

Miniatur-Fixpunktzellen als Basis selbstkalibrierender elektrischer Berührungsthermometer

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Fakultätsrat
der Fakultät für Informatik und Automatisierung
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Dirk Boguhn

vorgelegt am: 19. Februar 2002

Die Gutachten erstatteten: Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Jäger, Ilmenau
Doz. Dr.-Ing. Frank Bernhard, Ilmenau
Dr. rer. nat. Erich Tegeler, Berlin

Tag der wissenschaftlichen
Aussprache: 3. Juni 2002

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, 19. Februar 2002

Dirk Boguhn

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Prozessmess- und Sensortechnik der Technischen Universität Ilmenau.

Mein Dank gilt dessen Leiter Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Jäger für seine freundliche Unterstützung.

Herrn Dr.-Ing. Frank Bernhard danke ich für die Betreuung der Arbeit, für seine vielen hilfreichen Hinweise und wertvollen Ratschläge.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Silke Augustin und Herrn Dipl.-Ing. Harald Lehmann. Ihr großes Interesse an dieser Arbeit, die intensiven Diskussionen und ihre vielfältigen Anregungen und Hinweise waren mir eine nicht zu unterschätzende Hilfe.

Stellvertretend für alle Mitarbeiter des Instituts, die mich bei der Durchführung der Untersuchungen unterstützt haben, möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Helge Mammen bedanken.

Einige der vorgestellten messtechnischen Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt durchgeführt. Ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern vor allem im Fachlaboratorium 7.31 (Thermometrie) in Berlin gilt dafür mein Dank.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Thermodynamische Grundlagen	13
2.1	Grundlegende Betrachtungen zur Thermodynamik von Phasenumwandlungen	13
2.1.1	Das thermodynamische Gleichgewicht	13
2.1.2	Phasenumwandlungen in Einstoffsystemen	14
2.1.2.1	Phasenumwandlungen bei konstantem Druck	15
2.1.2.2	Der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtstemperatur	17
2.1.2.3	Unterkühlungen bei Erstarrungsvorgängen	18
2.1.3	Phasenumwandlungen in binären Legierungen	20
2.2	Grundlagen des Wärmetransports	21
2.2.1	Wärmeleitung	21
2.2.2	Wärmetransport durch Konvektion	22
2.2.3	Wärmetransport durch Strahlung	23
3	Thermometerkalibrierung an Phasenumwandlungstemperaturen	24
3.1	Grundlagen der Temperaturmessung	24
3.2	Kalibrierung von Thermometern	25
3.3	Phasenumwandlungen als Temperatur-Fixpunkte	27
3.3.1	Aufbau von Standard-Fixpunktzellen	28
3.3.2	Darstellung von Fixpunkttemperaturen in Standard-Fixpunktzellen	29
4	Miniatur-Fixpunktzellen	32
4.1	Grundprinzip	32
4.2	Voraussetzungen für Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen	34
4.3	Bekannte Bauformen und ihre messtechnisch relevanten Eigenschaften	36
4.4	Betrachtungen zum Aufbau von Miniatur-Fixpunktzellen	41
4.4.1	Anforderungen an das Tiegelmaterial	41
4.4.2	Betrachtungen zur thermisch optimierten Gestaltung von Miniatur-Fixpunktzellen	42
5	Untersuchungen an Miniaturfixpunkt-Thermoelementen	45
5.1	Auswertung von Miniaturfixpunkt-Plateaus	45
5.2	Simulationen der Phasenumwandlungen in Miniaturfixpunkt-Thermoelementen	47
5.2.1	Numerische Modellierungsverfahren	47
5.2.2	Einfluss von Abmessungen und Materialeigenschaften des Tiegels auf das gemessene Phasenumwandlungsplateau	50
5.2.3	Wärmeleitungsvorgänge innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermoelements	55
5.2.4	Der Einfluss unterschiedlicher Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums auf die Miniaturfixpunkt-Plateaus	56
5.2.5	Äußere axiale Temperaturverteilungen um das Miniaturfixpunkt-Thermometer	60
5.3	Experimentelle Untersuchungen mit Miniatur-Fixpunktzellen unterschiedlicher Bauformen	63
5.3.1	Verwendete Bauformen und Messanordnungen	63
5.3.2	Charakteristische Phasenumwandlungsplateaus	65

