



Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA

Jahrestagung 5. – 6. März 2009 in Selb

Vortragsprogramm

Thermoelektrik: Funktionsweise, Chancen und Potenziale
König, Jan, Fraunhofer Institut, Freiburg

Binäre Salzsysteme für Latentwärmespeicher: Ermittlung von Phasendiagrammen und Schmelzenthalpien
Bauer, Thomas, DLR, Stuttgart

Dichte mehrkomponentiger flüssiger Legierungen
Brillo, Jürgen, DLR, Köln

Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Isolationswerkstoffen im Tieftemperaturbereich
Blumm, Jürgen, Netzsch

Untersuchung der Gaswärmeleitfähigkeit von porösen Materialien unter hohen Gasdrücken
Swimm, Katrin, ZAE

Vorbereitung und Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften von La₂Zr₂O₇ als Keramik für Wärme-dämmschichten
Nashed, Oula, TU Bergakademie Freiberg

Temperatursteuerung eines thermisch trägen Ofens
Pagel, Ronald, PTB

Die neue Netzsch-Hochtemperaturplattform HTTP 400
Schindler, Alexander, Netzsch

Laserflashtechnik - Spezielle Anwendungen
Lindemann, André, Netzsch

Wärmeleitfähigkeit \pm ISO-Messunsicherheit Gerätevorführung: Transient-Hot-Bridge Messgerät
Hammerschmidt, Ulf, PTB

Eine Machbarkeitsstudie zur Emissionsgrad-Messung nach der Laser-Flash-Methode
Krenek, Stephan, PTB-Berlin

Spektral selektive Beschichtungen mit optimierten infrarot-optischen Eigenschaften
Rydzek, Matthias, ZAE



POLARIS: Ein ehrgeiziges Projekt zur Untersuchung des thermophysikalischen Verhaltens von bestrahlten Kern-brennstoffen unter realistischen Bedingungen
Boboridis, Konstantin, ITU, Karlsruhe

Methodik der Dichtemessung beim ohmschen Pulsheiz-Experiment
Reschab, Harald, TU Graz

Materialdatenbank STAR-Cast mat für Gieß- und Erstarrungsvorgänge
Hediger, Fred, Access e.V. Aachen

Status des Ringvergleiches: Spektraler Emissionsgrad
Monte, Christian, PTB-Berlin

Ringvergleich Temperaturleitfähigkeit
Rohde, Magnus, FZK

Stand des Ringvergleichs Wärmeleitfähigkeit
Ebert, Hans-Peter, ZAE

Ringvergleich Dilatometrie
Jaenicke-Rößler, IKTS, Dresden

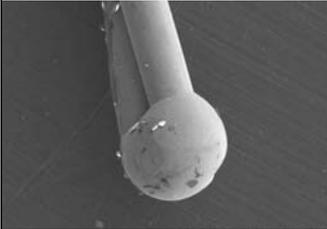
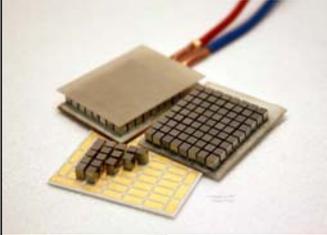
Ringvergleich Spezifische Wärmekapazität
Sarge, Stefan, PTB

Ausgewählte Beispiele von Dilatometermessungen an Metallen/Metalllegierungen
Rapp, Doreen, Netzsch

Mögliche Verfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von austenitischen Cr-Ni-Stählen
Richter, Friedhelm, Mülheim/Ruhr

Messung von hohen Wärmeleitfähigkeiten mit der 3 ω -Methode
Rausch, Stefan, ZAE

Thermoelectricity



Background, state-of-the art
 and potentials

Jan D. König

Fraunhofer-Institut Physikalische Messtechnik
jan.koenig@ipm.fraunhofer.de



Fraunhofer Institute Physical Measurement Techniques IPM

history 1963 working group for physical space research
 1973 Institute for Physical Space Research
 1980 Fraunhofer Institute for
 Physical Measurement Techniques IPM

staff 150 employees

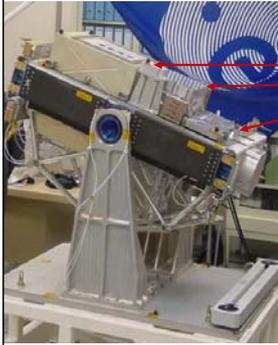
Functional materials

optics

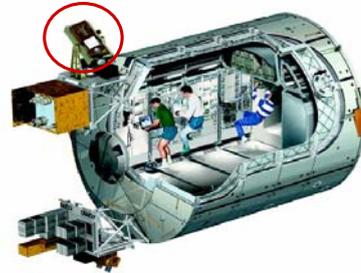
systems and devices



UV- Weltraum Spektrometer SOLACES



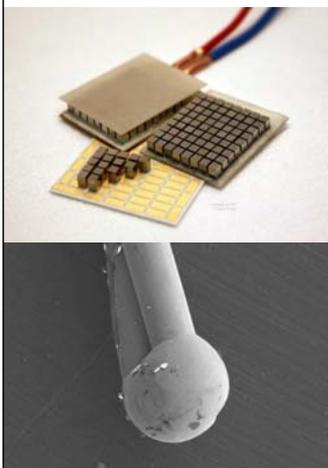
- SOLSPEC (SOLar SPECTral irradiance)
- SOLACES (SOLar Auto- Calibration EUV/UV Spectrometer)
- SOVIM (SOLar Variability and Irradiance Monitor)



spectral monitoring of solar radiation
 $17 < \lambda < 220$ nm with <5% accuracy

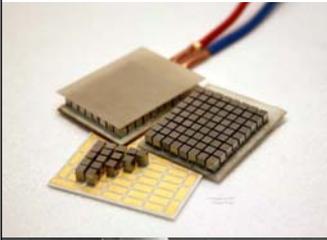
Columbus Laboratory and External Payload Facility

Content



- Thermoelectric background
- Survey of Trends – Materials
- Thermoelectric metrology
- Applications and potentials

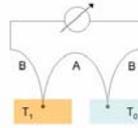
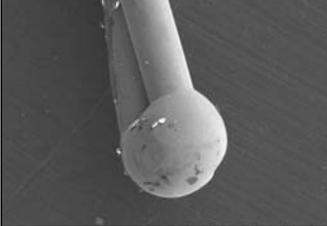
What is thermoelectricity?



Peltier-Element
 => refrigeration



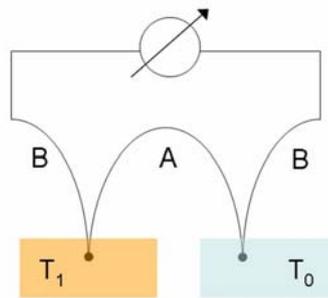
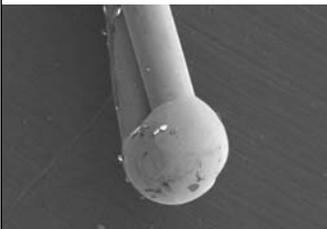
Seebeck-Element
 => power generation



Thermocouple
 => temperature

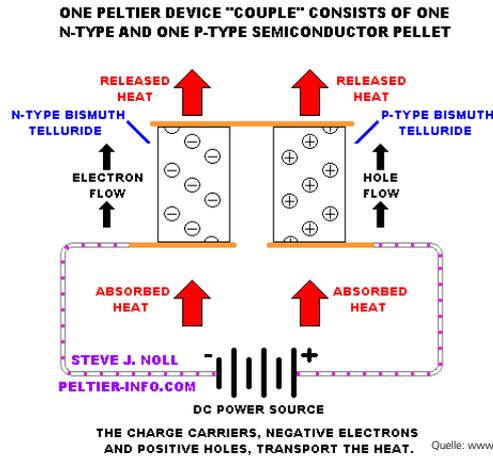
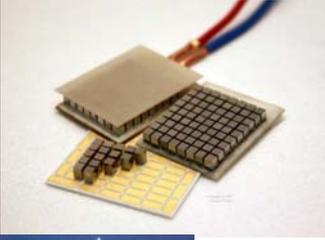
What is thermoelectricity?

Thermocouple
 => temperature



What is thermoelectricity?

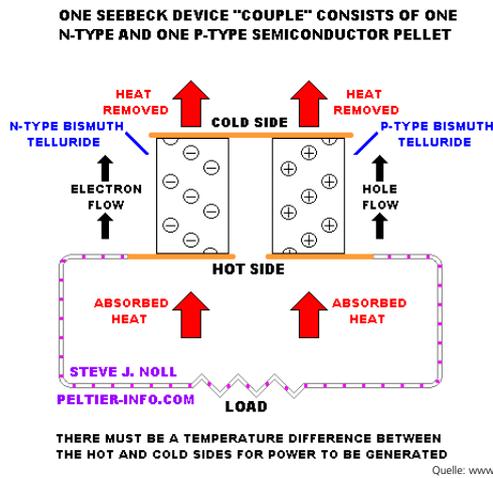
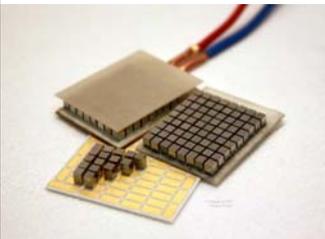
Peltier-Element
 => refrigeration



Thermoelectric Background

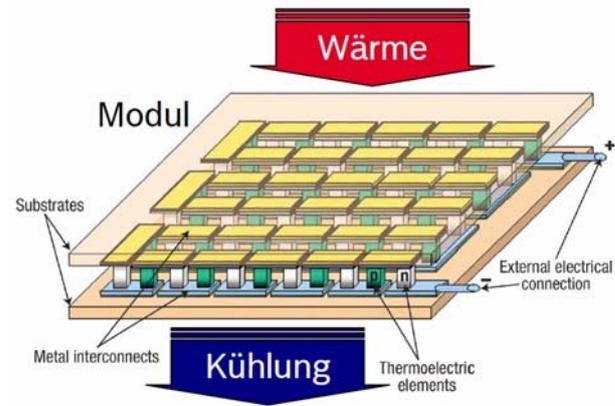
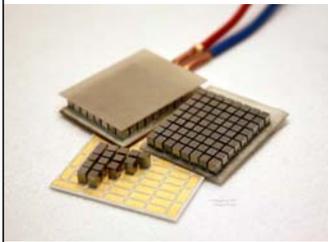
What is thermoelectricity?

Seebeck-Element
 => power generation



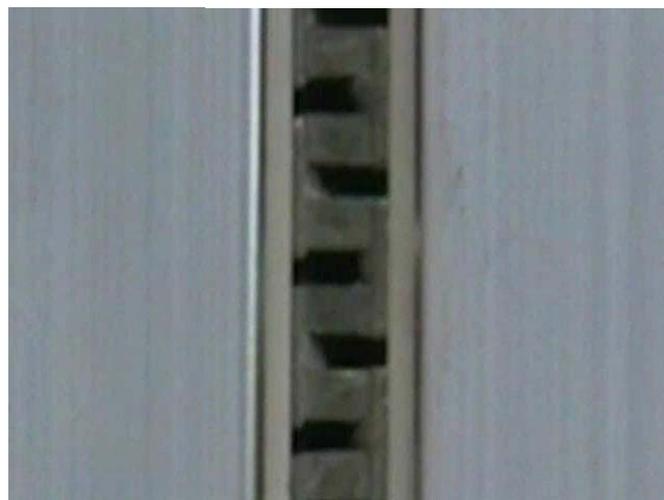
Thermoelectric Background

What is thermoelectricity?



Thermoelectric Background

Seebeck-Element as heat engine

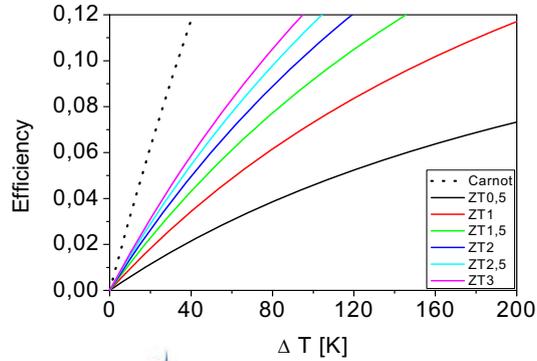


Thermoelectric Background

Thermoelectric figure of Merit ZT

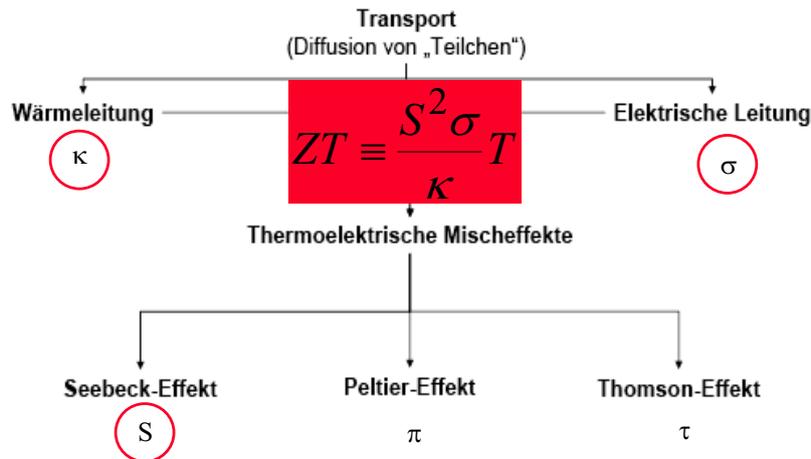
Conversion efficiency $\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left[\frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(1 + ZT)^{1/2} + (T_H/T_C)} \right]$

Seebeck coefficient \rightarrow $ZT \equiv \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$ \rightarrow Electrical conductivity
 \rightarrow Thermal conductivity



Thermoelectric Background

Electric and Thermal Transport



Thermoelectric Background

Electric and Thermal Transport

Transport
(Diffusion von „Teilchen“)

Wärmeleitung

κ

$$ZT \equiv \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

Elektrische Leitung

σ

Seebeck-Effekt

S

05.03.2009 AK Thermophysik Jan D. König 13

Thermoelectric Background

Electric and Thermal Transport

Transport
(Diffusion von „Teilchen“)

J. Fourier

Wärmeleitung

κ

E. Altenkirch

S. Ohm

Elektrische Leitung

σ

T. Seebeck

Seebeck-Effekt

S

$S = \Delta V / \Delta T$

C. Peltier

Peltier-Effekt

π

$Q = \pi \cdot I$

Lord Kelvin
W. Thomson

Thomson-Effekt

τ

$\pi = S \cdot T$

05.03.2009 AK Thermophysik Jan D. König 14

Thermoelectric Background

GOETHE

BEGEGNUNGEN UND GESPRÄCHE

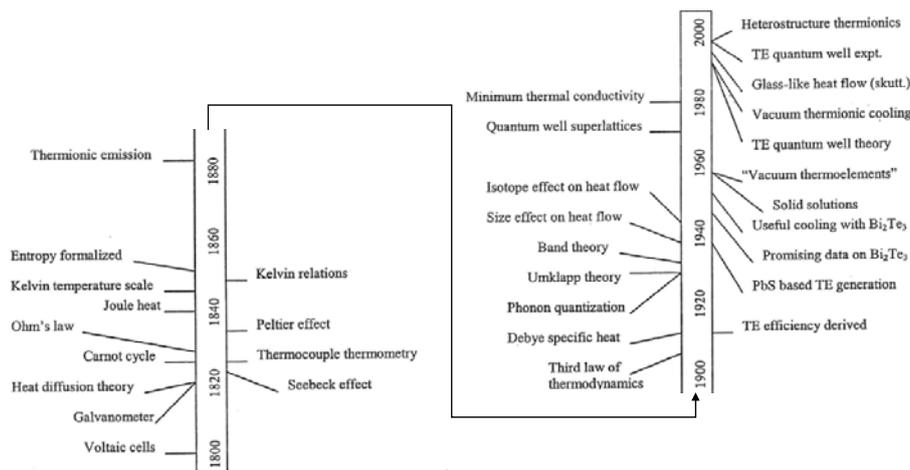
BEGRÜNDET VON
ERNST GRUMACH UND RENATE GRUMACH

4. Charlotte v. Stein an F. v. Stein 10. 4. 1808 (GSA, Stein 107)

Doctor **Seebeck** ... hat uns beym Goethe experimente mit der Galvanisir Maschine gemacht die sehr intereßant waren. Der Traht zündete Bothasche an und da sah man kleine Metalküchelchen erscheinen die aber gleich sich wieder verkalchten, Goldblättchen verbranden in einen Moment und die Flamme davon war mit einen lieblichen grünen Schein, und solche Experimente mehr pp. . . .

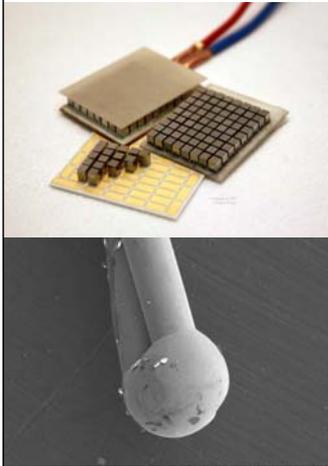
1999

WALTER DE GRUYTER · BERLIN · NEW YORK



Nolas et al.: Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments
ISBN 3-540-41245-X Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Content



- Thermoelectric background
- Survey of Trends – Materials
- Thermoelectric metrology
- Applications and potentials

Survey of Trends – Materials

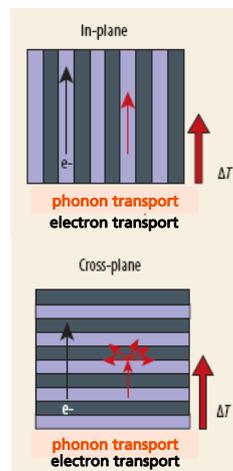


M. Dresselhaus
MIT (1992)

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$



R. Venkatasubramanian
RTI (1992)



electrical conductivity ↗

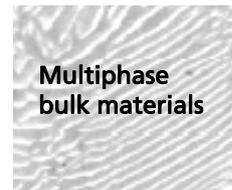
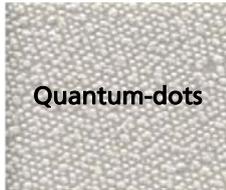
separation of phonon- and electron-transport

thermal conductivity ↘

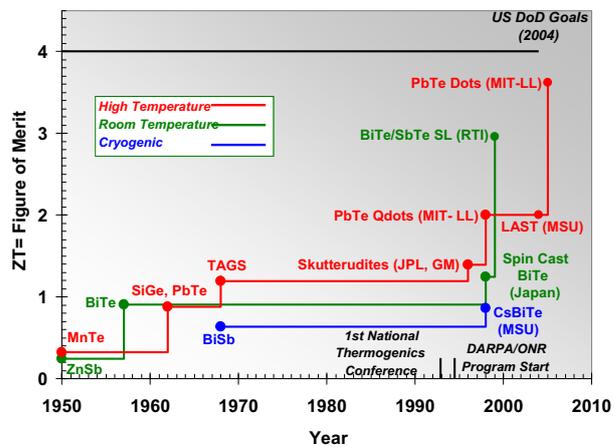
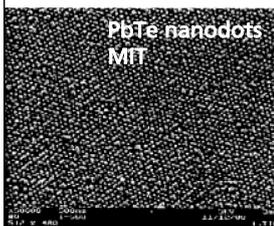
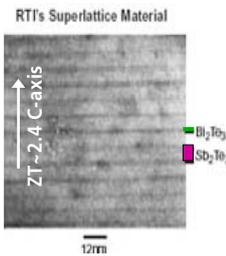
Survey of Trends – Materials

Nano-TE- concepts

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

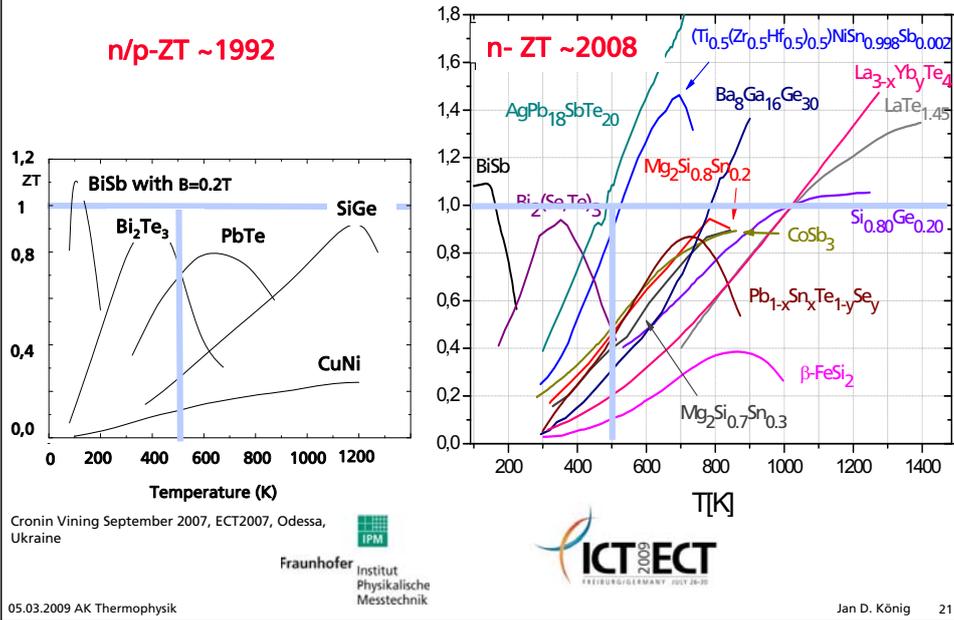


Survey of Trends – Materials



Vining ECT 09. -12. 09 2007 Odessa

Survey of Trends – Materials



Survey of Trends – Materials

$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}$

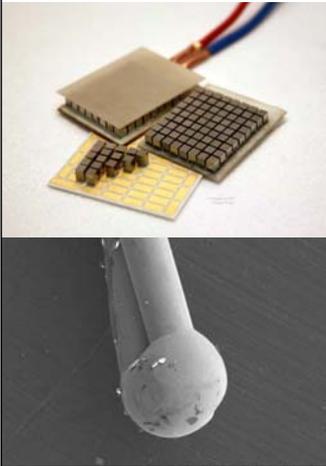
- PbTe (Pb,Sn)Te, PbTe-AgSbTe₂
- TAGS Te-Ag-Ge-Sb
- Zn₄Sb₃
- Silicides p-MnSi_{1.73}, n-Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6}
- Si/Ge Si_{0.80}Ge_{0.20}
- n/p-Skutterutide CoSb₃
- n/p-Half Heusler $(\text{Ti}_{0.5}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5})\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$
- n/p-Clathrates TiNiSn , $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$
- Oxides p-NaCo₂O₄
- Zintl Phases p-Yb₁₄MnSb₁₁
- Th₃P₄ La_{3-x}Te₄

Fraunhofer Institut Physikalische Messtechnik

ICTECT 2008

Jan D. König 22

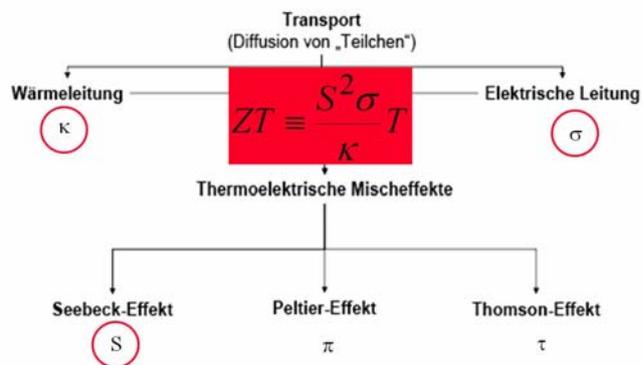
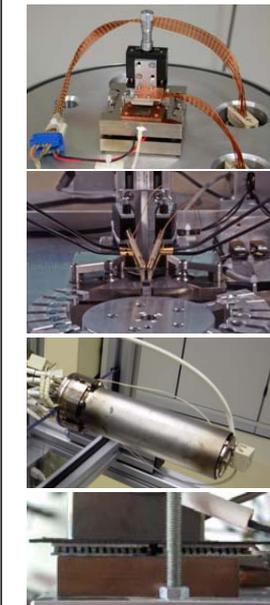
Content



- Thermoelectric background
- Survey of Trends – Materials
- Thermoelectric metrology
- Applications and potentials

Content

Thermoelectric metrology



Thermoelectric metrology

Thermal conductivity

TDTR-setup



Thermoanalyse-Labor

3Omega - setup

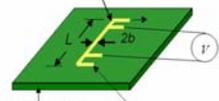
05.03.2009 AK Thermophysik

Thermal conductivity of thin films

3 ω - Methode

Cahill, Rev. Sci. Instrum. 61, 802 (1990)

Metallische Heizstruktur



- $I \sim \omega$
- $T \sim I^2 \sim 2\omega$
- $R \sim T \sim 2\omega$
- $V \sim IR \sim 3\omega$

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi \lambda} \left[-\frac{1}{2} \ln(\omega) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{b}{q}\right) + \ln 2 - 0,5772 \right]$$



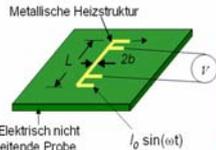
- Stärken: - hohe Genauigkeit, selbst bei sehr dünnen Schichten
- Schwachpunkte: - Probenherstellung
- benötigt thermischen Kontrast zwischen Schicht und Substrat

05.03.2009 AK Thermophysik

Thermal conductivity of thin films

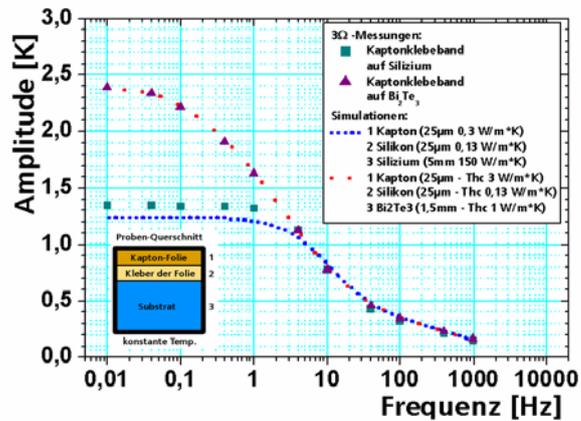
3 ω - Methode

Cahill, Rev. Sci. Instrum. 61, 802 (1990)



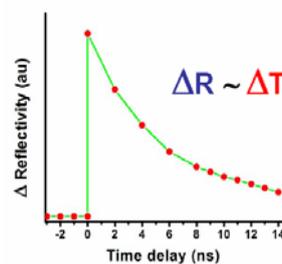
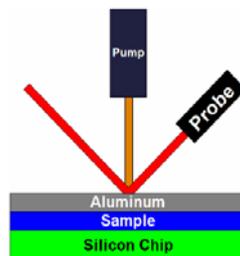
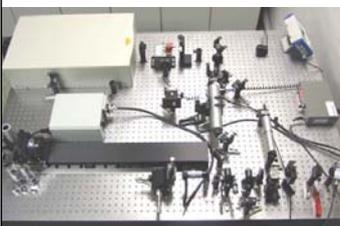
- $I \sim \omega$
- $T - T_0 \sim 2\omega$
- $R \sim T \sim 2\omega$
- $V \sim I R \sim 3\omega$

$$\Delta T(\omega) = \frac{P_1}{\pi \lambda} \left[-\frac{1}{2} \ln(\omega) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{b}{q}\right) + \ln 2 - 0,5772 \right]$$



Thermal conductivity of thin films

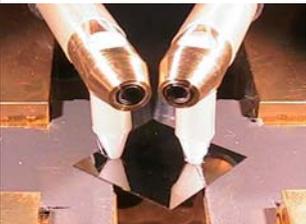
Time-Domain Thermal Reflectance (TDTR) nach D. Cahill

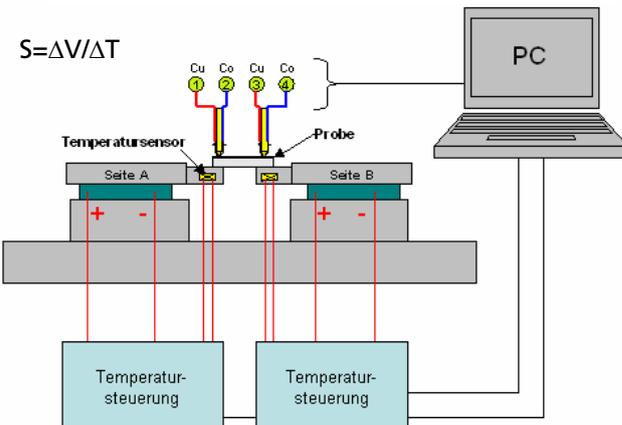


- Stärken:**
- einfache Probenpräparation
 - flexible Probengeometrie
 - viel dünnere Schichten möglich (bis zu 10nm bei Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit)
- Schwachpunkte:**
- etwas ungenauer als 3 ω Methode

Seebeck-Coefficient / Thermopower

$S = \Delta V / \Delta T$





Thermopower-Screening setup Fh IPM

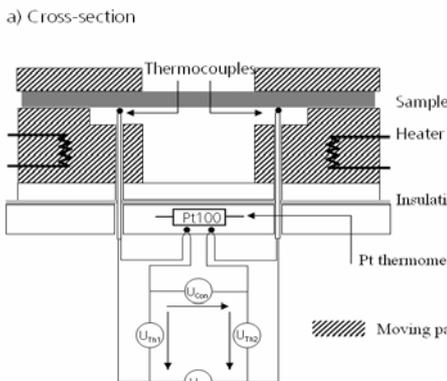
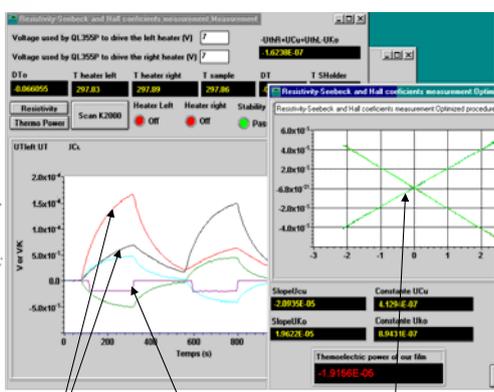



05.03.2009 AK Thermophysik
Jan D. König 29

Thermoelectric metrology

Seebeck-Coefficient / Thermopower

a) Cross-section

Temperature Seebeck-Coefficient Verification




05.03.2009 AK Thermophysik
Jan D. König 30

Thermoelectric metrology

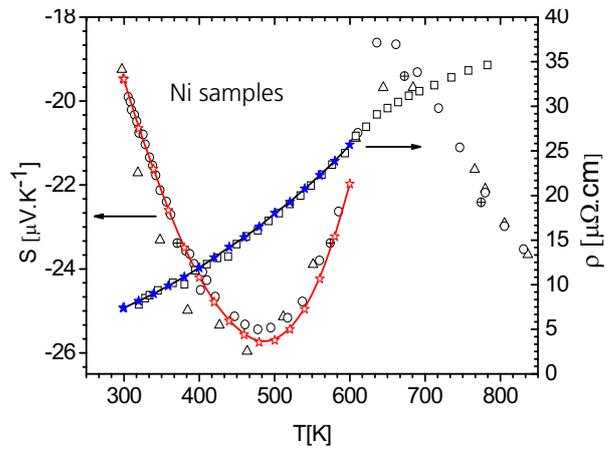


Fh IPM-SRX

Seebeck-coefficient
 (thermopower) and electrical
 conductivity measurement setup

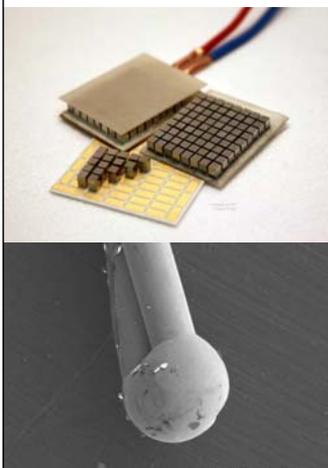
T: 300K - 780K
 ~50K - 300K

Seebeck-Coefficient / Thermopower



Thermoelectric metrology

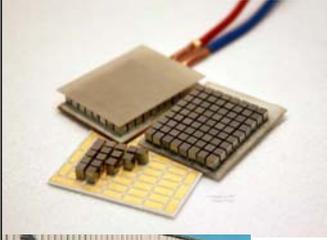
Content



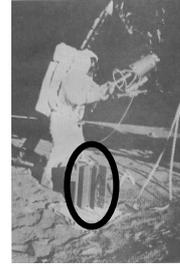
- Thermoelectric background
- Survey of Trends – Materials
- Thermoelectric metrology
- Applications and potentials

Content

Thermoelectric potentials



- Extremely reliable, „deploy-and-forget“; longterm tested e.g. in space
- Small size
- No emission
- No noise or vibrations
- No moving parts
- Temperature gradients are available



Potentials

05.03.2009 AK Thermophysik

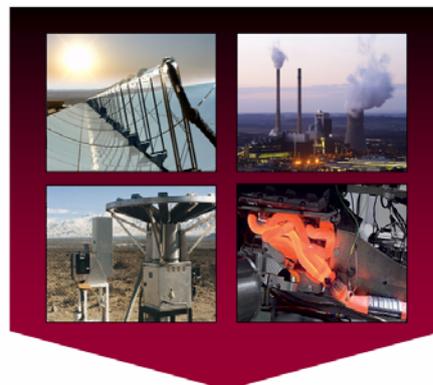
Thermoelectric applications and potentials

($T < 200\text{ °C}$)



since ≈ 1954 : Bi_2Te_3

($T > 200\text{ °C}$)

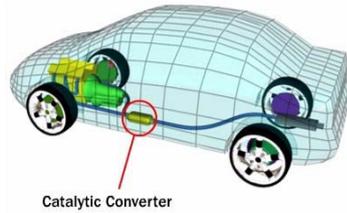
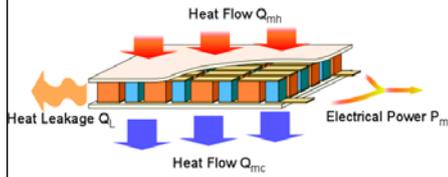


since ≈ 1960 : PbTe

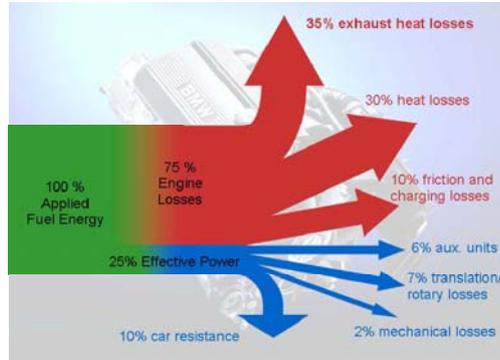
Applications and Potentials

05.03.2009 AK Thermophysik

Thermoelectric applications and potentials



Catalytic Converter



Freedom CAR Programm USA

Thermoelectric applications and potentials



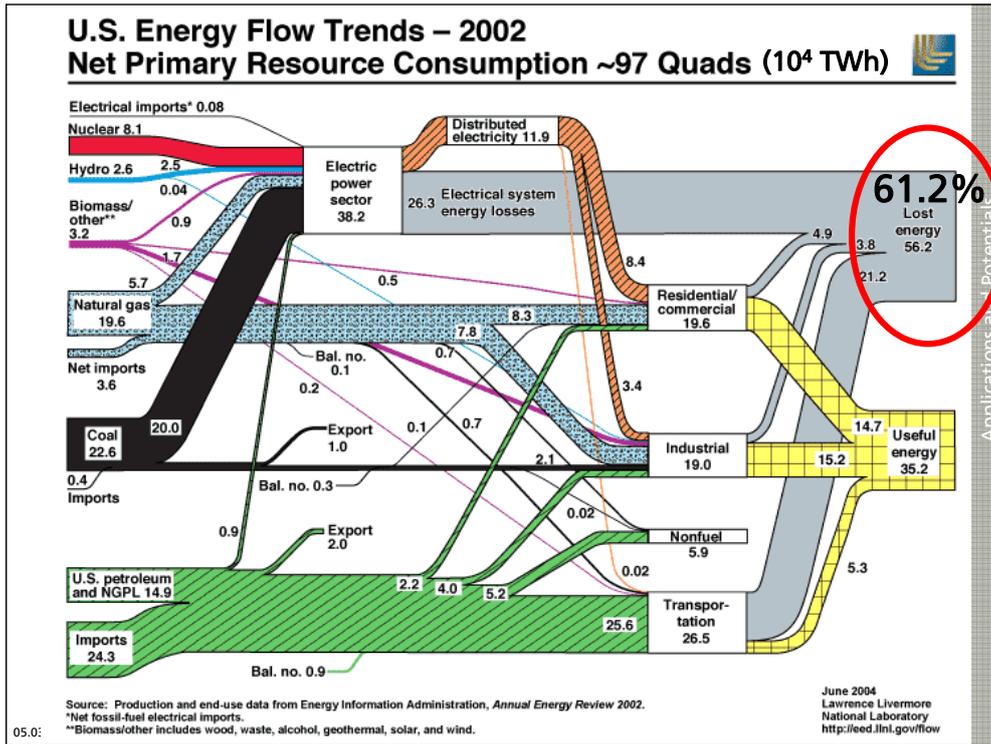
Exhaust heat recovery

50 Mio vehicles (German fleet)
 1 kW energy recovery/ vehicle
 for 200 h/a ⇒ 10TWh/a



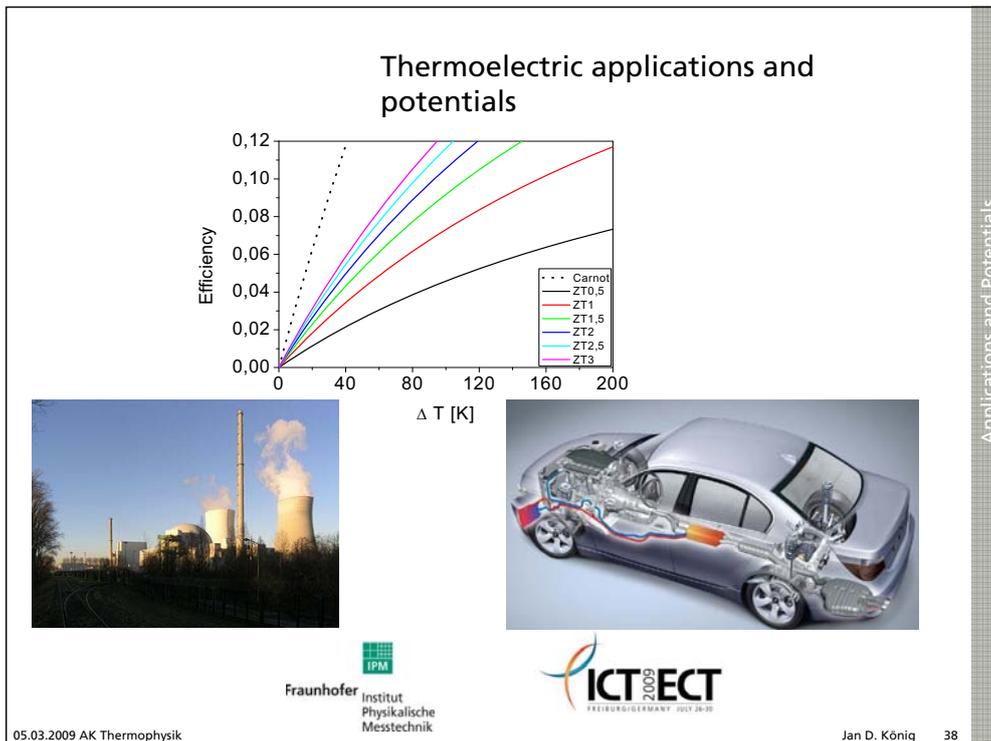
Comparison to a typical nuclear power plant

