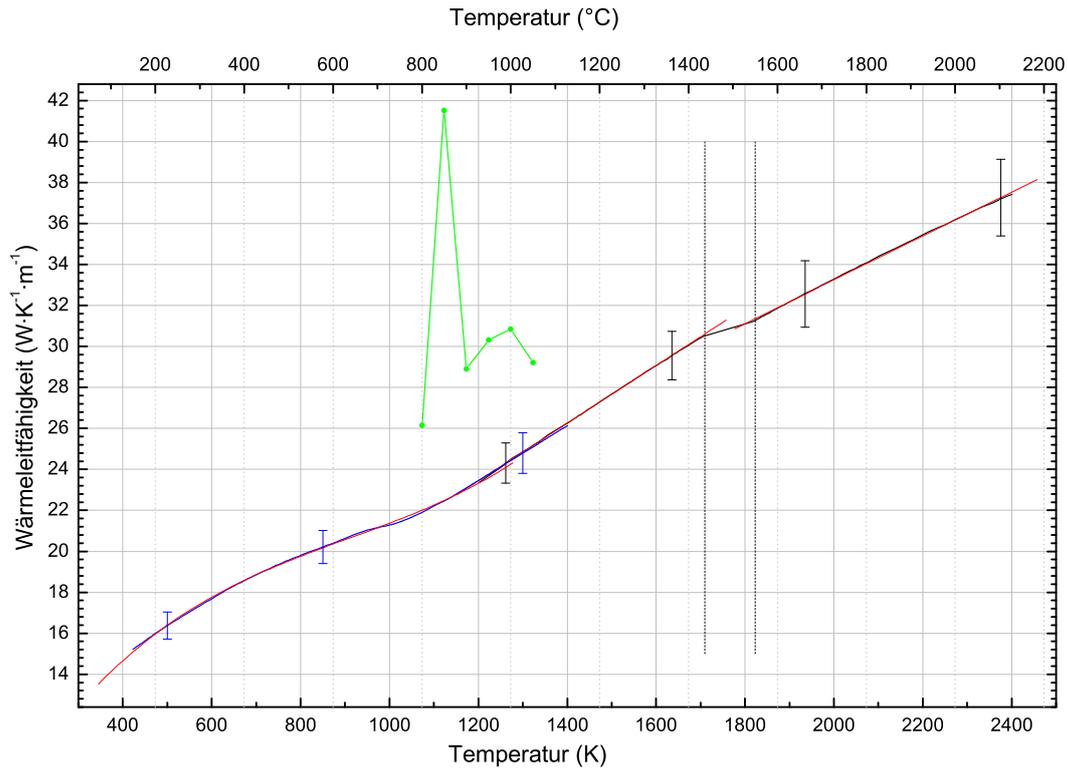


Abbildung 5.62: Wärmeleitfähigkeit von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Der schwarze Kurvenzug stellt mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei dem blauen Kurvenzug stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde auf Grundlage von Laser Flashmessungen des ÖGI nach Formel (4.14) bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 2,27 + 4,49 \times 10^{-2} \cdot T - 4,08 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1,5 \times 10^{-8} \cdot T^3$$

$$(423 \text{ K} < T \text{ in K} \leq 1250 \text{ K}) \quad (5.175)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 6,57 + 1,406 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1250 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.176)$$

$$\lambda(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 11,87 + 1,069 \times 10^{-2} \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2401 \text{ K}) \quad (5.177)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a auf Grundlage der Pulsheizmessdaten wird mit Formel (4.15) berechnet, vom ÖGI wurde sie direkt mittels Laser Flash gemessen und nach Formel (3.2) bestimmt. Abbildung 5.63 zeigt wieder drei Kurvenzüge, wobei blauen Graphen DSC- und Pulsheizmessungen zugrundeliegen, schwarzen Graphen nur Pulsheizmesswerte, und die grünen Graphen wurden vom ÖGI mittels Laser Flash ermittelt.

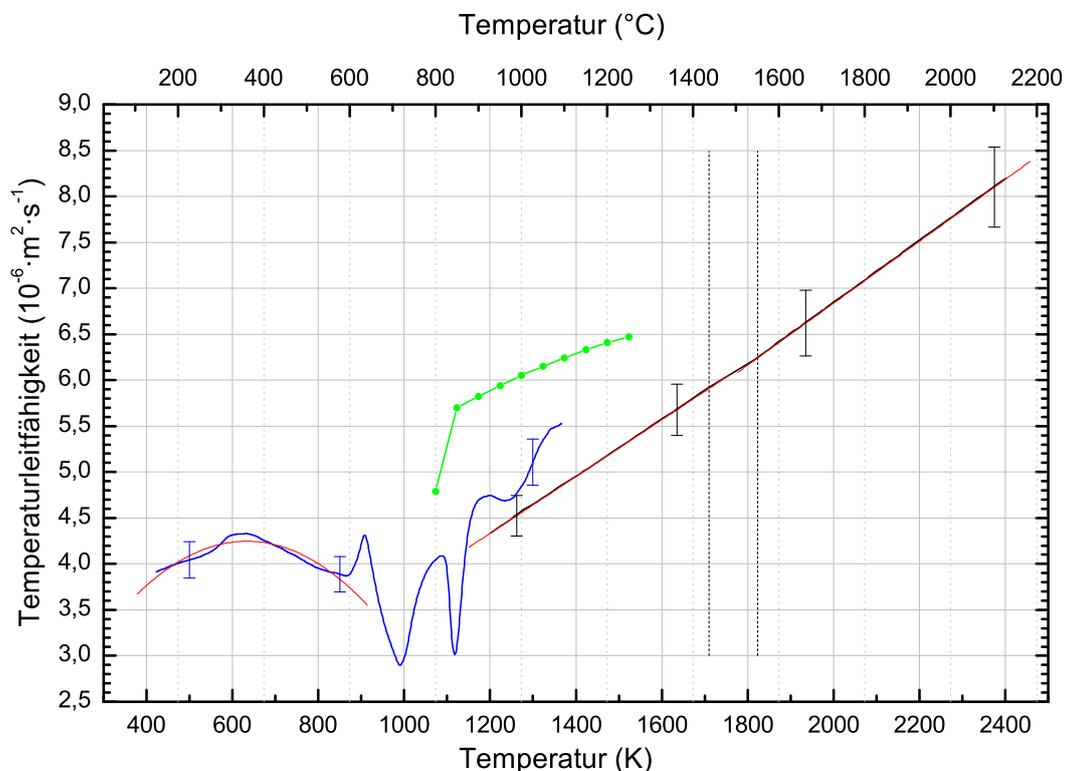


Abbildung 5.63: Temperaturleitfähigkeit von X20Cr13 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die vertikalen, strichlierten Geraden markieren Schmelzanfang und Schmelzende. Schwarze Kurvenzüge stellen mittels Pulsheizung ermittelte Messwerte dar, bei den blauen Kurvenzügen stammen Messwerte von DSC-Messungen. Die grüne Kurve wurde vom ÖGI mittels Laser Flashmessung bestimmt. Rote Kurven: Fitfunktionen.

Im Bereich der mittels DSC und Pulsheizung ermittelten Temperaturleitfähigkeit (blaue Kurve) kann der Kurvenverlauf mit dem quadratischen Fit (5.178) im Gebiet bis zur Umwandlung im Festen beschrieben werden, nach der Umwandlung kann kein Fitpolynom gefunden werden. Die Temperaturleitfähigkeit bestimmt mittels Pulsheizmethode alleine wird in der festen Phase vor dem Schmelzen durch den linearen Fit (5.179) beschrieben, in der flüssigen Phase stellt der lineare Fit (5.180) die beste Näherung dar.

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,715 + 1,115 \times 10^{-2} \cdot T - 8,8 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (423 \text{ K} < T \text{ in K} < 870 \text{ K}) \quad (5.178)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,625 + 3,09 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1200 \text{ K} < T \text{ in K} < 1710 \text{ K}) \quad (5.179)$$

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0,097 + 3,37 \times 10^{-3} \cdot T \quad (1823 \text{ K} < T \text{ in K} < 2401 \text{ K}) \quad (5.180)$$

Am Ende der Ergebnisse wird für jedes Material eine separat durchgeführte Unsicherheitsanalyse in tabellarischer Form angegeben.

Die angegebenen Werte für X20Cr13 sind Messunsicherheiten für eine Einzelmessung und wurden aus Größen des Typ B nach GUM [27] errechnet. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die in den Fits angegebenen Mittelwerte aus 14 unabhängigen Einzelmessungen berechnet wurden und damit die Messunsicherheit dieser Mittelwerte geringer ist. Die Berechnung der Unsicherheiten der spezifischen Wärmekapazität und der Durchmesserzunahme aus den Pulsheizexperimenten erfolgte auf Grundlage der von Matus [28] publizierten GUM konformen mathematischen Nomenklatur.

Die Messungen sind mit Unsicherheiten behaftet, die bei einem Vertrauensniveau von 95% und einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ in Tabelle 5.19 angegeben werden.

Der durch DSC-Messungen ermittelten spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Enthalpie ist eine erweiterte Messunsicherheit von 3% beizuordnen.