5.3.3	Beeinflussungen durch Geometrie und thermophysikalische Materialeigenschaften ausgewählter Thermometerkomponenten	69
5.3.4	Einfluss thermischer Randbedingungen auf Miniaturfixpunkt-Plateaus und approximierte Phasenumwandlungstemperaturen	70
5.3.5	Untersuchungen zur Langzeitstabilität	72
6	Fixpunktmaterialien	75
6.1	Besonderheiten bei Phasenumwandlungen von Legierungen	76
6.2	Binäre Legierungen als Phasenumwandlungsmaterialien in Miniatur-Fixpunktzellen	76
6.3	Einfluss der Legierungszusammensetzung	79
7	Anwendungen für Miniaturfixpunkt-Thermometer	82
7.1	Selbstkalibrierende Normalthermometer	82
7.2	Miniaturfixpunkt-Thermoelemente für industrielle Messstellen	83
8	Mess- und Kalibrierunsicherheitsbudgets für Miniaturfixpunkt-Thermometer	87
8.1	Unsicherheit der Phasenumwandlungstemperatur	87
8.2	Kalibrier- und Messunsicherheiten mit Miniaturfixpunkt-Thermoelementen . .	89
8.2.1	Kalibrierung eines Thermoelements an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur	90
8.2.2	Vergleichskalibrierungen an Miniaturfixpunkt-Thermometern	93
8.2.3	Messunsicherheiten von Miniaturfixpunkt-Thermoelementen	97
9	Zusammenfassung	101
	Anhang	104
	Literatur	107
	Formelzeichen und Abkürzungen	112
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	122
	Veröffentlichungen	123
	Kurzfassung / Abstract	125

1 Einleitung

Temperaturen von Phasenumwandlungsprozessen dienen bereits seit langem als definierende Punkte empirischer Temperaturskalen. Erinnerung sei nur an Anders Celsius (1701-1744), der für die nach ihm benannte klassische Temperaturskala die Schmelz- und Siedetemperaturen des Wassers (0 °C und 100 °C) wählte.

Bereits von Isaac Newton (1643-1727), dem berühmten englischen Gelehrten, wird berichtet, dass er Metalle und Legierungen aufschmolz und wieder erstarren ließ, um sein Leinölthermometer zu kalibrieren [20]. Er erkannte, dass die Schmelz- und Erstarrungsvorgänge bestimmter Substanzen stets bei etwa der gleichen Temperatur stattfinden, und ordnete ihnen den entsprechenden Anzeigewert seines Thermometers zu. Etwa zur gleichen Zeit (um 1670) soll Robert Hooke, ein englischer Physiker und Mitglied der Royal Society of England, reine Materialien in Tiegel gefüllt und zum Schmelzen gebracht haben, um in ähnlicher Weise die Anzeigen verschiedener Thermometer miteinander zu vergleichen [49]. Wahrscheinlich baute er damit als einer der ersten das, was heute in der Thermometrie als Fixpunktzelle bekannt ist.

Auch die heutige thermodynamische Temperaturskala ITS-90 [38] definiert u.a. für die Tripelpunkte einiger Reinstoffe sowie für Erstarrungs- oder Schmelzvorgänge ausgewählter Metalle so genannte Fixpunkttemperaturen, um die thermodynamische Temperatur in der Praxis bestmöglich darzustellen.

Zur praktischen Realisierung der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen und zur Kalibrierung von Berührungs- und Strahlungsthermometern setzt man (Standard-)Fixpunktzellen ein. Doppelwandige, mit einem Reinstmetall (Fixpunktmaterial) gefüllte Zylinder [39] werden in speziellen Kalibrieröfen definierten Temperaturänderungen unterworfen, um Aufschmelz- und Erstarrungsvorgänge der Fixpunktsubstanz hervorzurufen [12]. Ein zu kalibrierendes Berührungsthermometer ist dabei so innerhalb der Fixpunktzelle platziert, dass es die damit verbundenen charakteristischen Temperaturverläufe sicher erfassen kann. Die Temperatur des schmelzenden oder erstarrenden Materials bleibt idealerweise während der Phasenumwandlung nahezu konstant. Die Ausgangsgröße des Thermometers bei der bekannten Fixpunkttemperatur kann bestimmt und ihre Abweichung von einem Referenzwert festgestellt werden.

Um sehr kleine Kalibrierunsicherheiten zu erzielen, wird oftmals versucht, durch äußerst geringe Aufheiz- oder Abkühlraten des Kalibrierofens das Fixpunktmaterial über möglichst lange Zeit im Zustand der Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur zu halten. Ob sich dabei das Phasenumwandlungsmaterial tatsächlich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, kann durch Variation des herrschenden Drucks oder durch geringe Veränderung der Ofentemperatur festgestellt werden. Während einer Phasenumwandlung kommt es bei Druckschwankungen zu Änderungen der gemessenen Temperatur. Eine Veränderung der Ofentemperatur sollte dagegen keinen solchen Effekt haben.

Vergleichsweise einfach ist die Detektion der Phasenumwandlung bei schnelleren Änderungen der Temperatur des Kalibrierofens und der Fixpunktzelle. In diesem Fall erfasst das zu kalibrierende Thermometer stattfindende Schmelz- oder Erstarrungsvorgänge als zeitlich begrenzte Haltepunkte im Temperatur-Zeit-Verlauf, die so genannten Phasenumwandlungs- bzw. Fixpunktplateaus. Aus ihnen lassen sich die Fixpunkttemperatur und die zugehörige Ausgangsgröße des Thermometers ermitteln.