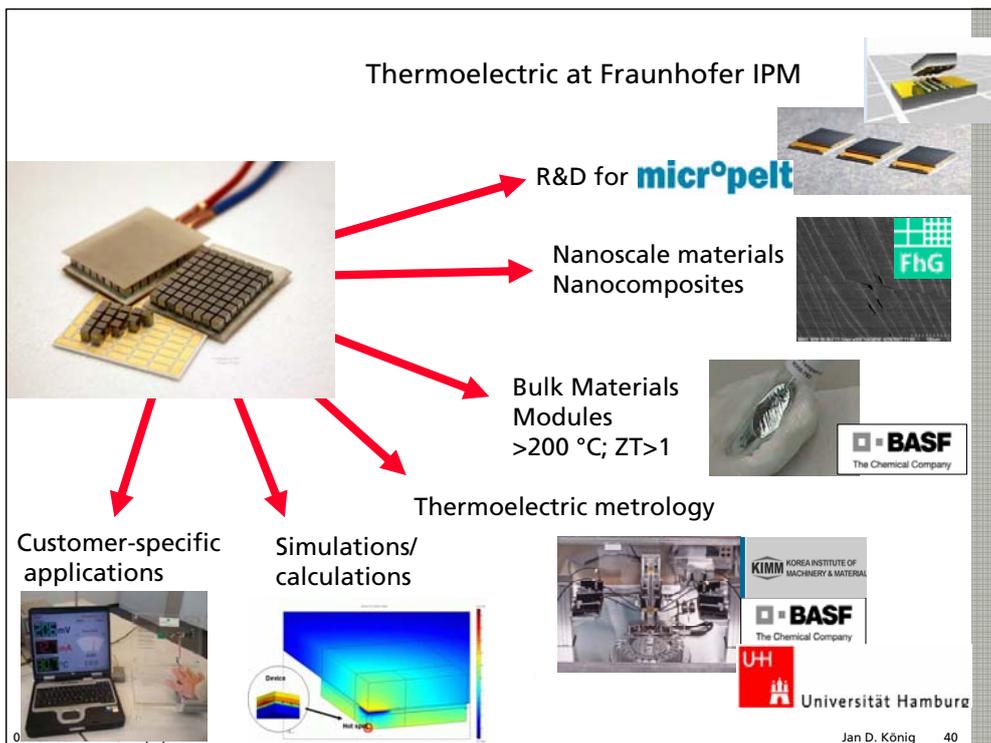
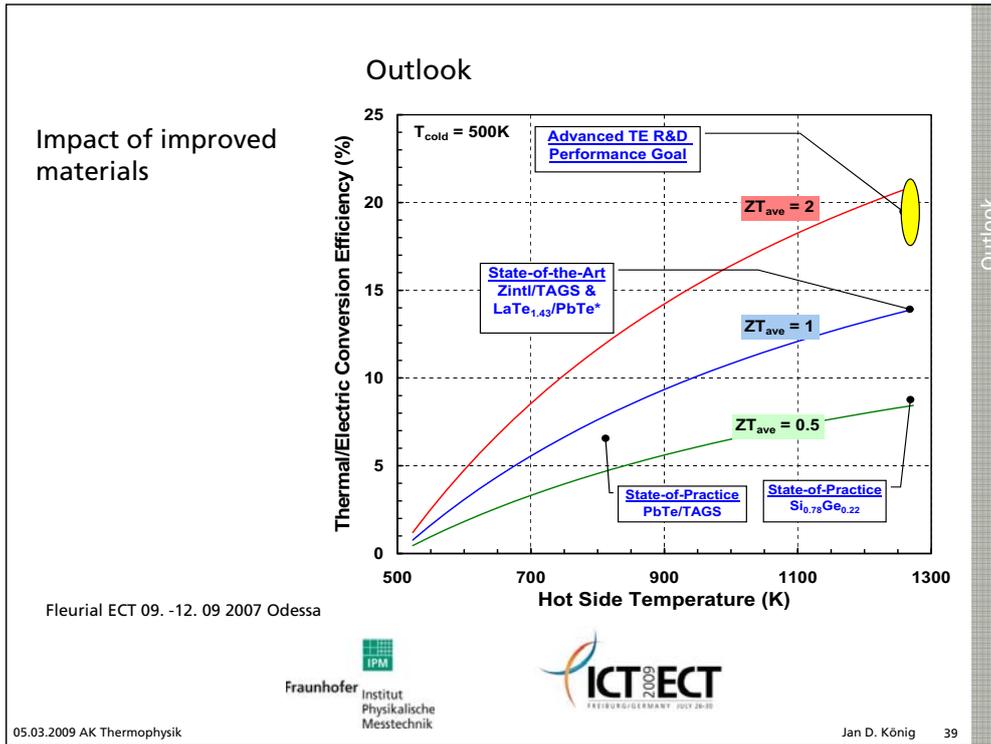
Philipsburg (Germany) Start	26.03.1980
effective power	⇒ 926 MW
Real work per year	⇒ 6.6 TWh/a



05.0:

Applications and Potentials





ICTECT 2009
 FREIBURG/GERMANY JULY 26-30

Map locations: Berlin, Frankfurt, Freiburg, Munich, Basel (Switzerland)

International Conference on Thermoelectrics 2009
<http://ict2009.its.org/>

Fraunhofer IPM Institut Physikalische Messtechnik

05.03.2009 AK Thermophysik Jan D. König 41

© Fraunhofer IPM
 Jan D. König

Fraunhofer IPM Institut Physikalische Messtechnik

ICTECT 2009
 FREIBURG/GERMANY JULY 26-30

05.03.2009 AK Thermophysik Jan D. König 42



**Binäre Salzsysteme für Latentwärmespeicher:
 Ermittlung von Phasendiagrammen und
 Schmelzenthalpien**

Thomas Bauer

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)

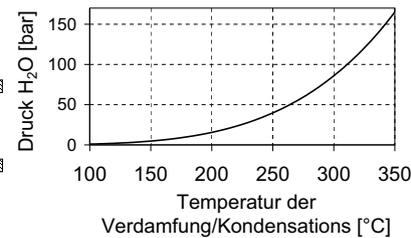
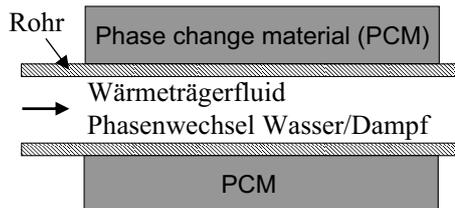
Institut für Technische Thermodynamik

Arbeitskreis Thermophysik Sitzung, Selb am 5/6. März 2009

- Einführung Wärmespeicher
- Stoffdaten Natriumnitrat
- Binäre Salzsysteme



Latentwärmespeicher #1



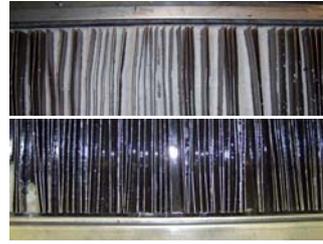


Latentwärmespeicher #2

400 kg PCM
 (K/NaNO₃-NaNO₂,
 T_m = 142°C)
 DLR, Stuttgart



Fest



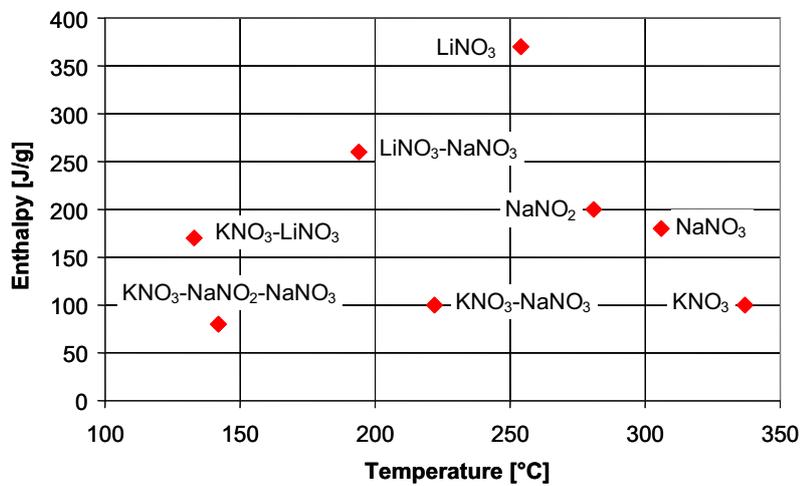
(K/NaNO₃,
 T_m = 220°C)
 Almeria, Spanien



Flüssig

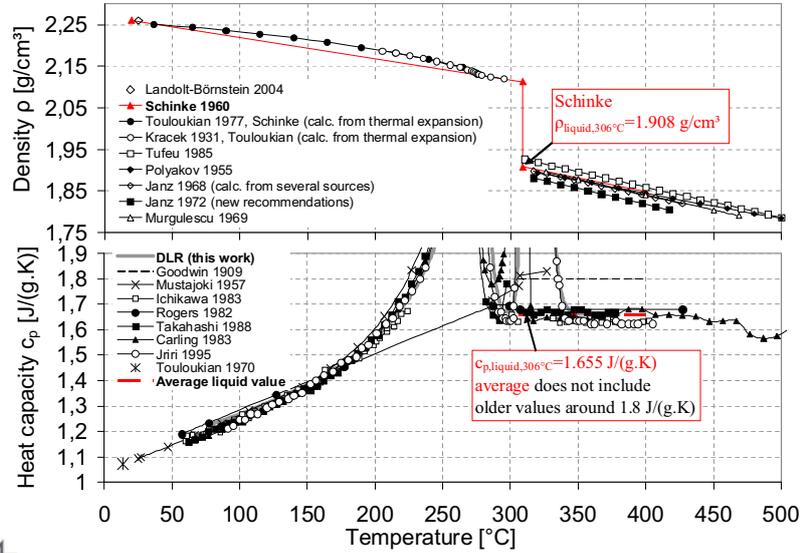


Beispiele für PCMs 120-350°C

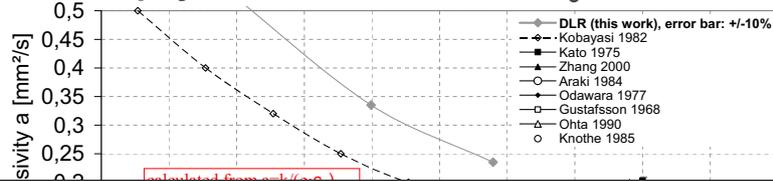




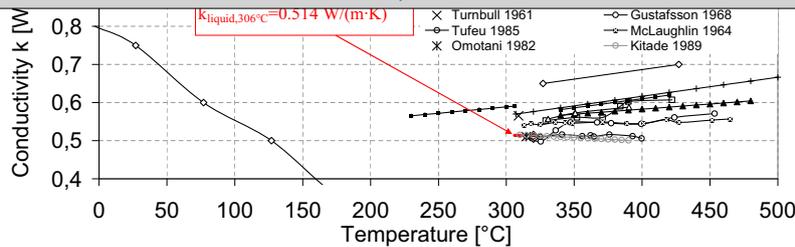
Thermophysikalische Daten, NaNO₃ #1



Thermophysikalische Daten, NaNO₃ #2

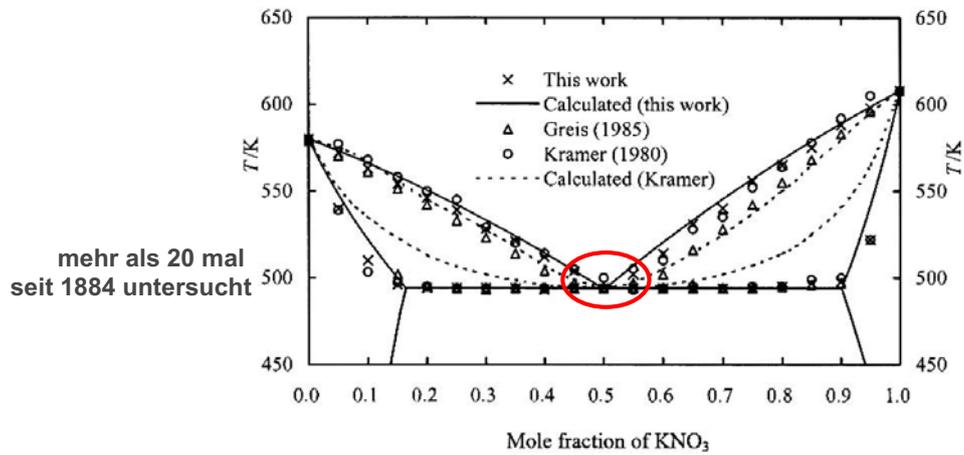


T. Bauer, D. Laing, U. Kröner, R. Tamme
SODIUM NITRATE FOR HIGH TEMPERATURE LATENT HEAT STORAGE,
The 11th International Conference on Thermal Energy Storage
– Effstock 14-17 June 2009 in Stockholm, Sweden





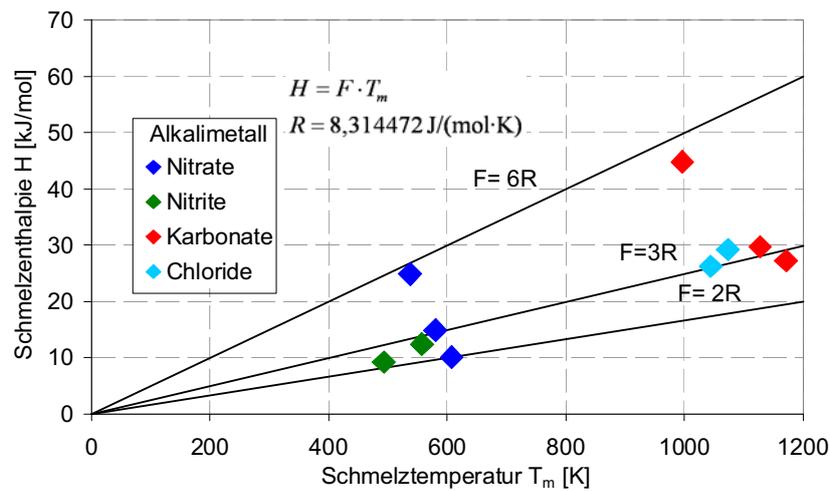
Kaliumnitrat-Natriumnitrat System



Xuejun Zhang, Jun Tian, Kangcheng Xu, Yici Gao (2003) Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 24(5), S. 441-446.
 Berg, R.W., Kerridge, D.H. (2004) Dalton Transactions, S. 2224-2229.
 Rogers, D.J. et al. (1982) Journal of Chemical & Engineering Data, 27, S. 424-428.

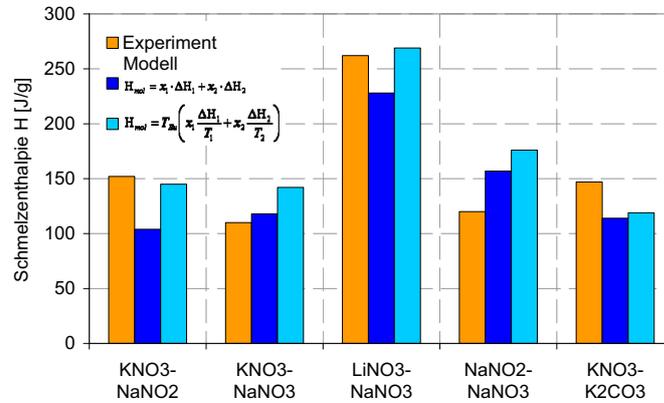


Berechnung der Schmelzenthalpie von Einzelsalzen





Berechnung der Schmelzenthalpie von binären Salzsystemen

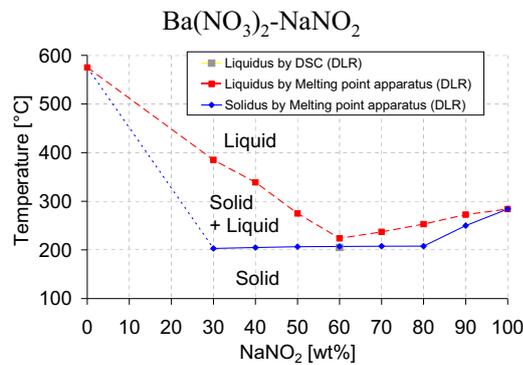


Nguyen-Duy, P. et al. (1980) Thermochemica Acta, 39, S. 95-102.
 Kamimoto, M. et al. (1980) Solar Energy, 24(6), S. 581-587.
 Calkins, R.J. et al. (1981) Sandia National Labs., Bericht SAND-81-8184.
 Marcus, Y. (1982) in Molten salt technology, edited by Lovering, D.G., Plenum Press.



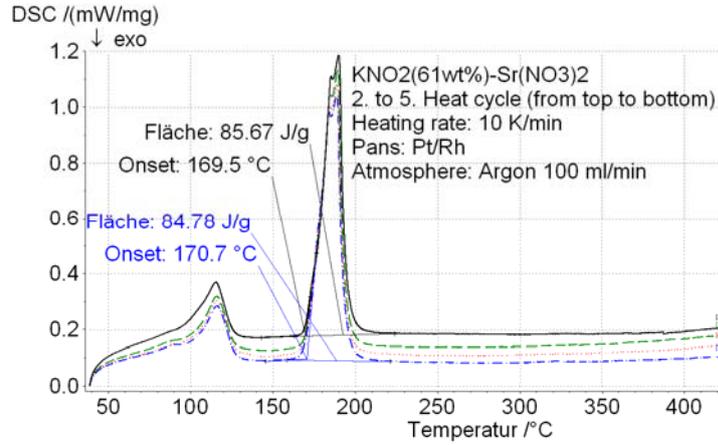
Schmelzpunktapparat

- Temperaturbereich: RT - 400 °C
- Heizrate: 0,1 – 20 K/min
- Probe in Glaskapillare, Innendurchmesser 1,6 mm

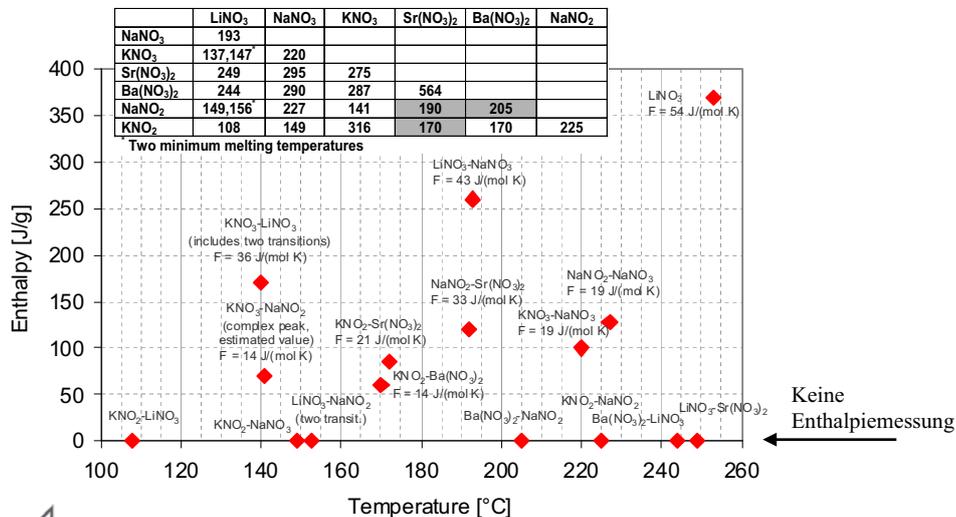




Wärmefluss Differenzial-Scanning-Kalorimeter (Netzsch DSC404)



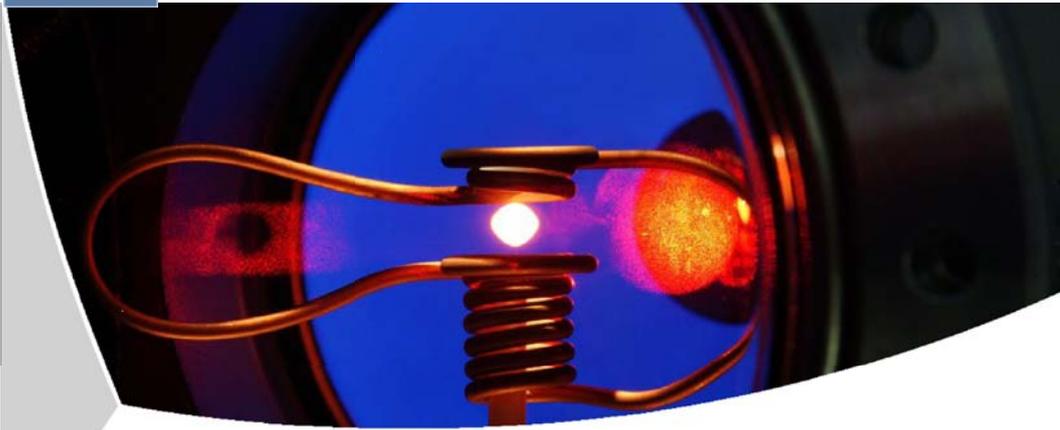
Ergebnisse der Untersuchungen





Zusammenfassung

- Stoffdaten Natriumnitrat (NaNO_3 $T_m = 306 \text{ °C}$)
 - Flüssiges NaNO_3 bei T_m : schlüssige Daten nach $k = \rho \cdot a \cdot c_p$
 - Festes NaNO_3 : Lücken bei der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit
- Salze mit geringer Molmasse für Latentwärmespeicherung bevorzugt
- Schmelzpunktapparatur:
 - Vorteile: Hoher Durchsatz, Handhabung einfach
 - Nachteile: große Messunsicherheit, max. Temperatur begrenzt, Einfüllen hygroskopischer Substanzen schwierig und lediglich ein Aufschmelzvorgang

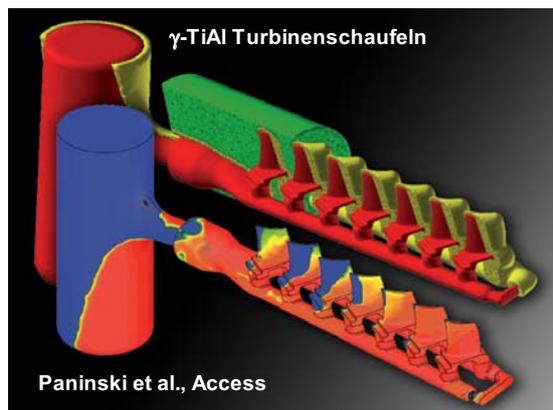


Dichte mehrkomponentiger flüssiger Legierungen

Jürgen Brillo

Institut für Materialphysik im Weltraum, DLR, Köln

”Material + Prozess Design”

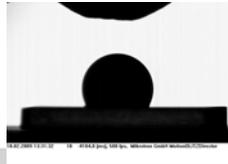


Thermophysikalische Parameter der
 flüssigen Phase



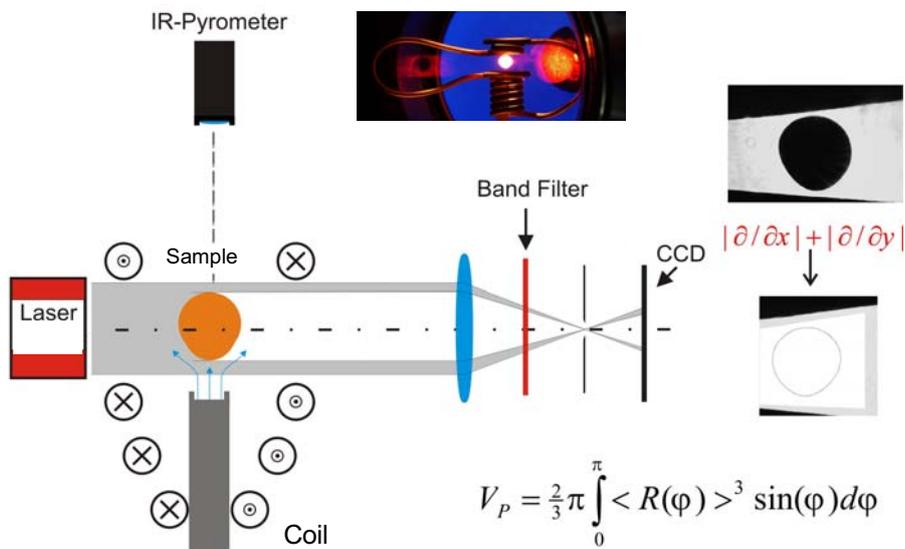
Forschungsschwerpunkte

Größe	Phase	Methode
Spezifische Wärme	Fest	DSC
Übergangstemperaturen Schmelzwärme	Fest/Flüssig	DSC
Dichte	Flüssig	Levitation
Oberflächenspannung	Flüssig	Levitation
Viskosität , T < 2000 °C	Flüssig	Schwingtiegel
Kontaktwinkel	Flüssig	Sitzender Tropfen



Experiment

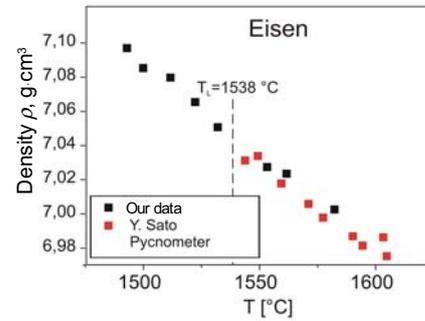
Elektromagnetische Levitation + Optische Dilatometrie



Experiment

Meßfehler

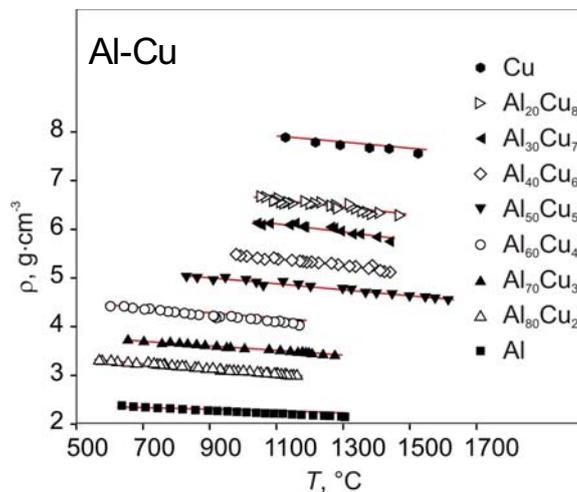
Abdampfung	gross
Probe ist instabil (starke Rotationen und/oder Oszillationen)	gross
Optik: Kontrast, Kantendetektion etc	mittel
Laterale Probenbewegungen	gering
T pyrometrisch bestimmt:	+/- 10 K



$$\Delta\rho / \rho \approx 1\%$$

Ergebnisse

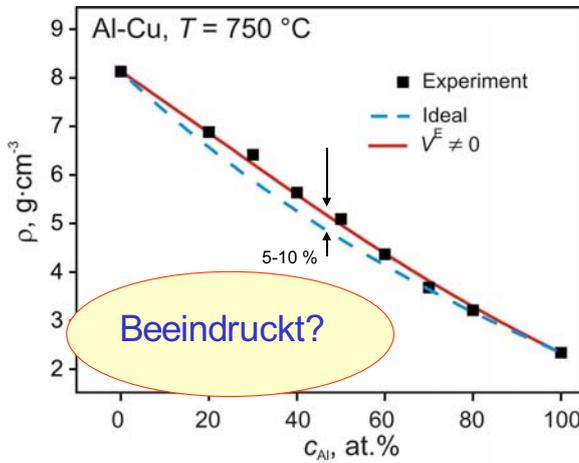
Temperaturabhängigkeit



$$\rho(T) = \rho_L + \rho_T(T - T_L)$$

Ergebnisse

T=750 °C, const



$$V_{Ideal} = c_A V_A + c_B V_B$$

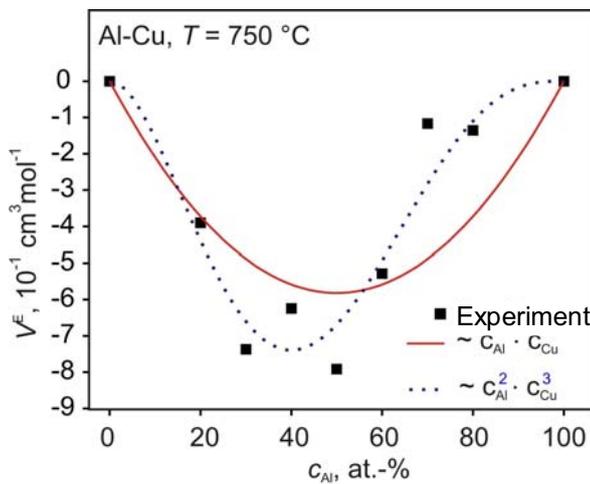
$$V = V_{Ideal} + V^E$$

$$V^E = c_A c_B V_{A,B}$$

Riesen Effekt!

Ergebnisse

Exzessvolumen

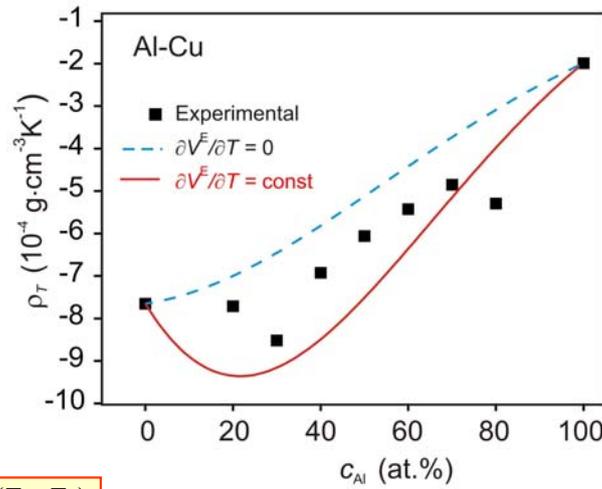


$$V = V_{Ideal} + V^E$$

$$V^E = c_A c_B V_{A,B}$$

Grosses, negatives Exzessvolumen

Thermische Ausdehnung

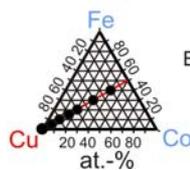
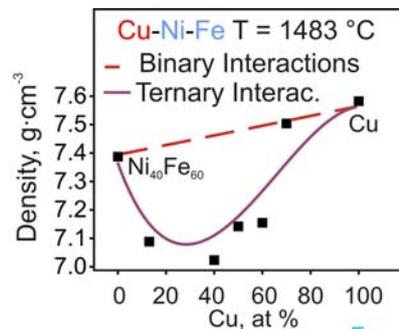
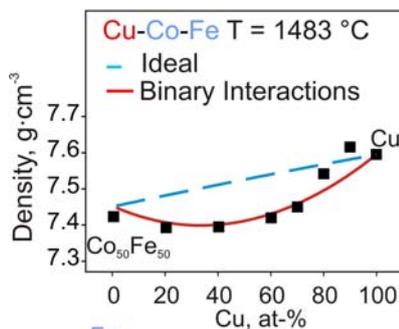


$$\rho(T) = \rho_L + \rho_T(T - T_L)$$

$$\rho_T = \frac{\partial \rho(T)}{\partial T} = \frac{\left[\sum_i c_i M_i \right] \times \left[\sum_i c_i \frac{M_i \rho_{T,i}}{\rho_i^2} - \frac{\partial V^E}{\partial T} \right]}{V^2}$$

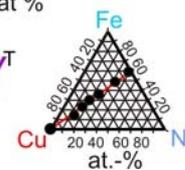
$\partial V^E / \partial T$ vernachlässigbar ...

Ternäre Legierungen



$${}^E V = \sum \sum c_i c_j {}^E V_{i,j} + c_1 c_2 c_3 {}^E V^T$$

Binary Ternary



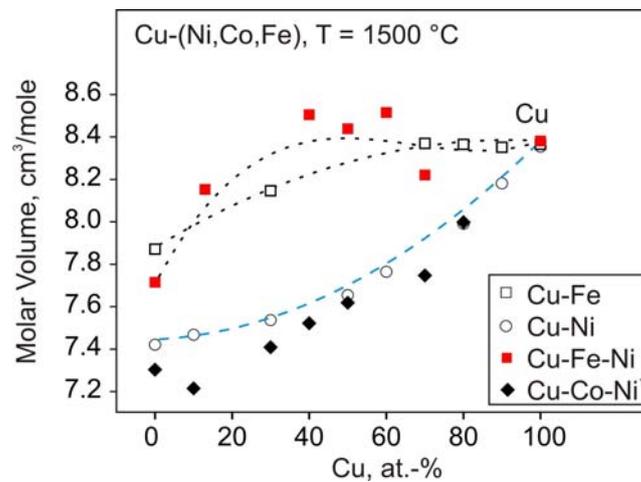
Dichte ternärer Legierungen **NICHT** aus den binären bestimmbar.

Trends

<p>Cu – TM</p> <p>Cu-Fe Cu-Co Cu-Co-Fe Cu-Fe-Ni</p> <p>(Ausnahmen: Cu-Ni, $\epsilon V < 0$ Cu-Ni-Co, $\epsilon V < 0 \rightarrow$ M. Schick)</p>	<p>$\epsilon G > 0$</p>	<p>$\epsilon V > 0$</p>
<p>Ähnliche Elemente</p> <p>Cu-Ag Cu-Au Ag-Au Fe-Ni Fe-Co</p>	<p>$\epsilon G \approx 0$</p>	<p>$\epsilon V = 0$</p>
<p>Al- basiert:</p> <p>Al-Cu Al-Ag Al-Cu-Ag Al-Ni Al-Fe</p>	<p>$\epsilon G \ll 0$</p>	<p>$\epsilon V \ll 0$</p>

Allgemeine Tendenzen werden beobachtet.

Molares Volumen





Zusammenfassung

Dichten als Funktion der Temperatur und Zusammensetzung

Exzessvolumen und Thermische Ausdehnung wurden diskutiert

Vergleich verschiedener Systeme offenbart Trends.

Zukunft

ISS-Nutzung: Experimente unter μg



Untersuchung der Gaswärmeleitfähigkeit von porösen Materialien unter hohen Gasdrücken (bis 100 bar)

K. Swimm, G. Reichenauer, S. Vidi, H.-P. Ebert

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern)
 Würzburg

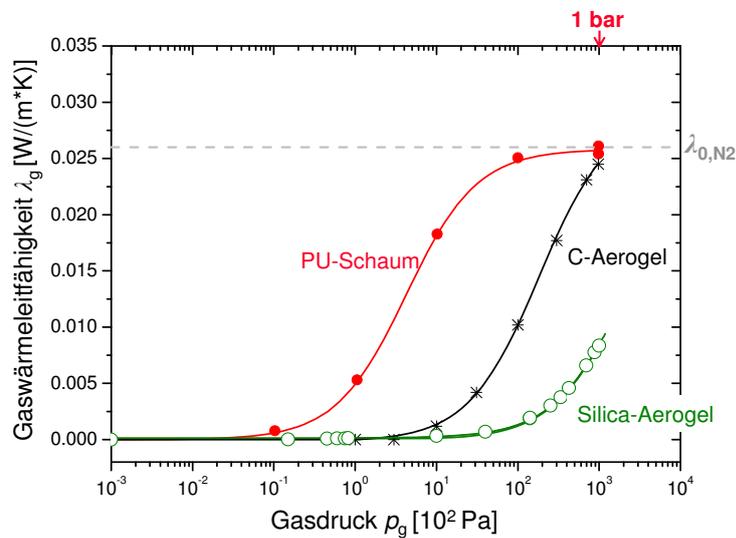
Arbeitskreis Thermophysik, 05. März 2009

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

1

Motivation

Gaswärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur in N₂

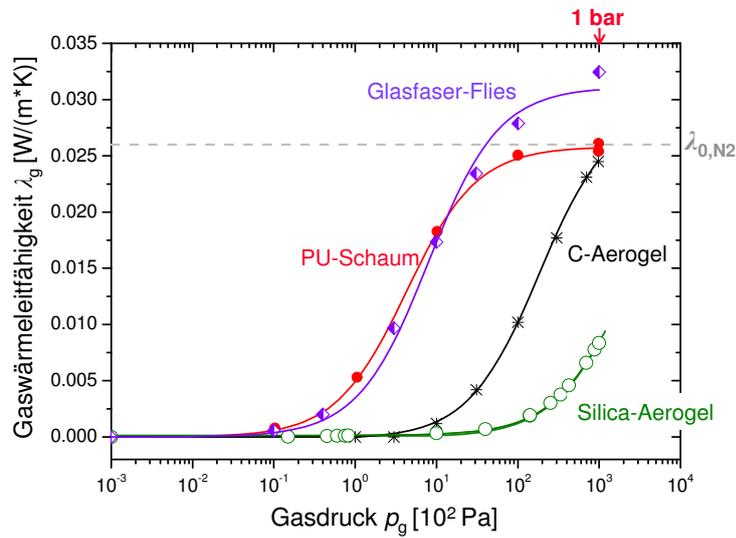


© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

2

Motivation

Gaswärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur in N₂

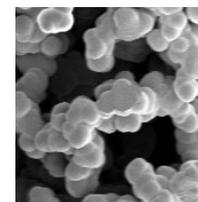
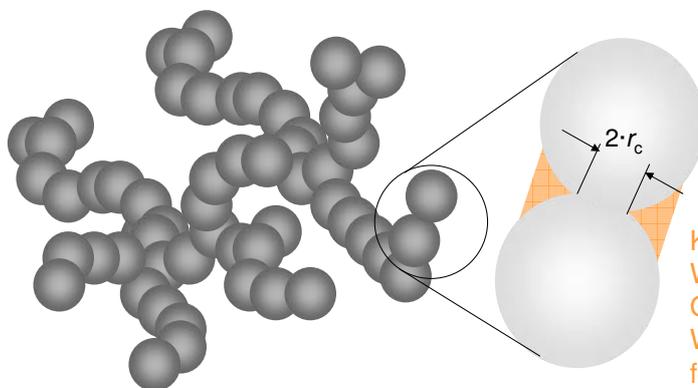


© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

3

Motivation

Struktur des Aerogel-Gerüsts

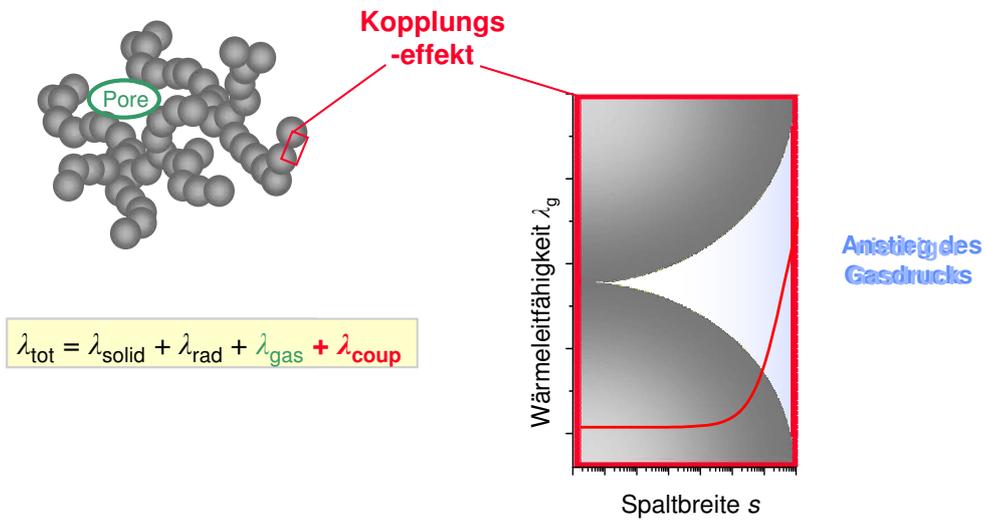


Kopplung zwischen
 Wärmeleitung in der
 Gasphase und
 Wärmeleitung durch
 feste Partikel?