Tabelle 5.19: Messunsicherheiten der angegebenen Größen aus dem Pulsheizverfahren für X20Cr13

Messgröße	Unsicherheit
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der festen Phase	2,0%
Volumenausdehnung $\frac{d^2}{dT^2}(T)$ in der flüssigen Phase	3,0%
Dichteänderung $D(T)$ in der festen Phase	2,3%
Dichteänderung $D(T)$ in der flüssigen Phase	3,5%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur fest H	5,5%
spez. Enthalpie als Funktion der Temperatur flüssig H	3,8%
Umwandlungsenthalpie ΔH_s	26,0%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest $\rho_0(T)$	2,3%
unkorr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig $\rho_0(T)$	2,2%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. fest. $\rho_{\text{korr}}(T)$	3,5%
korr. spez. el. Widerstand als Funkt. der Temp. flüssig. $\rho_{\text{korr}}(T)$	4,3%
spez. Wärmekapazität c_p in der festen Phase	3,6%
spez. Wärmekapazität c_p in der flüssigen Phase	4,1%
Wärmeleitfähigkeit λ in der festen Phase	4,0%
Wärmeleitfähigkeit λ in der flüssigen Phase	5,0%
Temperaturleitfähigkeit a in der festen Phase	4,9%
Temperaturleitfähigkeit a in der flüssigen Phase	5,4%

Kapitel 6

Diskussion und Interpretation

6.1 Schwierigkeiten bei der Interpretation

Nachdem der Übersichtlichkeit halber die Messergebnisse für alle neun untersuchten Stähle einzeln dargestellt wurden, folgt nun eine Interpretation der Messergebnisse anhand eines Vergleichs der Messdaten für Wärme- und Temperaturleitfähigkeit aller Materialien. Vorweg sollen aber die Schwierigkeiten, die sich bei diesem Vergleich ergaben, angeführt und kommentiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird an mehreren Stellen auf Effekte verwiesen, welche sich aufgrund von Umwandlungen in den Materialien in der festen Phase ergeben. Während bei reinen Metallen eine Betrachtung einzelner Umwandlungen durchaus sinnvoll und auch durchführbar ist, laufen bei den vorliegenden Legierungen meist mehrere Prozesse simultan ab. Diese Vorgänge können zwar grob mit der Simulationssoftware ThermoCalc vorhergesagt werden, allerdings beziehen sich die vom Projektpartner BEG durchgeführten Simulationen auf das Abkühlen und somit den Erstarrungsprozess des Materials. Die vorliegenden Untersuchungen wurden aber beim Erhitzen des Materials durchgeführt, womit einige Vorgänge wie beispielsweise die Bildung von Mischgefügen beim Abkühlen, naturgemäß nicht beobachtet werden können. Neben reinen Änderungen der Gitterstruktur, z. B. von fcc nach bcc, lösen sich gleichzeitig auch Sigma-Phasen oder Karbide auf. Auch ist es möglich, dass zum Einstellen bestimmter physikalischer Eigenschaften wie Härte oder Zähigkeit des Stahls mehrere unterschiedliche Gitterstrukturen in unterschiedlich großen Körnern des Gefüges erzeugt wurden, die sich entweder nach und nach oder auch gleichzeitig ändern. Eine genauere Betrachtung der Gitterstruktur selbst, wie sie in Kapitel 2 theoretisch behandelt wird, konnte im Zuge der vorliegenden Arbeit aber nicht durchgeführt werden. Einerseits bestand nicht die Möglichkeit von allen untersuchten Materialien im Einzelnen die Korngröße sowie deren Verteilung zu bestimmen, ganz abgesehen von der Gitterstruktur derselben, womit andererseits eine Interpretation der ermittelten Phononenanteile an Wärme- und Temperaturleitfähigkeit hinsichtlich ihrer exakten Ursache so gut wie unmöglich ist. Weiters bedingt eine Wärmebehandlung, sowohl bei der Herstellung als auch bei der Untersuchung der Proben, sowie eine Umformung der Materialien, beispielsweise bei der Darstellung in Drahtform, ein Einbringen oder Ausheilen von Versetzungen im Material. Damit hätte zwar eine Bestandsaufnahme des Gefüges bei Raumtemperatur durchgeführt werden können, das Verhalten und den Zustand des Materials hinsichtlich der Gitterstruktur bei den untersuchten Temperaturen von mehreren hundert Kelvin zu untersuchen, war aber ausgeschlossen. Aus diesen Gründen war das Ziel der Arbeit die Bestimmung des

Phononenbeitrags zu Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, der nicht von der elektrischen Leitfähigkeit abhängt und somit vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz nicht erfasst wird, ungeachtet dessen genauer Ursache. Es war aber aufgrund der theoretischen Überlegungen in Kapitel 2 davon auszugehen, dass der Gitteranteil an der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit beträchtlich ist. Aufgrund der vielen Legierungspartner in den Materialien, die Massenanteile von wenigen Promillen bis zu 25 Prozent aufweisen, ist von einem breiten Spektrum möglicher Wechselwirkungen auszugehen. So hat beispielsweise im Gitter gelöster Stickstoff einen von der Temperatur abhängigen Einfluß auf die Wärmeleitung durch Phononen, während Elektronen immer elastisch an dieser Verunreinigung gestreut werden und sich ein temperaturunabhängiger Widerstand ergibt. Kohlenstoff ist vor allem an Korngrenzen anzutreffen und beeinflusst somit das Phononenverhalten an Kristallrändern, Körner können wiederum aus nahezu reinen Metallen (Anteil der Elektronenleitung sehr hoch) oder Legierungen (signifikanter Phononenanteil am Wärmetransport) aufgebaut sein. Eine genauere Abschätzung des Anteils der Phononenleitung an Wärme- und Temperaturleitfähigkeit anhand theoretischer Überlegungen, fußend auf Legierungsanteil und vermuteter Gefügestruktur, war aber vor den Messungen nicht möglich.

Mit der Messmethode Laser Flash kann nur die Temperaturleitfähigkeit direkt gemessen werden. Um eine Wärmeleitfähigkeit zu berechnen, benötigt man Formel (4.14) und zusätzlich die Größen $c_p(T)$ und $D(T)$. Diese Daten lassen sich nicht mittels Laser Flash bestimmen, und müssen in separaten Versuchen ermittelt werden. Die zur Berechnung nötige Dichte D in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mittels Pulsheizexperiment ermittelt. Diese Messwerte liegen erfahrungsgemäß tendenziell etwas zu tief, da die zugrundeliegende berechnete Durchmesserzunahme $\frac{d}{d_0}$ bei Legierungen aufgrund von Oberflächenabdampfungen um (1-2) % über den erwarteten Werten liegt. Diese Abweichung bewegt sich aber im Bereich der Messunsicherheit und hat keinen gravierenden Einfluss auf die Unsicherheit der berechneten Wärmeleitfähigkeit. Auch ist sie unabhängig von Gitterschwingungen und der Elektronenleitung, da weder Temperatur noch Durchmesserzunahme anhand elektrischer Daten bestimmt werden. Es wäre jedoch problematisch, wenn man auch die benötigte Wärmekapazität c_p auf Grundlage von Pulsheizdaten verwenden würde. Diese aus der Steigung der Enthalpie des Pulsheizexperiments abgeleitete Wärmekapazität basiert auf elektrischen Messdaten, ein Vergleich dieser Enthalpie mit der basierend auf DSC-Messungen ermittelten Enthalpie zeigt nicht immer eine perfekte Übereinstimmung (siehe dazu auch Kapitel 4). Abweichungen koinzidieren meist mit Änderungen der Gitterstruktur in der festen Phase, welche bei der Pulsheizung aufgrund der hohen Heizrate erst bei höheren Temperaturen oder gar nicht auftreten, bzw. nicht aufgelöst werden können, mit der DSC hingegen schon. Nachdem aber eben diese Gitterstruktur sowie Korngrenzen, Verunreinigungen und Fehlstellen in der festen Phase den Anteil der Phononenleitung an der Wärmeleitfähigkeit bestimmen (siehe dazu Kapitel 2), der anhand des Vergleichs abgeschätzt werden soll, ist die Verwendung des mittels Pulsheizung ermittelten c_p für diese Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus Temperaturleitfähigkeitsmessdaten ungeeignet. Die geeignete Methode zur Bestimmung von c_p -Daten ist die Messung derselben mit der DSC, womit einerseits Umwandlungen in der festen Phase aufgelöst werden können, andererseits die Messdaten auf einer Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsstandard beruhen. Dies stellt sicher, dass auch der Einfluß des Gitters an der Wärmekapazität gemessen wird, und somit die auf Grundlage der Temperaturleitfähigkeit berechnete Wärmeleitfähigkeit ebenfalls den Phononenbeitrag enthält.