Kalibriermethodiken mit Standard-Fixpunktzellen [33] gewährleisten die derzeit geringsten Unsicherheiten in der Darstellung von Fixpunkttemperaturen. Sie stellen aber auch extreme Anforderungen an die Reinheit der zu verwendenden Materialien und erfordern einen erheblichen apparativen, zeitlichen und methodischen Aufwand. Hauptsächlich deshalb werden

Thermometerkalibrierungen mit Standard-Fixpunktzellen nur in relativ wenigen Laboratorien wie den nationalen metrologischen Instituten und nur bei hohen Anforderungen an die Kalibrierunsicherheit durchgeführt.

Eine bislang nur wenig verbreitete Methode, um Kalibrierungen an reproduzierbaren Phasenumwandelungstemperaturen zu vereinfachen, zu automatisieren und vor allem unter Einsatzbedingungen (in situ) durchzuführen, ist die Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen. Dies sind vergleichsweise kleine, geschlossene Tiegel, die Volumina von Reinstmetallen oder Legierungen kapseln und deren Phasenumwandlungen ebenfalls als Temperatur-Fixpunkte nutzbar machen können. Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich direkt in gewöhnliche Berührungsthermometer wie Thermoelemente oder Widerstandsthermometer integrieren. Deren Temperatursensoren können die Phasenumwandlungsprozesse, die durch einsatzbedingte oder künstlich induzierte, zeitliche Temperaturänderungen hervorgerufen werden, detektieren. Wie bei Standard-Fixpunktzellen auch, kann anhand des gemessenen Temperaturverlaufs eine Zuordnung zwischen der Ausgangsgröße des Sensors und der Phasenumwandelungstemperatur des Fixpunktmaterials erfolgen. Durch Bestimmung der Abweichung des Sensorwertes von einem vorgegebenen Referenzwert lässt sich das Sensorelement, also das Thermopaar bzw. das Widerstandselement, unter bestimmten Umständen auch die gesamte Messanordnung (Abbildung 1) an der einen Fixpunkttemperatur kalibrieren.

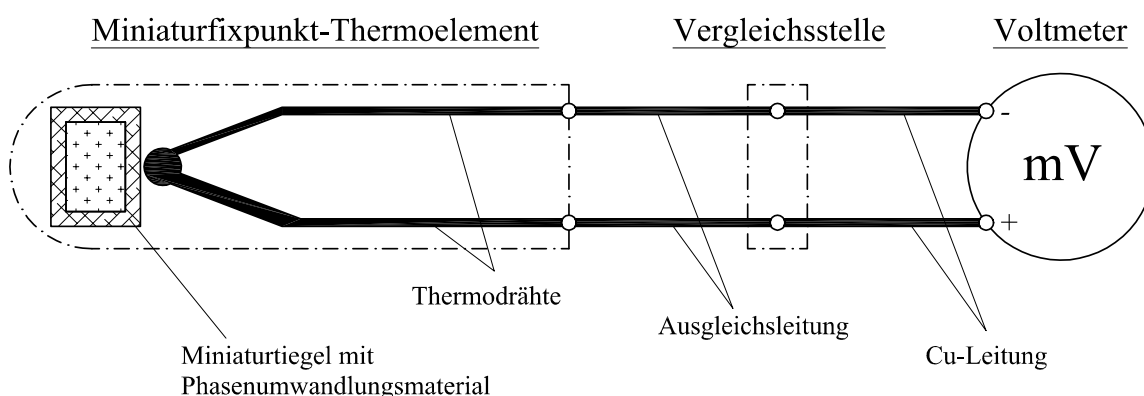


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Messanordnung eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle

Für eine praktische Nutzung des Prinzips der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung sind zwei grundsätzliche Voraussetzungen zu erfüllen:

- es ist eine ausreichende Reproduzierbarkeit der als Kalibrierpunkte verwendeten Phasenumwandelungstemperaturen über möglichst lange Zeit zu gewährleisten, d. h. vor allem Verunreinigungen des im Miniaturtiegel gekapselten Reinstmaterials sind zu vermeiden, und
- zumindest während der Phasenumwandlung des Fixpunktmaterials sollte dessen Temperatur idealerweise gleich der Temperatur des detektierenden Sensorelements sein.