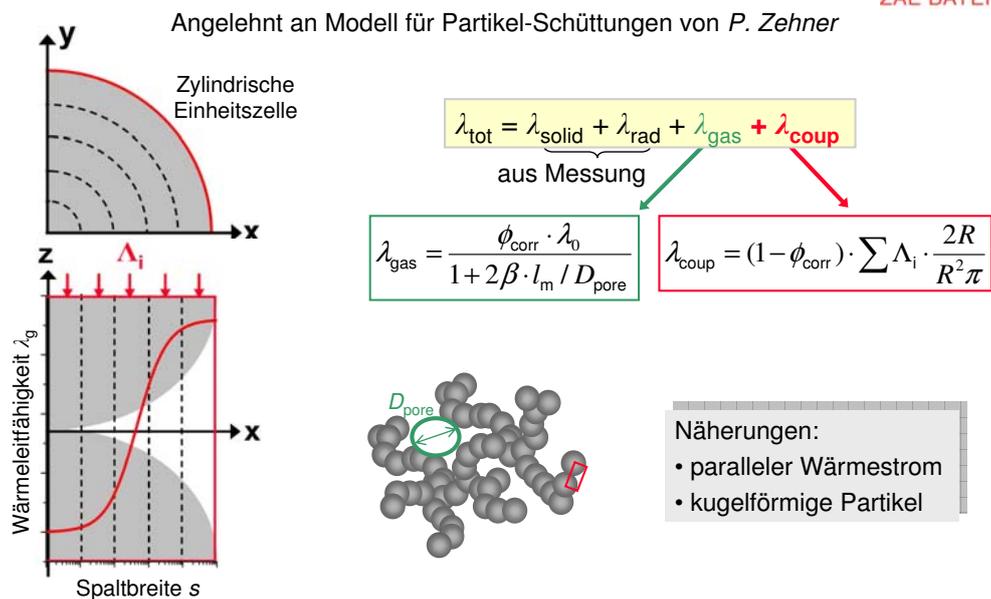
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

4

Wärmetransport in Aerogel

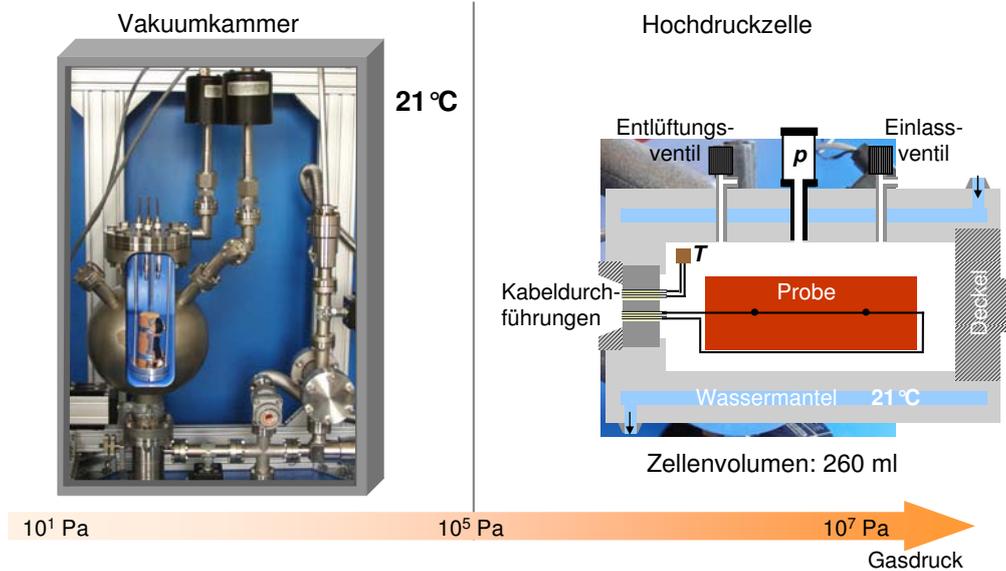


Theoretisches Modell



Hitzdrahtmessungen

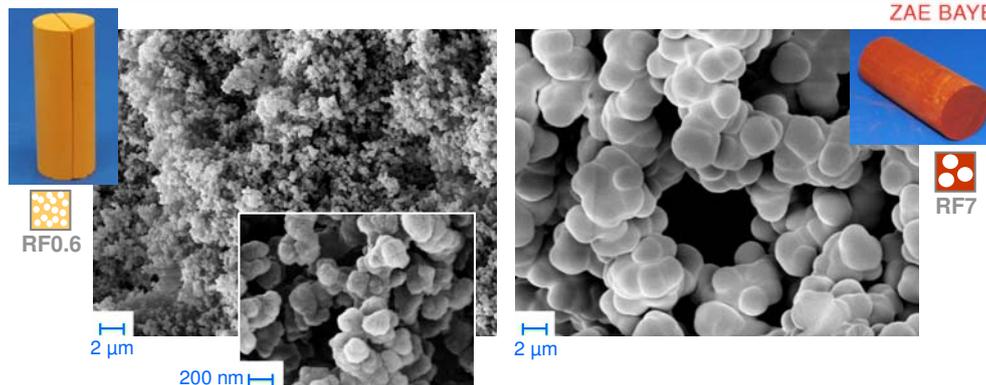
Versuchsaufbau



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

7

Organische Aerogel-Proben



Sol-gel-abgeleitete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele

Probe	Dichte [g/ccm]	Porosität	D _{pore} [μm]	Symbol
RF0.6	0.33	78 %	0.6	RF0.6
RF7	0.32	79 %	7	RF7

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

8

Proben-Gase



Helium/Argon

Eigenschaften bei Umgebungsbedingungen:

- mittlere freie Weglänge:

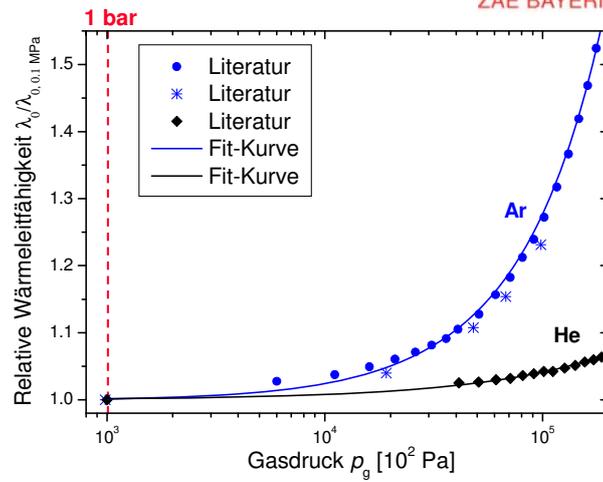
He: 180 nm

Ar: 64 nm

- Wärmeleitfähigkeit λ_0 des freien Gases:

He: 0.154 W/(m·K)

Ar: 0.017 W/(m·K)



Literatur:

- B. J. Bailey, K. Kellner, *Physica* 39 (1968) 444 - 462
- J. Kestin et al., *Physica* 100A (1980) 349 - 369

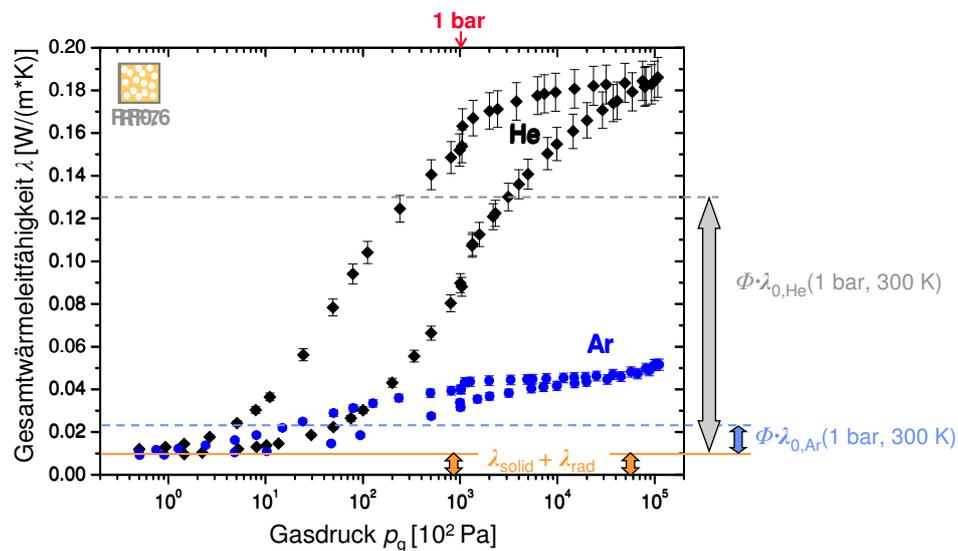
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

9

Messergebnisse



Messtemperatur: 21 °C



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

10

Vergleich von Theorie und Experiment

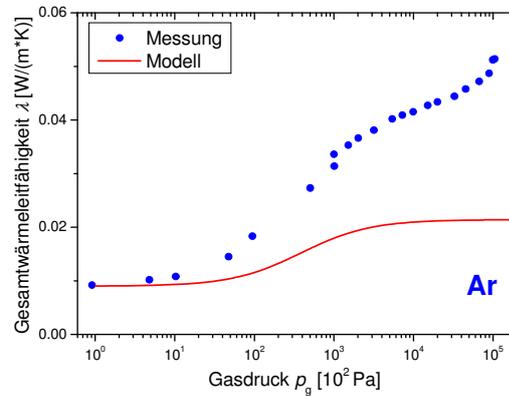
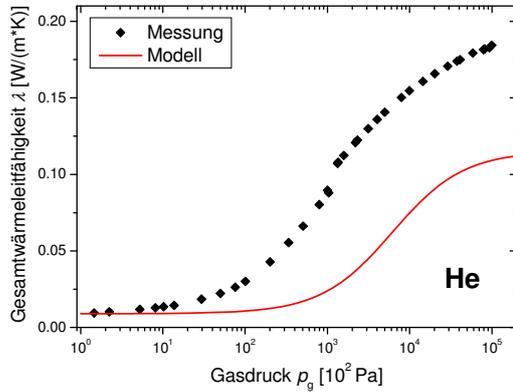


RF0.6

Wärmeleitfähigkeit freies Gas:

$$\lambda_0 = \text{konstant}$$

$$\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{gas}}$$



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

11

Vergleich von Theorie und Experiment

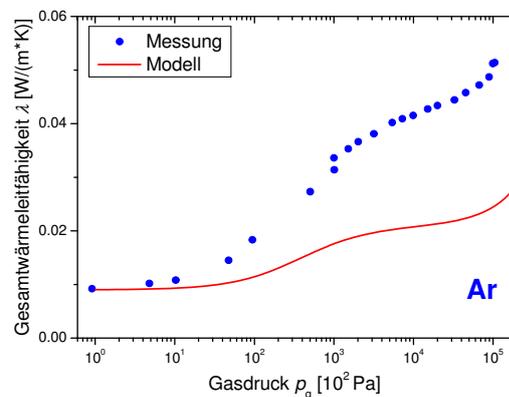
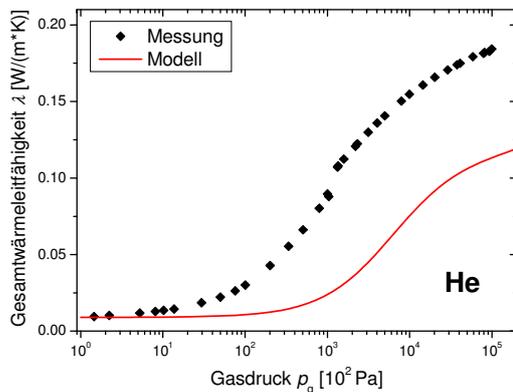


RF0.6

Wärmeleitfähigkeit freies Gas:

$$\lambda_0 = \text{Funktion}(p_g)$$

$$\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{gas}}$$



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

12

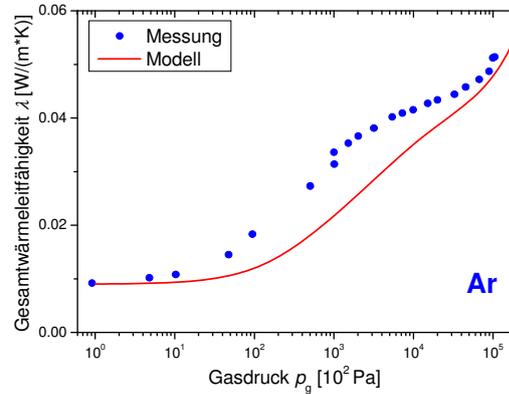
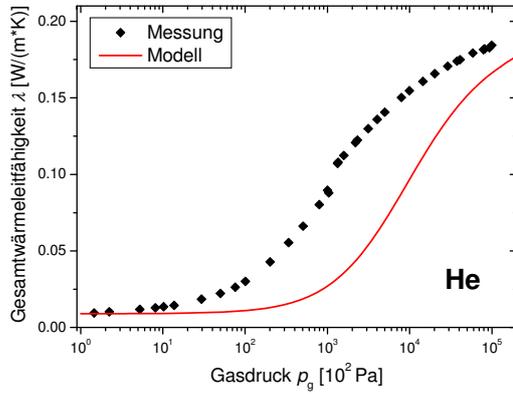
Vergleich von Theorie und Experiment

RF0.6

Wärmeleitfähigkeit freies Gas:

$$\lambda_0 = \text{Funktion}(p_g)$$

$$\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{coup}}$$



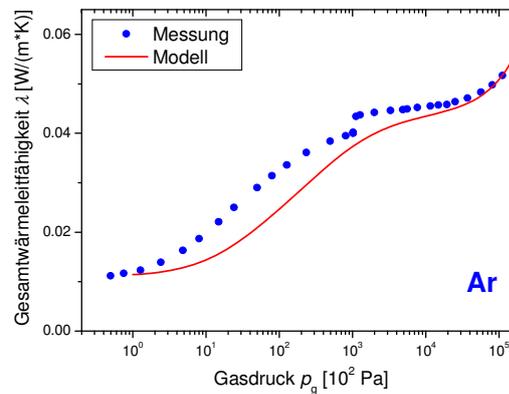
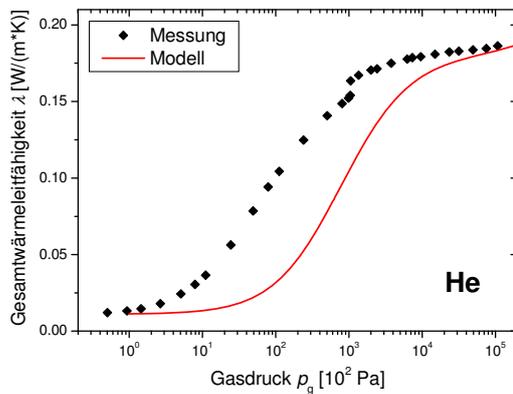
Vergleich von Theorie und Experiment

RF7

Wärmeleitfähigkeit freies Gas:

$$\lambda_0 = \text{Funktion}(p_g)$$

$$\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{coup}}$$



Zusammenfassung und Ausblick



- Die ersten gasdruckabhängigen Messungen an Aerogel-Proben über 6 Druck-Dekaden bis zu 10 MPa wurden durchgeführt.
- Thermische Kopplung zwischen Gasphase und festen Partikeln liefert einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtwärmetransport in Aerogelen.
- Qualitativ gesehen beschreibt das theoretische Modell die experimentellen Daten relativ gut.

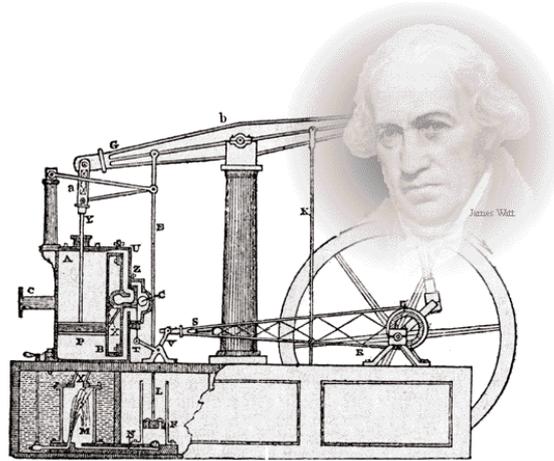
Ausblick:

- Ein besser geeignetes Modell, das verschiedene Porengrößen enthält, muss entwickelt werden.
- Weitere Modellsysteme und Gase sollen bei hohen Gasdrücken untersucht werden.





Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik
Technische Thermodynamik



TU Bergakademie Freiberg Gustav-Zeuner-Straße 07 I 09596 Freiberg
Tel. 0 37 31/39-0 I Fax 0 37 31/39-0 I I www.tu-freiberg.de



**Vorbereitung und Untersuchung der
Thermophysikalischen Eigenschaften von
 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als Keramik für
Wärmedämmschichten**

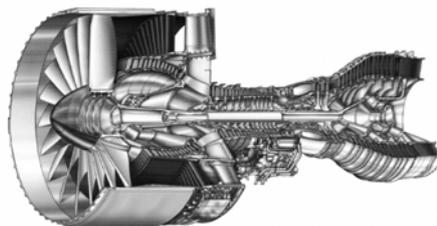
Dipl.-Ing. Oula Nashed

Gliederung:

- Problematik von Hochtemperaturprozessen
- Welche Lösungsansätze gibt es
- Wärmedämmschichttechnik
- Materialien im Focus der Wissenschaft
- Pyrochlorverbindung $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- eigene Messungen und deren Ergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

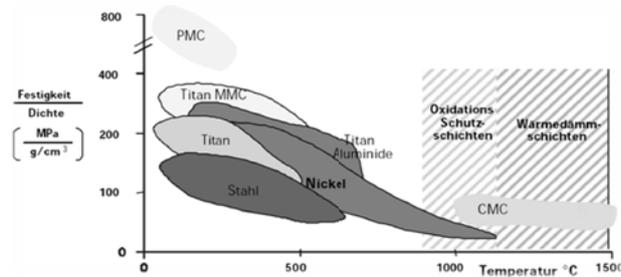
Hochtemperaturprozess

- Prozesse in Flug- und/oder Gasturbinen
- $T > 1200^\circ\text{C}$
- hohe Druckbelastung
- hohe mechanische, korrosive und thermische Beanspruchung



Problem

- Korrosion (Oxidation)
- Erreichen des Schmelzpunktes T_M
- Senkung der spezifischen Festigkeit



*Spezifische Festigkeit und Temperaturpotential von heutigen und zukünftigen Werkstoffen für Flugtriebwerke

* zukünftige Anforderungen an Hochtemperatur Werkstoffe im Flugturbinbau, Eisslinger, J. et al 2004 München

5

Lösung

- Einsatz von Kühlsystemen
- Verbesserung der Legierungen
 - Titanlegierung (TiN, TiC)
 - Nickel-Basis-Superlegierungen (NiCoCrAlY)
 - CMC = keramische Verbundwerkstoffe (SiBNC-Fasern)
- Einsatz von Wärmedämmschichten (WDS)

6

Welche Aufgaben sollen die Wärmedämmschichten erfüllen?

- Schutz der Legierungsoberfläche vor hoher Gaseinlasstemperatur
- Schutz vor korrosivem Einfluss
- Fazit: geringe Wärmeleitfähigkeit, geringe Dichte, hoher Ausdehnungskoeffizient, Oxidationsbeständigkeit, hoher Schmelzpunkt, hoher Sauerstoffdiffusionswiderstand, geringe Sinterneigung usw.

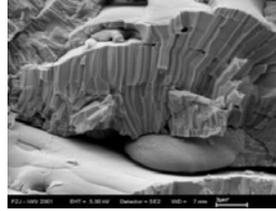
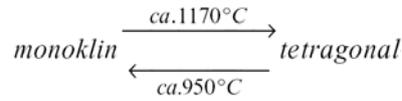
WDS-Systeme

Ziel:

- Verbesserung des Wirkungsgrades
 - Erhöhung der Gaseinlasstemperatur ($T > 1500^{\circ}\text{C}$)
 - Steigerung des Gesamtdruckverhältnisses
 - Verringerung des Gewichtes der Turbine
- Erhöhung der Lebensdauer der Legierungen
- Verringerung der Schadstoffemission

Versagen von WDS-Systemen

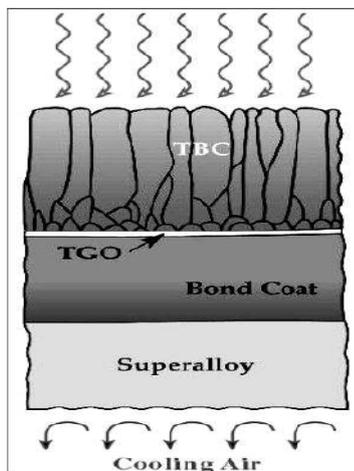
- Stabilitätsgrenze von YSZ bis 1200°C



- Sinterneigung
- Bildung von thermisch wachsenden Oxid (TGO)

9

Aufbau und Anforderungsprofil



Schematische Darstellung eine WDS (TBC) - System

Nr.	Kriterium	Entwicklungsziel
1/2	Oxidationsbeständigkeit; Phasenstabilität	gut
3	Schmelzpunkt	$T_M > 2000^\circ\text{C}$
4	Wärmeleitfähigkeit	$< 2 \text{ W/mK}$
5	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$> 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
6	Sinterneigung	$\pm 0.2\% / 100\text{h}$ bei 1473K
7	Elastizitätsmodul	$< 200 \text{ GPa}$
8	Bruchzähigkeit	$> 1 - 2 \text{ MPam}^{1/2}$
9	Thermozyklieverhalten erste u. optimierte Schichten	gut hervorragend
10/11/12	chemische Beständigkeit Korrosionsverhalten; Erosionsverhalten; thermomechanisches Verhalten	gut
13	Materialkosten	niedrig
14	Herstellbarkeit	einfach

Anforderungsprofil an neuen WDS

10

Materialien im Focus der Wissenschaft

➤ oxidische keramische Materialien

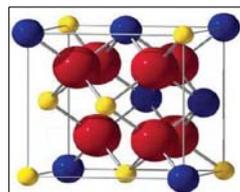
- thermodynamisch stabil (keine erwarteten Oxidationsangriffe)
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- hoher Ausdehnungskoeffizient

➤ Gruppen von Keramiken:

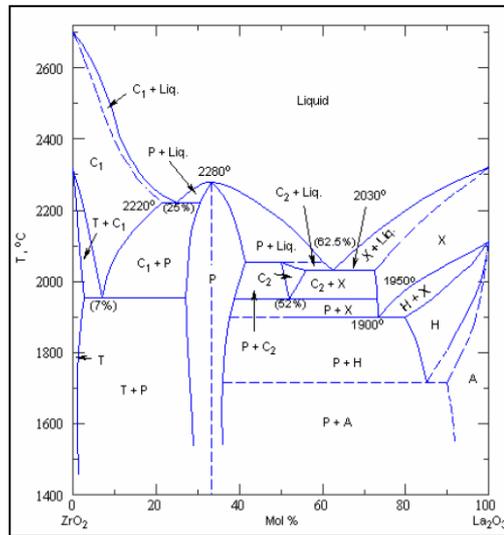
- Fluoritoxide
- Mullite
- Perowskite
- Pyrochlore

Pyrochlore

- Oxide mit der allgemeinen Formel $A_2B_2O_7$ bilden die Gruppe der Pyrochlore .
- Die Ladungsneutralität der Verbindung wird durch A^{3+} (Bsp. La oder Gd) und B^{4+} (Bsp. Zr, Ti oder Mo) Ionen erreicht .
- Bei den bekannten Pyrochlor-Verbindungen ist das A-Ion häufig ein Seltenerdmetall und das B-Ion häufig ein 3d-Übergangselement.
- Eine stabile Pyrochlorstruktur bei einer Temperatur oberhalb von 1500°C resultiert aus der Ersetzung von Y^{3+} durch La^{3+} (Lanthan) oder Gd^{3+} (Gadolinium) in der Verbindung $Y_2Zr_2O_7$.



1/8 des Kristallstruktur des Pyrochlores, mit Sauerstoff in rot, B^{4+} Ionen in gelb und A^{3+} Ionen in blau



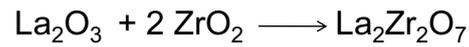
Phasendiagramm von La_2O_3 - ZrO_2

Vergleich zwischen YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Eigenschaften bei 1000°C	YSZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
theoretische Dichte [g/cm^3]	6	6,05
Temperaturleitfähigkeit [m^2/s]	$0,58 \cdot 10^{-6}$	$0,54 \cdot 10^{-6}$
spezifische Wärmekapazität [J/gK]	0,64	0,49
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	2,12	1,56
Schmelztemperatur [$^\circ\text{C}$]	2700	2300
therm. Ausdehnungskoeffizient [K^{-1}]	$11,5 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$

Pyrochlorverbindung $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

- Festkörpersynthese
 - Ausgangskomponenten La_2O_3 und ZrO_2
 - Zerkleinerung, Mischung, thermische Behandlung



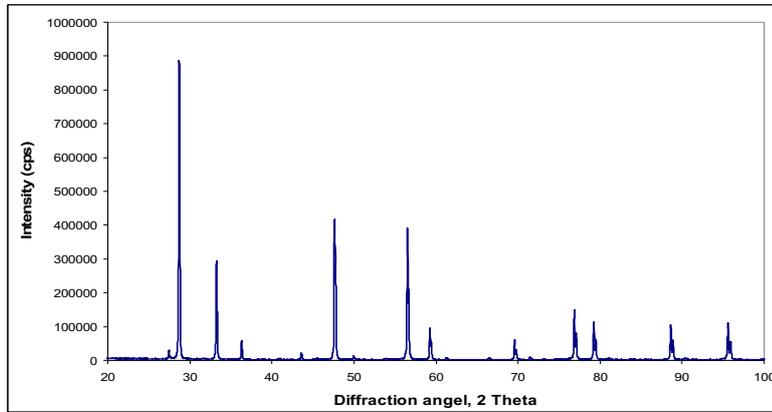
- Flüssigkeitssynthese
 - Sol-Gel Methode
 - Fällungsreaktion

Herstellungsverfahren

	Vorbereitung Sinter-Verfahren		Porosität %
Nashed et al. (2008-2009)	Kaltpressen 400 MPa	1600 °C / 144 Std	28.4 %
Zhou et al. (2007)	Kaltpressen 100 MPa	1650 °C / 10 Std	5.2 %
Lehmann et al. (2003)	Heißpressen 50 MPa	1500 °C / 8 Std	7 %
Vassen et al. (2000)	Drucklos	1600 °C / 10 Std	43 %
		1650 °C / 10 Std	34 %
	Heißpressen 100 MPa	1350 °C / 3 Std	4 %
		1400 °C / 3 Std	2 %

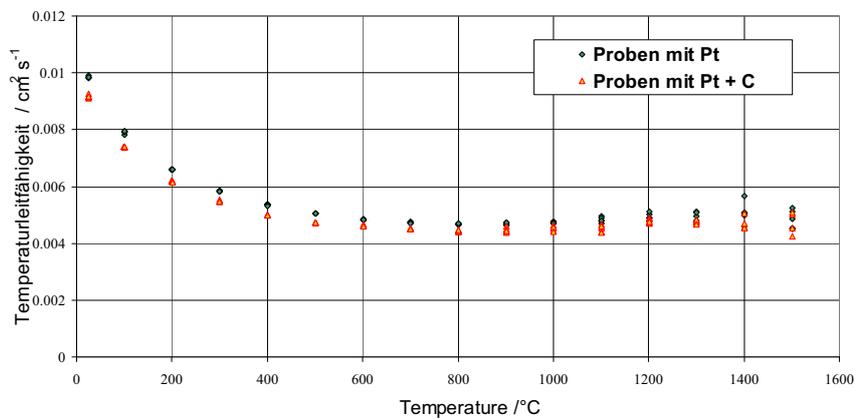
Ergebnisse der eigenen Messungen

1- Phasenreinheit



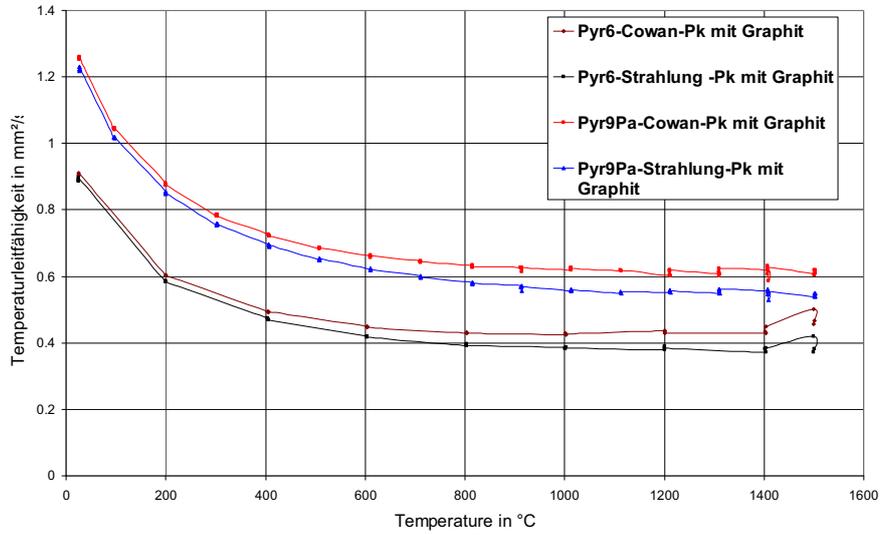
Röntgendiffraktogramm der Pyrochlorverbindung $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ohne Fremdphasen

2- Temperaturleitfähigkeit 2008

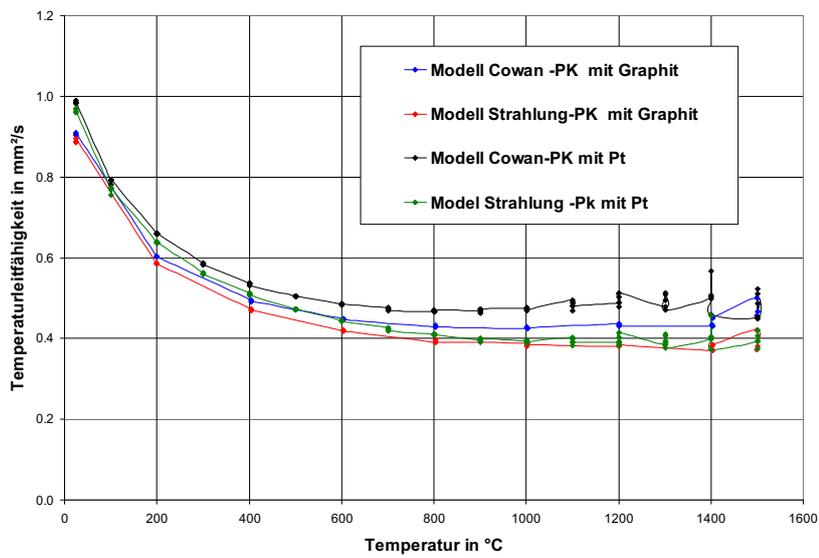


2009

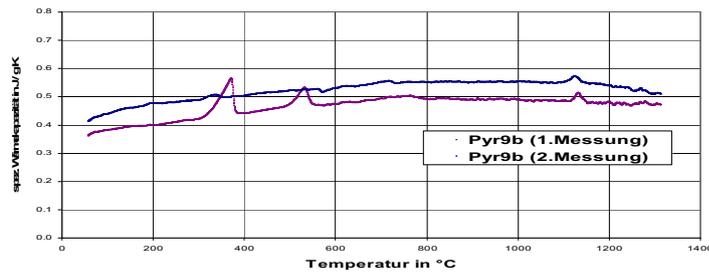
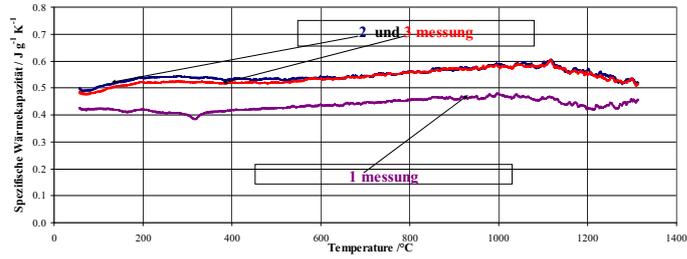
Pyrochlor



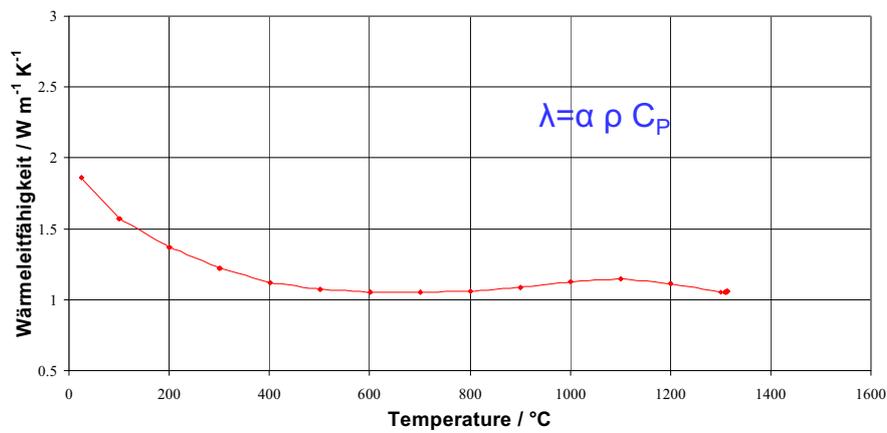
Pyrochlor - Pyr6p-i



3-Spezifische Wärmekapazität



4-Wärmeleitfähigkeit



Zusammenfassung und Ausblick

- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wurde erfolgreich hergestellt (99,9% Reinheit, 28,4% Porosität)
- Die Wärmeleitfähigkeit bei 1100 ° C beträgt:
 $\lambda = 1,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sehr viel versprechend auf Grund sehr guter thermophysikalischer Eigenschaften
- gute Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur ergibt sich unter Berücksichtigung der Porosität
- Dotierung, zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften, möglich $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6, 1$)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



Temperatursteuerung eines thermisch trägen Ofens

R. Pagel, H.-W. Krupke, S. M. Sarge

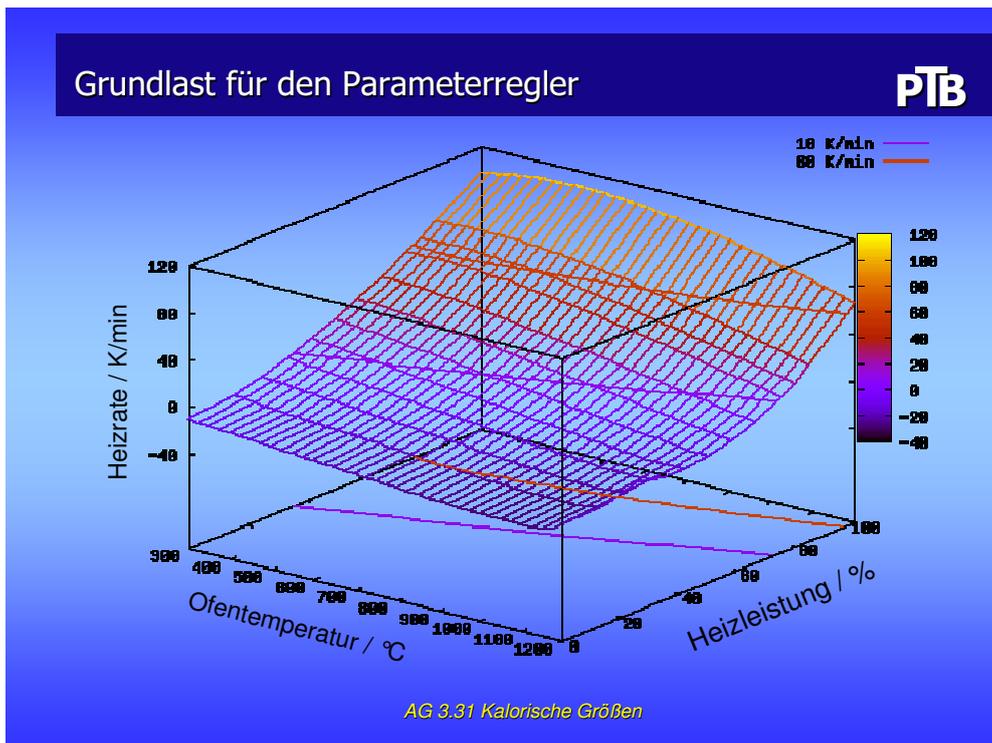
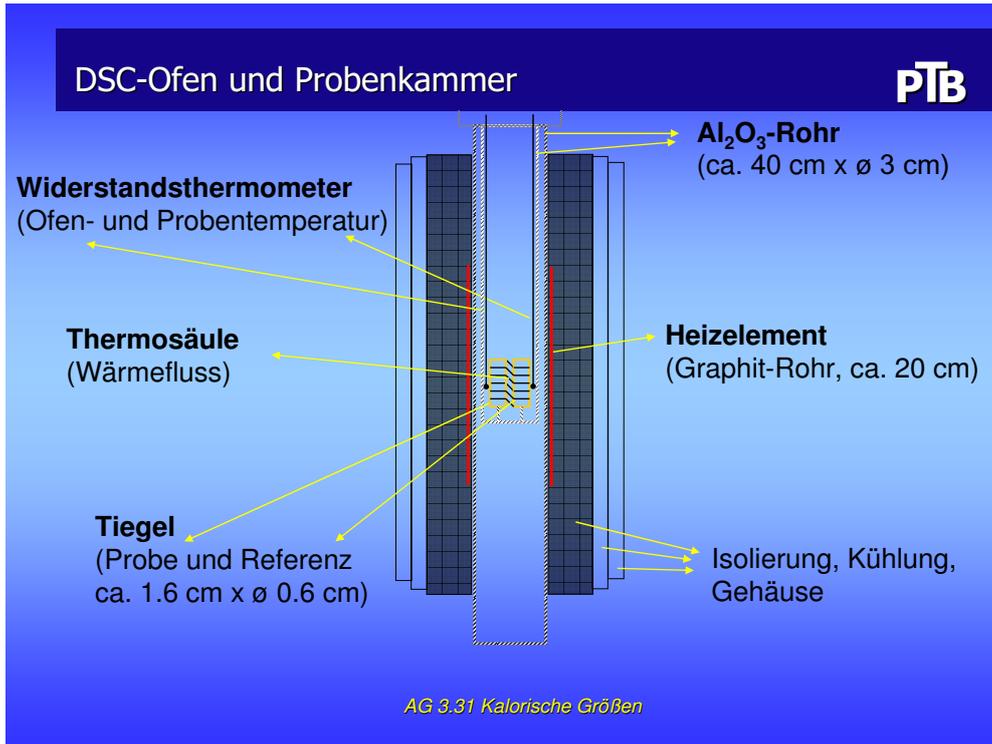


AG 3.31 Kalorische Größen

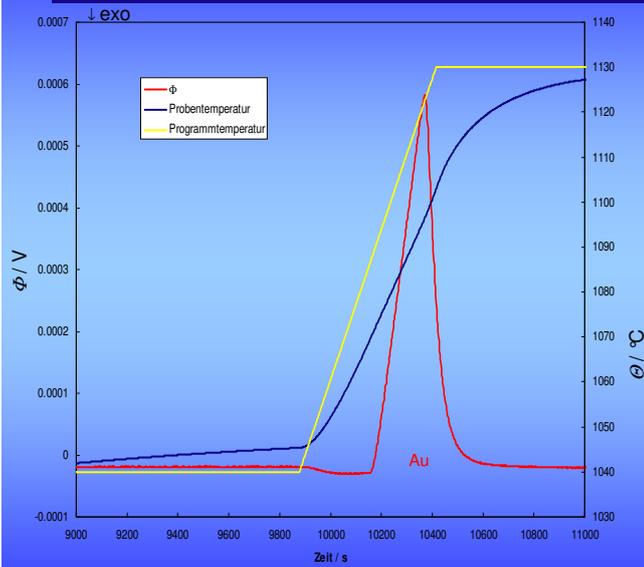
Überblick

1. Problemstellung: DSC-Messungen in einem thermisch trägen Ofen
2. Zeitliche T -Antwort des Ofens beim Heizen
3. Regelung und Parameterermittlung
4. Zusammenfassung/Ausblick

AG 3.31 Kalorische Größen



Parameterregelung (PR)



- PR ist grob
 - keine Isothermen
 - vom Programm abweichende Heizrate
- für einfache Aufgaben ist alleinige PR geeignet
- Feinregelung mit additivem PID-Regler