Doch auch die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit anhand dieser Daten führt zu einer Einschränkung. So sind zwar Messdaten von Laser Flashmessungen für die Temperaturleitfähigkeit bis zu einer Temperatur von 1523 K für alle neun untersuchten Materialien vorhanden, die DSC-Messdaten enden aber bei 1367 K, wodurch auch eine Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nur bis zu dieser Temperatur möglich ist. Abbildung 6.1 stellt diesen Sachverhalt graphisch am Beispiel von X2CrNiMoCuWN25-7-4 dar. Das oberste Bild zeigt die DSC-Messkurve für die spezifische Wärmekapazität c_p des Materials bis zur Temperatur von 1367 K, wobei am Ende der Kurve eine energieintensive Umwandlung im Material zu erkennen ist. Diese c_p -Daten zusammen mit den, hier nicht dargestellten, Volumenänderungsdaten der Pulsheizmessung, werden nach Gleichung (4.14) mit den im mittleren Bild dargestellten Messdaten für die Temperaturleitfähigkeit kombiniert. Im mittleren Bild sind die einzelnen Messpunkte der Laser Flashmessung als Punkte dargestellt, die Linien verbinden die Messpunkte zu einer Kurve. Diese Temperaturleitfähigkeitskurve verläuft annähernd linear. Das unterste Bild stellt schließlich die nach Gleichung (4.14) auf Grundlage der Laser Flashmessungen errechnete Wärmeleitfähigkeit dar. Anhand der vertikalen, roten Linien über alle drei Bilder kann erklärt werden, woher der sehr schmale Temperaturbereich der derart berechneten Wärmeleitfähigkeit kommt, zusätzlich wird auch verständlich, wie sich starke Änderungen im c_p -Verlauf der DSC-Messung auf die berechnete Wärmeleitfähigkeit fortpflanzen. Dies zeigt sich in einem starken Anstieg der Kurve im untersten Bild, welcher bei den Laser Flashmessdaten nicht auftritt, bei den DSC-Messungen hingegen schon. Der Temperaturbereich von in der DSC sichtbaren Umwandlungen sollte deshalb bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit auf Grundlage von Laser Flash-Messdaten ausgespart werden. Die Umwandlungen der untersuchten Materialien in der festen Phase finden großteils im Bereich von 800-1200 K statt, weshalb sich nur mehr ein "glatter" Kurvenverlauf für die Wärmeleitfähigkeiten über einen Temperaturbereich von etwa 200 K ergibt. Nachdem zusätzlich die Schrittweite der Messpunkte bei den durchgeführten Laser Flashmessungen bei 50 K liegt, bleiben nur mehr wenige Messpunkte der Wärmeleitfähigkeit außerhalb des Umwandlungsbereichs (Abbildung 6.1), was die sprunghaften Kurven in den Abbildungen 6.2 und 6.3 erklärt.

Mittels Pulsheizung ermittelte Wärmeleitfähigkeiten beruhen einerseits auf kontinuierlichen Messwerten, andererseits aber werden die Umwandlungen in der festen Phase nicht aufgelöst. Somit liefert die Pulsheizmethode sehr glatte Kurvenverläufe. Zum Verlauf bzw. der Auflösung von Umwandlungen in der festen Phase mittels Pulsheizung ist noch anzumerken, dass auch bei der DSC-Messung eine Abhängigkeit der c_p -Messkurven von der Heizrate festgestellt werden kann. So bedingt eine kleinere Heizrate höhere, schmalere Peaks bei Umwandlungen, im Gegenzug können auch bei der DSC-Messung und höheren Heizraten manche Umwandlungen nicht mehr getrennt aufgelöst werden, da die Peaks breiter und niedriger werden. Umwandlungen, wie beispielsweise das Auflösen von Ausscheidungen, Korngrenzen oder Mischphasen im Metall, benötigen nicht nur Energie, sondern teilweise auch eine nicht unerhebliche Zeitspanne. Diese kann durch Anpassung der Heizrate bei der DSC-Messung zwar berücksichtigt werden, die Heizrate beim Pulsheizen liegt aber um mehrere Zehnerpotenzen höher, womit meist die Zeit für die Umwandlung fehlt. Erfahrungsgemäß können bei der Pulsheizmethode Umwandlungen in der festen Phase, wenn überhaupt, nur als Steigungsänderungen in der Messkurve wahrgenommen werden.

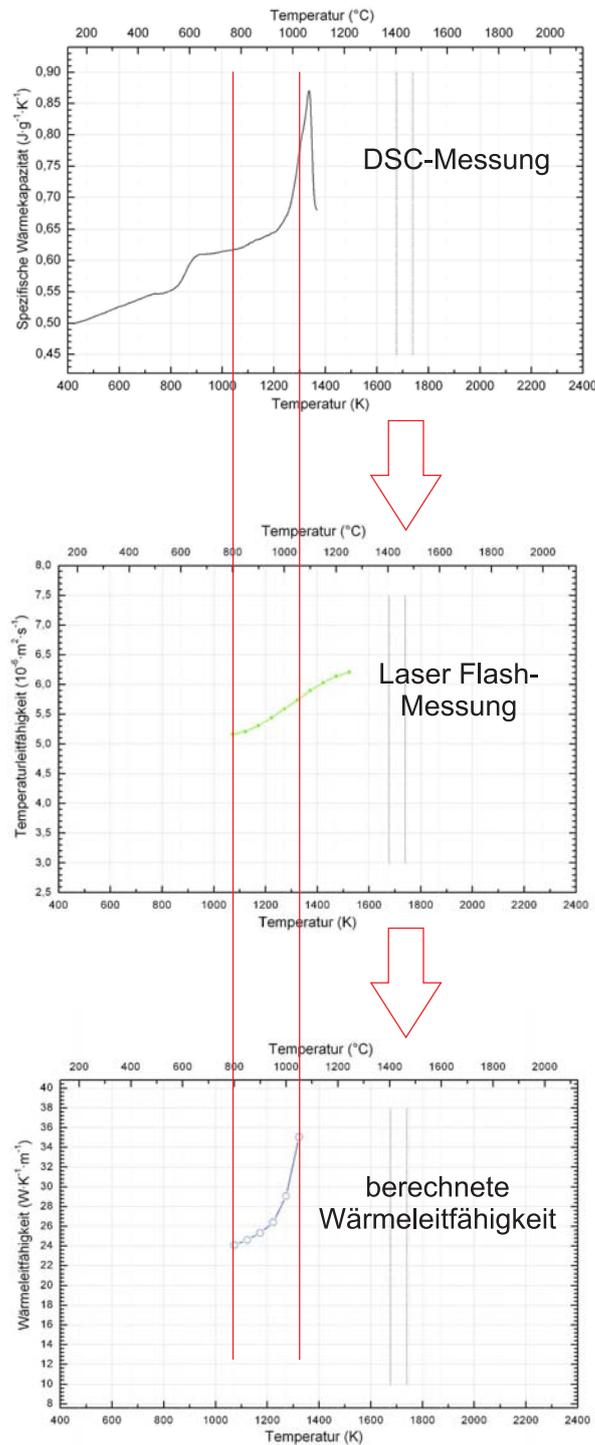


Abbildung 6.1: Graphisch dargestellter Ablauf zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit auf Grundlage von Laser Flashmessdaten nach Gleichung (4.14) mit c_p -Daten aus DSC-Messungen und Volumenänderungsdaten vom Pulsheizexperiment (hier nicht dargestellt) am Beispiel von X2CrNiMoCuWN25-7-4.

Die vertikalen roten Linien sollen dabei den Überdeckungsbereich der zugrundeliegenden Messkurven veranschaulichen.

6.2 Interpretation der Messdatenvergleiche

Betrachtet man den Beitrag der Phononenleitung zur Wärmeleitfähigkeit, berechnet aus der Differenz der Messdaten von Pulsheizexperiment und der auf Grundlage von Laser Flashmessungen ermittelten Daten aller Materialien, ist weder ein ähnliches Verhalten noch eine annähernd gleiche Größenordnung erkennbar. Vor allem die von den ARC gemessenen Stähle HS2-9-1-8 und X153CrMoV12 weisen einen leicht steigenden Phononenbeitrag auf, wobei sowohl absoluter als auch prozentueller Phononenbeitrag höher liegen, als bei den anderen Stählen. Allerdings gibt es bei beiden Stählen auch andere Parameter, welche sie von den restlichen Stählen unterscheiden. Beide Stähle haben im Vergleich zu den Anderen einen breiteren Solidus-Liquidus-Bereich, und die Solidustemperatur liegt um ca. 150 K tiefer.

Ein Faktum ist aber, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Legierungsanteil zur Eisenbasis der Stähle mit der Größe des Phononenbeitrags besteht. So liegt zwar der Stahl X2CrNiMoCuWN25-7-4 mit dem höchsten Legierungsanteil von 40,4 % im Bereich der größeren Phononenbeiträge zur Wärmeleitfähigkeit, der Stahl mit dem zweithöchsten Legierungsanteil von 29,5 %, X6CrNiNb18-10, hat aber den geringsten Phononenbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit aller untersuchten Stähle. Die eigentlich erwartete Abnahme des Phononenbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur bis zum Schmelzbereich kann anhand des in Abbildung 6.2 und 6.3 dargestellten Verhaltens nicht bestätigt werden. Betrachtet man die Absolutwerte des Phononenbeitrags der untersuchten Stähle von etwa $(2 - 12) \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von 1200 K, so stimmen diese sehr gut mit den von Klemens [9] veröffentlichten Werten ausgewählter Stähle und Legierungen, mit einem durchschnittlichen Wert von $6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, überein.