AG 3.31 Kalorische Größen

PID-Parameterermittlung

$$\text{Heizleistung} = g(\text{PR}) + g(\text{P}) + g(\text{I}) + g(\text{D})$$

$$g(\text{PR}) = F(T_{\text{soll}}, \beta_{\text{soll}})$$

$$g(\text{P}) = f_{\text{P}} \cdot (T_{\text{ist}} - T_{\text{soll}})$$

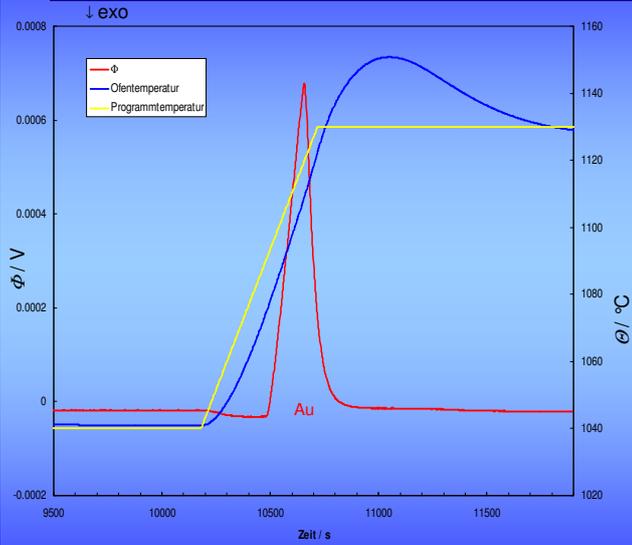
$$g(\text{I}) = g(\text{I}) - f_{\text{I}} \cdot (T_{\text{ist}} - T_{\text{soll}}) \cdot \Delta t$$

$$g(\text{D}) = f_{\text{D}} \cdot \Delta T / \Delta t$$

Empfindlichkeiten $f_{\text{P,I,D}}$ werden fest vorgegeben

AG 3.31 Kalorische Größen

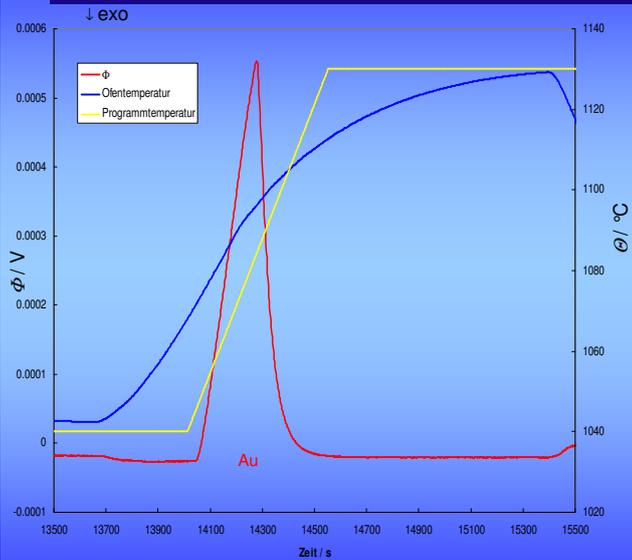
Parameter- und PID-Regler



- geplante Heizrate wird erzielt
- Überheizen um ca. 20 K
- Isotherme wird letztlich erreicht
- Parameterregler mit vorausschauendem PID-Regler

AG 3.31 Kalorische Größen

Parameterregler mit vorausschauendem PID-Regler

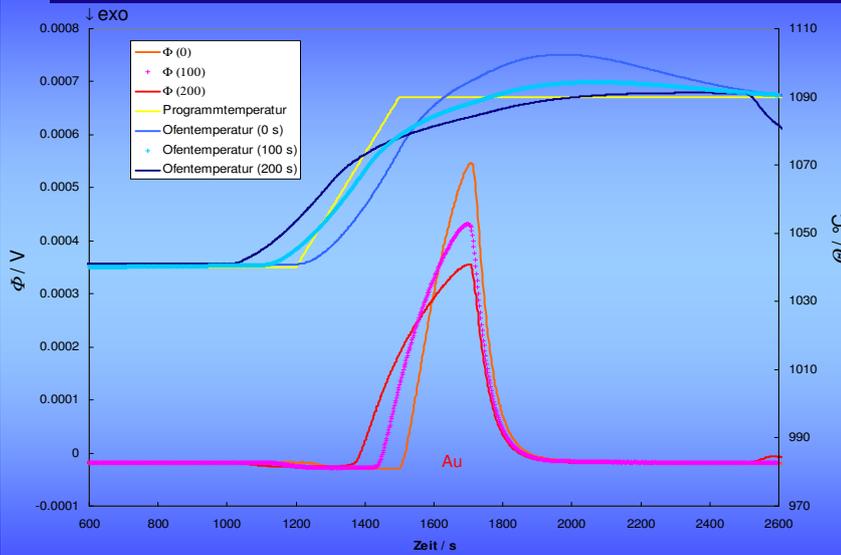


$$t(\text{PR}) = 360 \text{ s} + t(\text{PID})$$

- kein Überheizen mehr
- programmierte Heizrate wird nicht mehr erzielt

AG 3.31 Kalorische Größen

Parameterregler mit vorausschauendem PID-Regler



AG 3.31 Kalorische Größen

Zusammenfassung

- *Aus der Kenntnis des Temperaturverlaufs im Ofen allein kann ein gezieltes Temperaturprogramm gefahren werden. => empirisches Wissen notwendig*
- *Parameter- und PID-Regler erzielen programmierte Heizrate.*
- *Überheizen der Messkammer kann (derzeit) nicht durch einfache Steuerung/Regelung vermieden werden.*

Ausblick: Optimierung der Regelparameter durch mathematische Prozessmodellierung

AG 3.31 Kalorische Größen



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

„Differential Scanning Calorimetry (DSC) means the measurement of the change of the difference in the heat flow rate to the sample and to a reference sample while they are **subjected to a controlled temperature program.**“

G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg 2003

Flash Technique – Special Applications

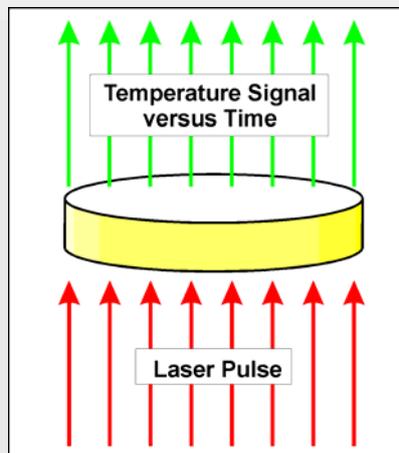
Dr. A. Lindemann
NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstr. 42
95100 Selb/Germany

Flash Technique – Principle

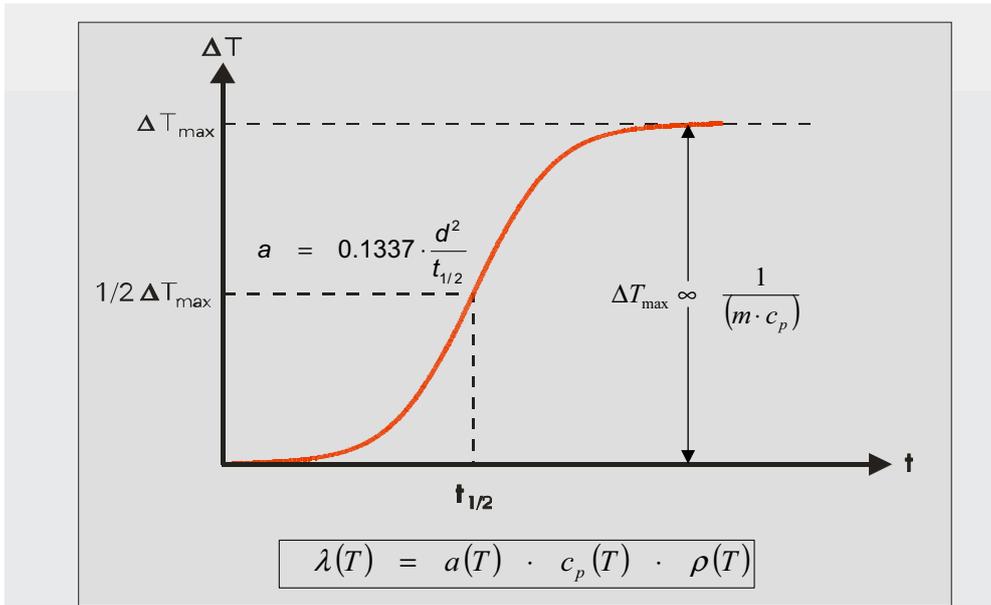
**Flash Method:
Measurement Principle**
Introduced by Parker et al. 1961

The front surface of a plan-parallel sample is heated by a short light or laser pulse.

The temperature rise on the rear surface is measured versus time using an IR detector.



LFA Method



Netzsch-LFA-Systems



LFA 447 NanoFlash
 RT ... 300°C

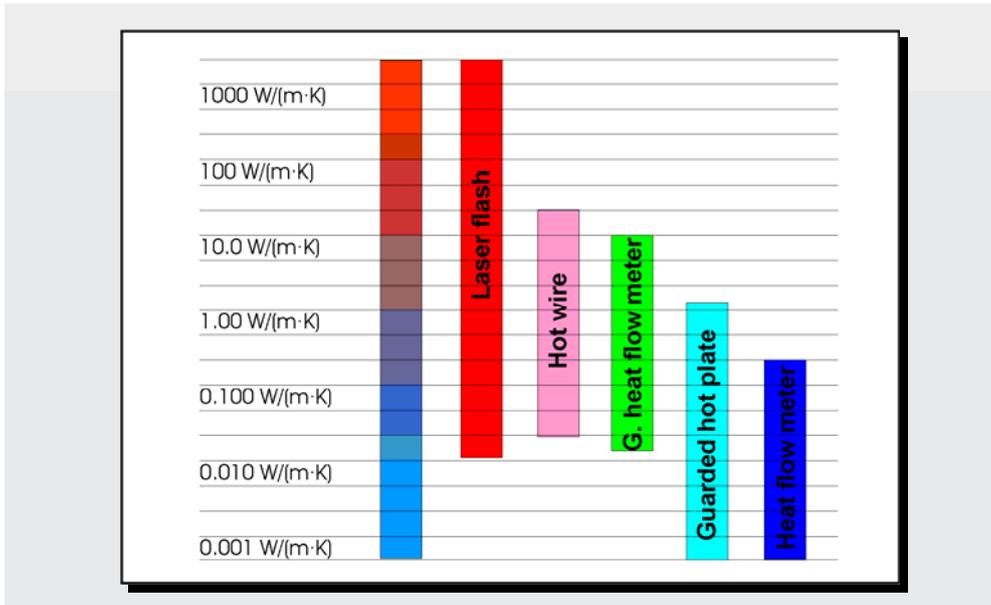


LFA 457 MicroFlash
 -125 ... 1100°C



LFA 427
 -70 ... 2000°C

Flash Technique – Application Range



Flash Technique – Sample Requirements

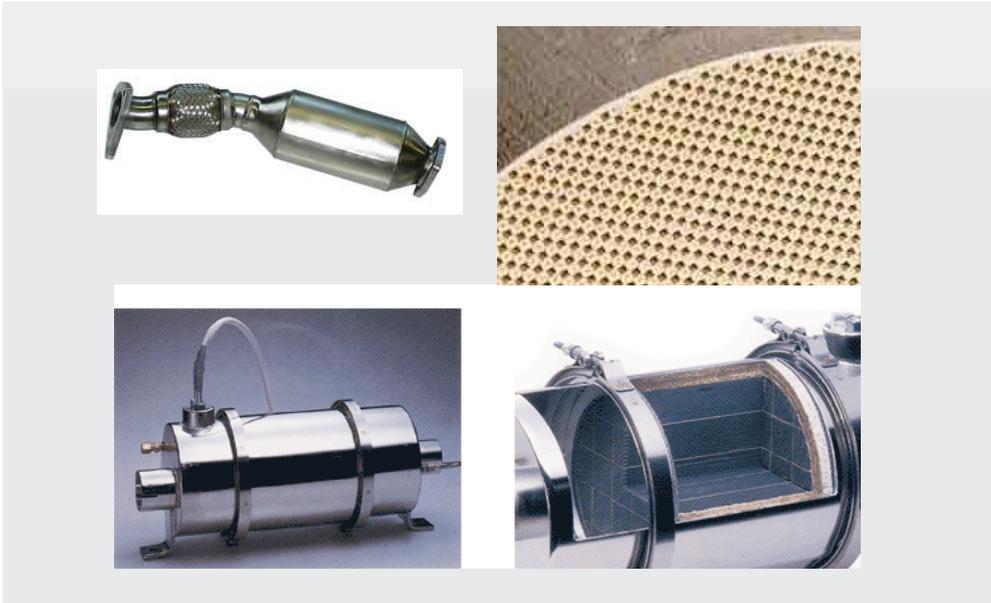
Recommended sample dimensions:

- Plane parallel disc
- Diameter to thickness ratio: $12.7 / 1.5 \dots 2.5 \approx 5 \dots 8$
- Smoothed homogeneous surfaces without pores, cracks...
- High emissivity / absorption coefficient

-> How about porous materials (foams, fibers), liquids???

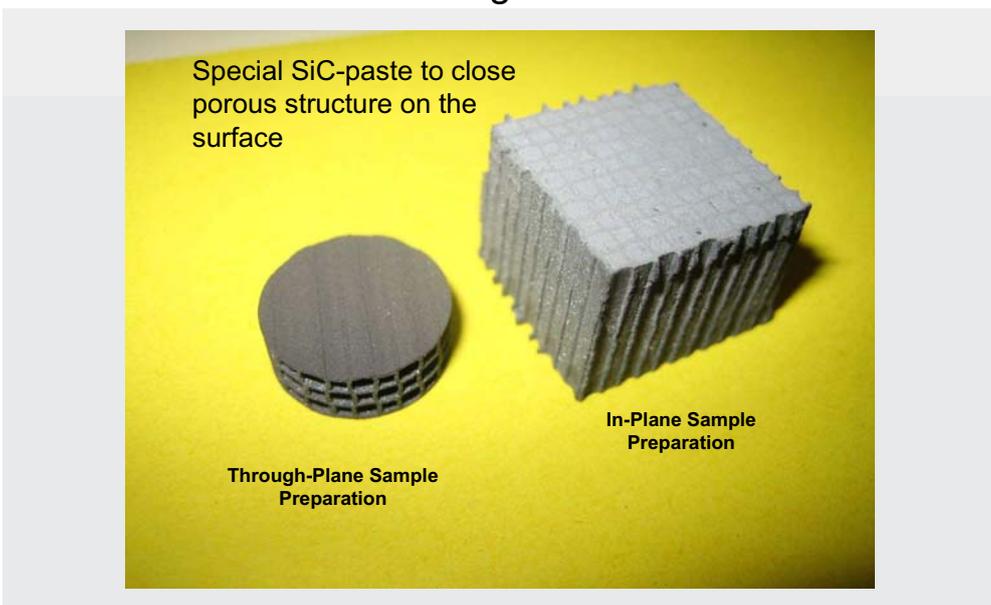
Application – Particle Filters for
 Diesel Engines

NETZSCH

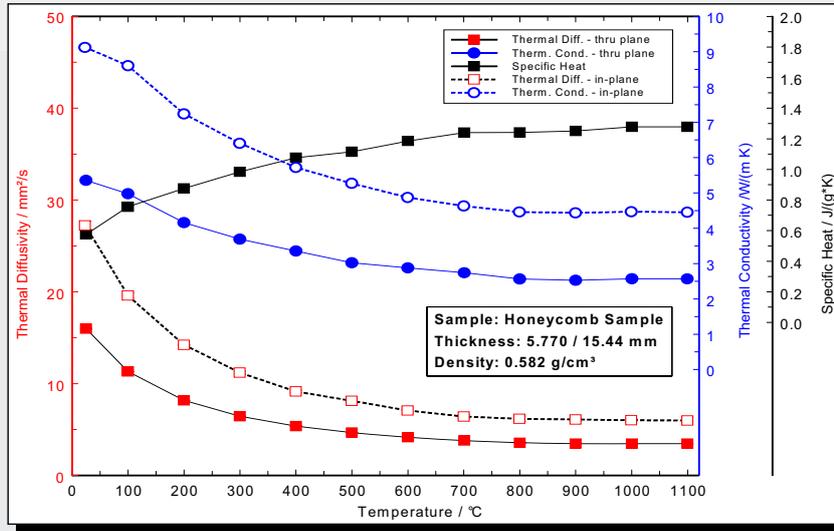


Application – Particle Filters for
 Diesel Engines

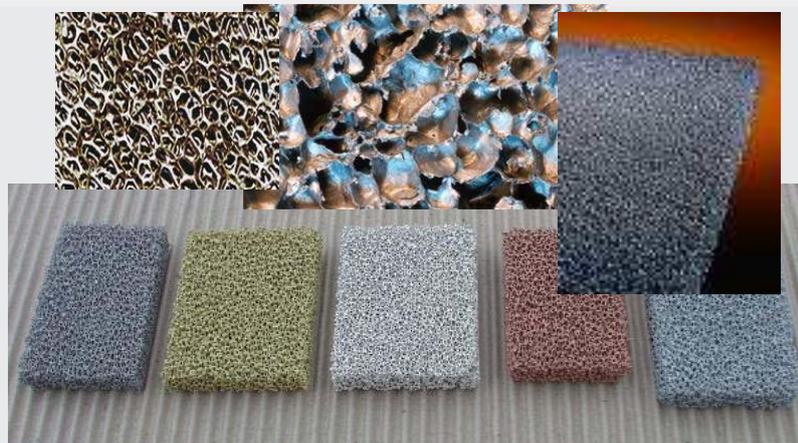
NETZSCH



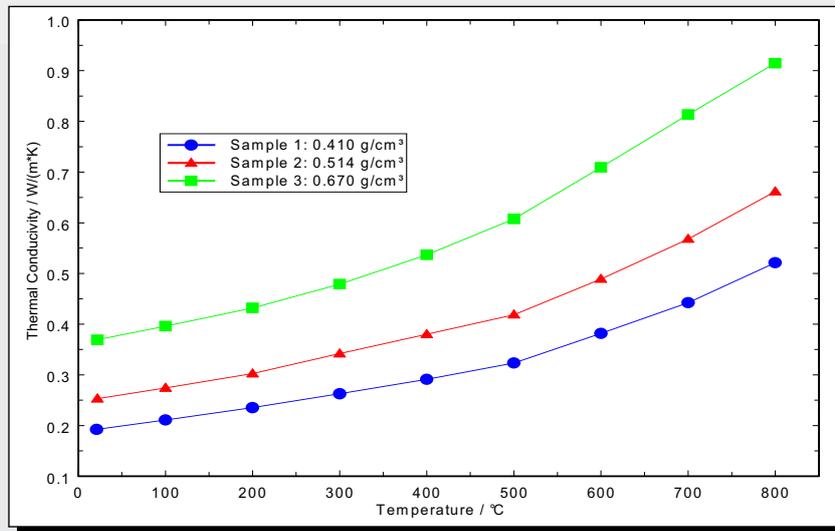
Application – Particle Filters for Diesel Engines



Application – Metal Foams



Application: Metal Foam - Comparison



Aluminum Alloy - LM-25



Audi Q7 6.0 TDI V12

The aluminum alloy LM-25 is a material that is often used in automotive engineering.

Composition:

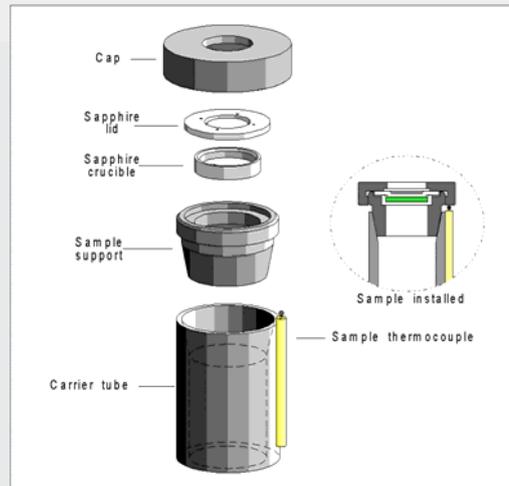
- 91.75% Aluminum**
- 7.15% Silicone**
- 0.34% Iron**
- 0.43% Magnesium**
- 0.33% Other Metals**

NETZSCH LFA 427
 - Liquid Metal Sample Holder -

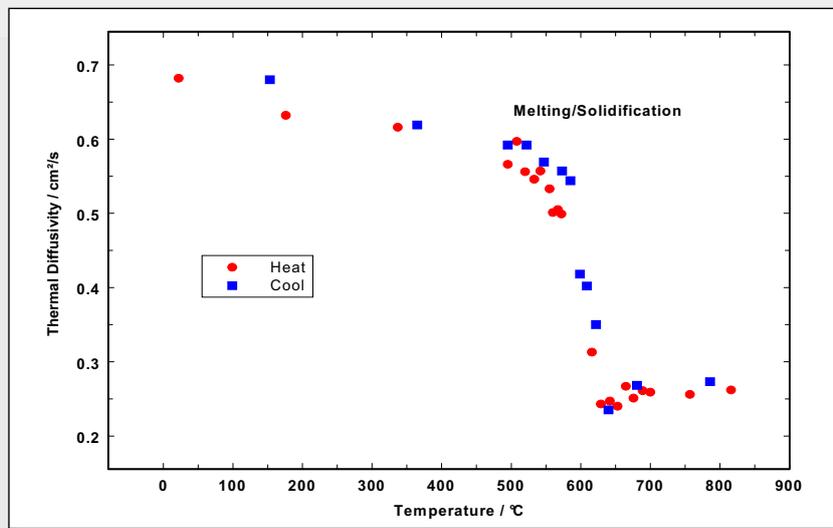


For the measurement of metals in the solid and liquid regions a special sample holder is available.

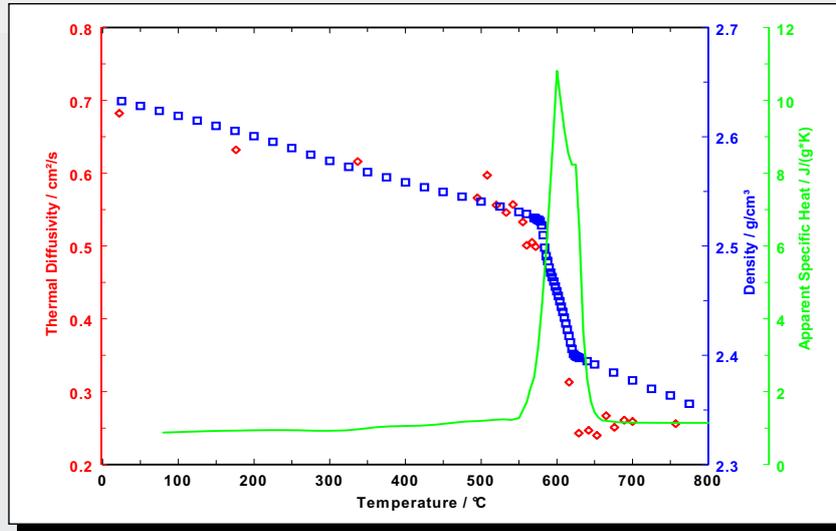
Due to the special design of the sample holder and the LFA 427, multi-layer analysis is not necessary.



Aluminum Alloy - LM-25
 Thermal Diffusivity



Aluminum Alloy - LM-25
 Density, Specific Heat and Thermal Diffusivity

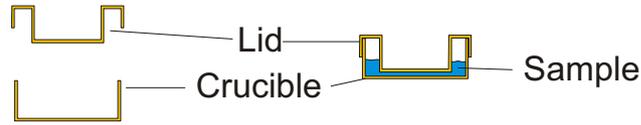


Translucent low-viscosity liquids?

Multi-Layer Analysis
 Liquids in an Aluminum Container



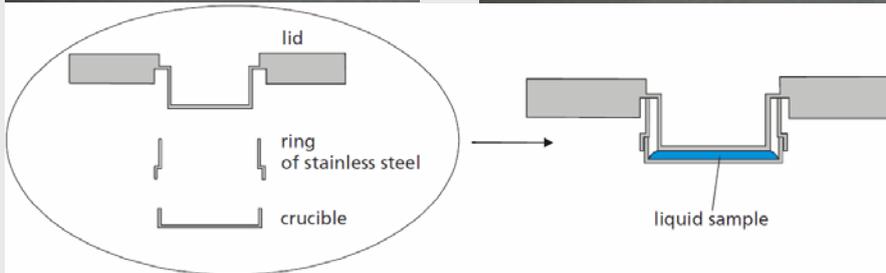
Aluminum Sample holder for
 Low-Viscosity Liquids



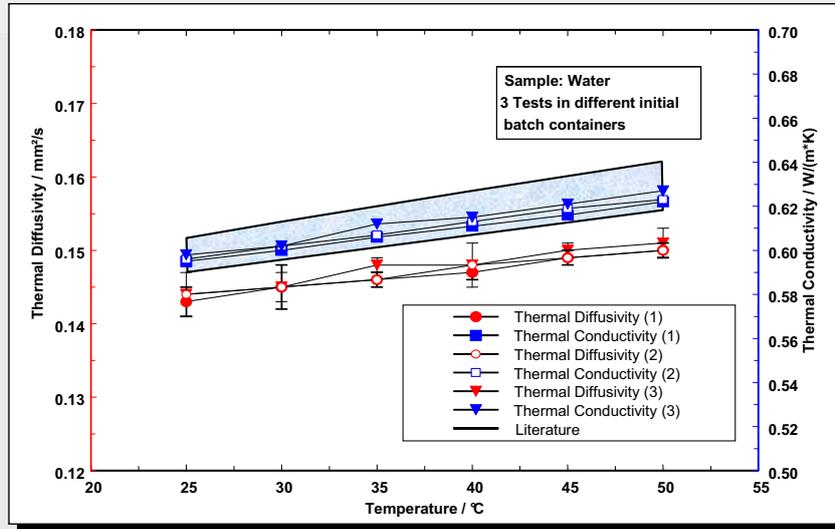
Problem:

Heat transfer from crucible to lid through the container wall

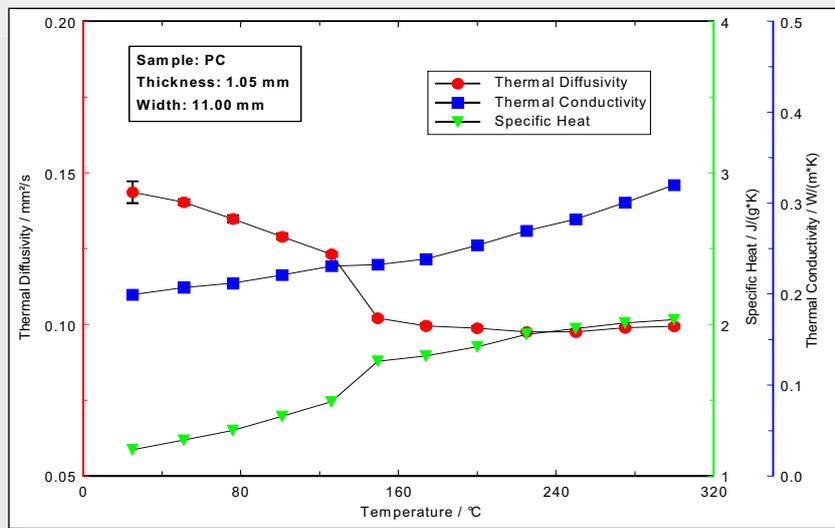
Multi-Layer Analysis
 Liquids in an Aluminum Container



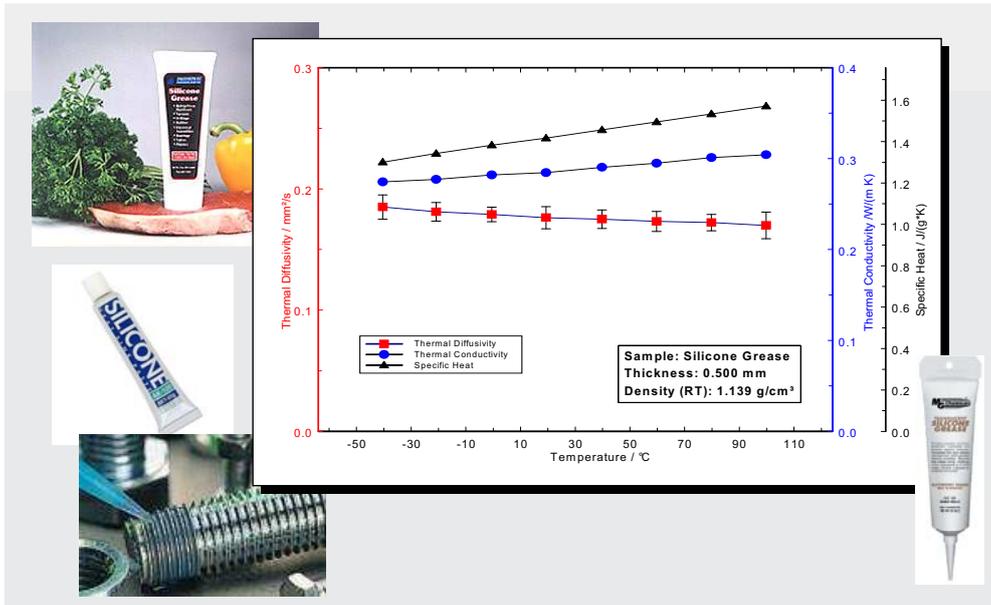
Multi-Layer Analysis Liquids in an Aluminum Container



Multi-Layer Analysis Polymers in an Aluminum Container



Multi-Layer Analysis
Polymers in an Aluminum Container

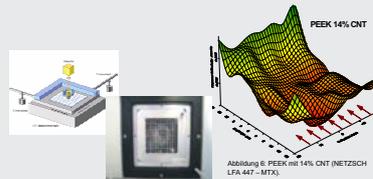
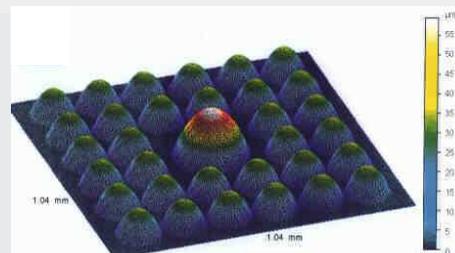


The LFA 447 NanoFlash MTX
Surface Scanner for the Thermal Diffusivity

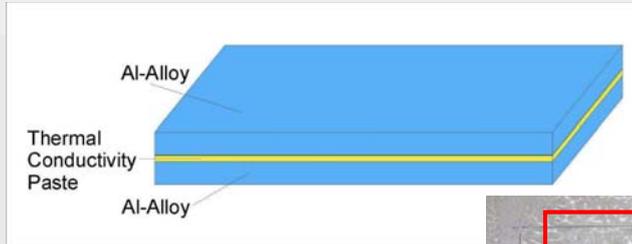


e.g. for:

- characterization of large inhomogeneous plates
- detection of structural defects under the surface
- detection of local adhesion problems in a layer structure



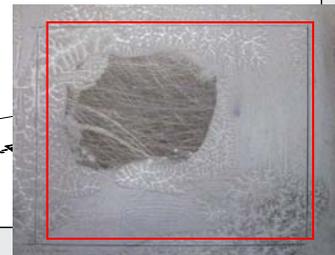
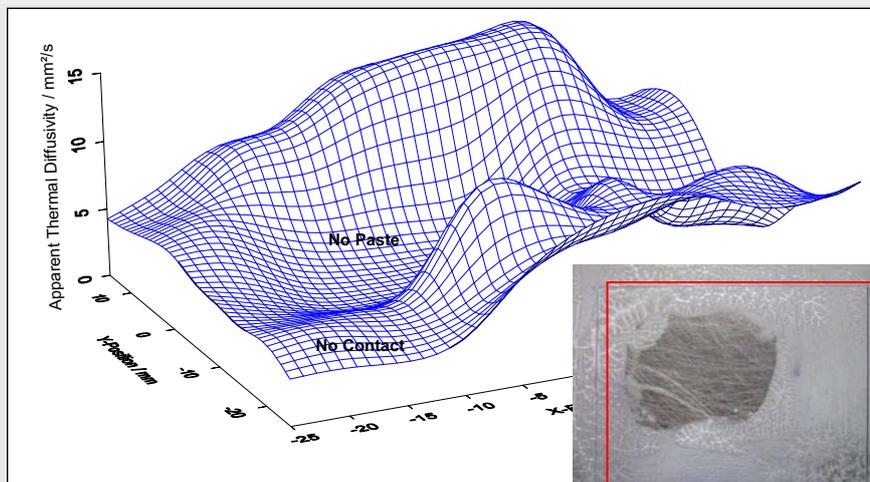
The LFA 447 NanoFlash MTX
 Application: Connection of two Al-Plates



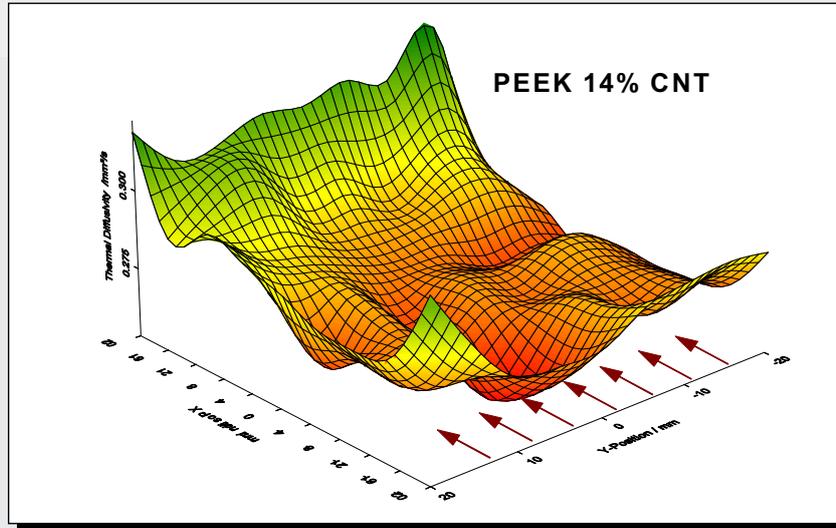
Paste distribution (analyzed after separation of the plates)



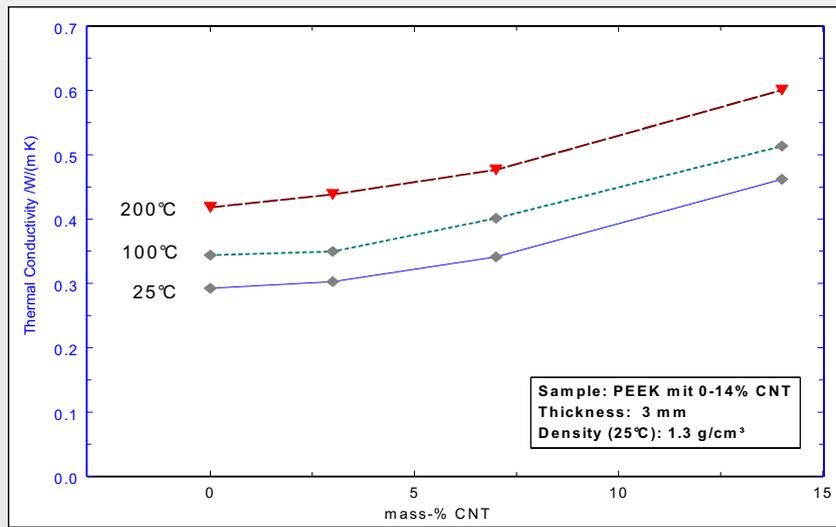
The LFA 447 NanoFlash MTX
 Application: Connection of two Al-Plates



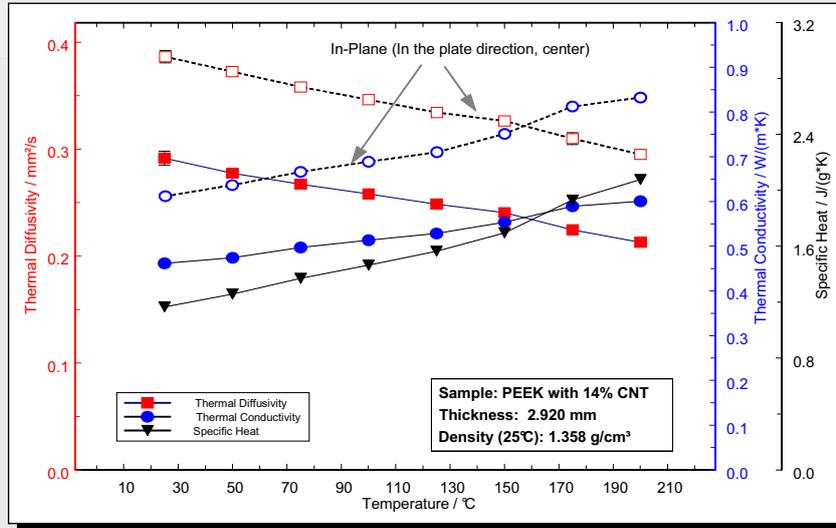
Application – PEEK filled with CNT
 PEEK with 14% CNT – MTX-Test



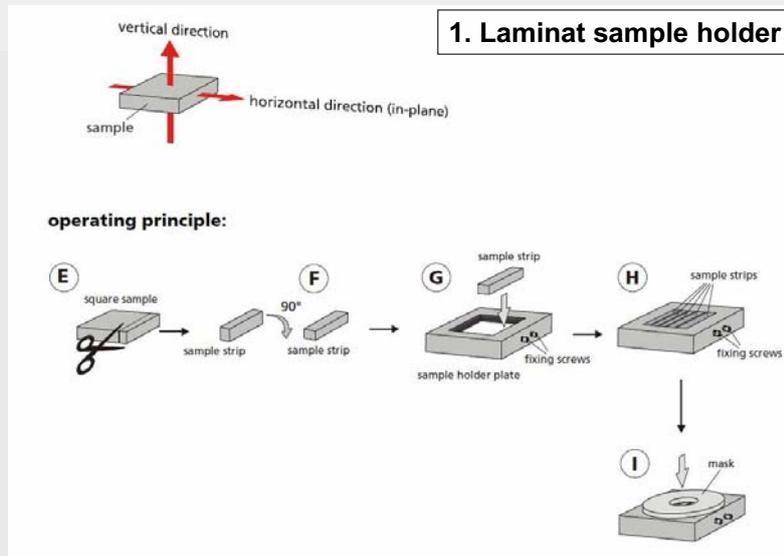
Application – PEEK filled with CNT
 PEEK with CNT – Thermal Conductivity



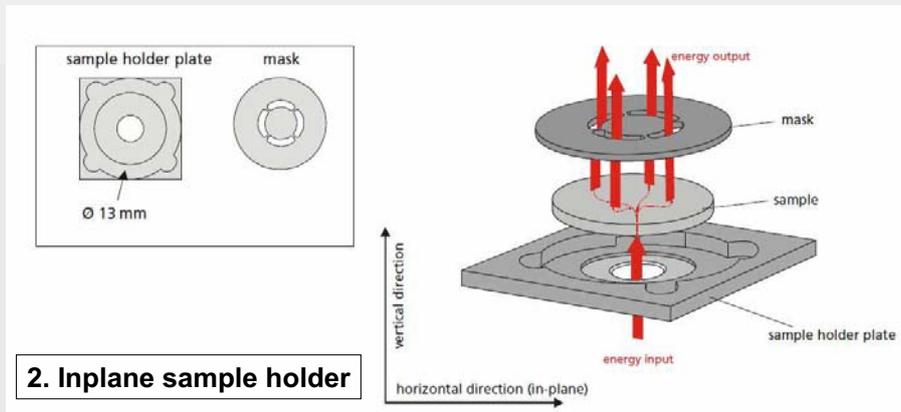
Application – PEEK filled with CNT
PEEK with 14% CNT



Special Applications – Anisotropic Samples



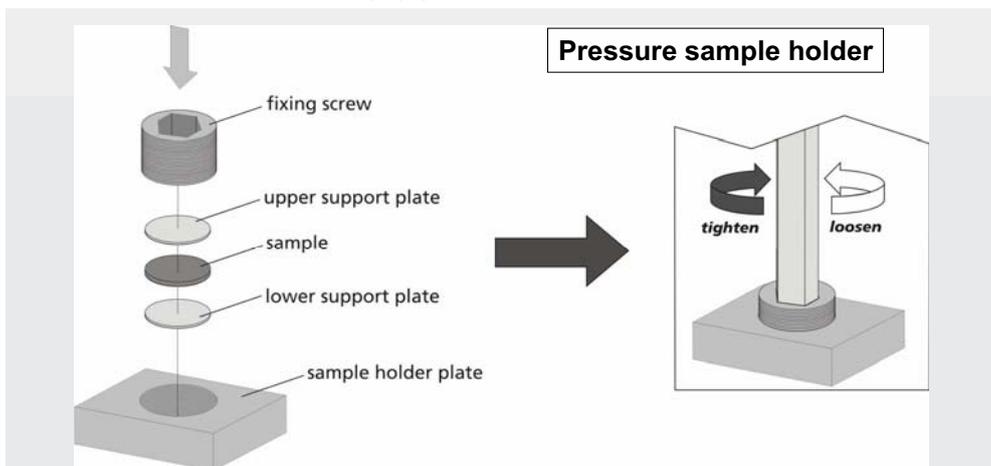
Special Applications – Anisotropic Samples **NETZSCH**



2. Inplane sample holder

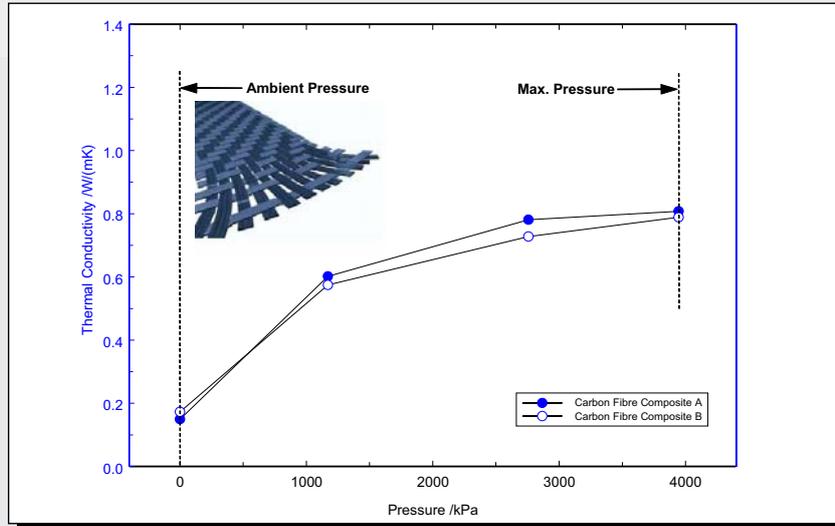
- Easy sample preparation
- only for higher thermal conductivities (e.g. metals, ceramics, graphite)
- only for thin samples (<1mm thickness)

Special Applications – Pressure Sample Holder



- Pressure calibrated sample holder
- Pressure up to 15 MPa
- 3-layer analysis

Special Applications – Pressure Sample Holder

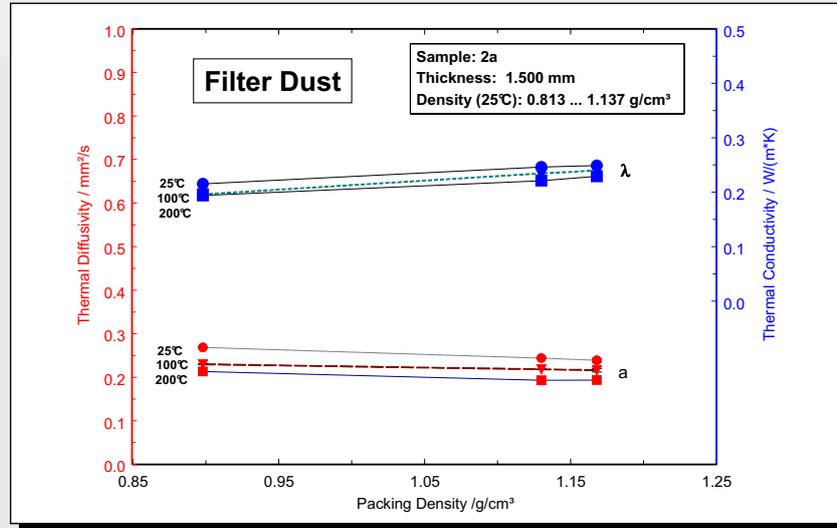


Special Applications – Powders



- Also for translucent powders / fibers
- Defined thickness / volume
- Single layer analysis only (Cowan)

Special Applications – Powders



Special Applications



Thank You!