Nachdem die Eingangs erwähnten Probleme, die sich aufgrund der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit unter Zuhilfenahme mittels DSC ermittelter Wärmekapazitätsdaten ergeben, bei der direkt gemessenen Temperaturleitfähigkeit nicht auftreten, ist eine höhere Aussagekraft beim Vergleich der Temperaturleitfähigkeiten zu erwarten. Und tatsächlich ist in Abbildung 6.4 und 6.5 ein einheitlicheres Verhalten des Phononenbeitrags zur Temperaturleitfähigkeit ersichtlich.

Wie erwartet nimmt der Beitrag der Phononenleitung zur Temperaturleitfähigkeit zum Schmelzübergang hin mit der Temperatur ab. Die beiden vom ARC untersuchten Materialien HS2-9-1-8 und X153CrMoV12 bilden dabei sowohl beim absoluten als auch relativen Beitrag eine eigene Gruppe mit höheren Phononenbeiträgen, wobei das Gefälle der Abnahme bei allen neun Materialien erstaunlich gut übereinstimmt.

Wiederum ist keine Abhängigkeit des Phononenbeitrags vom Legierungsanteil ersichtlich, der Stahl X2CrNiMoCuWN25-7-4 mit dem höchsten Legierungsanteil von 40,4 % und der Stahl X50CrMoW9-1-1 mit dem zweitniedrigsten Legierungsanteil von nur 11,9 % weisen einen nahezu gleichen Beitrag auf, während X20Cr13 mit einem Legierungsanteil von 14,7 % den höchsten Phononenbeitrag der sieben Materialien mit ähnlicher Beitragsgröße hat. Obwohl diese sieben Materialien im Bereich von 1150 K bis 1500 K ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen und der Phononenbeitrag dabei von maximal $1,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ auf minimal $0,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ fällt, wäre es vermessen, daraus eine generelle Gesetzmäßigkeit für hochlegierte Stähle ableiten zu wollen. Als Gegenbeispiel seien dafür die beiden anderen, etwas niedrigschmelzenderen Legierungen angeführt. Was aber durchaus auffällt ist eine Abnahme des prozentuellen Phononenbeitrags von etwa (10 - 12) % auf den letzten 500 K vor der Schmelzumwandlung, welche bei allen neun untersuchten Legierungen auftritt. Anzumerken ist noch, dass die tiefen

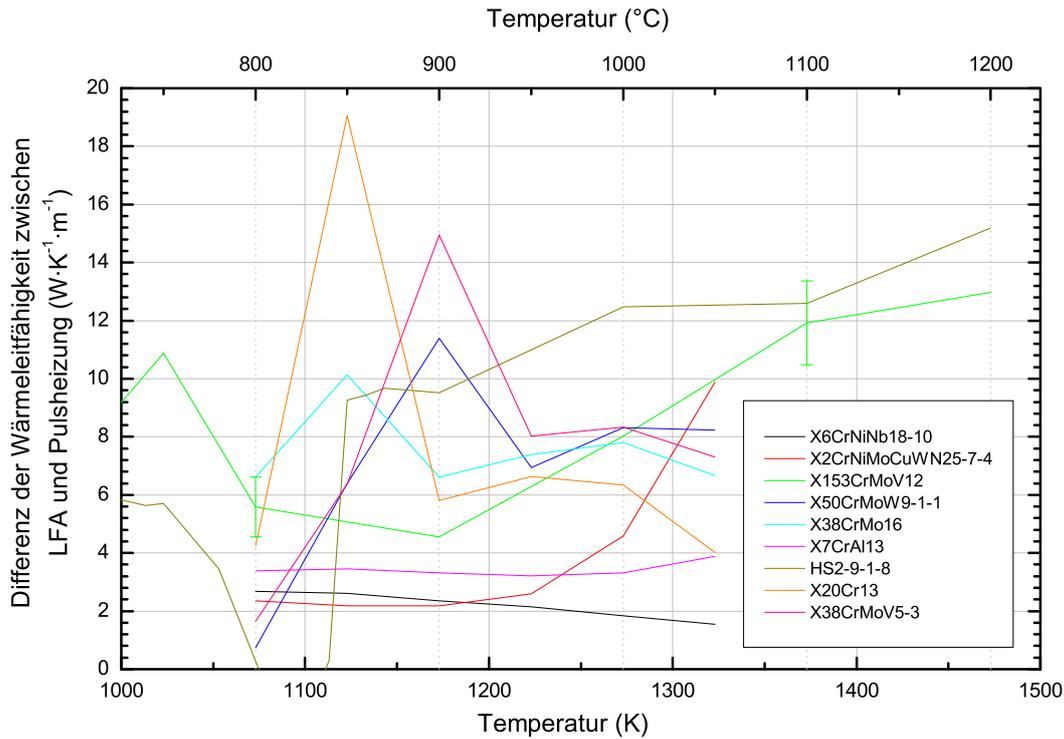


Abbildung 6.2: Absoluter Beitrag der Phononenleitung zur Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die neun untersuchten Materialien. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der neun Kurven dar.

Werte der Messkurven in Abbildung 6.4 und 6.5 bei einer Temperatur von ca. 1075 K kein Minimum der Wärmeleitfähigkeit darstellen, sondern eine Folge von Umwandlungen im Material in der festen Phase sind.

Diese Erkenntnisse unterbinden nun zwei mögliche Ansätze zur Anpassung der mittels Wiedemann-Franz'schen Gesetzes berechneten Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von hochlegierten Stählen.

Zum Einen kann nicht von einem konstanten Gitterbeitrag zur Wärme- und Temperaturleitfähigkeit in der festen Phase ausgegangen werden, weil sich dieser Beitrag sowohl mit der Temperatur ändert, als auch von Material zu Material um bis zu einen Faktor 4 bei der Wärmeleitfähigkeit und einen Faktor 2 bei der Temperaturleitfähigkeit schwankt. Zum Anderen kann auch nicht einfach eine angepasste Lorenz-Zahl für die untersuchten Materialien gefunden werden, da diese in keiner Weise das beobachtete Verhalten wiedergeben würde. So bewirkte eine einfache Erhöhung des Literaturwerts der theoretischen Lorenz-Zahl $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ auf $L = 2,95 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ im Falle des Stahls X6CrNiNb18-10 zwar eine Anpassung der Temperaturleitfähigkeit auf Werte in der Größenordnung der mittels Laser Flash direkt gemessenen Temperaturleitfähigkeit, siehe Abbildung 6.6. Allerdings handelt es sich bei der Lorenz-Zahl um einen multiplikativen Faktor im Gesetz von Wiedemann-Franz, wodurch der Absolutwert der Temperaturleitfähigkeit überproportional mit der Temperatur zunimmt. Dies widerspricht aber der experimentell beobachteten Abnahme des Phononenanteils an der Temperaturleitfähigkeit und führt zu einem angepassten Kurvenverlauf, der in keiner Weise die direkt gemessene Temperaturleitfähigkeit beschreibt. Gut zu erkennen ist ein Schnittpunkt der direkt gemessenen Temperaturleitfähigkeit mit einer angepassten Tem-

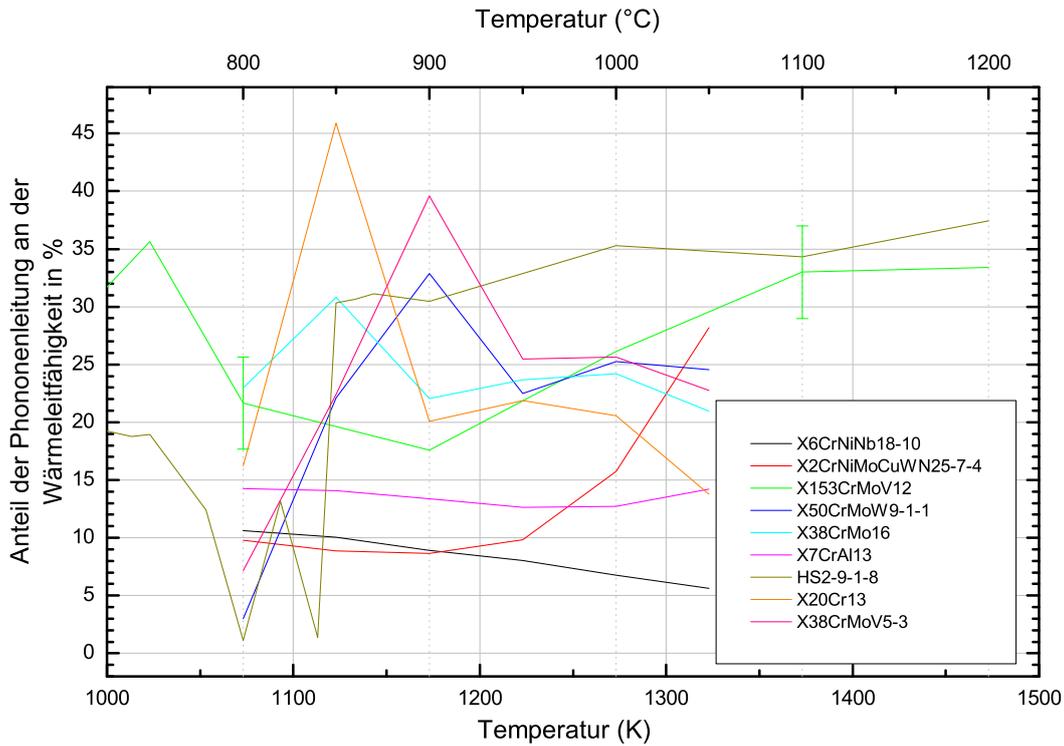


Abbildung 6.3: Prozentueller Beitrag der Phononenleitung zur Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die neun untersuchten Materialien. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der neun Kurven dar.

peraturleitfähigkeit ($L = 2,95 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$) bei etwa 1400 K in Abbildung 6.6. Es müßte folglich eine Lorenz-Zahl mit negativer Temperaturabhängigkeit gefunden werden. Dies wäre aber kein Gewinn, weil, ausgehend von den Größenunterschieden des Phononenbeitrags alleine bei den neun untersuchten Materialien, wiederum für jedes Material eine eigene angepasste Lorenz-Zahl bestimmt werden müßte.