Wärmeleitfähigkeit \pm ISO-Messunsicherheit



U. Hammerschmidt und V. Meier
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig, Germany

AK Thermophysik Tagung, Selb, 5. und 6. März 2009

Inhalt

- 1 Wärmeleitfähigkeit**
 - 1.1 Messproblem
 - 1.2 Messmittel
 - 1.3 Mathem. Modell
- 2 \pm ISO-Messunsicherheit**
 - 2.1 Varianzen
 - 2.2 Budget
- 3 Wärmeleitfähigkeit \pm ISO-Messunsicherheit**
 - 3.1 1. Meilenstein: Anzeige des *Messergebnisses*
 - 3.2 2. Meilenstein: Messprozeßregelung
- 4 Zusammenfassung und 3. Meilenstein**

Messproblem

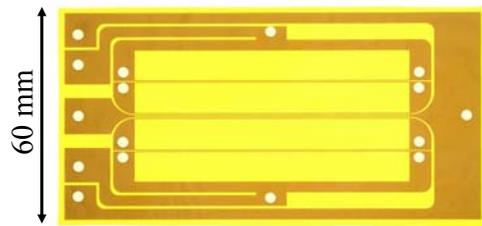
Bestimme die Wärmeleitfähigkeit λ der Substanz



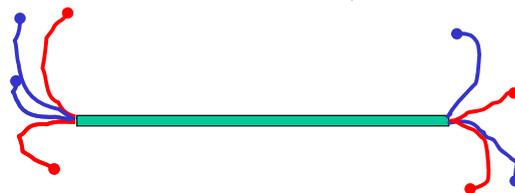
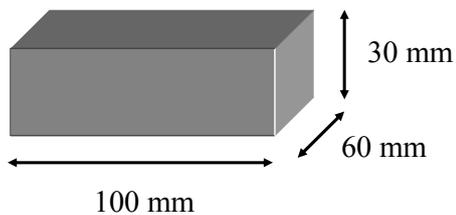
und gib die Messunsicherheit nach ISO-GUM an!

$$\text{Definitionsgleichung } \lambda: \quad \Phi = -\lambda A \nabla T$$

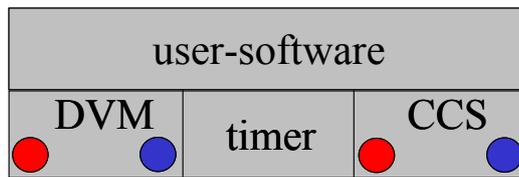
Messmittel



100 mm
 Dicke: 50 μm

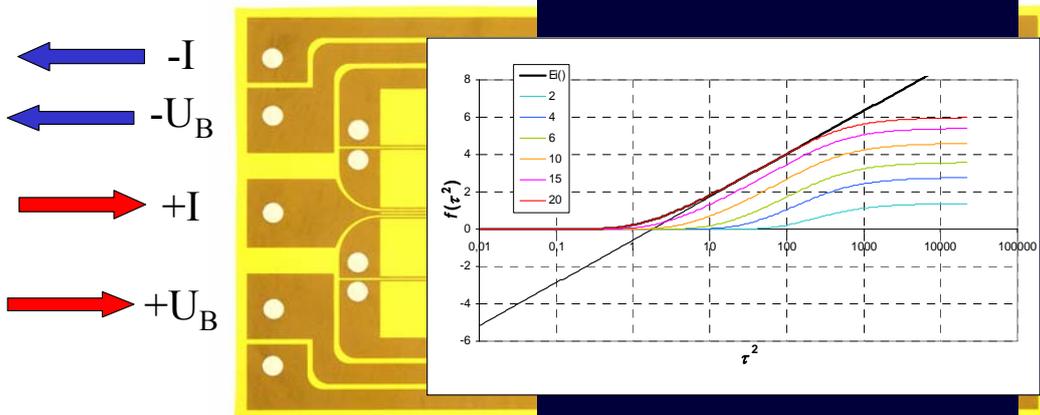


Messmittel Keithley 2602 System Sourcemeter

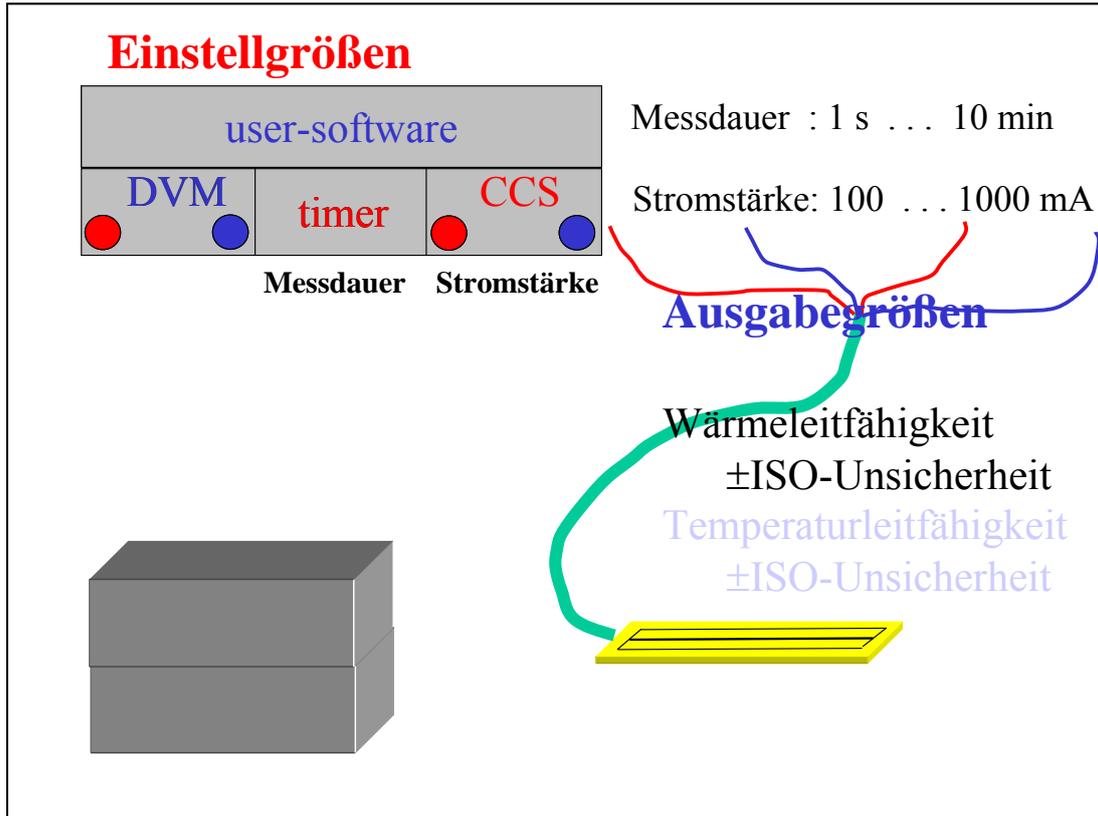


Messmittel Transient-Hot-Bridge Sensor

E n d e f f e k t



symmetrische thermoelektrische Wheatstone-Bridge
 $\lambda = \lambda(m)$ Kapton – Nickel – Kapton $a = a(m) = \lambda / (\rho c_p)$



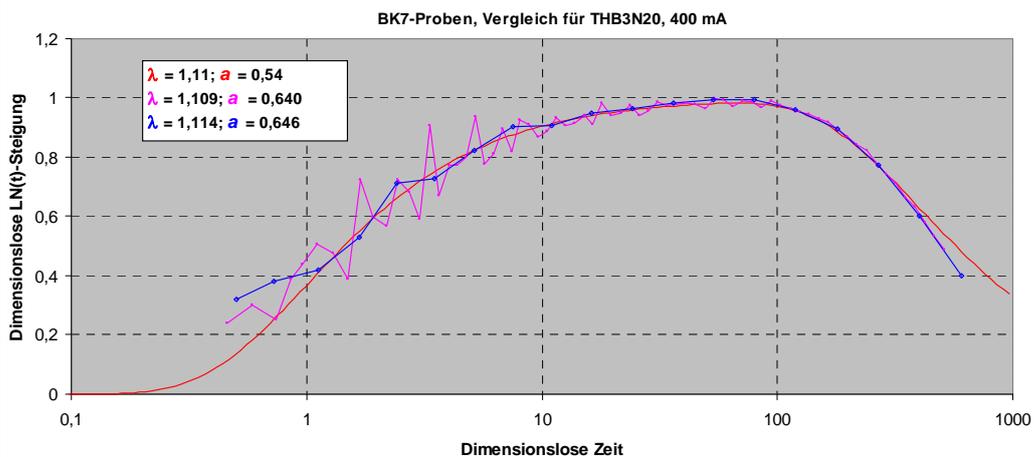
ISO-Messunsicherheit Varianzen

$$\lambda = m_{\max} \cdot \frac{\alpha \cdot R_{\text{eff}}^2}{4 \cdot \pi \cdot L_{\text{eff}} \cdot m} \cdot \left(\frac{I}{2}\right)^3$$

$$\left(\frac{u_\lambda}{\lambda}\right)^2 = \underbrace{\left(\frac{u_{m_{\max}}}{m_{\max}}\right)^2 + \left(\frac{u_\alpha}{\alpha}\right)^2 + 4\left(\frac{u_{R_{\text{eff}}}}{R_{\text{eff}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{L_{\text{eff}}}}{L_{\text{eff}}}\right)^2}_{\text{Sensorkonstante}} + \underbrace{9\left(\frac{u_I}{I}\right)^2}_{\text{CCS-Konstante}} + \underbrace{\left(\frac{u_m}{m}\right)^2}_{\text{Gerätekonstante}}$$

variabel ←

ISO-Messunsicherheit experim. Steigung, u_m



Best. der Unsicherheit u_m gemäß Abweichung der experimentellen von der theoretischen Kurve (Signal-Rausch-Verhältnis)

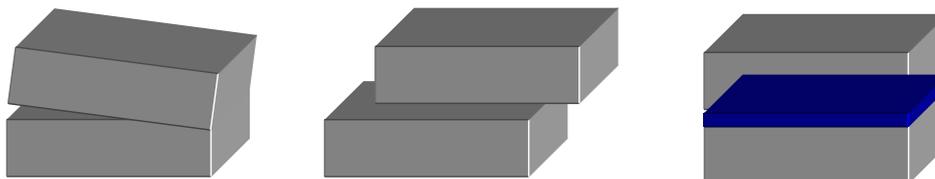
ISO-Messunsicherheit Budget

Größe	Wert	Std.-Un- sicherheit	Empf.- Koeff.	Unsich.- Beitrag	Index
m_{\max}	0,98	$\Sigma=1,2\%$ ($k=2$)	3,0	0,006	3,0%
α	0,00445		650	0,015	19,0%
R_{eff}	4,4		1,3	0,011	10,9%
L_{eff}	0,05		-58	-0,0027	0,6%
I	0,3		29	0,0084	5,9%
m	155,9 x 10 ⁻⁶	0,962%	-19000	-0,027	60,5%
λ	2,91	1,19%	2,4% ($k = 2$)		

Wärmeleitfähigkeit ± ISO-Messunsicherheit 1. Meilenstein: Anzeige



probenspezifische Anteile der Unsicherheit
 (eigtl. Messfehler) sind (noch) nicht erfasst, z.B.:



Optimierungsproblem Heizstrom I

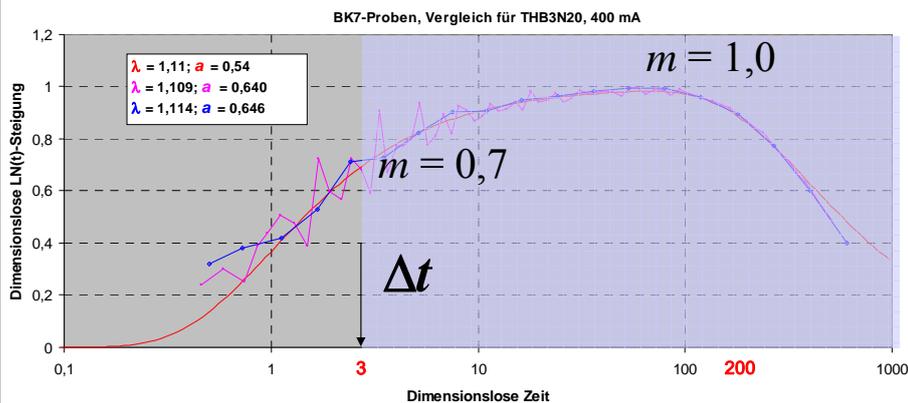
$$\lambda = m_{\max}(D_1, D_2) \cdot \frac{\alpha \cdot R_{\text{eff}}^2}{4 \cdot \pi \cdot L_{\text{eff}} \cdot m} \cdot \left(\frac{I(\lambda)}{2} \right)^3 \quad \Delta t \leq \frac{1}{6} \frac{D_2^2}{4a}$$

$$\Phi = -\lambda A \nabla T \Rightarrow \Phi = P = R_{\text{eff}} I^2 = -\lambda(T) A \frac{\Delta T}{\Delta r}$$

- je höher der Strom, desto stärker die Erwärmung der Probe
- mit steigender Proben-temperatur ändert sich die WLF
- mit der WLF ändert sich stetig die Steigung m der Messkurve

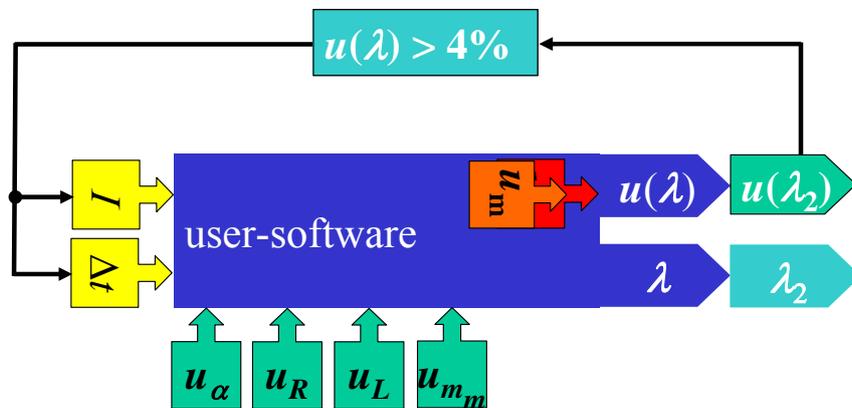
⇒ „Messunsicherheit“ steigt

Optimierungsproblem Messdauer Δt



Messdauer zu kurz: höhere Unsicherheit (m zu klein)
 Messdauer zu lang: keine weitere Information

Messprozess-Optimierung "Rückkopplung"



beginne mit kleiner Stromstärke und kurzer Messdauer (Experte!)
optimiere in zwei bis drei aufeinanderfolgenden Messungen den
Messprozeß

Zusammenfassung

1. Meilenstein ✓

Das WLF-Messgerät gibt *Messergebnisse* aus

Unsicherheit ist vergleichbar mit derjenigen des GHP (Arbeitspferd, 8h Messdauer)

2. Meilenstein ✓

Das WLF-Messgerät optimiert seinen Messprozess autonom

3. Meilenstein

Es sollen auch probenspezifische Abweichungen detektiert werden
(Abweichung Sollkurve – Istkurve ($m(t^2)$))



Wärmeleitfähigkeit \pm ISO-Messunsicherheit

Wir bedanken uns:

ulf.hammerschmidt@ptb.de

1. bei der **aif** für die Förderung dieses *pro-inno* Projekts
2. bei **Ihnen** für Ihre Aufmerksamkeit

U. Hammerschmidt und V. Meier
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig, Germany



Dynamische Emissionsgradmessung

Stephan Krenek

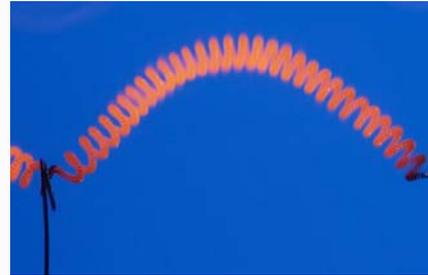
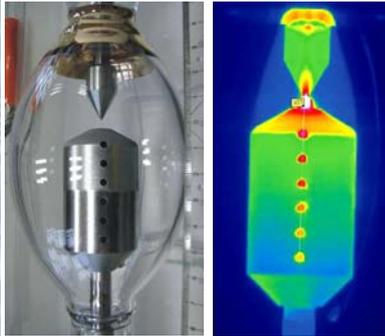
Arbeitsgruppe Hochtemperaturskala
Fachbereich Detektorradiometrie und Strahlungsthermometrie
Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Gliederung

- Beispiele für die Relevanz des Emissionsgrades
- Stand der Technik – stationäre Emissionsgradmessung
- Die dynamische Emissionsgradmessung
 - Grundidee
 - Möglichkeiten der PTB
 - Genauere Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge
 - Geplante praktische Realisierung
- Zusammenfassung – Eigenschaften und Möglichkeiten

Messungen für die Lampenindustrie

- Temperaturuntersuchungen an
 - Wolfram-Wendeln in Glühlampen
 - Wolfram-Elektrode in Entladungslampen



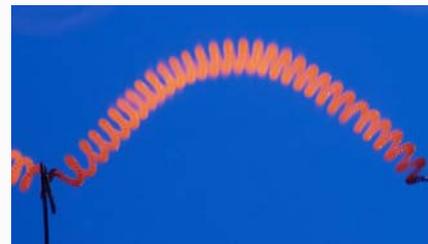
⇒ Genaue Daten sind wichtig für die Optimierung der Effizienz und Lebensdauer.

Messungen für die Lampenindustrie

- Temperaturmessung über die spektrale Strahlendichte $L_\lambda(\lambda, T)$
- ⇒ Einfluss des Emissionsgrads bei realen Objekten

$$L_{\lambda, \text{real}}(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda, T)$$

- Wolfram: $T_{\text{wahr}} = 2800 \text{ K}$
 $\lambda_{\text{Thermo}} = 650 \text{ nm}$
 - Literatur: $\epsilon^{[1]} = 0,427$
 $\epsilon^{[2]} = 0,367$
- $$\bar{\epsilon}_W = \frac{1}{2} (\epsilon^{[1]} + \epsilon^{[2]}) = 0,397$$



- Nehmen wir an, dass $\bar{\epsilon}_W$ korrekt ist, dann ergeben die Messungen:

$$T_{\text{mess}}(\epsilon^{[1]}) = 2774 \text{ K}$$

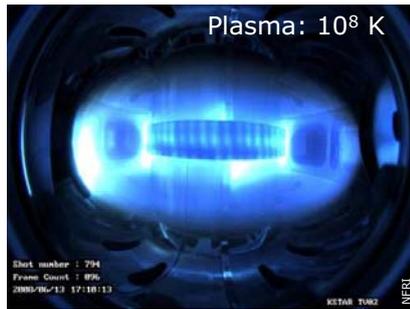
$$T_{\text{mess}}(\epsilon^{[2]}) = 2828 \text{ K}$$

$$T' = 101\% \cdot T \stackrel{[3]}{\Rightarrow} t'_{\text{life}} = 75\% \cdot t_{\text{life}}$$

[1] J. C. de Vos: A new determination of the emissivity of tungsten ribbon; Physica 20, 690 (1954)
 [2] R. D. Allen et al: Spectral Emissivity, Total Emissivity, and Thermal Conductivity of Molybdenum, Tantalum, and Tungsten above 2300 K; J. Appl. Phys. 31, 1382 (1960)
 [3] D. G. Fink, H. W. Beatty: Standard Handbook for Electrical Engineers, 11th Ed.; McGraw-Hill – NewYork (1978) (siehe auch: http://en.wikipedia.org/wiki/Lamp_rating)

Hochtemperatur-Materialparameter für die Fusions-Forschung

- Extreme Temperaturen in den Plasmen der Fusionsreaktoren
- ⇒ Hohe Anforderungen an die Materialien



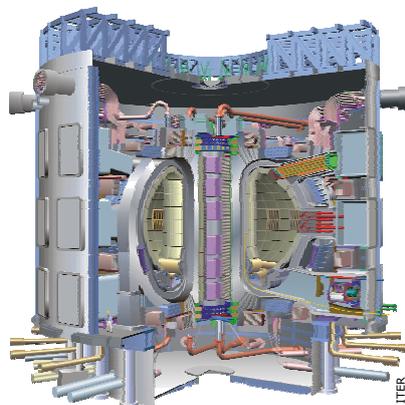
Eines der ersten Plasmen von KSTAR



Plasma-Heiz-Experiment an GLADIS (IPP)

Hochtemperatur-Materialparameter für die Fusions-Forschung

- Extreme Temperaturen in den Plasmen der Fusionsreaktoren
- ⇒ Hohe Anforderungen an die Materialien
- Planung und Simulation neuer Reaktoren (ITER)

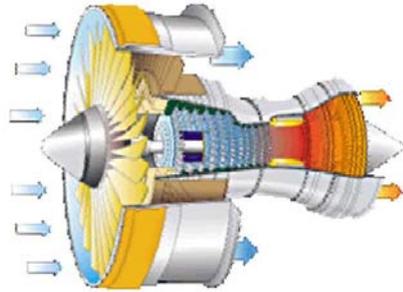


Geplanter Aufbau von ITER

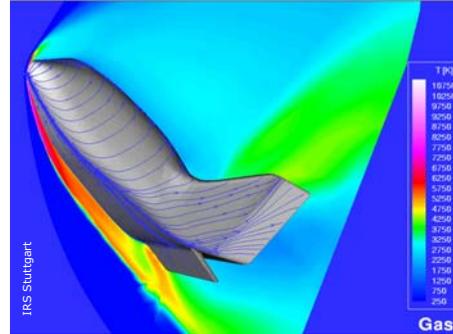
⇒ Genaue Kenntnis aller thermischen Parameter (z.B. Emissionsgrad, Wärmeleitfähigkeit, ...) notwendig

Weiter Beispiele aus der Forschung

- Entwicklung von Hitzeschilden für Turbinen, Kraftwerke und Raumfahrtsysteme
- Thermische Auslegung und Simulation von Kraftwerken, Turbinen und Raumfahrtsystemen



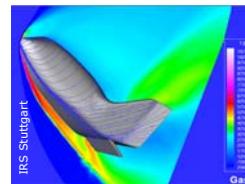
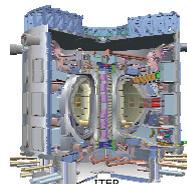
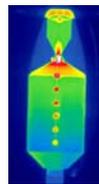
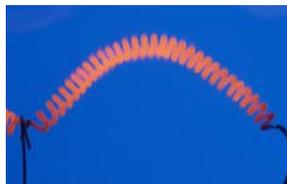
Hitzeschild für Flugzeugturbinen



Simulation eines Shuttle-Wiedereintritts
(IRS Universität Stuttgart)

Stand bei Hochtemperatur-Anwendungen

- Notwendige Parameter:
 - Emissionsgrad
 - spezifische Wärmekapazität
 - Wärmeleitfähigkeit
- Präzise Strahlungstemperatur-Messungen an realen Objekten
⇒ Emissionsgrad ebenso wichtig wie Kalibrierung am idealen Hohlraumstrahler
- Optimierung und Weiterentwicklung von Hochtemperatur-Anwendungen in der Industrie
- Simulationen und Materialentwicklung in der Forschung

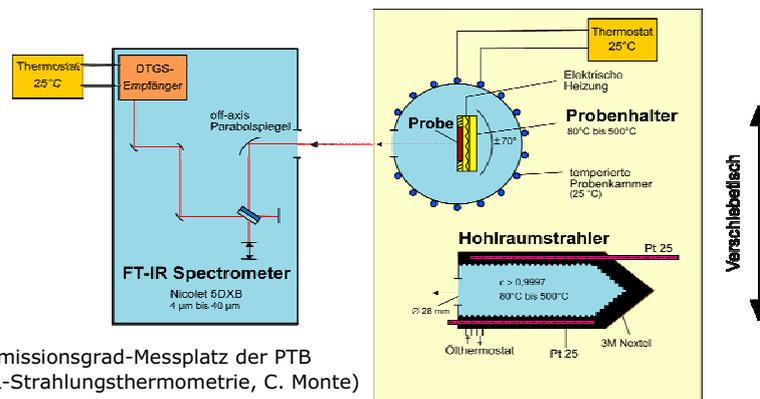


Stand bei Hochtemperatur-Anwendungen

- Notwendige Parameter:
 - Emissionsgrad
 - spezifische Wärmekapazität
 - Wärmeleitfähigkeit
- Präzise Strahlungstemperatur-Messungen an realen Objekten
⇒ Emissionsgrad ebenso wichtig wie Kalibrierung am idealen Hohlraumstrahler
- Optimierung und Weiterentwicklung von Hochtemperatur-Anwendungen in der Industrie
- Simulationen und Materialentwicklung in der Forschung
- Bisher gibt es **keine zuverlässigen Messmethoden** und damit auch **keine zuverlässigen Werte für den Emissionsgrad** im Hochtemperaturbereich (**über 1500 °C**).

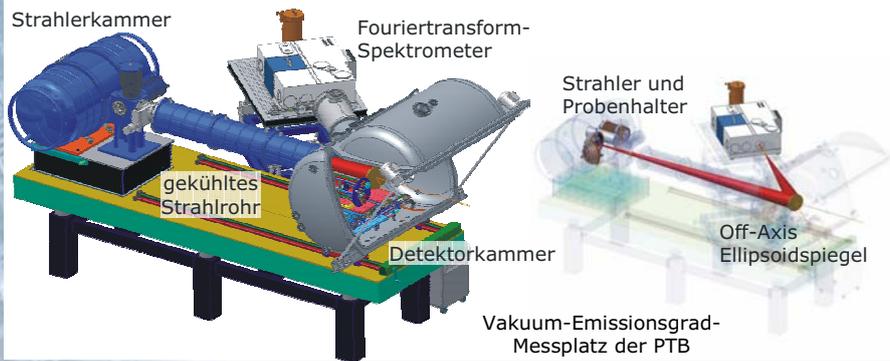
Stationäre Emissionsgradmessung

- Vergleich der ausgestrahlten spektralen Strahldichte der Probe mit der eines idealen Schwarzen Strahlers
- Beide Strahler müssen **exakt bekannte Oberflächentemperatur** haben ⇒ **limitiert auf $T < 1000\text{ °C}$** (z.B. durch Konvektion)



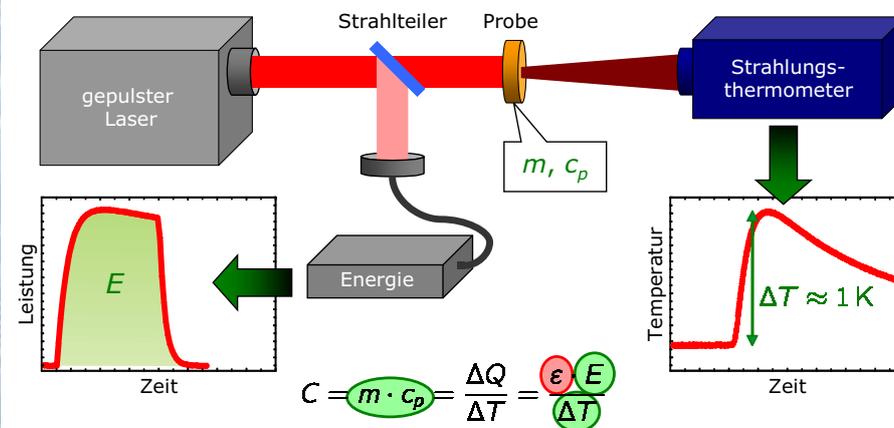
Stationäre Emissionsgradmessung

- Vergleich der ausgestrahlten spektralen Strahldichte der Probe mit der eines idealen Schwarzen Strahlers
- Beide Strahler müssen **exakt bekannte Oberflächentemperatur** haben \Rightarrow **limitiert auf $T < 1000\text{ °C}$** (z.B. durch Konvektion)
- Vakuum-Messplatz mit reduziertem Hintergrund bis 500 °C



Dynamische Emissionsgradmessung

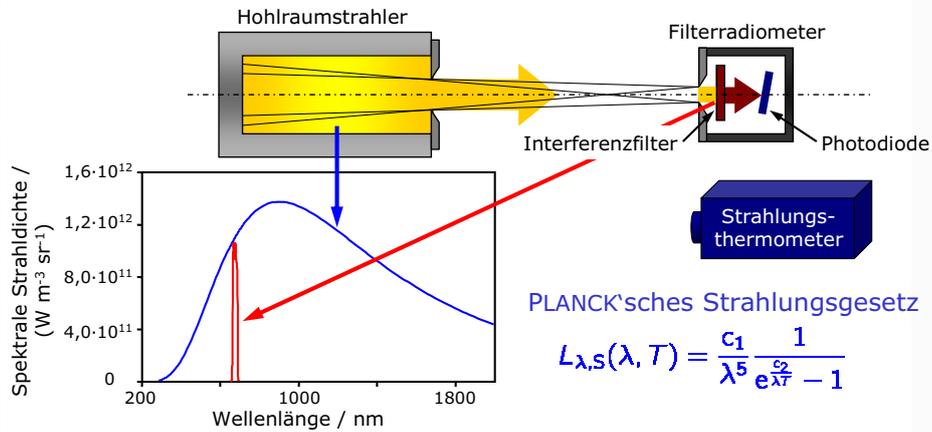
Grundidee aus der Thermodynamik:



\Rightarrow Absolute Messung der Laser-Energie und der Temperaturerhöhung notwendig, sowie Kenntnis von m und c_p

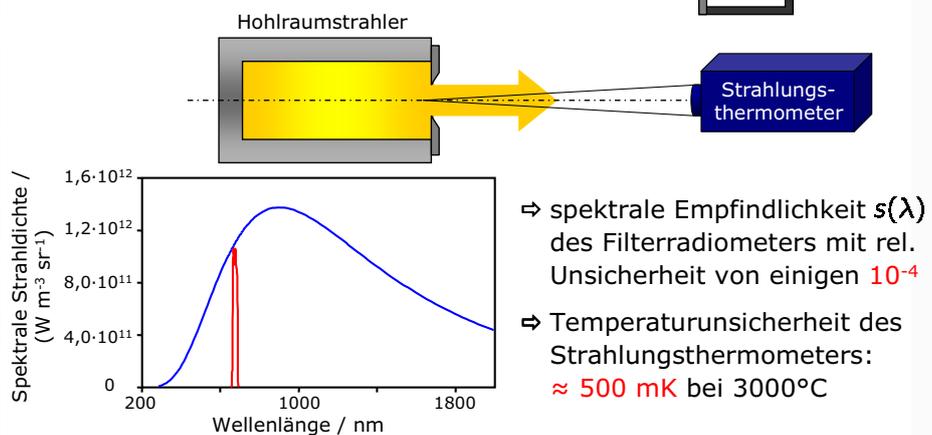
Möglichkeiten der PTB zur Kalibrierung der notwendigen Messgeräte

- Kalibrierung der Laser-Leistungs-Messgeräte bei der AG Laserradiometrie in Braunschweig
- Kalibrierung des Strahlungsthermometers



Möglichkeiten der PTB zur Kalibrierung der notwendigen Messgeräte

- Kalibrierung der Laser-Leistungs-Messgeräte bei der AG Laserradiometrie in Braunschweig
- Kalibrierung des Strahlungsthermometers



Genauere Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge

- Grundidee: $\frac{\varepsilon(\lambda, T) \cdot E}{m \cdot c_p(T)} = \Delta T$
- Aber, genauer betrachtet: $\Delta T_{\text{Messung}} = \Delta T_{\text{Messung}}(\varepsilon, \lambda, T)$
- **Notwendige Voraussetzungen für eine Lösung:**
 - Strahlungsthermometer misst schmalbandig bei der Laserwellenlänge λ_0

$$\Rightarrow \alpha(\lambda_0, T) \stackrel{*}{=} \varepsilon(\lambda_0, T)_{\text{Absorption}} = \varepsilon(\lambda_0, T)_{\text{Emission}}$$
 - Kleiner Temperaturhub: $\Delta T \ll T_0$

$$\Rightarrow \varepsilon(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda_0, T_0) \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_0 = \text{konst.}$$

$$c_p(T) = c_p(T_0) \stackrel{\text{def}}{=} c_{p,0} = \text{konst.}$$

*) KIRCHHOFF'sches Strahlungsgesetz

Genauere Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge

- Photostrom des Strahlungsthermometers:
$$I_P(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{s(\lambda)}_{\approx s_0 \cdot \delta(\lambda - \lambda_0)} \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda, T) d\lambda$$

$$\approx s_0 \cdot \varepsilon(\lambda_0, T) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda_0, T)$$
- Signaländerung beim Schuss ($\lambda = \lambda_0, T \in [T_0; T_0 + \Delta T] \stackrel{\Delta T \ll T_0}{\approx} T \approx T_0$):
$$\left. \frac{dI_P}{dT} \right|_{\lambda_0, T \in [T_0; T_0 + \Delta T]} = s_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{d}{dT} \left[\frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right]_{\lambda_0, T \in [T_0; T_0 + \Delta T]}$$

$$\vdots$$

$$dT_0 = \frac{dI_{P,0}}{I_{P,0}} \cdot \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0}} - 1}{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0^2} \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0}}}$$
- Gleichung der Grundidee beim Schuss:
$$\left[\varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{dE}{m \cdot c_p(T)} \right]_{\lambda_0, T \in [T_0; T_0 + \Delta T]} = dT_0$$

$$\vdots$$

$$\frac{I_{P,0}}{s_0} \cdot \frac{\lambda_0^5}{c_1} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0}} - 1 \right) \cdot \frac{dE}{m \cdot c_{p,0}} = \frac{dI_{P,0}}{I_{P,0}} \cdot \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0}} - 1}{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0^2} \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda_0 T_0}}}$$

Implizite Gleichung für die wahre Oberflächentemperatur der Probe

- Es ergibt sich eine implizite Gleichung für die wahre Oberflächentemperatur (T_0) der Probe:

$$\mathcal{A} \cdot e^{\mathcal{B}/T_0} \stackrel{!}{=} T_0 \quad \text{mit:} \quad \mathcal{A} = \sqrt{\frac{I_{P,0}}{\Delta I_{P,0}} \cdot \frac{E \cdot I_{P,0}}{s_0} \cdot \frac{c_2 \cdot \lambda_0^4}{c_1 \cdot m \cdot c_{p,0}}}$$

$$\mathcal{B} = \frac{c_2}{2\lambda_0}$$

- $I_{P,0}, \Delta I_{P,0}$... Photostrom des Strahlungsthermometers und dessen Änderung
- E ... Energie des Laserpulses
- s_0 ... spektrale Empfindlichkeit des Strahlungsthermometers
- m ... Masse der Probe
- $c_{p,0}$... spezifische Wärmekapazität der Probe
- λ_0 ... Wellenlänge des Laser und des Strahlungsthermometers
- c_1, c_2 ... erste und zweite PLANCK'sche Strahlungskonstante

⇒ Alle enthaltenen Größen sind bekannt oder Naturkonstanten

Bestimmung des Emissionsgrades

- Dynamische Messung mit einer Laser-Flash-Aperatur bei λ_0 liefert **wahre Oberflächentemperatur T_0**

⇒ Vergleich der spektralen Strahldichte der Probe mit der des Schwarzen Körpers bei T_0 liefert den **Emissionsgrad bei λ_0** :

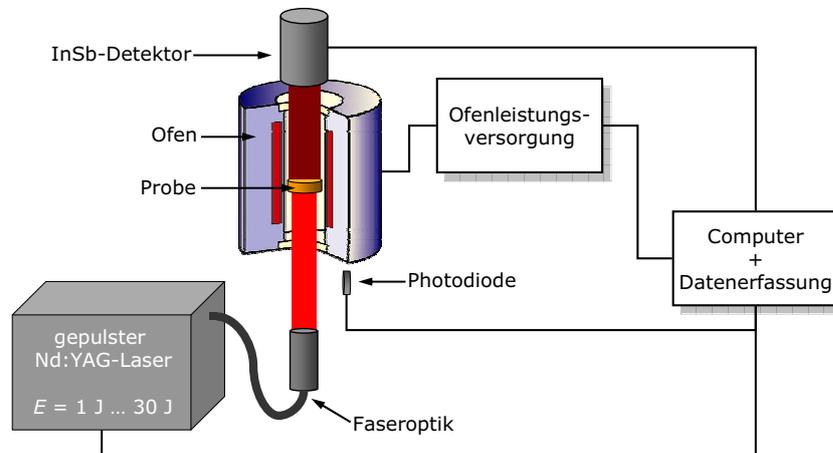
$$\epsilon(\lambda_0, T_0) = \frac{L_{\lambda, \text{Probe}}(\lambda_0, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_0)}$$

⇒ Kalibriertes Spektrometer anstelle des Strahlungsthermometers liefert den **spektralen Emissionsgrad**:

$$\epsilon(\lambda, T_0) = \frac{L_{\lambda, \text{Probe}}(\lambda, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T_0)}$$

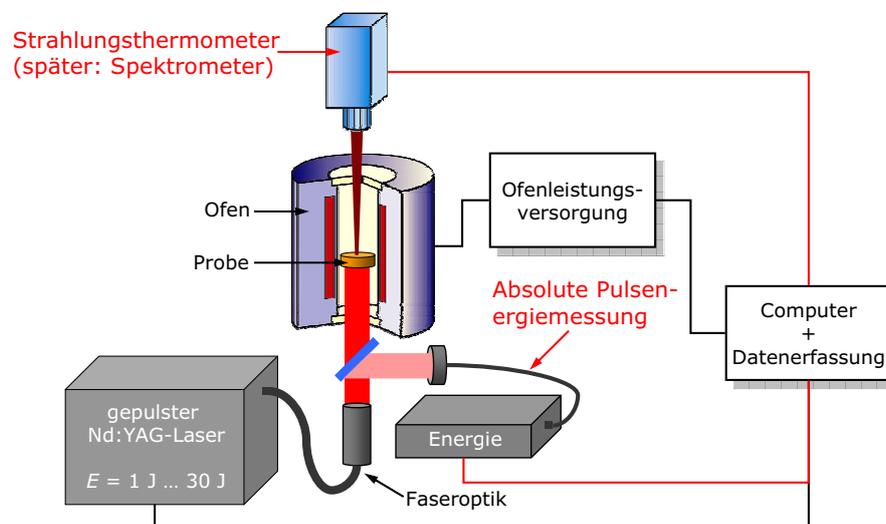
Realisierung der dyn. Emissionsgradmessung mit einer modifizierten LFA

- Kooperation mit Netzsch Gerätebau GmbH: Umbau einer LFA 427



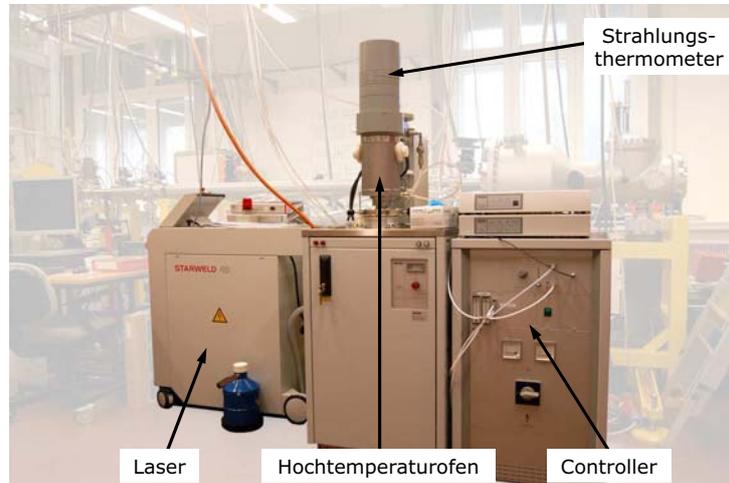
Realisierung der dyn. Emissionsgradmessung mit einer modifizierten LFA

- Kooperation mit Netzsch Gerätebau GmbH: Umbau einer LFA 427



Realisierung der dyn. Emissionsgradmessung mit einer modifizierten LFA

- Kooperation mit Netzsch Gerätebau GmbH: Umbau einer LFA 427
- Seit Januar 2009 bei der PTB



Eigenschaften der dynamischen Emissionsgradmessung

- **Kein Referenzstrahler** notwendig
- Proben temperatur T_0 **muss nicht genau bekannt** sein
⇒ Ermöglicht Messungen auch bei **hohen Temperaturen**
- Aber:
 - Absolute Messung von E und ΔT_0 notwendig
 - c_p und m der Probe müssen bekannt sein
 - c_p aus anderen Messungen (z.B. DSC), bei hohen Temperaturen: $c_p = 3R$ (DULONG-PETIT'sches Gesetz)
- Probenbeschichtung mit bekannten Emissionsgrad $\epsilon(\lambda_0, T)$
+ absolute Messung von E und ΔT_0
⇒ Absolute c_p -Messung mit LFA möglich:
$$c_p(T) = \frac{\epsilon(\lambda_0, T) \cdot E}{m \cdot \Delta T_{\text{Mess}}(\epsilon, \lambda_0, T)}$$
- Relative zeitliche Temperaturänderung ⇒ **Temperaturleitfähigkeit**

Möglichkeiten der dynamischen Messung

Materialeigenschaften bis zu Temperaturen von über 3000°C

- Emissionsgrad
 - Temperaturleitfähigkeit
 - Beschichtungen mit bekannten Emissionsgrad
 - Messung der spezifische Wärmekapazität möglich
 - ⇒ Berechnung der Wärmeleitfähigkeit
- ⇒ Die Methode bietet damit prinzipiell die Möglichkeit, die wichtigsten thermophysikalischen Eigenschaften im Hochtemperaturbereich mit nur einer schnellen Messung zu erfassen.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit



Spektralselektive Beschichtungen mit optimierten infrarot-optischen Eigenschaften

M. Rydzek, M. Reidinger, M. Arduini-Schuster, J. Manara

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung – Würzburg
(ZAE Bayern)

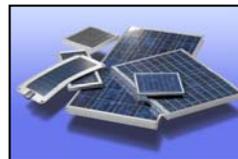
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Anwendungsgebiete und Grundlagen



Technische Anwendungsmöglichkeiten:

- Transparente Elektroden in Displays und Dünnschichtsolarzellen



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Anwendungsgebiete und Grundlagen



Technische Anwendungsmöglichkeiten:

- Transparente Elektroden in Displays und Dünnschichtsolarzellen
- Niedrigemittierende Beschichtungen zur Wärmedämmung



Transparent Conductive Oxides (TCOs):

- Hauptvertreter: ITO, AZO, ATO, FTO
- $E_{\text{gap}}: \sim 3.5 - 4.0 \text{ eV}$ → hohe Transparenz im Sichtbaren
→ hohes Reflexionsvermögen im Infraroten
- spezifischer Widerstand: $\rho_{\text{sp}} \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

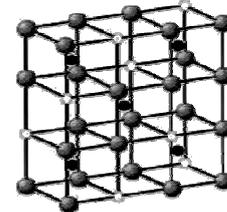
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Grundlagen



Erhöhung der Anzahl freier Ladungsträger N_L :

- gezielter Einbau von Sauerstofffehlstellen (Unterstöchiometrie) → $2e^-$
- Substitution von In^{3+} durch Sn^{4+} (Dotierung) → $1e^-$



● In^{3+} ● O^{2-}
○ free quasi-anionic positions

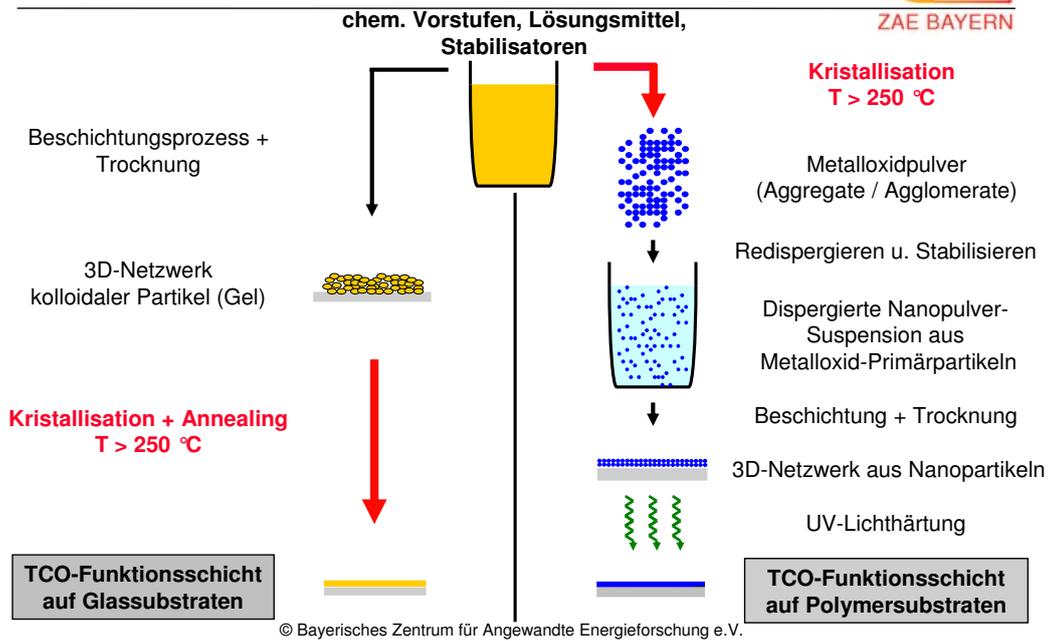
Beschichtungsmöglichkeiten:

- soft-coatings (z.B. PVD-Prozesse wie DC-, RF-, Magnetron sputtern) niedrige mechanische und chemische Beständigkeit
- hard-coatings (z.B. CVD-Prozesse und Nasschemische Verfahren) hohe mechanische und chemische Beständigkeit

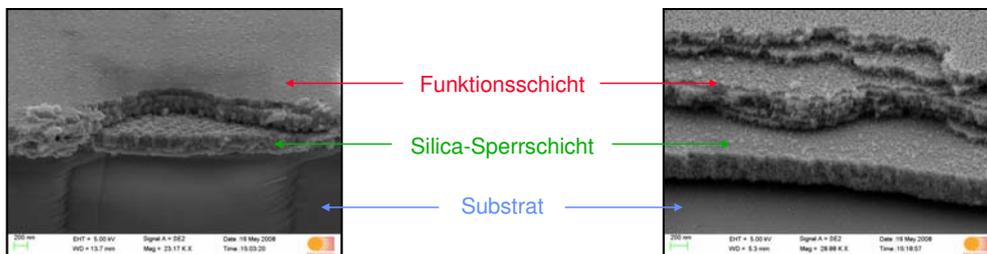
→ Sol-Gel-Verfahren: gute Anhaftung des Films an das Substrat
Beschichtung komplexer Substratgeometrien

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Sol-Gel-Verfahren (schematisch)



Schichtaufbau



ITO (Indium-Zinn-Oxid)

AZO (Aluminium-Zink-Oxid)

Schichtdicken:

$$d_{\text{Silica}} \sim 300\text{ nm}$$

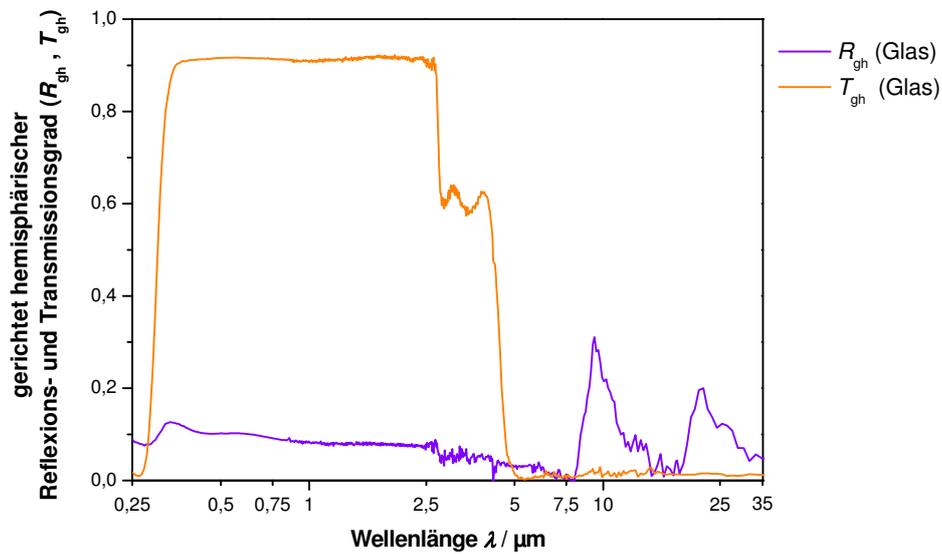
$$d_{\text{ITO}} \sim 300\text{ nm}$$

Schichtdicken:

$$d_{\text{Silica}} \sim 300\text{ nm}$$

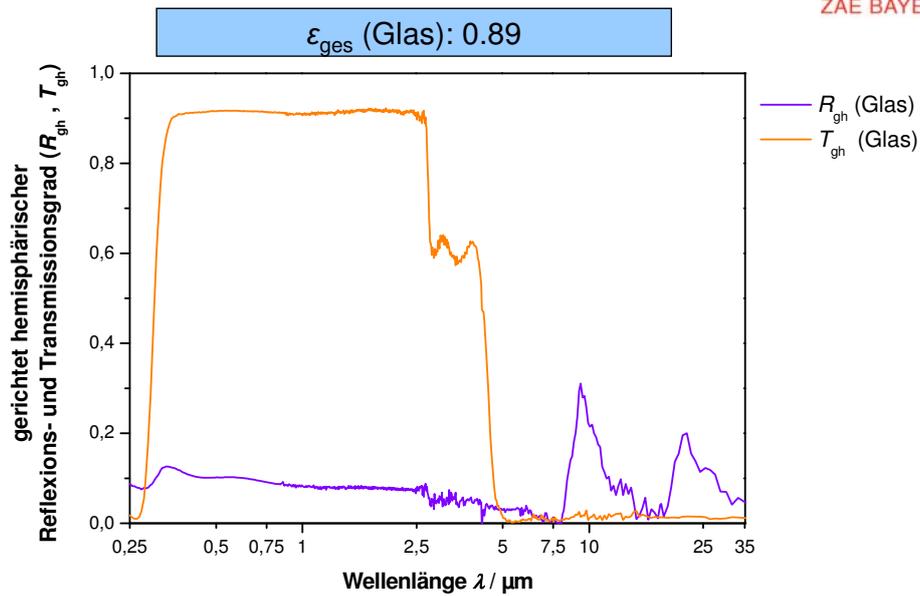
$$d_{\text{AZO}} \sim 550\text{ nm}$$

Ergebnisse



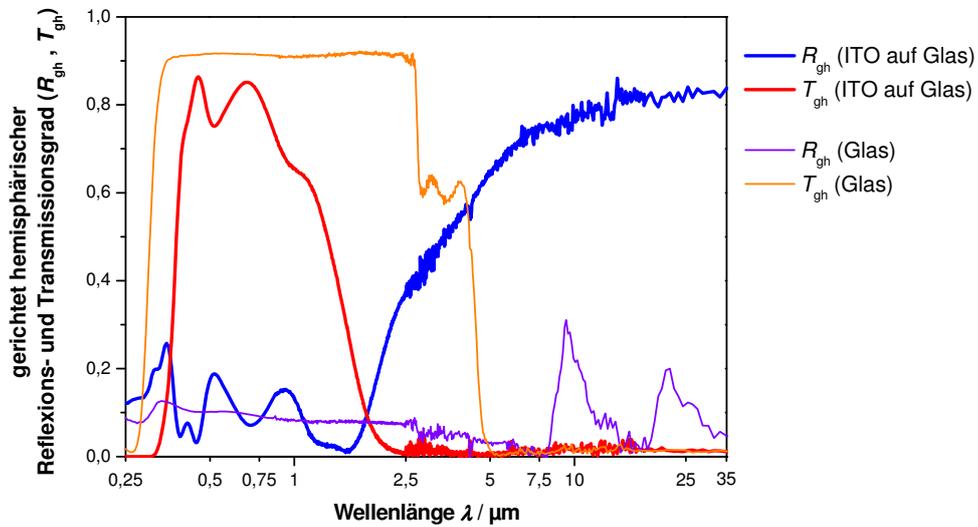
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse

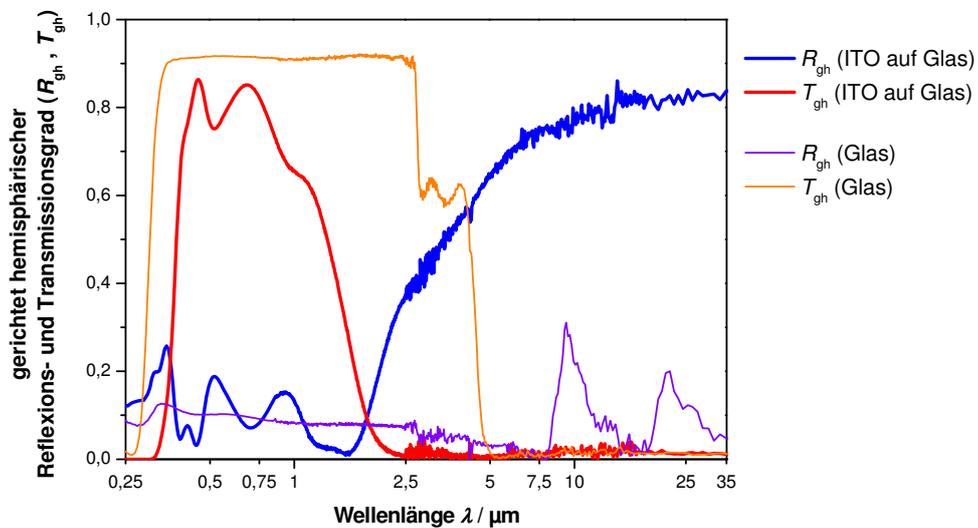


© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse

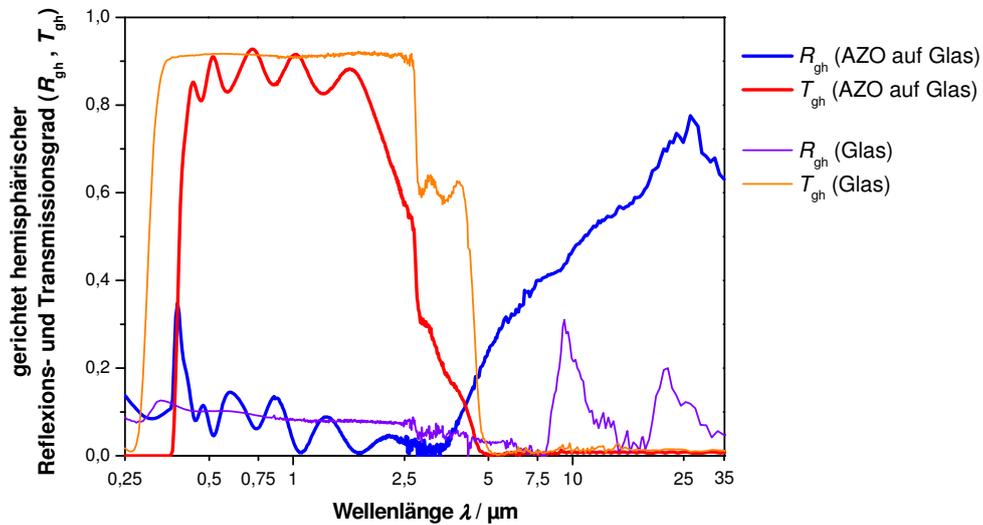


ϵ_{ges} (ITO-Beschichtung auf Glas): 0.19



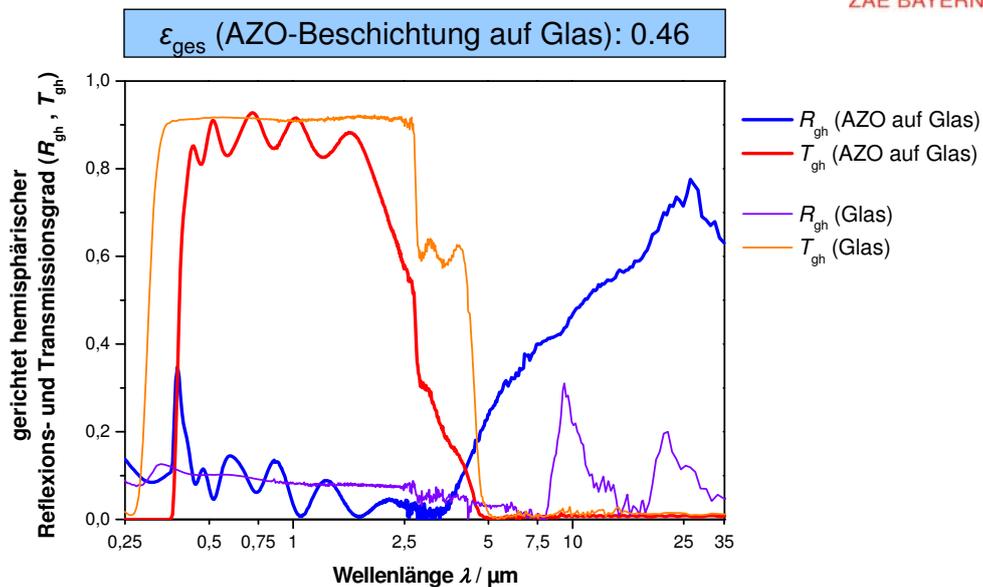
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



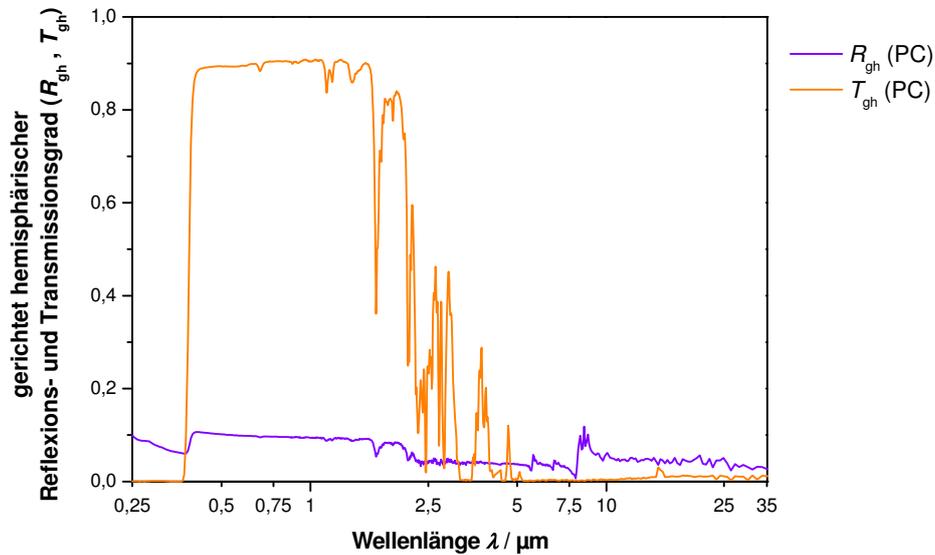
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



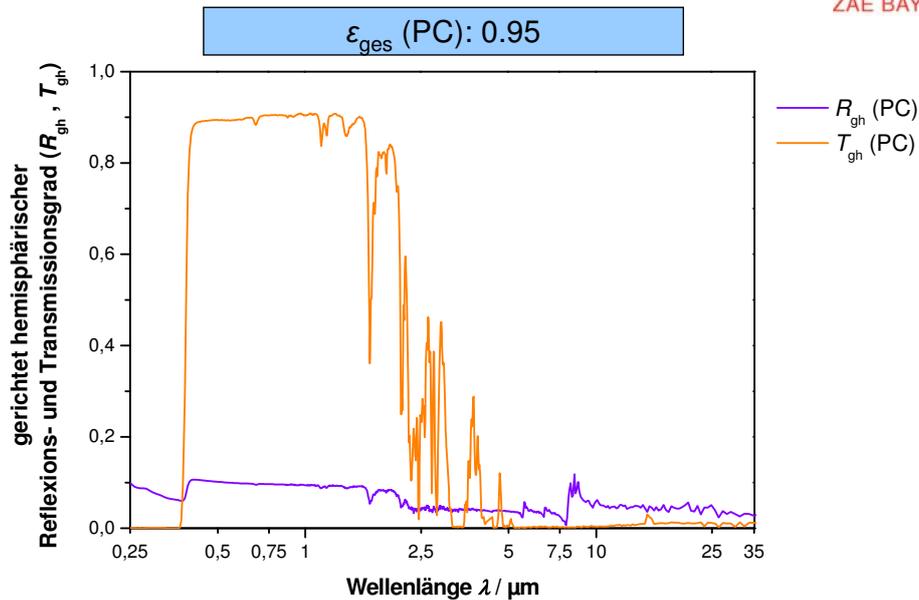
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



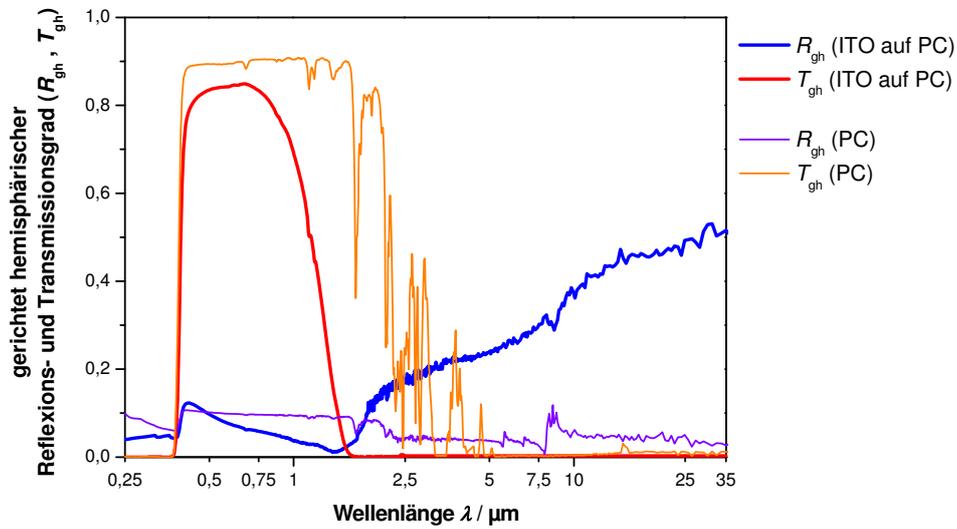
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



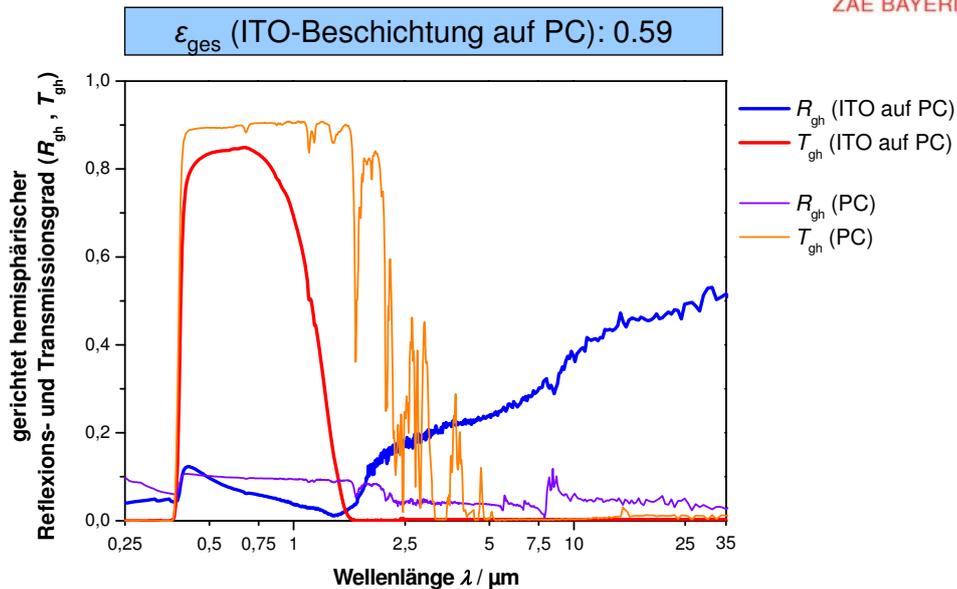
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Ergebnisse



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.



Ausblick

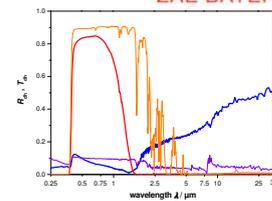
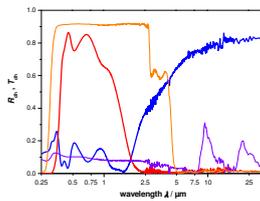
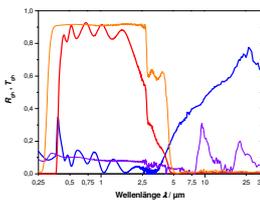


→ **Reduktion des Emissionsgrades der Beschichtungen**

- Weiterentwicklung der redispergierten Nanopulversole
→ Zusammenhang zw. elektrischen und strukturellen Eigenschaften
- Optimierung der AZO-basierten Systeme
- Schichtcharakterisierung mittels REM, EDX, SNMS etc.

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Sitzung des AK-Thermophysik am 05/06 März 2009 in Selb



Thank you for your attention.



rydzek@zae.uni-wuerzburg.de



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Thermophysikalische Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffe: Das POLARIS Projekt

F. Belloni, K. Boboridis, A. Dockendorf, R. Konings, A. Küst, F. Naisse,
V. Rondinella, D. Staicu, L. Vlahovic

Europäische Kommission, Gemeinsame Forschungsstelle
Institut für Transurane Elemente (ITU)

Postfach 2340, 76125 Karlsruhe, Deutschland

- Eine Generaldirektion der Europäischen Kommission

- 7 Institute in 5 Mitgliedsländern, ca. 2300 Mitarbeiter
- ~300 M€/a Grundfinanzierung + 40 M€/a Drittmittel



IE – Petten, Holland
Institute for Energy



IRMM – Geel, Belgien
Institute for Reference Materials and Measurements



ITU – Karlsruhe, Deutschland
Institute for Transuranium Elements



IPSC, IHCP, IES – Ispra, Italien
Institute for the Protection and Security of the Citizen
Institute for Health and Consumer Protection
Institute for Environment and Sustainability



IPTS – Seville, Spanien
Institute for Prospective Technological Studies



Profil

- angesiedelt auf dem Gelände des FZK
- ca. 300 Mitarbeiter
- Budget: ~38 M€ Grundfinanzierung + 6 M€ Drittmittel



Aufgabe

- Bereitstellung der wissenschaftlichen Grundlagen für den Schutz des europäischen Bürgers vor den mit der Handhabung und Lagerung hochradioaktiver Materialien verbundenen Gefahren

Aktivitäten

- Grundlagen- und angewandte Actinidenforschung
- Effiziente Sicherheits- und Überwachungssysteme für den nuklearen Brennstoffkreislauf
- Entwicklung von Methoden und Instrumenten zur Aufdeckung illegaler nuklearer Aktivitäten und zur Bekämpfung des illegalen Handels mit Spaltstoffen
- Erforschung von technologischen und medizinischen Anwendungen von Radionukliden (Alpha-Immunotherapie)

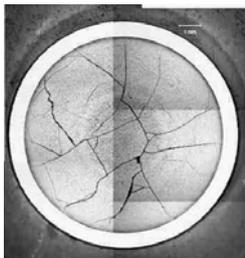
Power Laser Apparatus for Reactor-Irradiated Samples:

- Eine Versuchsanlage zur reaktorexternen Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffe unter (möglichst) reaktorinternen Bedingungen

Anwendungsgebiet: Sicherheit von Leichtwasser-Reaktoren (LWR)

- Die Unversehrtheit der Brennstäbe muss gewährleistet werden und gilt als wichtigstes Kriterium nach dem die Eigenschaften und das Verhalten eines Brennstoffs beurteilt werden

UO₂, 66 GWd/t



Brennstäbe können versagen durch:

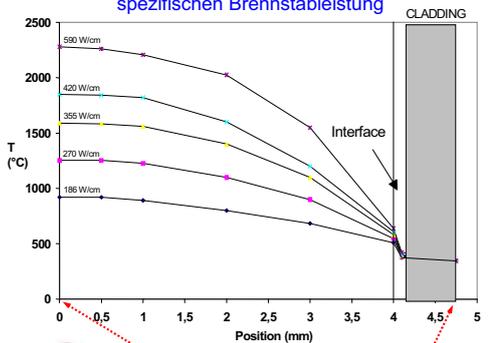
- Überhöhten Druck auf die Brennelementhülsen durch Brennstoffschwellung
- Übermäßige Bildung von Spaltgas im Brennstoff
- Brennstoffschmelzen durch ungenügende Wärmeabfuhr

- Das Verhalten des Brennstoffs im Reaktor wird mittels aufwendiger Rechenmodelle simuliert (TRANSURANUS)
 - Die thermophysikalischen Eigenschaften des Brennstoffs müssen bekannt sein

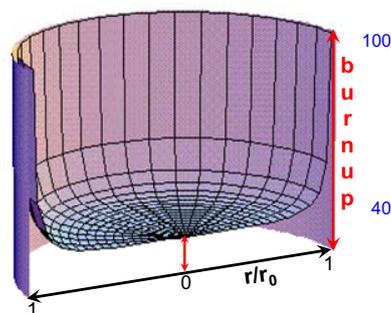
Aber:

- Kernbrennstoffe in LW-Reaktoren unterliegen einem dynamischen Prozess:
 - Kontinuierliche Änderung ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit des atomaren Abbrandes
 - Im anfangs homogenen Brennstoff treten starke radiale Gradienten auf
- POLARIS soll die Ermittlung der (lokalen) Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von verschieden stark abgebrannten Brennstoffen ermöglichen

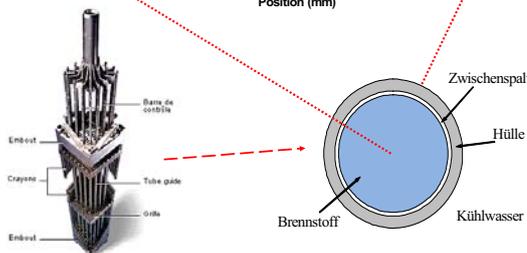
Radiale Temperaturabhängigkeit als Funktion der spezifischen Brennstableistung



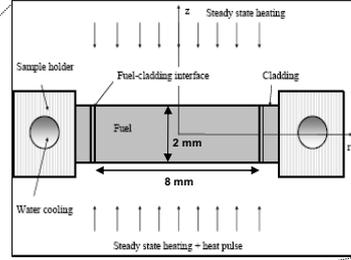
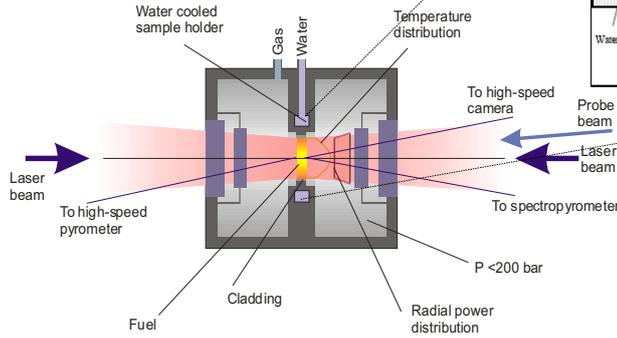
Abbrandverteilung in einer Brennstofftablette bei einem mittleren Abbrand von 40 GWd/t



Der höhere Abbrand am Rand wird durch Neutronenresonanzeinfängen im U-238 verursacht, der zu einer Erhöhung des Pu-Gehalts führt

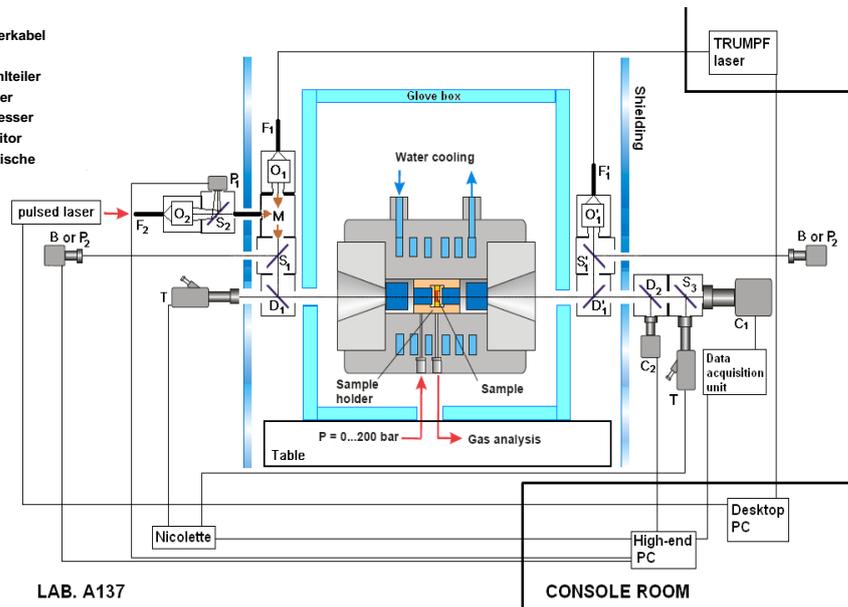


- **Simulierung der reaktorinternen thermischen Bedingungen von Brennstoff und Hülle**
- **Scheiben bestrahlter Brennstoffelemente (samt Hülle) als Proben**
- **Beidseitiges Aufheizen durch cw-Laser bei gleichzeitiger Wasserkühlung der Hülle**
- **He Atmosphäre unter Hochdruck um die Freisetzung der Spaltgase hinauszuzögern**



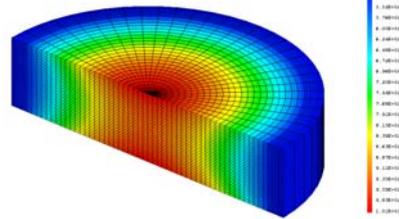
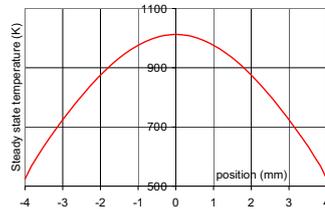
- **Laser Flash durch gepulsten Laser**
- **Temperaturmessung mittels Pyrometrie und Thermographie**

- F_1, F_1', F_2 : Lichtleiterkabel
- O_1, O_2, O_1' : Linsen
- S_1, S_2, S_3, S_1' : Strahlteiler
- M : Strahlkombinierer
- P_1, P_2 : Leistungsmesser
- B : Strahlprofil Monitor
- D_1, D_1', D_2 : dichroitische Strahlteiler
- T, T' : Pyrometer
- C_1 : IR-kamera
- C_2 : VIS-Kamera



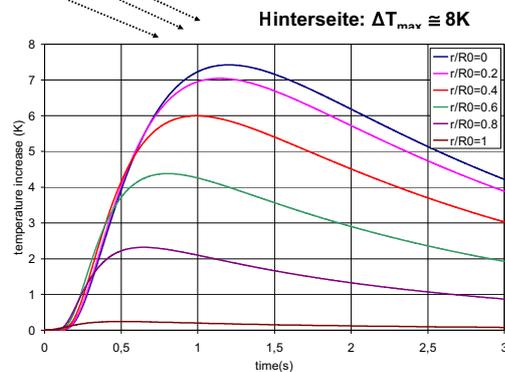
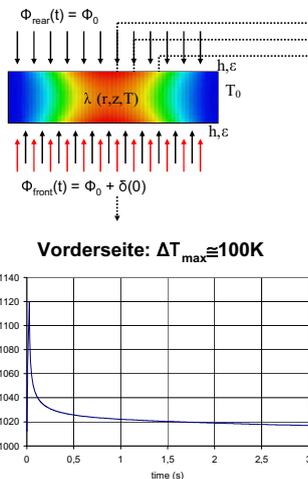
Stationärer Betrieb

- Aufheizen durch cw-Laser bei konstanter Leistung (~ 0.1 - 1 kW)
- Abwarten bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat
- Ermittlung des radialen Temperaturverlaufs mit der Thermokamera
- Abschätzung des thermischen Kontaktwiderstandes der Hülle zum Brennstoff
- Ermittlung der radialen Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit möglich wenn die Heizleistung und die Wärmeverluste (Konvektion, Strahlung) bekannt sind



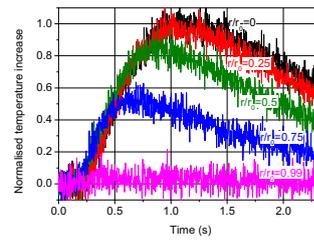
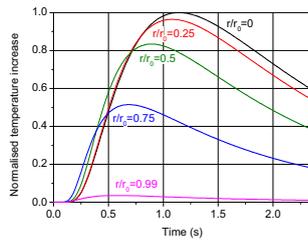
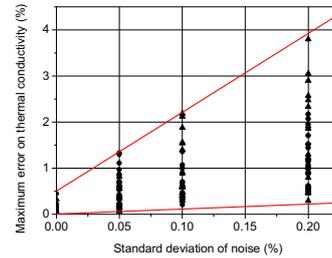
Laser Flash

- Ermittlung der radialen Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit



Simuliertes Experiment

- Es wird eine parabolische radiale Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit angenommen: $\lambda(r) = k + br + cr^2$
- Ideale Flash-Thermogramme werden für verschiedene radiale Positionen berechnet
- Rauschen wird dazu addiert
- Die radiale Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wird zurück „berechnet“



- POLARIS soll die am ITU schon vorhandenen Möglichkeiten für die thermophysikalische Untersuchung von bestrahlten Kernbrennstoffen erweitern
 - Messungen unter Hochdruck
 - Simulierung des reaktorinternen radialen Temperaturgradienten
 - Ermittlung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit als Funktion der radialen Position für verschiedene Betriebstemperaturen
 - Simulierung von transienten Leistungsspitzen und Reaktorunfällen bis hin zur Kernschmelze
- Erste Tests an „kalten“ (inaktiven) Proben sollen noch heuer durchgeführt werden

Methodik der Dichtemessung beim ohmschen Pulsheizexperiment

Ohmsches Pulsheizen

*Pulsheizen einer drahtförmigen
Materialprobe*

$l \approx 70 \text{ mm}$; $\varnothing \approx 0.5 \text{ mm}$

Experimentdauer: ca. $50 \mu\text{s}$

Messgrößen:

- Spannungsabfall an der Probe
- Strom durch die Probe
- Temperatur der Probe
- Durchmesseränderung Probe
- Zeitskalierung zu Messgrößen



Chronologische Entwicklung

➤ Schattenmethode:

Aufnahme der Intensitätsabschwächung eines Hintergrundblitzes durch den expandierenden Draht mit Hilfe einer Photodiode.