Sinnvoller ist es deshalb, einen additiven Term zum Wiedemann-Franzschen Gesetz einzuführen, der den Beitrag der Phononenleitung zur Temperaturleitfähigkeit und die Abnahme dieses Beitrags mit der Temperatur berücksichtigt. Für eine sehr grobe Näherung könnt man zu diesem Zweck den Mittelwert der Phononenbeiträge aller neun untersuchten Materialien bilden. Ein Fit dieser Ausgleichsgeraden hat die Form $a_g = b \cdot T + C$, wobei a_g den Wert des Phononenbeitrags zur Temperaturleitfähigkeit darstellt. b bezeichnet das Gefälle des Phononenbeitrags in Abhängigkeit von der Temperatur T , und C ist eine Konstante, welche die Größe des Phononenbeitrags repräsentiert. In Abbildung 6.4 ist zu erkennen, dass alle neun Phononenbeiträge in etwa dasselbe Gefälle aufweisen. Nähert man nun den Mittelwert dieser Beiträge linear an, ergibt sich als grobe Abschätzung für den Phononenbeitrag von 1150 K bis zum Schmelzen:

$$a_g(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 2,7 - 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (1150 \text{ K} < T \text{ in K} < T_m) \quad (6.1)$$

Dabei hat die Konstante C für die neun untersuchten Materialien eine Bandbreite von $(2,2 - 3,5) \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Mithilfe dieser Näherung kann somit über das Wiedemann-Franzsche Gesetz, erweitert um einen Korrekturterm, die Temperaturleitfähigkeit inklu-

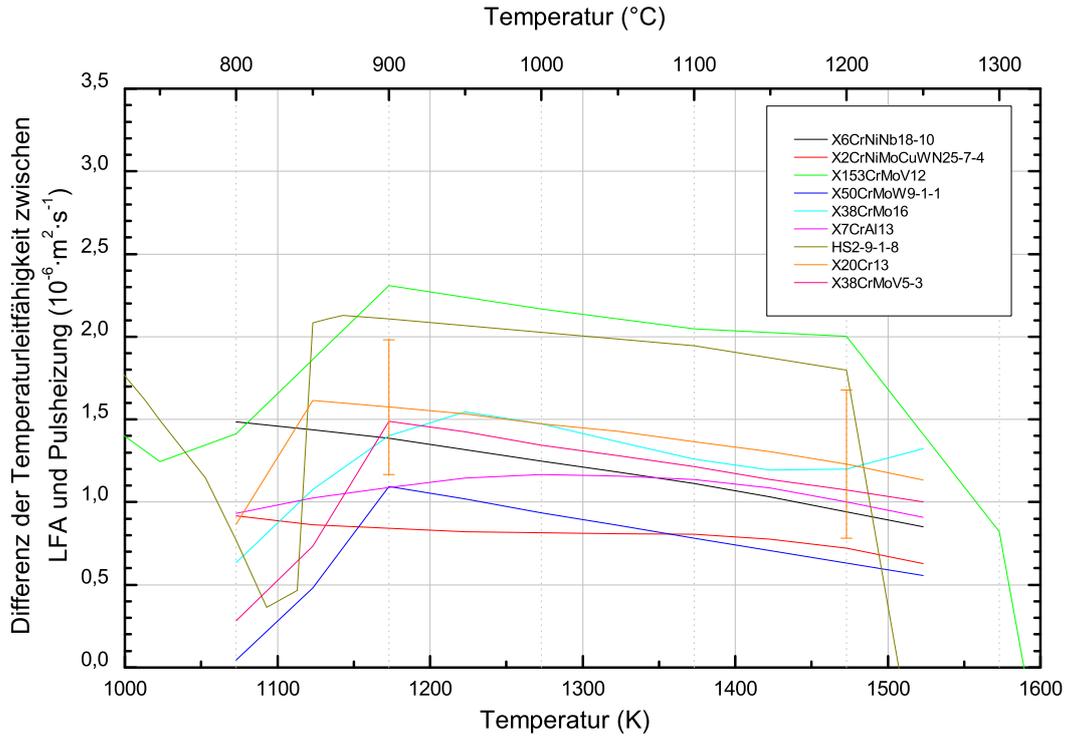


Abbildung 6.4: Absoluter Beitrag der Phononenleitung zur Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die neun untersuchten Materialien. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der neun Kurven dar.

sive Phononenanteil auf Grundlage des Widerstands im Bereich der festen Phase für Eisenbasislegierungen grob abgeschätzt werden zu:

$$a(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = \frac{L \cdot T}{\rho_0 \cdot c_p \cdot D_0} + 2,7 - 1,03 \times 10^{-3} \cdot T. \quad (1150 \text{ K} < T \text{ in K} < T_m) \quad (6.2)$$

Hierbei stellt der erste Term die Temperaturleitfähigkeit verursacht durch die elektrische Leitfähigkeit dar, der zweite Term $(2,7 - 1,03 \times 10^{-3} \cdot T)$ repräsentiert die durch Phononenleitung verursachte Temperaturleitfähigkeit. Dabei kann man zusätzlich den Term 2,7 als temperaturunabhängigen Gitterbeitrag interpretieren, und den Term $-1,03 \times 10^{-3} \cdot T$ als einen sich mit zunehmender Temperatur erhöhenden Widerstand für die Phononenleitung aufgrund temperaturabhängiger Wechselwirkungsprozesse wie z. B. Umklapp-Prozesse.

Im Bereich der flüssigen Phase ist im Material kein Gitter mehr vorhanden, somit kann davon ausgegangen werden, dass kein Beitrag zu Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von Phononenleitung zu erwarten ist. Aus diesem Grund muß auch das Wiedemann-Franzsche Gesetz in der flüssigen Phase nicht um einen Korrekturterm angepasst werden. Um diese Behauptung zu verifizieren, wurde vom ARC versucht, zwei Materialien mittels Laser Flash auch in der flüssigen Phase zu untersuchen. Allerdings traten bei den Messungen enorme Schwankungen der Messwerte auf, was darauf schließen läßt, dass die in Kapitel 3 aufgeführten Schwierigkeiten bei der Laser Flashmessung flüssiger Metalle zu tragen kommen und keine verwertbaren Ergebnisse in der flüssigen Phase

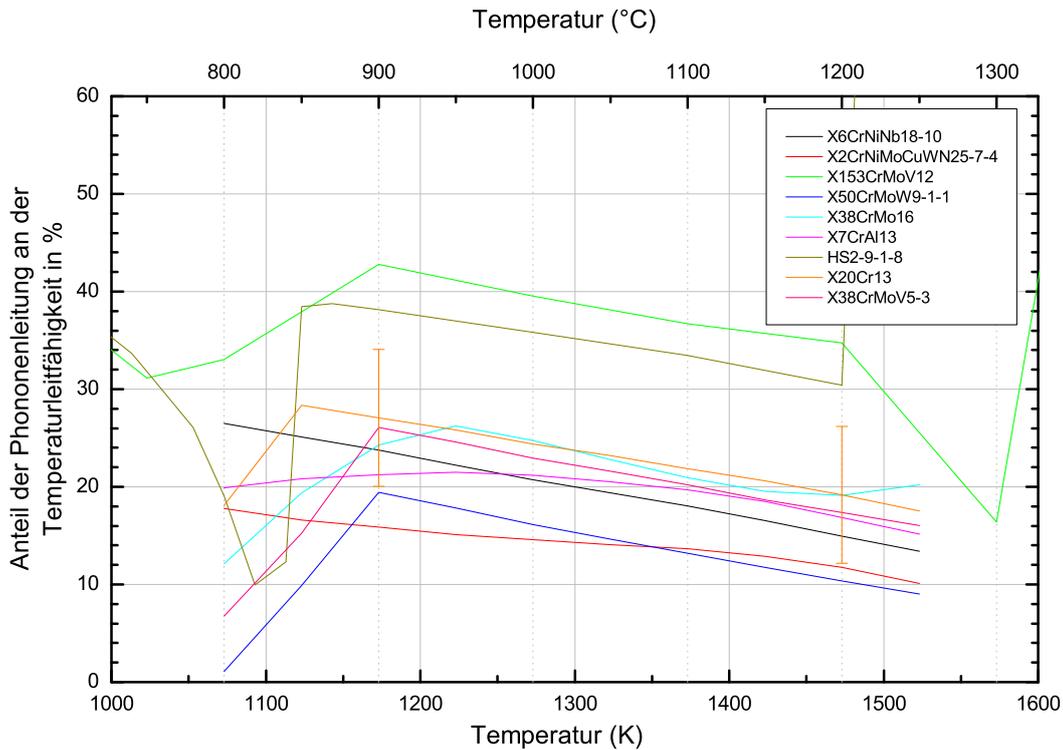


Abbildung 6.5: Prozentueller Beitrag der Phononenleitung zur Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die neun untersuchten Materialien. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der neun Kurven dar.

möglich sind. Der Vollständigkeit halber sind diese Messwerte in Abbildung 6.7 und 6.8 dargestellt.