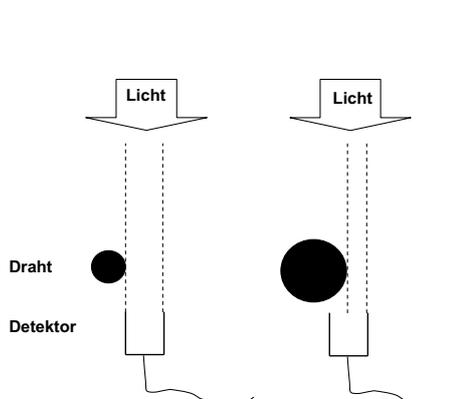
➤ Kerrzellenaufnahmen:

Eine Kerr-Zelle wird als schneller, zeitlich steuerbarer Verschluss für eine analoge Kamera benutzt. Pro Experiment kann nur ein Bild zu einem bestimmten Zeitpunkt gemacht werden.

➤ Multichannelplate-Methode:

Eine MCP wird als schneller Verschluss und gleichzeitig als Verstärker verwendet. Die Aufzeichnung von periodischen Bildern des expandierenden Drahts erfolgt mittels CCD-Kamera. Die Kamera kann mit verschiedenen Aufnahmefrequenzen betrieben werden (je $10\ \mu\text{s}$, $5\ \mu\text{s}$ oder künftig $2,5\ \mu\text{s}$ zwischen den Einzelbildern)

Schattenmethode



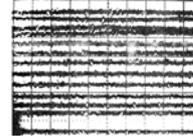
Parallelgerichtetes Licht eines Blitzes beleuchtet den Draht von hinten -> ein Detektor mißt die Intensität die am Draht vorbeigeht

Vor dem Experiment: Ausrichtung des Drahtes derart, dass eine Drahtkante genau am Rand des Detektors abgebildet wird -> der expandierende Draht verdeckt immer mehr der $6\ \text{mm} \times 6\ \text{mm}$ großen Detektorfläche -> Abnahme der gemessenen Intensität, daraus Berechnung der Expansion

Meßablauf Schattenmethode

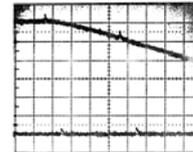
Eichung der Expansionsmessung:

Vor der eigentlichen Messung wird der Drahtschatten in 0.5 mm Schritten in den Detektor verschoben -> man erhält eine Eichkurve für die Expansion



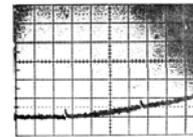
Intensitätsverlauf bei der Expansionsmessung:

Während der Aufheizung des Drahtes nimmt der Drahtdurchmesser zu, das Intensitätssignal am Detektor nimmt ab -> mit der Eichkurve läßt sich auf eine Expansion rückschließen

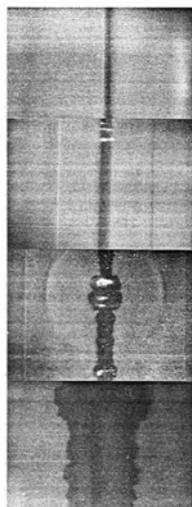


Intensitätsverlauf der Eigenstrahlung:

Je heißer der Draht wird, desto mehr thermische Strahlung kommt am Detektor an -> in einem weiteren Experiment wird diese Strahlung bestimmt und dann von der Strahlung bei der Expansionsmessung abgezogen.



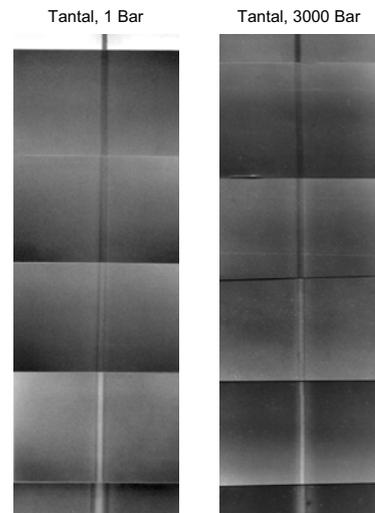
Kerrzellenaufnahmen



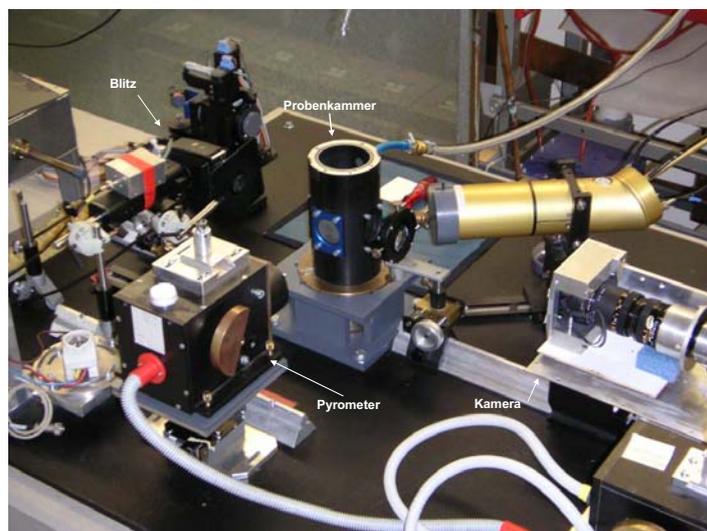
Vermutete Instabilitäten während des Aufheizens machten es nötig, Kurzaufnahmen der Drähte während des Aufheizens zu erstellen. Zu diesem Zweck wurde die Apparatur dahingehend verändert, dass man die Photodiode durch eine analoge Kamera mit Film ersetzte. Als schneller, zeitlich gut steuerbarer Verschluss diente eine Kerrzelle. Auf diese Weise konnte pro Experiment ein zeitlich genau wählbares Bild erstellt werden, wobei die Belichtungszeit gerade einmal 30 ns betrug.

Kerrzellenaufnahmen, mit und ohne Druck

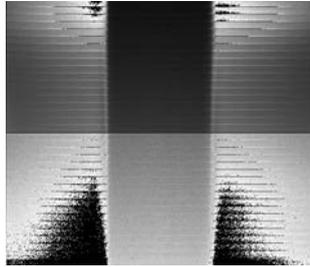
Da es bei Drahtexplosionen unter Normaldruck mit Wasser unerwünschte Effekte geben kann, wurden Messungen sowohl bei Umgebungsdruck als auch bei stark erhöhtem Druck durchgeführt. Bei erhöhtem Druck war einerseits die Materialstabilität besser, andererseits wurde auch ein Gasschlauch aus Wasserdampf um die Probe vermieden, welcher zu einer großen Unsicherheit bei der Expansionsmessung führte.



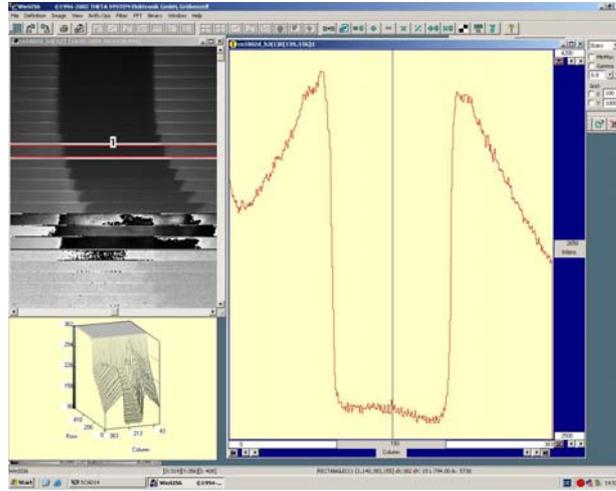
Aktuelles Setup: MCP mit CCD-Kamera



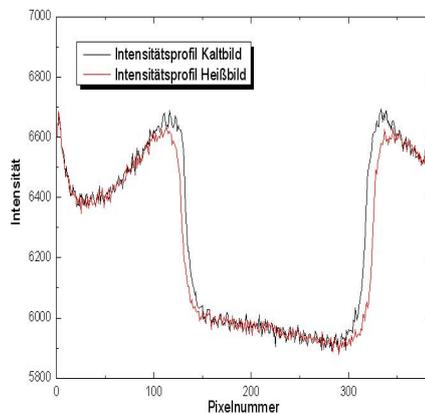
Datenakquisition via MCP mit CCD Kamera



Es wird ein Kalt- und ein Heißbild von jedem Experiment aufgenommen. Aus der Differenz über die Zeilen gemittelten Profilbreite wird auf die relative Ausdehnung in radialer Richtung geschlossen. Die Abstände zwischen zwei Bildern betragen je nach Aufnahmemodus 10, 5, oder künftig 2.5 μs .

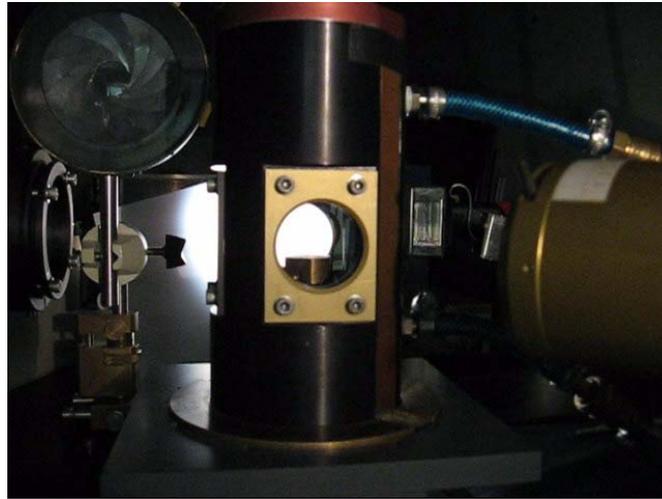


Datenauswertung MCP mit CCD Kamera



- Bestimmung des Durchmessers d_0 der kalten Probe
- Bestimmung des Durchmesser d der Probe zum Zeitpunkt t
- Zuordnung einer Temperatur T zum Zeitpunkt t durch synchrone Aufnahme von Bild- und Temperaturdaten
- Berechnung der relativen Volumenänderung der Probe d^2/d_0^2 in Temperaturabhängigkeit

Wie lange dauert ein Experiment?



Harald Reschab

Selb, 6. März 2009

Arbeitskreis Thermophysik

Betriebsmoden der CCD Kamera



Um die hohe Aufnahmefrequenz der Kamera zu ermöglichen, werden jeweils nur einige Zeilen des CCD Chips belichtet. Bei Belichtung von 32 Zeilen erhält man alle $10 \mu\text{s}$ ein Bild, bei 16 Zeilen alle $5 \mu\text{s}$ und demnächst ist der Umbau auf 8 Zeilen mit einem Bild pro $2.5 \mu\text{s}$ geplant.

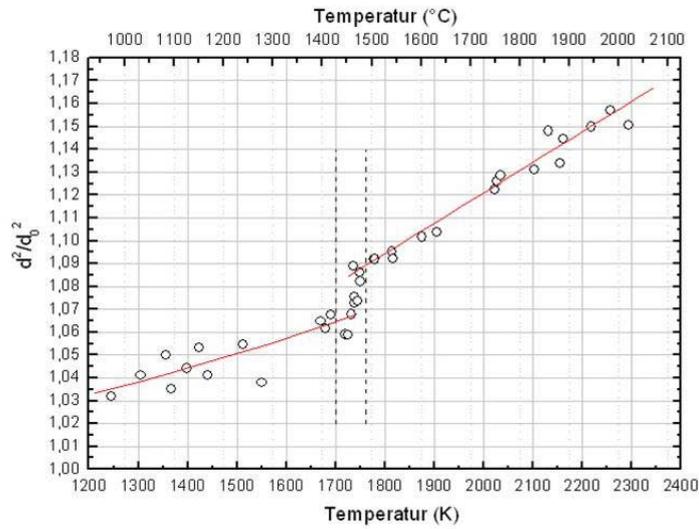
Aber: höhere Frequenz wird mit weniger Intensität und damit größerer Unsicherheit erkaufte, Einsatz eher nur bei teuren Reinmetallen oder wenig Probenmaterial.

Harald Reschab

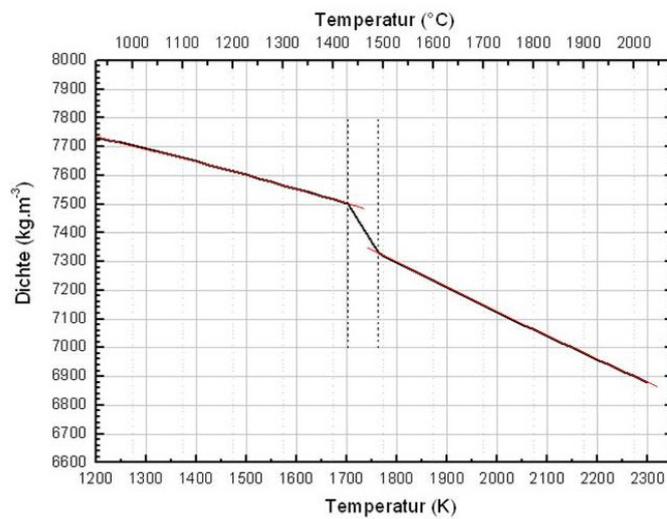
Selb, 6. März 2009

Arbeitskreis Thermophysik

Auswertung (Bsp.: Cr-Ni-Stahl)



Auswertung (Bsp.: Cr-Ni-Stahl)



Anwendungen

An der TU Graz:

- Bestimmung der Volumenausdehnung in der festen und flüssigen Phase beim Pulsheizexperiment
- Berechnung des volumenkorrigierten, elektrischen Widerstands
- Berechnung der Wärmeleitfähigkeit via Wiedemann-Franz-Gesetz

Projektpartner:

- Eingangsdaten für Simulationen
- Verbesserung von Umschmelzvorgängen
- Vervollständigung von Materialdaten
- Vergleich mit anderen Methoden

Ausblick

➤ **Aufbau zweier anderer Methoden zur Bestimmung der Dichteänderung in der flüssigen Phase:**

- Bestimmung der Dichteänderung mittels Pulsheizexperiment und Beugung eines Laserstrahls am Draht
- Bestimmung der Dichteänderung anhand eines Schattenbildes einer geschmolzenen, levitierten Metallprobe

➤ **Vergleich der verschiedenen Meßmethoden und Interpretation der Meßergebnisse**



Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA
Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Institut für Experimentalphysik



Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Harald Reschab

Selb, 6. März 2009

Arbeitskreis Thermophysik



Status des Ringvergleiches: Spektraler Emissionsgrad

C. Monte, PTB
Arbeitsgruppe 7.32 Infrarot-Strahlungsthermometrie
Abbestraße 2-12, D-10587 Berlin

Physikalisch-Technische Bundesanstalt



Gegenstand des Vergleiches und Teilnehmer

Messgröße:	Gerichteter spektraler Emissionsgrad an Luft
Materialien:	Rolls Royce Farben HE6 und HE23 "High Emissivity Paints" auf INCONEL 600
Proben:	pro Material und Teilnehmer zwei Proben
Teilnehmer:	HSU Helmut Schmidt Universität Hamburg IAM Universität Duisburg-Essen IKE Universität Stuttgart IRS Universität Stuttgart LEAT Ruhr-Universität Bochum PTB Physikalisch-Technische Bundesanstalt ZAE Bayerische Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

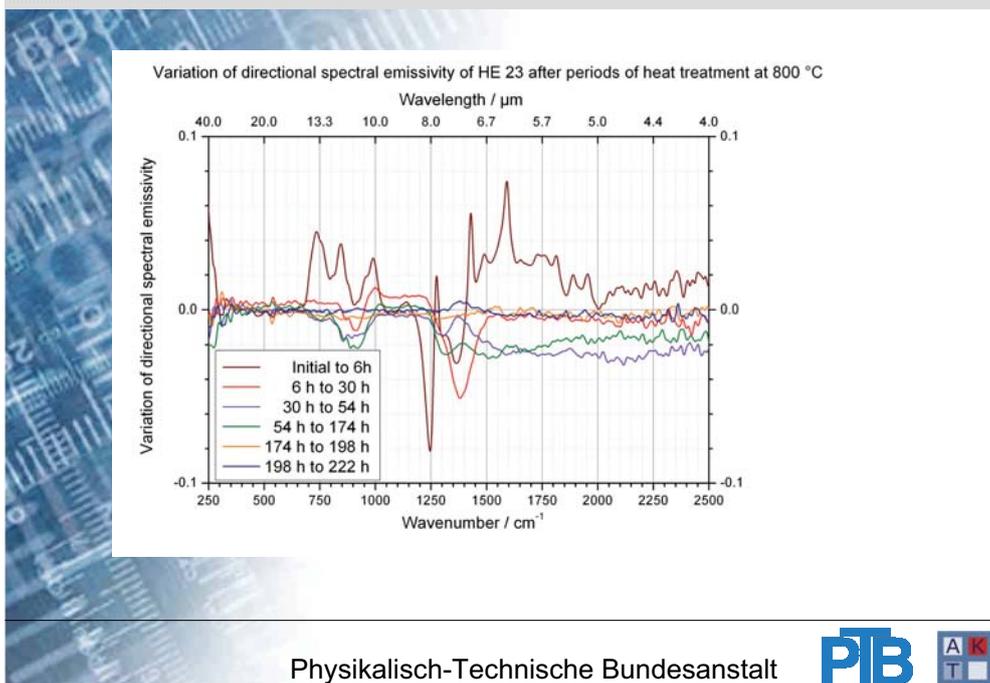
Physikalisch-Technische Bundesanstalt



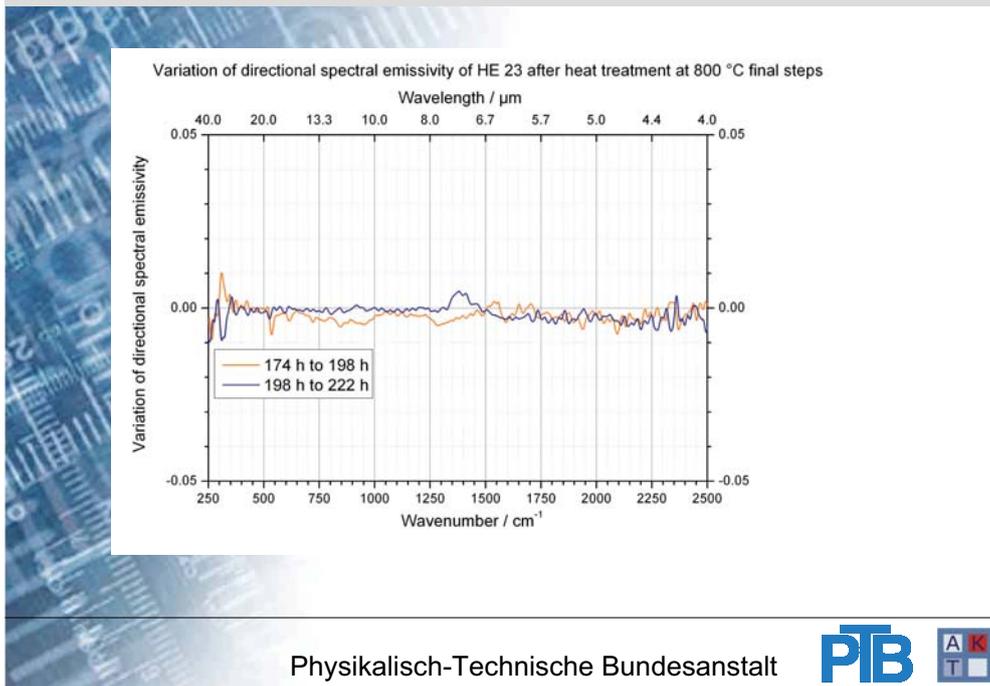
Probenformen der einzelnen Teilnehmer



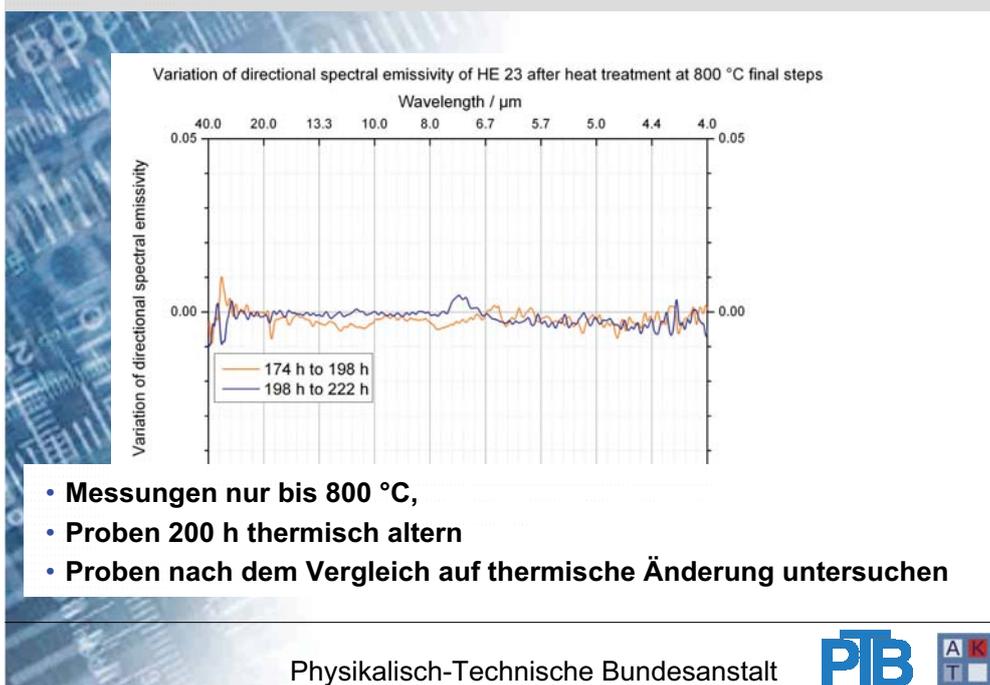
Thermische Stabilität der Proben



Thermische Stabilität der Proben



Thermische Stabilität der Proben



Messmöglichkeiten und Messprogramm

Teilnehmer	Messmethode		Temperaturbereich (°C)													
	Bezeichnung	Verfahren	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	13
HSU	Direkte radiometrische Messung	direkt														
IAM	Strahlungs-Vergleichsverfahren	direkt														
IKE	Induktive Emis. messapp. r.	direkt														
IRS	IRS Emis. messstand	direkt														
PTB	Gerichteter Spektraler Emis.	direkt														
ZAE-1	Emissionsgradmessanlage	direkt														
ZAE-2	Ulbrichtkugel	indirekt														
LEAT	Strahlungs-Vergleichsverfahren	direkt														

Messung bei den 6 Temperaturen:

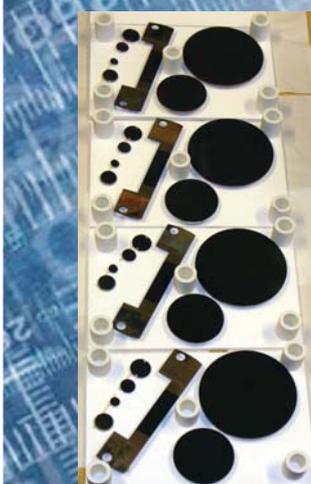
100 °C, 200 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C und 800 °C

Temperatur	Nach Möglichkeit zu messende Spektralbereiche	Teilnehmer
100 °C	5 - 25 µm	HSU PTB ZAE2
200 °C	4 - 25 µm	HSU IAM PTB ZAE2 ZAE1
300 °C	3 - 25 µm	HSU IAM PTB ZAE1
500 °C	2 - 25 µm	IAM PTB ZAE1 LEAT
700 °C	0.6 - 18 µm	IAM IKE IRS ZAE1 LEAT
800 °C	0.5 - 18 µm	IAM IKE IRS ZAE1 LEAT

Pro Temperatur fast immer mindestens 4 Teilnehmer

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Thermische Alterung



Alle Proben auf ihren Ebenen des Heizgestells

Die Proben angeordnet zum thermischen Altern



Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Thermische Alterung



Alle Proben auf ihren Ebenen des Heizgestells

Heizgestell mit Proben im Ofen



Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Thermische Alterung



Alle Proben auf ihren Ebenen des Heizgestells

Heizgestell mit Proben im Ofen



**Ausgleich der thermische Inhomogenität im Ofen
Durch 16 Permutationen der Probenpositionen**

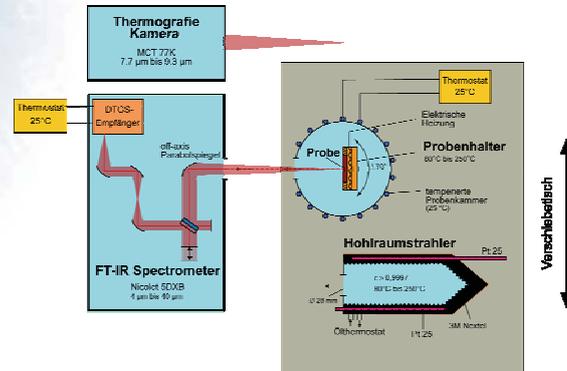
Nach 16 Heizperioden (~200 h @ 800 °C) sind die Proben stabil

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Experimentelle Bestimmung der spektralen Homogenität

Problem: Messung bei gleicher Oberflächentemperatur von sehr unterschiedlichen Geometrien

- Temperaturmessung mit Thermografiekamera
- Hohlraumstrahler als Referenz
- Einstellung der Strahlungstemperatur der Oberfläche auf den gleichen Wert



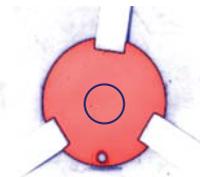
Homogenität konnte von (fast) allen Proben bestimmt werden

Proben temperiert auf 233 °C Strahlungstemperatur

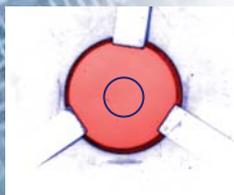
IAM



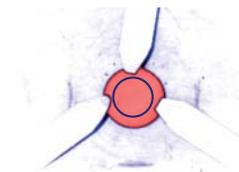
ZAE



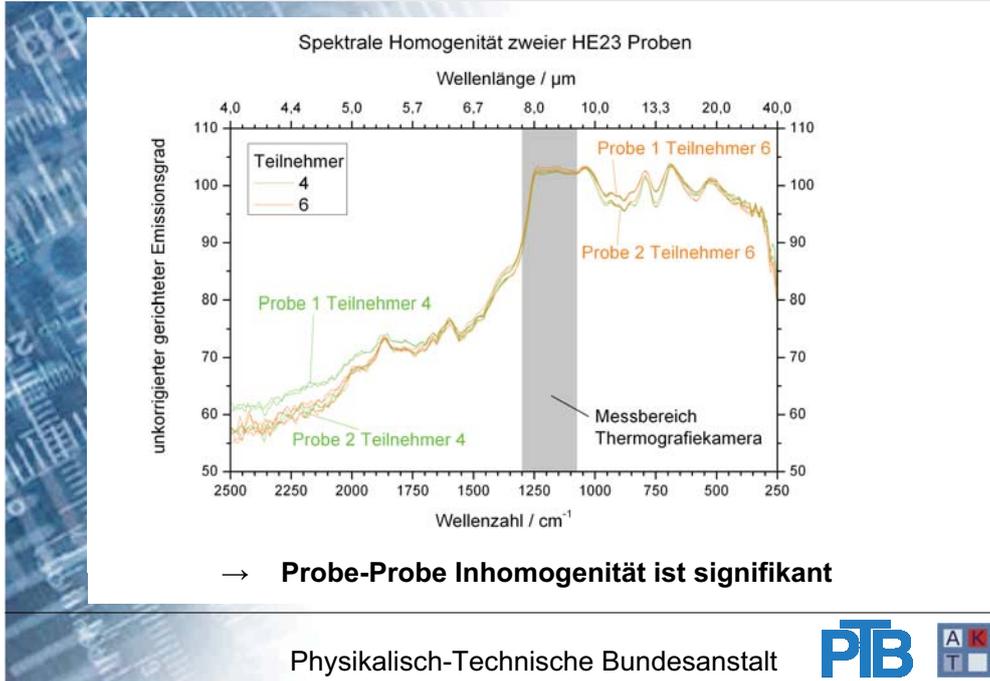
IRS



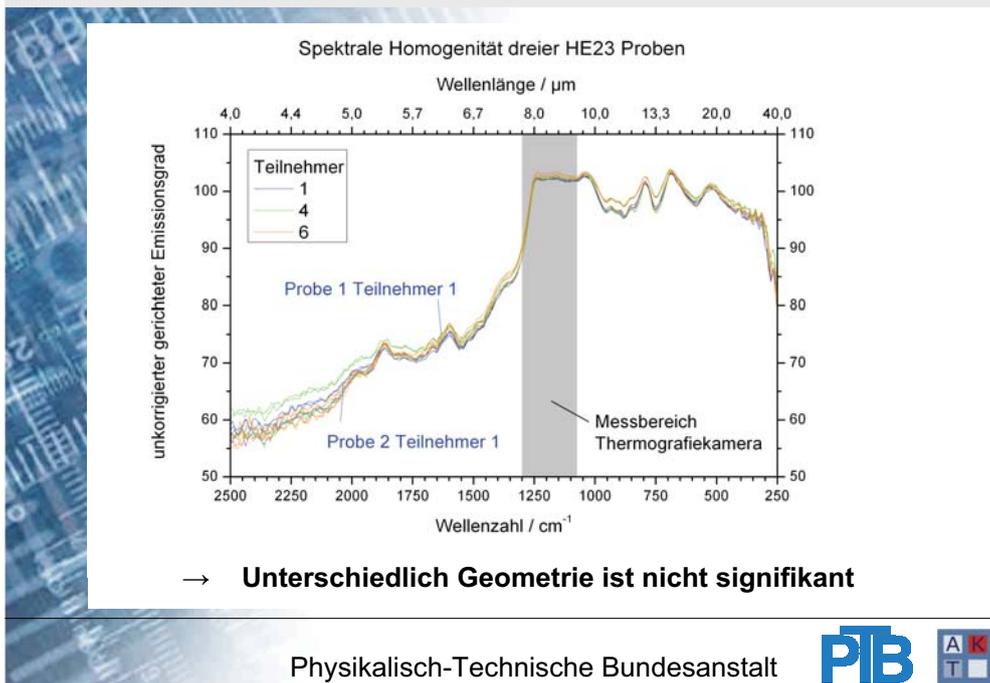
IKE



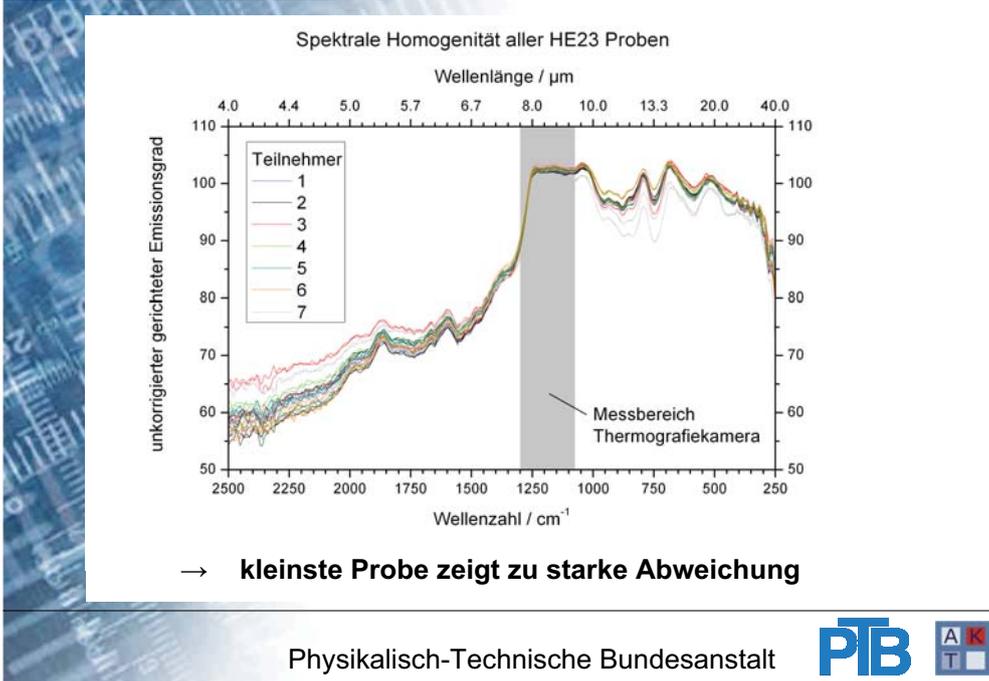
Spektrale Homogenität



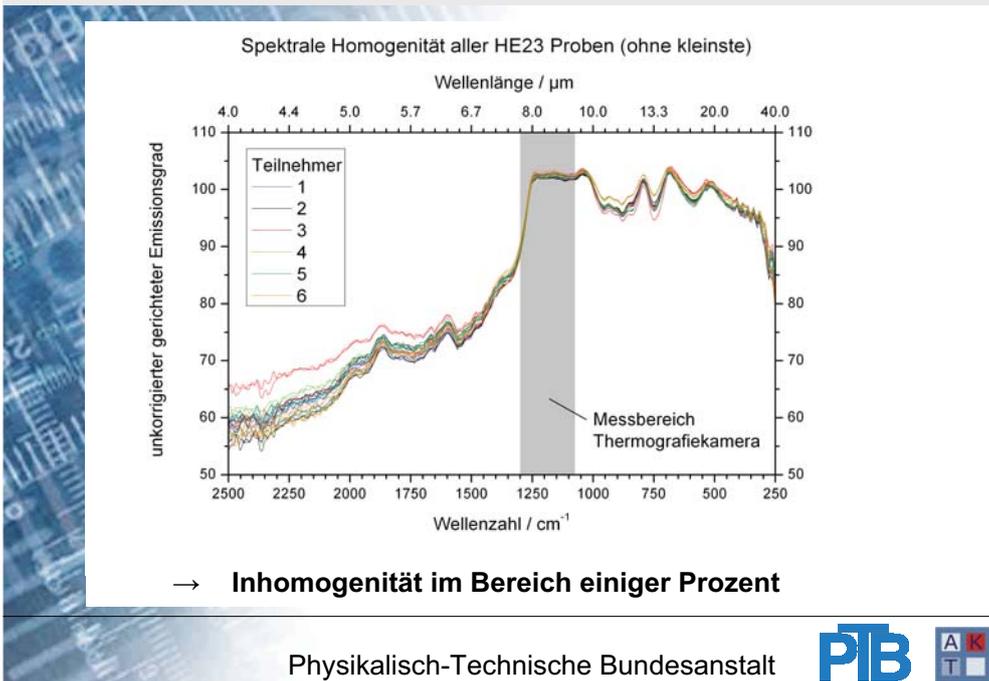
Spektrale Homogenität



Spektrale Homogenität



Spektrale Homogenität



Weiterer Ablauf

Experimenteller Teil

- Messungen bei den Teilnehmern
- Vermessung aller Proben auf thermische Veränderung (PTB)
- Proben zurück an Teilnehmer zum Verbleib

Auswertung

- Auswertung unter Berücksichtigung der **spektralen** und **örtlichen Homogenität**, der **thermischen Veränderung** sowie der **individuellen Messunsicherheiten**
- Anonyme Möglichkeit der Nachbesserung
- Bildung des Referenzverlaufes
- Diskussion der Ergebnisse
- Veröffentlichung

Status: Probenversand

Ende

Manchmal geht auch etwas schief ...



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in
der GEFTA

05./06. März 2009 - Selb

Ringvergleich Thermodilatometrie



Fraunhofer Institut
Keramische Technologien
und Systeme



Klaus Jaenicke - Rößler

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06. März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Fraunhofer IKTS Dresden
Abteilung Sintern / Charakterisierung
Arbeitsgruppe Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

- Warum Ringvergleiche? (aus der Sicht eines akkreditierten Labors)
- Ringvergleich zur Thermodilatometrie 2008 / 2009
Materialien, Geometrien, Kalibrierungen
- Teilnehmer am Ringvergleich zur Thermodilatometrie (Stand 28.02.2009)
- Weiterer zeitlicher Ablauf

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik



Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Warum Ringvergleiche? (aus der Sicht eines akkreditierten Labors)

- IKTS- Labor seit 15 Jahren nach DIN EN 45 001 bzw. DIN EN ISO/IEC 17 025 akkreditiert für thermoanalytische und thermophysikalische Prüfarten
- Kompetenz gründet sich dabei auf drei Säulen
 - I: Qualitätsmanagementsystem
Dokumentierte Verfahren und Strukturen inklusive aller Verantwortlichkeiten
 - II: Personal
Fachkompetenz und Erfahrung, Qualifikation und Weiterbildung
 - III: Technische Infrastruktur
Qualität und Zustand der Laboreinrichtungen und der Prüfinstrumente
- Kriterium: Qualität der Kalibrier- und Prüfergebnisse
- Messunsicherheit ist wesentliche Kenngröße für Qualität eines Prüfverfahrens bzw. Prüf- oder Messergebnisses
Abschätzung der Messunsicherheit erfolgt auf Grundlage des „Guide of the Expression of Uncertainty in Measurement [GUM]“ (siehe z.B. DIN ENV13005)

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Warum Ringvergleiche? (aus der Sicht eines akkreditierten Labors)

- Thermoanalytische bzw. thermophysikalische Messungen/ Prüfungen sind in der Regel methoden- und werkstoffspezifische Einzelmessungen.
- Daher muss sich zur Ermittlung der Unsicherheit des Ergebnisses im wesentlichen auf die im GUM dargestellte Ermittlungsmethode B gestützt werden.
- Informationen zur Unsicherheit resultieren dabei aus
 - = Erfahrungen bzw. allgemeinen Kenntnissen über die Werkstoffe, Methoden und Prüfgeräte,
 - = vorangegangenen Messungen
 - = Prüfungen von zertifizierten Referenzmaterialien
 - = Wiederfindungsexperimenten
 - = Ringvergleichen

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik



Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Warum Ringvergleiche? (aus der Sicht eines akkreditierten Labors)

- Ringvergleiche dienen zur
 - Überprüfung der Gerätekalibrierung/Gerätejustierung
 - Überprüfung des Unsicherheitsbudgets
 - Identifizierung methoden- und materialspezifischer Einflüsse
(unerkannte systematische Abweichungen)
 - Einschätzung der Qualität bzw. Leistungsfähigkeit und der Grenzen von Methoden, Geräten, ...
- IKTS- Thermolabor
 - Teilnahme an 16 Ringvergleichen in den letzten zehn Jahren (organisiert u.a. von PTB, NPL, NIST, GEFTA, AK Thermophysik)
 - Das untersuchte Eigenschaftsfeld überdeckt dabei die gesamte Breite der akkreditierten Prüfarten.
 - Übernahme der Koordination eines neuen Ringvergleiches zur Thermischen Ausdehnung (Thermomechanische Analyse / Thermodilatometrie) [Einladung ab 12/2008 im Internet]

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Ringvergleich zur thermischen Ausdehnung und zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Untersuchungsmaterialien

Material 1

Si₃N₄ (+Yb₂O₃/Y₂O₃)
3,5 x 3,5 x 20 mm³
20°C ... 1200°C
2 K/min
Luft

Material 2

Al₂O₃
3,5 x 3,5 x 20 mm³
20°C ... 1000°C
2 K/min
Luft

Material 3

Ni-Basis- Leg. Inco 718
4 x 4 x 20 mm³
20°C ... 800°C
2 K/min
Argon

Messverfahren

Thermomechanische Analyse / Thermodilatometrie

Teilnehmerdaten

Institution

Anschrift

Ansprechpartner

Kontakt Tel.: E-Mail

Material

Methode / Gerät

Einverständnis

Gültige Messergebnisse müssen die Angabe einer Messunsicherheit beinhalten. Der Ringvergleich wird nach dem „Leitfaden zur Planung und Durchführung von Ringvergleichen des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA (siehe http://thermophysik.ptb.de/leitfaden_rv.pdf) durchgeführt.