Einen Vergleich aller ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der neun Stähle stellt Abbildung 6.7 dar. Dabei handelt es sich bei den schwarzen Kurven um die auf Grundlage von Laser Flashmessungen berechneten Werte, die roten Kurvenzüge wurden aus Pulsheizdaten bestimmt. Es ist ein durchaus ähnliches Verhalten aller mittels Pulsheizung bestimmten Daten zu erkennen, wobei die Absolutwerte in einem Bereich von maximal $4 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ Abweichung mit ähnlicher Steigung verlaufen. Bei den mittels Laser Flashmessung ermittelten Daten ist kein eindeutiger Trend zu erkennen, auch die absolute Schwankung ist viel größer. Die beiden bis in die flüssige Phase untersuchten Materialien zeigen im Schmelzbereich ein physikalisch nicht begründbares Verhalten, was auf Probleme bei der Messung schließen lässt.

Generell ist im Bereich der Umwandlung ein leichtes Absinken der Wärmeleitfähigkeit bei den Pulsheizmessdaten zu beobachten, welches sich durch das Addieren eines Phononenbeitrags in der festen Phase noch verstärkt. Ein ähnliches Verhalten der Wärmeleitfähigkeit wurde auch von Chu und Ho [11] beobachtet, die acht rostfreie Edelstähle bis in die flüssige Phase untersuchten. Die Absolutwerte liegen dabei in der festen Phase im Bereich der mittels Laser Flashmessung bestimmten Werte, in der flüssigen Phase stimmen sie sehr gut mit den durch Pulsheizung bestimmten Daten überein. Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit am Schmelzübergang wurde für die meisten Reinmetalle von Monaghan [16] untersucht, wobei sich eine Abnahme von $(1-10) \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ für die massenmäßig wichtigsten metallischen Legierungsbestandteile Fe, Cr, Mo und Ni ergab. Dies gibt in etwa auch die Bandbreite der Umwandelungssprünge bei den untersuch-

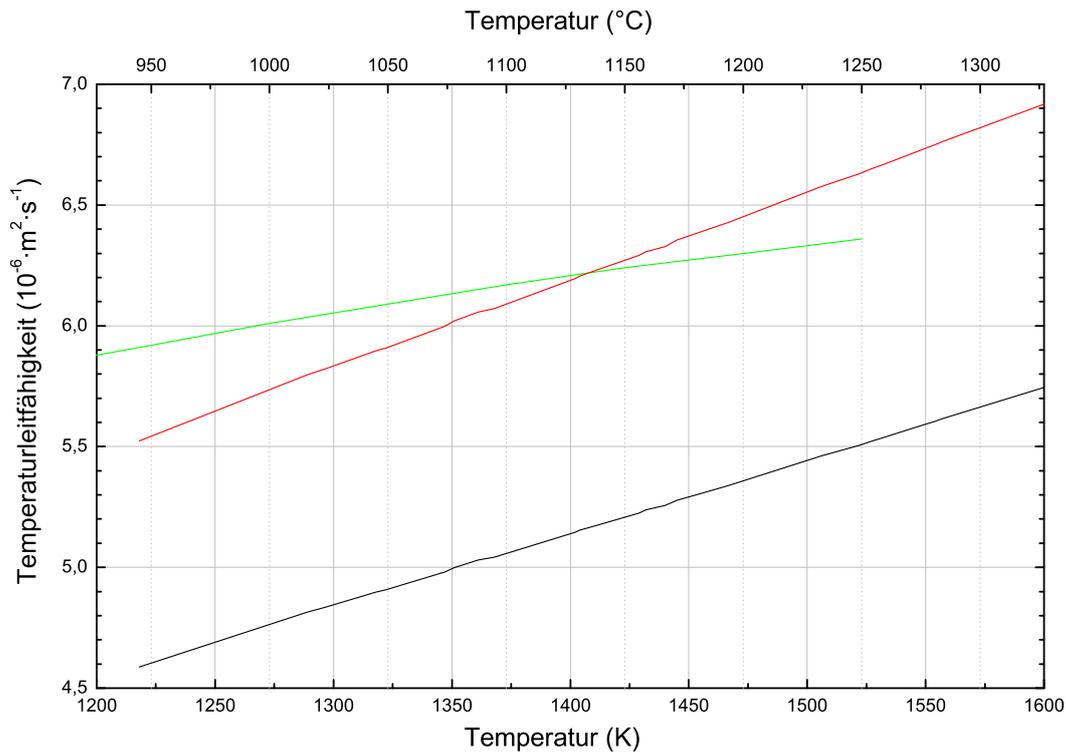


Abbildung 6.6: Anpassung der aus Pulsheizmesswerten berechneten Temperaturleitfähigkeit mit einer angepassten Lorenz-Zahl am Beispiel von X6CrNiNb18-10.

Die schwarze Kurve wurde mit der theoretischen Lorenz-Zahl von $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ berechnet, die rote Kurve mit einer angepassten Lorenz-Zahl $L = 2,95 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$. Die grüne Kurve wurde direkt mittels Laser Flashmessung ermittelt.

ten Legierungen wieder, wenn man zusätzlich berücksichtigt, dass in oben genanntem Werk der Sprung für den Hauptbestandteil der Legierungen, Fe, $1 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ beträgt.

Beim Vergleich aller gemessenen Temperaturleitfähigkeiten in Abbildung 6.8 fällt auf, dass sich eine gedachte Verlängerung der schwarzen Messkurven von Laser Flashmessungen im Bereich der Schmelzumwandlung den mittels Wiedemann-Franzschem Gesetz berechneten roten Kurven annähert. Dies bestätigt, dass im Bereich des Schmelzpunkts bzw. des Schmelzbereichs der Beitrag der elektrischen Leitfähigkeit zur Temperaturleitfähigkeit dominiert, wie bereits von [5] für Reinelemente gezeigt wurde. In [17] werden für diverse Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen die Temperaturleitfähigkeiten bis ca. 1200 K angeführt, wobei eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Temperaturleitfähigkeiten der untersuchten Stähle gegeben ist. Die vom ARC gemessenen Daten zeigen im Solidus-Liquidusbereich und in der flüssigen Phase wiederum ein unerklärbares Verhalten, das von Problemen bei der Messung herrührt.

Im Gegensatz zum sehr ähnlichen Verhalten der Messwerte in der festen Phase kommt es in der flüssigen Phase zu einer breiten Auffächerung der Materialien. Eine weitere Zunahme der Temperaturleitfähigkeit in der flüssigen Phase ist aber allen untersuchten Materialien gemein.

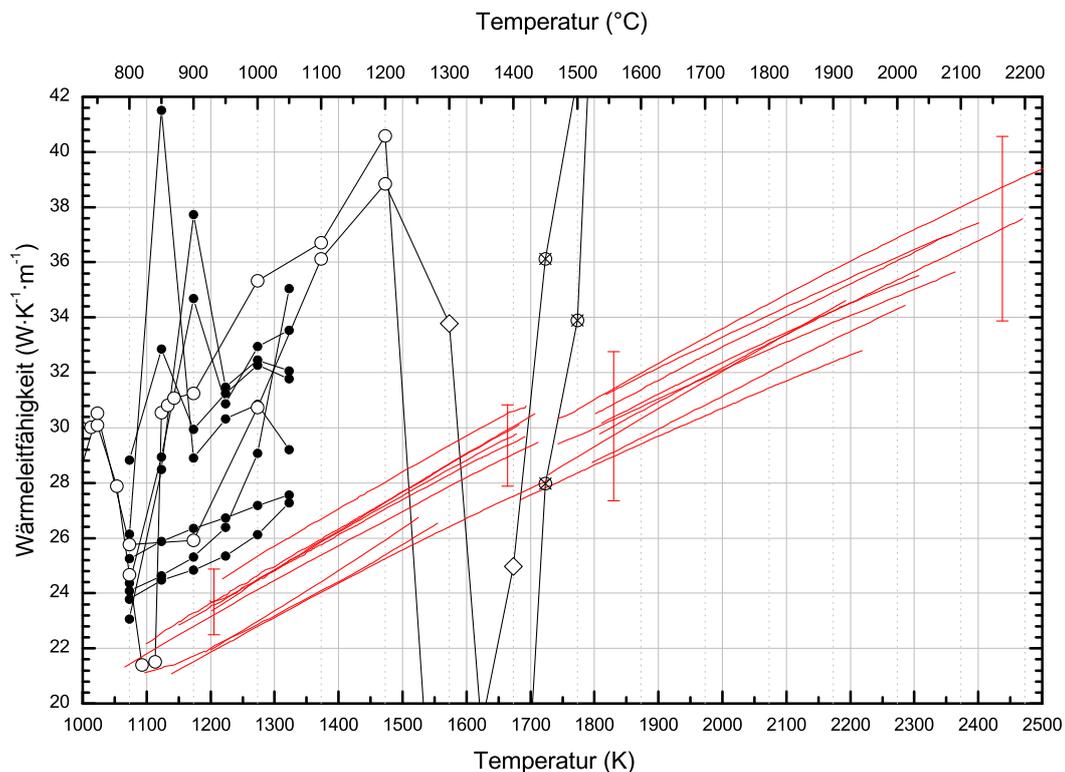


Abbildung 6.7: Darstellung der Wärmeleitfähigkeit aller untersuchter Materialien im Vergleich.

Die schwarzen Kurven wurden mittels Laser Flashmessung ermittelt, die roten Kurven stellen auf Grundlage von Pulsheizmessdaten über das Wiedemann-Franzsche Gesetz errechnete Daten dar. Kurven mit offenen Kreisen bzw. Rauten wurden vom ARC bestimmt, die feste Phase ist mit offenen Kreisen gekennzeichnet, der Schmelzbereich mit Rauten, und die flüssige Phase mit gekreuzten offenen Kreisen. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der Pulsheizmessdaten für die neun untersuchten Materialien dar. Die Unsicherheit für die schwarzen Laser Flashmessdaten beträgt in der festen Phase 0,5%, im Bereich der Schmelzumwandlung und in der flüssigen Phase erhöht sie sich auf 10%.

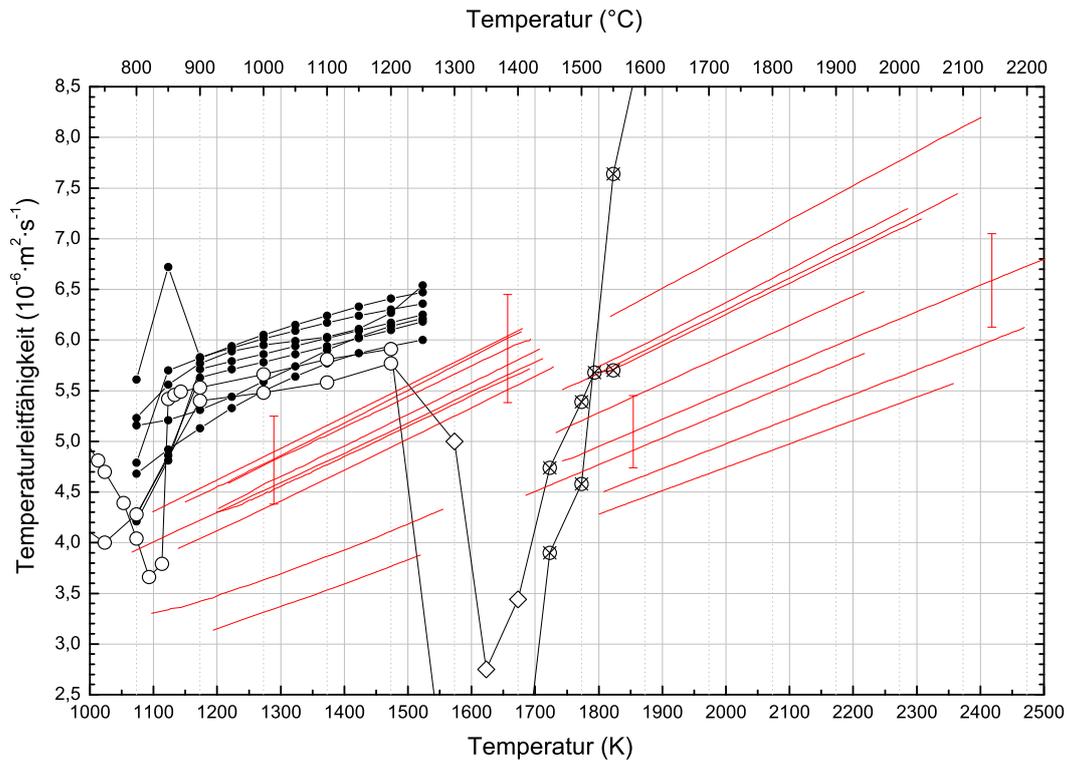


Abbildung 6.8: Darstellung der Temperaturleitfähigkeit aller untersuchter Materialien im Vergleich.

Die schwarzen Kurven wurden mittels Laser Flashmessung ermittelt, die roten Kurven stellen auf Grundlage von Pulsheizmessdaten über das Wiedemann-Franzsche Gesetz errechnete Daten dar. Kurven mit offenen Kreisen bzw. Rauten wurden vom ARC bestimmt, die feste Phase ist mit offenen Kreisen gekennzeichnet, der Schmelzbereich mit Rauten, und die flüssige Phase ist mit gekreuzten offenen Kreisen. Die Fehlerbalken stellen exemplarisch den Maximalwert der Unsicherheit der Pulsheizmessdaten für die neun untersuchten Materialien dar. Die Unsicherheit für die schwarzen Laser Flashmessdaten beträgt in der festen Phase 0,5 %, im Bereich der Schmelzumwandlung und in der flüssigen Phase erhöht sie sich auf 7 %.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausgangspunkt für die systematische Untersuchung des Einflusses der Phononenleitung auf die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Stählen war die Frage, inwieweit diese Größen, berechnet aus dem elektrischen Widerstand, mit direkt gemessenen Größen übereinstimmen.

Der elektrische Widerstand kann relativ einfach über einen großen Temperaturbereich in der festen und flüssigen Phase mittels ohmscher Pulsheizung bestimmt werden. Anhand dieser Messgröße ist es möglich über das Gesetz von Wiedemann-Franz eine Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, allerdings wird dabei nur der Beitrag der Elektronenleitung berücksichtigt. Dieser Beitrag ist zwar bei Reinmetallen abschätzbar und bereits sehr gut bekannt, bei Legierungen mit vielen Legierungspartnern ist eine Voraussage aber nur schwer möglich. Nachdem seitens der Industrie großes Interesse an einer, wenn auch groben, Abschätzung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von Legierungen besteht, wurde anhand systematischer Untersuchungen an neun hochlegierten Stählen dieser Phononenanteil für das jeweilige Material bestimmt. Durch den Vergleich von absoluter Größe und Verhalten des Phononenbeitrags in der festen Phase von 1150 K bis zum Schmelzen konnte ein Korrekturterm für die grobe Abschätzung der Temperaturleitfähigkeit für diesen Temperaturbereich bei Stählen gefunden werden:

$$\alpha(T) \left[\times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = \frac{L \cdot T}{\rho_0 \cdot c_p \cdot D_0} + 2,7 - 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (1150 \text{ K} < T \text{ in K} < T_m)$$

Ein Vergleich des Beitrags der Phononleitung zur Wärmeleitung führte zu keinem verallgemeinerbaren Ergebnis. Der Grund dafür liegt einerseits im schmalen Temperaturbereich der zu Verfügung stehenden Vergleichsdaten begründet, andererseits in der berechnungsbedingten Sprunghaftigkeit der Kurven aufgrund der zur Berechnung benutzten DSC-Messkurven, die keinen glatten Verlauf haben.

Im Bereich der Schmelzumwandlung und der flüssigen Phase ist kein Korrekturterm nötig, weil der dominante Beitrag zu Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von der Elektronenleitung herrührt. Dieser Beitrag wird bei der Pulsheizung durch die Ermittlung des elektrischen Widerstands gemessen, die Berechnung von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit kann direkt mit dem Wiedemann-Franzschem Gesetz erfolgen.

Für die neun untersuchten Stähle HS2-9-1-8, X153CrMoV12, X38CrMoV5-3, X6CrNiNb8-10, X50CrMoW9-1-1, X2CrNiMoCuWN25-7-4, X7CrAl13, X38CrMo16 und X20Cr13 wurde jeweils ein kompletter Satz thermophysikalischer Daten bestehend aus spezifischem elektrischen Widerstand, spezifischer Enthalpie, spezifischer Wärmekapazität, temperaturabhängiger Dichteänderung, Temperaturleitfähigkeit und Wärme-

leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 423 K bis etwa 2600 K ermittelt. Die Datenkurven wurden zur einfachen Reproduzierbarkeit durch Fitpolynome für eingeschränkte Temperaturbereiche angenähert. Zusätzlich wurde auf Auffälligkeiten in Kurvenverläufen hingewiesen und diese diskutiert.