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik



Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Teilnehmer am Ringvergleich zur Thermodilatometrie

Stand 28.02.2009

Teilnehmer Institution Ansprechpartner	Material			Bemerkung Gerät
	1: Si ₃ N ₄ (1200°C)	2: Al ₂ O ₃ (1000°C)	3: Inco 718 (800°C)	
1. Bayerisches ZAE F. Hemberger	X	X	X	Bähr DII 802
2 Bundesanstalt für Materialforschung und – Prüfung, FG V „Hochleistungskeramik“ R. Schadrack	X (1000°C)	X	X	NGB DIL 402 C
3. Constantine the Philosopher University (UFK / Slowakische Republik) Prof. I. Stubna	X	X	-	NGB DIL402 E, Eigenbau-DIL
4. Fraunhofer IKTS Dresden K. Jaenicke-Rößler	X	X	X	NGB DII402 / TMA 402
5. Netzsch Gerätebau GmbH D. Rapp	X	X	X	NGB DII402C
6. Österreichisches Gießerei-Institut Dr. E. Kaschnitz	(X)	(X)	X	Probengeometrie; ∅6mm, L=25 mm Gerät ?
7. Robert Bosch GmbH A. Krieger	X	X	X	Bähr DIL 802L, NGB DIL 402C, Linseis TMA PT 1600

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Teilnehmer am Ringvergleich zur Thermodilatometrie / Fortsetzung

Stand 28.02.2009

Teilnehmer Institution Ansprechpartner	Material			Bemerkung Gerät
	1: Si ₃ N ₄ (1200°C)	2: Al ₂ O ₃ (1000°C)	3: Inco 718 (800°C)	
8. TA Instruments (Waters GmbH) Dr.M.Nowak	X (1000°C)	X	X	TA TMA Q400EM
9 TKU Analytik Weimar Dr.Ratzenberger / A.Eppner	X	X	-	Zusätzlich PK-Format (10x10x70mm ³)? Gerät ?
10. TU Bergakademie Freiberg / IWTT R.Wulf	X	X	X	NGB DIL402 C
11. W.C.Heraeus GmbH / Zentrale Analytik / Labor für TA G.Schullerus	X (1000°C)	X	X	NGB TMA 402
12. Zentrum für Glas und Umwelttechnik Ilmenau Dr. Daniel	X	X	X	NGB DII402C

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik



Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Teilnehmer am Ringvergleich zur Thermodilatometrie / Nachmeldungen

Stand 06.03.2009

Teilnehmer Institution Ansprechpartner	Material			Bemerkung Gerät
	1: Si ₃ N ₄ (1200°C)	2: Al ₂ O ₃ (1000°C)	3: Inco 718 (800°C)	
13. RWTH Aachen Dr.E.Pfaff	X	X	X	?
14. Materialprüfanstalt Nordrhein-Westfalen T.Kloos	X	X	X	?
15. Austrian Research Centers GmbH Dr.W.Hohenauer	X	X	X	NGB DIL402 C
16. Fh Institut für Physikalische Messtechnik IPM J.König	X	X	X	NGB DIL402 C
17. Universität Duisburg, Institut für angewandte Materialtechnik IAM Prof.W.Bauer	?	?	?	

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Kritische Aspekte (Abhängigkeiten untereinander beachten)

- Gerät (horizontales bzw. vertikales Schubstangendilatometer, Probenhaltersystem [Material], Ofen, Temperaturregelung [Bähr, Linseis, Netzsch, TA Instruments])
- Gerätezustand (Kalibrierung/Justierung für Länge und Temperatur)
- Software (implementierte Korrekturverfahren, ...)
- Prüfkörpermaterial (spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Oberflächenbeschaffenheit, Strahlungseigenschaften)
- Prüfkörpergeometrie (Länge, Volumen [Temperaturgradienten in und über dem Prüfkörper])
- Mess- bzw. Prüfbedingungen (Prüfkörpereinbau, Gasart, Gasfluss, Heizrate, Endtemperaturen, hinterlegtes Korrekturverfahren, Datenerfassung, ...)
- Auswertung mit Aufstellung des Messunsicherheitsbudget

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik



Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in der GEFTA 05./06.März 2009 – Selb
Ringvergleich Thermodilatometrie

Weiterer zeitlicher Ablauf

(Leitfaden zur Planung und Durchführung von Ringvergleichen des AK-Thermophysik in der GEFTA)

- 12/2008 - 02/2009
Verteilen der Einladung (AKT + GEFTA), Veröffentlichung auf Homepage
Probenherstellung, Rückstellproben
- 03/2009
Festlegung des endgültigen Messprogramms (ggf. nach Diskussion mit den Teilnehmern), Detailanforderungen an Unsicherheitsbudget
Verteilung der Prüfkörper
- 04 – 08/2009
Messungen
- 09/2009
Erste Auswertung, Klärung eventueller Diskrepanzen
- 10 – 11/2009
Abschluss der Auswertungen, Bericht an alle Teilnehmer

Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA



Labor für Thermische Analyse und Thermophysik





Arbeitskreis Thermophysik in der GEFTA Jahrestagung 5.-6. März 2009 in Selb

Jahrestagung 2009 des Arbeitskreises Thermophysik in
der GEFTA

05./0.6. März 2009 - Selb

Ringvergleich Thermodilatometrie



Fraunhofer Institut
Keramische Technologien
und Systeme



Klaus Jaenicke - Rößler

Danke für die Aufmerksamkeit !



Ausgewählte Beispiele von Dilatometermessungen an Metallen/Metallegierungen

Dipl.-Geol. Doreen Rapp

NETZSCH Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstr. 42
95100 Selb

Anwendungsgebiete Dilatometrie

Lineare Thermische
Ausdehnung
Phasenübergangs-
temperaturen

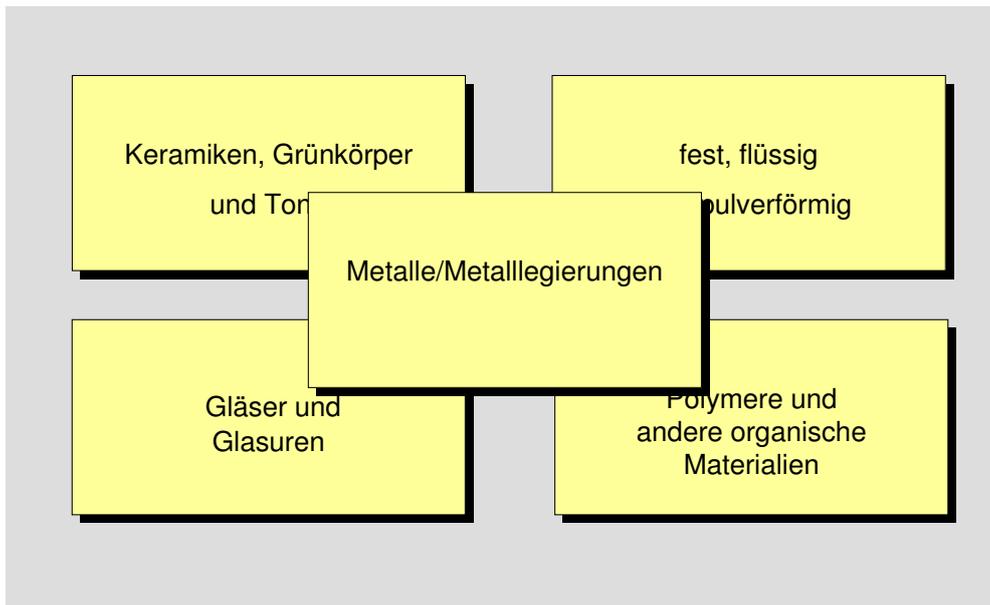
Sinter-
temperaturen
Schrumpfen

Glasübergangs-
temperaturen
Erweichungspunkte

Dichteänderungen
Sinterungskinetik
Kalorische Effekte

Anwendungsgebiete Dilatometrie - Materialien

NETZSCH



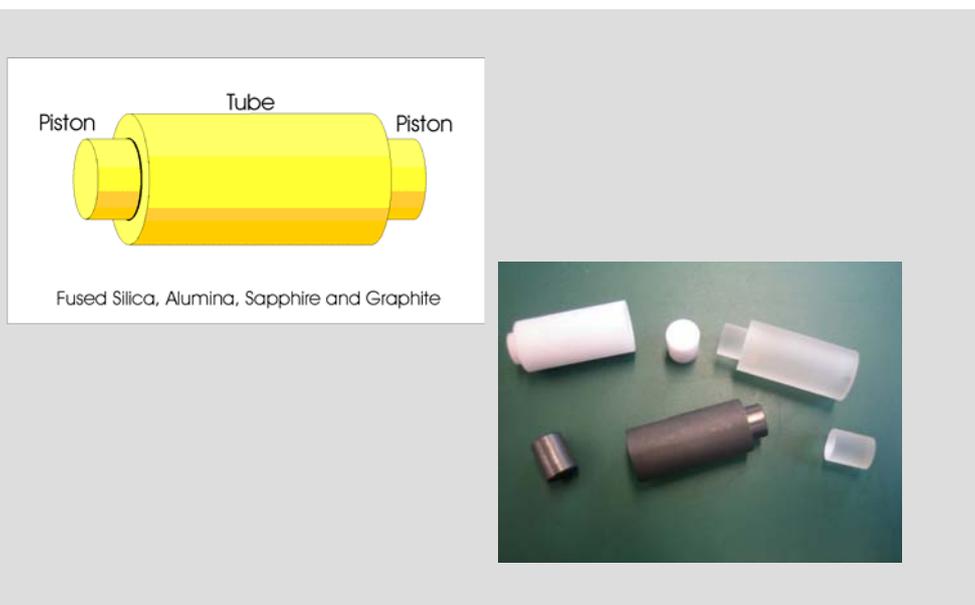
Gliederung

NETZSCH

- 1. Messungen bis in die flüssige Phase**
- 2. Schichtverbund aus Kupfer-Invar-Kupfer**
- 3. Strukturumwandlung in einer Stahlprobe**

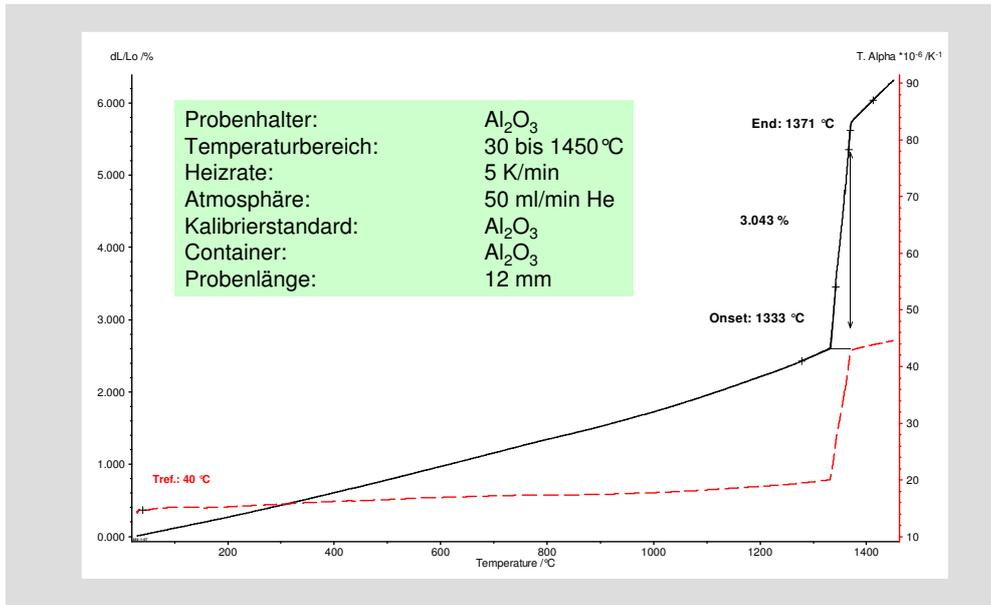
1. Messungen bis in die flüssige Phase

Messungen bis in die flüssige Phase



Grauguss bis in die Schmelze

NETZSCH



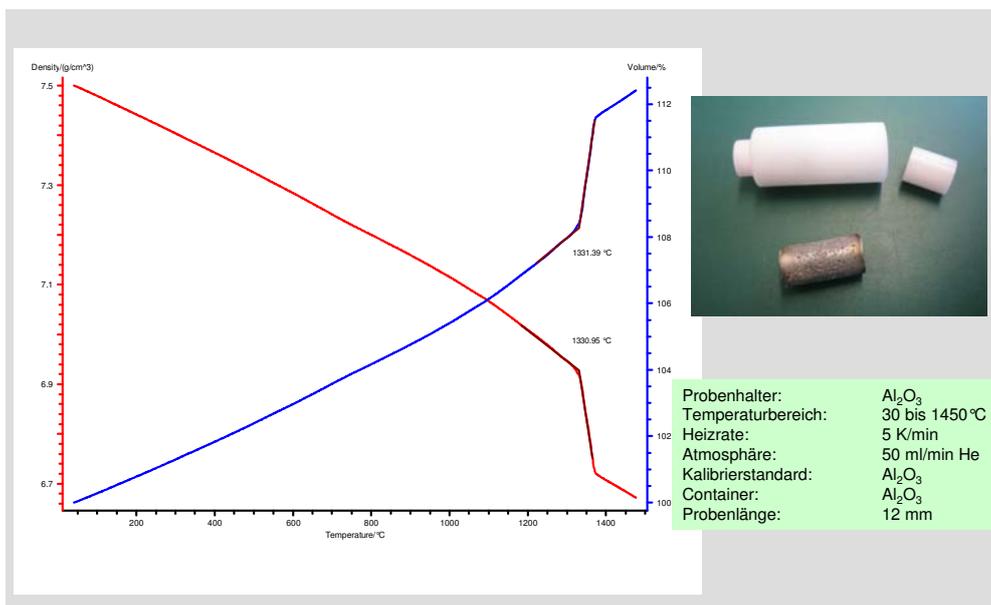
31/03/09

NETZSCH Analysieren & Prüfen

7

Grauguss bis in die Schmelze

NETZSCH



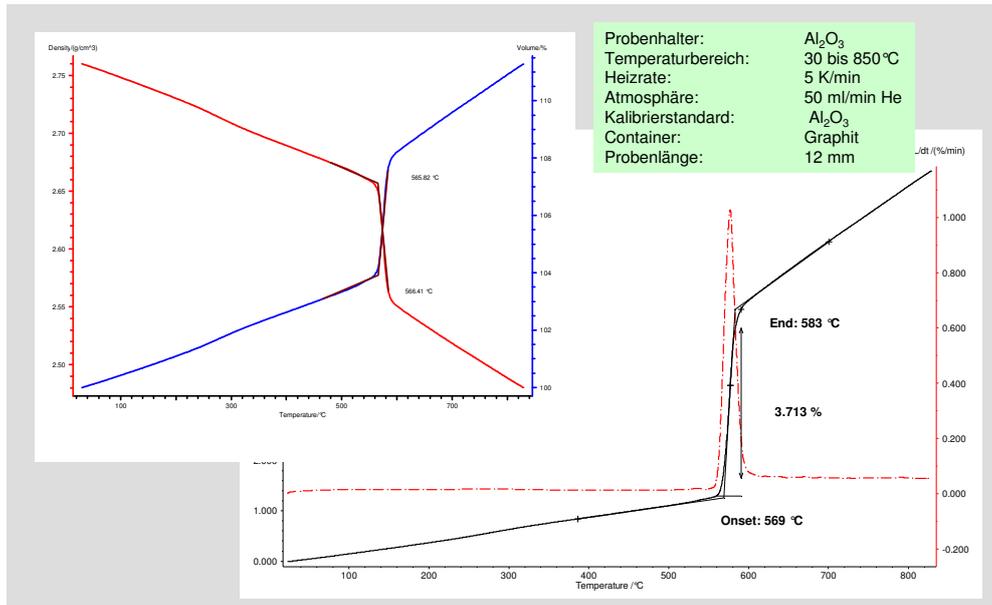
31/03/09

NETZSCH Analysieren & Prüfen

8

Al-Legierung bis in die Schmelze

NETZSCH



31/03/09

NETZSCH Analysieren & Prüfen

9

NETZSCH

2. Schichtverbund aus Kupfer-Invar-Kupfer

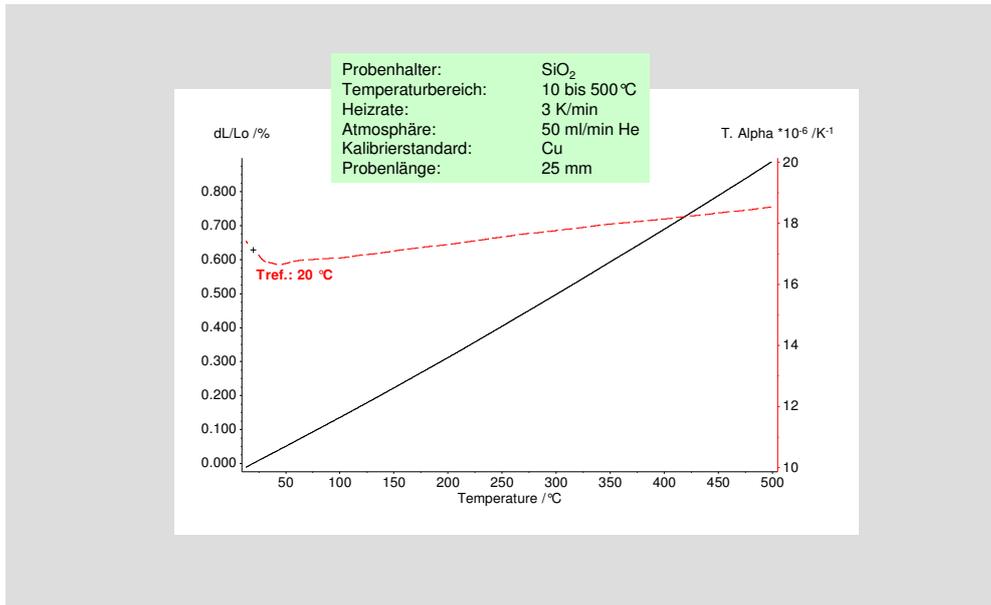
31/03/09

NETZSCH Analysieren & Prüfen

10

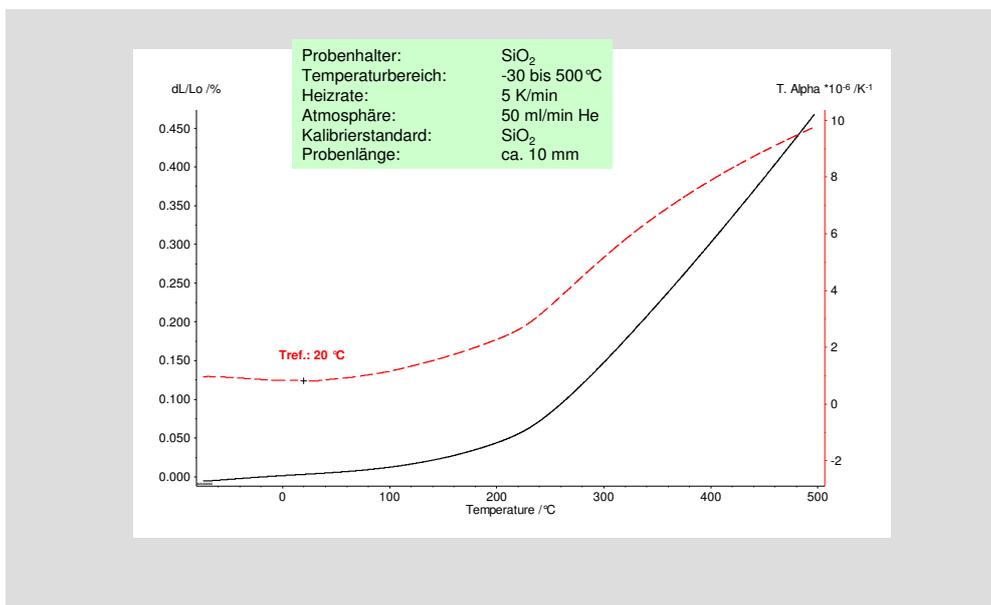
Thermische Ausdehnung von Kupfer

NETZSCH



Thermische Ausdehnung von Invar

NETZSCH



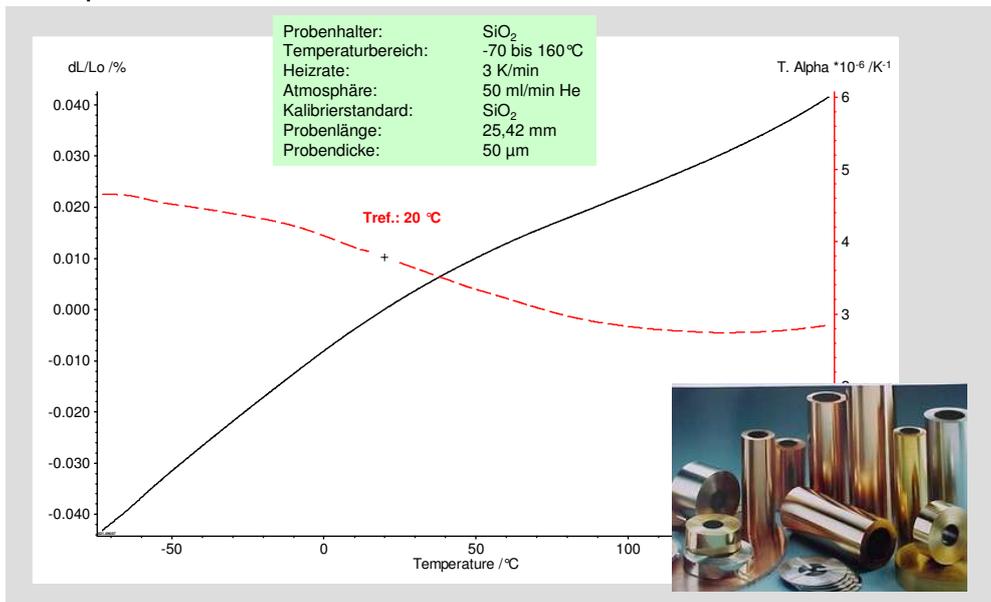
Schichtverbund Kupfer-Invar-Kupfer



Geschlitzter SiO₂-Standard
Länge: 23mm
Schlitzbreite: 250µm

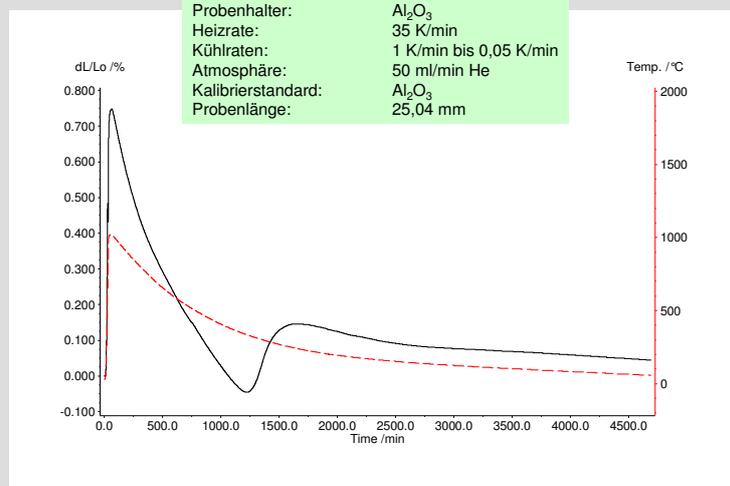


Thermische Ausdehnung einer Kupfer-Invar-Kupfer-Folie

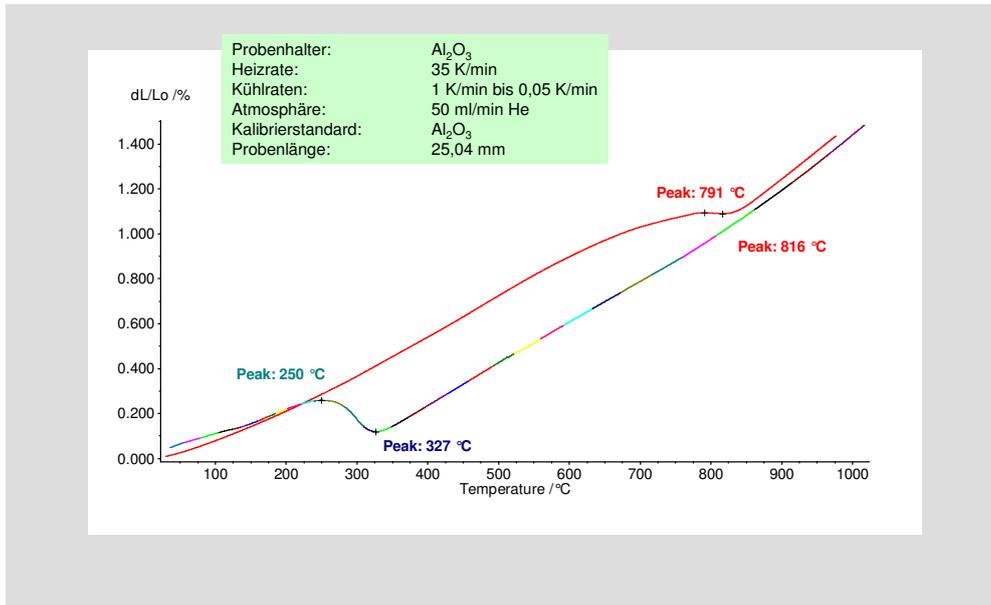


3. Strukturumwandlung in einer Stahlprobe

Thermische Ausdehnung einer Stahlprobe - zeitskaliert



Thermische Ausdehnung einer Stahlprobe -
 temperaturskaliert



**Vielen Dank
 für Ihre
 Aufmerksamkeit !**



Mögliche Verfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von austenitischen Cr-Ni-Stählen

Friedhelm Richter / Winkhauser Talweg 180
45473 Mülheim a. d. Ruhr

Austenitische Cr-Ni-Stähle sind kubisch-flächenzentrierte Eisenlegierungen mit 10 bis 40 % Ni und rd. 20 % Cr. Diese Stähle kommen dann zum Einsatz, wenn ein Werkstoff mit besonders gutem Korrosionsverhalten in einem vorgegebenen Medium gesucht wird.

Bezüglich der beiden Transporteigenschaften elektrischer Widerstand und Wärmeleitfähigkeit lässt sich folgendes feststellen. Wegen des hohen Legierungsgehalts ergibt sich im Vergleich zu unlegierten und niedriglegierten Stählen ein relativ hoher elektrischer Widerstand, dazu eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt der elektrische Widerstand kontinuierlich zu, während die Wärmeleitfähigkeit keineswegs abnimmt, sondern auch mit steigender Temperatur höhere Werte annimmt. Schließlich ist einzusehen, dass sich kleine Änderungen in der chemischen Zusammensetzung nur geringfügig auf die Wärmeleitfähigkeit auswirken.

Aus den vorhandenen Messunterlagen an 21 austenitischen Cr-Ni-Stählen mit Gehalten von 9 bis 42 % Ni und 17 bis 22 % Cr zwischen 20 und 1000 °C findet man Zahlenwerte für die Wärmeleitfähigkeit, die sich durch ein relativ schmales Streuband darstellen lassen.

Für einen ausgewählten Stahl X2CrNi19-11 lässt sich aus dem vorliegenden Datenmaterial die Wärmeleitfähigkeit bei 20 und 1000 °C wie folgt abschätzen:

$$\lambda(20) = 10 \dots 15 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 20 \% \text{ und } \lambda(1000) = 27 \dots 29 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 20 \%$$

Genauere Werte erhält man, wenn man die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der chemischen Zusammensetzung berücksichtigt. Danach findet man:

$$\lambda(20) = 13,4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 10 \% \text{ und } \lambda(1000) = 28,3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 10 \%$$

Eine weitere Verringerung des Streubereichs erfordert die Durchführung von Messungen. Relativ schnell, dazu bei geringem Zeit- und Materialaufwand, besteht die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit aus dem gemessenen elektrischen Widerstand zu berechnen. Hierbei ergibt die Rechnung:

$$\lambda(20) = 13,9 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 6 \% \text{ und } \lambda(1000) = 28,6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 6 \%$$

Mehr Aufwand erfordert die Messung von spezifischer Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit. Daraus ergibt sich:

$$\lambda(20) = 13,8 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 6 \% \text{ und } \lambda(1000) = 28,7 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 6 \%$$

Die sehr zeitaufwändige direkte Messung der Wärmeleitfähigkeit mag zu Ergebnissen führen, die man wie folgt abschätzen könnte:

$$\lambda(20) \approx 14,2 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 5 \% (?) \text{ und } \lambda(1000) \approx 28,2 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \pm 5 \% (?)$$

Zusammenfassend kommt man zu dem Ergebnis, dass sich in fast allen Fällen mit Hilfe der Messung des elektrischen Widerstands ohne großen Aufwand zuverlässige Zahlenwerte erzielen lassen. Darüber hinaus erlaubt die Widerstandsmessung eine kontinuierliche Datenaufnahme mit einer in weitem Bereich einstellbaren Temperaturänderungsgeschwindigkeit und dies sowohl für den Aufheiz- als auch für den Abkühlvorgang.



Messung von hochwärmeleitfähigen Schichten mittels der 3ω -Methode

S. Rausch

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung – Würzburg
(ZAE Bayern)

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

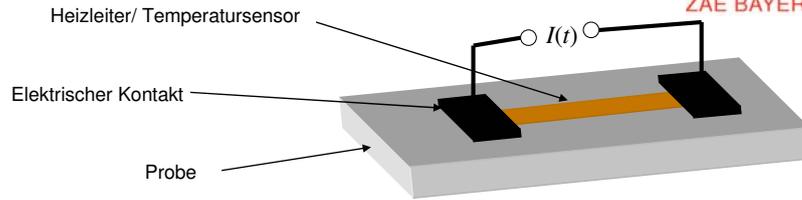
Motivation



- Etablierte Messmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit
 - Messung an Bulk-Material
 - Messung an Schichten bis in den μm -Bereich
 - Einfache Präparation der zu charakterisierenden Schichten
 - Charakterisierung anisotroper Materialien, Flüssigkeiten
- Messung an DLC-Schichten

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Messprinzip



- Heizleiter / Temperatursensor wird mit periodisch oszillierenden elektrischen Strom durchflossen:

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t)$$

- Dissipierte Wärme:

$$P(t) = R \cdot I^2(t) = \frac{1}{2} R \cdot I_0^2 (1 + \cos(2\omega t))$$

- Variation der Oberflächentemperatur mit 2ω

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

3-Omega Spannung



- Wegen Temperaturkoeffizient des Heizleiters:

$$\alpha = \frac{1}{R_m} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_{T_m}, \text{ mit } R(T_m) = R_m$$

- Heizwiderstand folgt der Temperaturoszillation an der Probenoberfläche mit:

$$R = R_m \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T \cdot \cos(2\omega t - \varphi))$$

- Spannungsabfall am Heizleiter:

$$U(t) = R \cdot I(t) = R_m I_0 \left\{ \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha \cdot \Delta T [\cos(\omega t - \varphi) + \cos(3\omega t - \varphi)] \right\}$$

$$U_{3\omega} = \frac{1}{2} R_m I_0 \alpha \cdot \Delta T \cos(3\omega t - \varphi) \quad \propto \frac{1}{\lambda}$$

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Lösung der Diffusionsgleichung

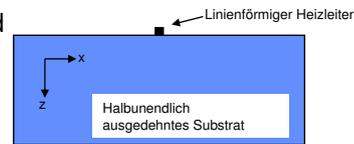


- Lösung der Diffusionsgleichung nach Carslaw und Jaeger:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P}{l\pi\lambda} K_0(qr) \exp(i2\omega t)$$

$$\frac{P}{l} \exp(i2\omega t) = \text{Periodische Heizleistung pro Leiterlänge}$$

$$\frac{1}{q} = \sqrt{\frac{a}{i2\omega}} = \text{Frequenzabhängige thermische Eindringtiefe}$$



- Unter Berücksichtigung der endlichen Heizleiterbreite findet man für die Temperaturosillation an der Probenoberfläche im Fourier-Raum:

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 \sqrt{k^2 + q^2}} dk \quad , \text{mit der Leiterbreite } 2b$$

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Näherungslösung



- Beschränkung auf große Eindringtiefen im Bezug auf die Heizleiterbreite

$$|bq| \ll 1$$

→ Beschränkung der k -Werte auf den Bereich

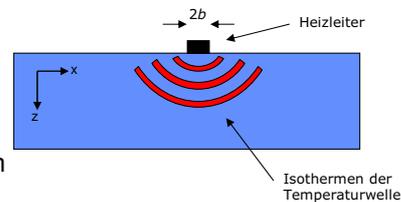
$$q < k < 1/b$$

→ Näherung des Integrals

$$\frac{\sin(kb)}{kb} \approx 1$$

- Durch Integration erhält man die Näherungslösung für die Temperaturosillation an der Probenoberfläche:

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\lambda} (-\ln(qb) + const) = \frac{P}{l\pi\lambda} \left[-\frac{1}{2} \ln \omega + \frac{1}{2} \ln \frac{ib^2}{a} + const \right]$$



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Dünne Schichten

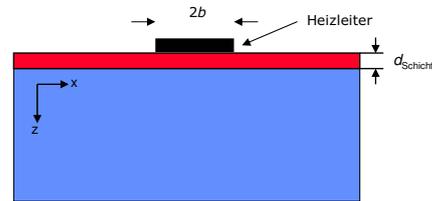


- Unter der Voraussetzung

$$\lambda_{\text{Schicht}} < \lambda_{\text{Substrat}}$$

und

$$2b \gg d_{\text{Schicht}}$$



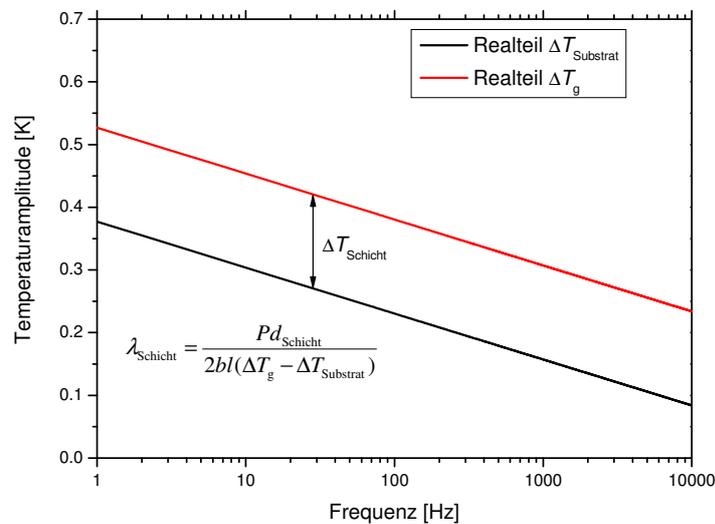
kann die laterale Aufweitung des Wärmeflusses in der Schicht vernachlässigt werden

- Schicht wirkt als thermischer Widerstand zwischen Heizer und Substrat und erzeugt einen zusätzlichen, frequenzunabhängigen Temperaturhub $\Delta T_{\text{Schicht}}$

$$\Delta T_g = \Delta T_{\text{Substrat}} + \Delta T_{\text{Schicht}} \quad \text{mit} \quad \Delta T_{\text{Schicht}} = \frac{Pd_{\text{Schicht}}}{2bl\lambda_{\text{Schicht}}}$$

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Differentielle 3ω -Methode



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Grenzen und neue Ansätze



Grenzen der differentiellen 3ω -Methode:

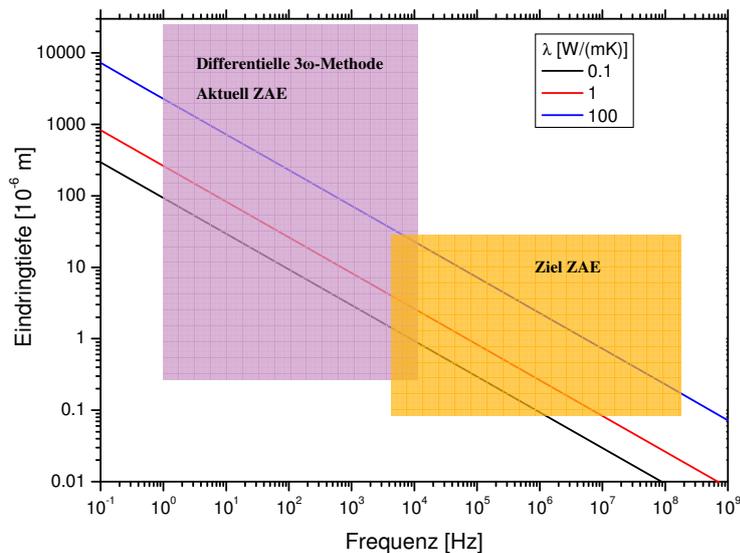
- Vergleichsmessung oder theoretische Modellierung von $\Delta T_{\text{Substrat}}$ nötig
- Auswertbarer Bereich auf niedrige Frequenzen beschränkt
- Näherungslösung versagt wenn $\lambda_{\text{Schicht}} \sim \lambda_{\text{Substrat}}$

In den letzten Jahren neu entwickelte Ansätze bei der 3ω -Methode:

- Numerischer Berechnung der exakten Lösung und Fit an die Messergebnisse
- Berücksichtigung von Übergangswiderständen, Wärmekapazitäten
- Erweiterung des Messbereichs zu hohen Frequenzen; $1/q < d_{\text{Schicht}}$

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Abschätzung der thermischen Eindringtiefe



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.



Ziele



- Erweiterung des Messbereichs auf Frequenzen $> 10^6$ Hz
 - Entwicklung von numerischen Fitalgorithmen für das jeweilige Probensystem
 - FEM-Simulation zur Verifikation der Messdaten
 - Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen der numerischen Fits bei der 3ω -Messung
- damit
- Bestimmung der thermischen Eigenschaften dünner hochwärmeleitfähiger Schichten
 - Systematische Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die Wärmeleitfähigkeit, Bestimmung von Übergangswiderständen, etc.
 - Messung über ausgedehnten Temperaturbereich

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Fragen?



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit**

Kontakt:
rausch@zac.uni-wuerzburg.de

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.