Nachdem aufgrund der doch erheblichen Unterschiede der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten nur eine grobe Abschätzung des Phononenbeitrags möglich war, und auch kein eindeutiger Zusammenhang mit anderen Materialparametern wie beispielsweise Dichte, Legierungsanteil oder einzelnen Legierungselementen gefunden werden konnte, ist auch künftig für die exakte Bestimmung von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit eine Untersuchung mit direkten Methoden nötig. Zumindest bei hochlegierten Stählen ist keine Verbesserung des Korrekturterms, welcher die Phononenleitung berücksichtigt, zu erwarten, wenn noch weitere Eisenbasislegierungen untersucht werden. Systematische Untersuchungen anderer Legierungsgruppen wie etwa Aluminium- oder Nickelbasislegierungen hinsichtlich ihrer Phononenbeiträge wären aber sinnvoll, um damit zumindest eine grobe Abschätzung für etwaige Simulationen durchführen zu können. Vor allem ein Vergleich mit Aluminiumbasislegierungen wäre interessant, da aufgrund ihrer höheren elektrischen Leitfähigkeit der Anteil der Phononenleitung an Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit geringer sein sollte.

Ein sehr interessantes, wenn auch beliebig aufwändiges Forschungsgebiet, wäre noch die systematische Untersuchungen des Phononenanteils an Wärme und Temperaturleitfähigkeit unter Miteinbeziehung der Korn- bzw. Gitterstruktur beispielsweise an Reinstmaterialien, welche dann definiert verunreinigt oder legiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] FILIPPOW, L. P.: *Untersuchung der thermischen Eigenschaften im Stoff an der Moskauer Universität*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 16:865 – 885, 1973. doi:10.1016/0017-9310(73)90029-X.
- [2] QUESTED, P. N., A. T. DINSDALE, J. A. J. ROBINSON, K. C. MILLS und J. D. HUNT: *The Prediction of the Thermophysical Properties and the Solidification of Commercial Alloys*. Technischer Bericht, National Physics Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, July 2000. NPL Report CMMT(A)275.
- [3] CARSLAW, H. S. und J. C. JAEGER: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, 1959.
- [4] CAGRAN, C.: *Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid Copper*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2000.
- [5] MILLS, K. C., B. J. MONAGHAN und B. J. KEENE: *Thermal Conductivity of molten Metals, Part 1 Pure Metals*. Technischer Bericht, National Physics Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, 1997. NPL Report CMMT(A)53, ISSN 1361-4061.
- [6] WIEDEMANN, G. und R. FRANZ: *Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle*. Annalen der Physik, 165(8):497 – 531, 1853. doi:10.1002/andp.18531650802.
- [7] WEISSMANTEL, C. und C. HAMANN: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer Berlin, 1980. ISBN: 3-540-09072-X.
- [8] TOULOUKIAN, Y. S., R. W. POWELL, C. Y. HO und P. G. KLEMENS: *Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys*, Band 1 der Reihe *Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series*. IFI/Plenum, 1970.
- [9] KLEMENS, P. G. und R. K. WILLIAMS: *Thermal conductivity of metals and alloys*. Int. Metals Reviews, 31(5):197–215, 1986.
- [10] BERMAN, R.: *Thermal Conduction in Solids*. Oxford University Press, 1978.
- [11] CHU, T. K. und C. Y. HO: *Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Eight Selected AISI Stainless Steels*. 15th International Conference on Thermal Conductivity, Seiten 79 – 104, 1978. Ottawa; Canada; 24-26 Aug. 1977.
- [12] RICHTER, F.: *Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von 52 Eisenwerkstoffen*. Technischer Bericht Heft 8, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1973. Stahleisen Sonderberichte.
- [13] KOPITZKI, K. und P. HERZOG: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, 2007.

- [14] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2001.
- [15] TRITT, T. M.: *Thermal Conductivity, Theory, Properties, and Applications*. Kluwer Academic / Plenum Publisher, 2004.
- [16] MONAGHAN, B., K. MILLS und B. KEENE: *Lorenz relationship and thermal conductivities of liquid metals*. High Temperatures - High Pressures, 30(4):457 – 464, 1998. doi:10.1068/htrt124.
- [17] TOULOUKIAN, Y. S., R. W. POWELL, C. Y. HO und M. C. NICOLAOU: *Thermal Diffusivity*, Band 10 der Reihe *Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series*. IFI/Plenum, 1973.
- [18] POWELL, R. W.: *Correlation of metallic thermal and electrical conductivities for both solid and liquid phases*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 8(7):1033–1045, 1965. doi:10.1016/0017-9310(65)90086-4.
- [19] POWELL, R. W. und R. P. TYE: *Thermal conductivities of some iron alloys having unusually high lattice components*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 9(9):845–852, 1965. doi:10.1016/0017-9310(66)90060-3.
- [20] MILLS, K. C.: *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*. Woodhead Publishing, 2002.
- [21] PEHLKE, R. D., A. JEYARAJAN und H. WADA: *Summary of thermal properties for casting alloys and mold materials*.
- [22] CAGRAN, C.: *Untersuchung des Emissionsverhaltens flüssiger Metalle mittels Photopolarimetrie und Mehrwellenlängenpyrometrie*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2004.
- [23] PREIS, K. H. M.: *Thermophysikalische Daten von Nimonic 80A in der festen und flüssigen Phase*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2006.
- [24] SACHSENHOFER, F.: *Data evaluation for pulse heating experiments combined with emissivity measurements using a division-of-amplitude photopolarimeter*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2000.
- [25] CAGRAN, C., H. RESCHAB, R. TANZER, W. SCHÜTZENHÖFER, A. GRAF und G. POTTLACHER: *Normal Spectral Emissivity of the Industrially Used Alloys NiCr20TiAl, Inconel 718, X2CrNiMo18-14-3, and Another Austenitic Steel at 684.5 nm*. International Journal of Thermophysics, 30(4):1300 – 1309, 2009. doi:10.1007/s10765-009-0604-4.
- [26] WILTHAN, B., C. CAGRAN und G. POTTLACHER: *Combined DSC and Pulse-Heating Measurements of Electrical Resistivity and Enthalpy of Platinum, Iron, and Nickel*. International Journal of Thermophysics, 25(5):1519 – 1534, 2004. doi:10.1007/s10765-004-5756-7.
- [27] DIN, DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*. Beuth Verlag GmbH, 1 Auflage, 1995. Original: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO (Geneva, Switzerland, 1993).

- [28] MATUS, M.: *Koeffizienten und Ausgleichsrechnung: Die Messunsicherheit nach GUM, Teil 1: Ausgleichsgeraden*. Technisches Messen, 72:584 – 591, Oktober 2005. Print ISSN: 0171-8096.

Danksagung

Diese Doktorarbeit wurde am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz, betreut durch Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher, durchgeführt. Ihm gilt mein Dank nicht nur für die Bereitstellung der benötigten Apparaturen, sondern auch für das sehr gute Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe, für das er zu einem guten Teil mitverantwortlich ist.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Claus Cagran bedanken. War seine (Frei-)Zeit auch noch so knapp bemessen, fand er doch immer eine Möglichkeit, diverse Publikationen in kürzester Zeit einer kritischen Durchsicht zu unterziehen oder mit seinem umfassenden Wissen zur Lösung von Problemen physikalischer und technischer Natur beizutragen. Auch für die eine oder andere fordernde Radtour zur Entspannung sei Ihm herzlich gedankt.

Bei meinen Projektpartnern von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, den Herrn Dipl.-Ing. Martin Hafok, Manfred Hausbauer, Dipl.-Ing Robert Tanzer und Dipl.-Ing. Dr. Wolfgang Schützenhöfer möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, die Beantwortung vieler Fragen und das wirklich sehr gute Arbeitsklima bei den durchgeführten Projektmeetings bedanken.

Ohne meine Kollegen Dipl.-Ing. Dr.techn Thomas Hüpf, MA, Dipl.-Ing. Peter Kerschbauer, Dipl.-Ing. Kirmanj Aziz und BSc. Alexander Schmon wären die Jahre meiner Diplomarbeit und meiner Doktorarbeit sicher nicht so rasend schnell vergangen, ich möchte mich bei Ihnen vielmals für die heiteren Gespräche und die wirklich schönen Jahre in der Arbeitsgruppe bedanken.

Weiters bedanke ich mich bei den vielen Mitarbeitern des Instituts für Experimentalphysik unter der Leitung von Herrn Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Ernst, die mir während meiner Zeit am Institut immer wieder mit Rat und Tat zur Seite standen. Im Besonderen erwähnt seien dabei die beiden Sekretärinnen Bettina Gsöls-Bedenik und Julia Trausner, die beinahe täglich Zeit für erfreulich nichtwissenschaftliche Gespräche und den einen oder anderen Kaffee fanden.

Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr. habil. Jürgen Hartmann für die kritische Durchsicht meiner Arbeit und viele konstruktive Anregungen.

Last but not least möchte ich mich auch noch herzlichst bei meinen Eltern bedanken. Sie haben mir nicht nur mein Studium ermöglicht, sondern mich in allen Lebenslagen mit Rat und Tat unterstützt.

Diese Arbeit wurde finanziell vom FFG und der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG unter der Projektnummer 812972 unterstützt.

Harald Reschab