Unter Laborbedingungen erfüllen die meisten bekannten Bauformen von Miniatur-Fixpunktzellen und Sensoranordnungen diese Anforderungen. In Kalibrieröfen mit weitgehend homogenen Temperaturfeldern und bei vergleichsweise langsamen Temperaturänderungen von wenigen mK/min lassen sie sich zur praktischen Darstellung von Fixpunkttemperaturen der ITS-90 einsetzen [54]. Mit einigen dieser Miniatur-Fixpunktzellen sind selbst bei periodischem Einsatz

in Luft bei Temperaturen deutlich oberhalb der jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur über mehrere 100 h reproduzierbare Fixpunkttemperaturen realisierbar [27, 28].

Zielstellung dieser Arbeit ist es, wesentliche Voraussetzungen dafür zu schaffen, dass die Nutzung des Prinzips der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung nicht auf Laboratorien beschränkt bleibt. Miniatur-Fixpunktzellen sollen in industriell einsetzbare, elektrische Berührungsthermometer mit Außendurchmessern ≥ 6 mm integrierbar sein und deren periodische in-situ-Selbstkalibrierung an einer Fixpunkttemperatur ermöglichen. Dazu bedarf es

- der Lösung technologischer Probleme wie der notwendigen Miniaturisierung der Zellen, der Gewährleistung ihrer ausreichenden mechanischen und thermischen Belastbarkeit sowie des Langzeitschutzes des gekapselten Fixpunktmaterials gegen Verunreinigungen unter Industriebedingungen,
- neuer Bauformen von Miniatur-Fixpunktzellen, die eine sichere messtechnische Erfassung stattfindender Phasenumwandlungsvorgänge unter den jeweiligen sehr unterschiedlichen und kaum zu beeinflussenden Einsatzbedingungen ermöglichen,
- geeigneter Verfahren zur Auswertung der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus, zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur und der zugehörigen Ausgangsgröße des Sensors und
- Fixpunktmaterialien mit reproduzierbaren Phasenumwandlungstemperaturen möglichst nahe der jeweiligen Einsatztemperaturen solcher Thermometer, um durch die Einpunkt-Kalibrierungen signifikante Verringerungen der Messunsicherheiten erzielen zu können.

Im Mittelpunkt steht die Realisierung eines hinreichenden thermischen Gleichgewichts zwischen einem detektierenden Temperatursensor und dem Phasenumwandlungsmaterial innerhalb der Miniatur-Fixpunktzelle. Idealerweise sollten beide selbst bei sich relativ schnell ändernden Temperaturen des Messmediums oder in inhomogenen Temperaturfeldern stets die gleiche Temperatur haben, ohne allerdings in direktem Kontakt miteinander zu stehen, um Verunreinigungen des Phasenumwandlungsmaterials zu vermeiden.

Um hinreichend kleine Temperaturgradienten zwischen Sensorelement und Fixpunktmaterial zu realisieren, lässt sich der Phasenumwandlungsprozess selbst nutzen. Temporär und lokal begrenzt kann es während eines Schmelz- und Erstarrungsvorgangs zur weitgehenden Homogenisierung der örtlichen Temperaturverteilung innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials kommen. Dies erleichtert die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Sensor und Fixpunktmaterial.

Mit Hilfe mathematischer Modellierungen und numerischer Simulationen der Temperaturverteilungen in und um Miniatur-Fixpunktzellen während einer Phasenumwandlung lassen sich solche Effekte nachweisen. Die Modellrechnungen veranschaulichen die Einflüsse der geometrischen Abmessungen und Materialeigenschaften des Miniaturtiegels, der örtlichen Verteilung des Fixpunktmaterials, des konstruktiven Aufbaus des Thermometers oder äußerer Temperaturfelder auf die Ausbreitung von Phasenumwandlungsfronten und damit auf das vom Sensor gemessene Phasenumwandlungsplateau. Ihre Ergebnisse bilden die Grundlage für den Entwurf thermisch optimierter Miniatur-Fixpunktzellen und Thermometerkonstruktionen mit verbesserten messtechnischen Eigenschaften.

Umfangreiche experimentelle Untersuchungen sind nicht nur zur Verifizierung und Anpassung der Berechnungsmodelle erforderlich. Aus gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus lassen sich Kenngrößen ableiten, die helfen, verschiedene reale Bauformen und Anordnungen zu

charakterisieren oder Langzeitveränderungen der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus zu erkennen und zu quantifizieren.

Zur Bestimmung von Phasenumwandlungs(Fixpunkt-)temperaturen aus Schmelz- und Erstarrungsplateaus ist ein einfaches Verfahren der Plateaunachbildung durch Geraden bekannt. Mittels entsprechender Simulationsrechnungen und messtechnischer Überprüfungen lässt sich abschätzen, inwieweit dieses Auswerteverfahren Fixpunkttemperaturwerte liefert, die mit den realen Phasenumwandlungstemperaturen übereinstimmen.

Insbesondere bei vergleichsweise schnellen Temperaturänderungen des Messmediums oder bei inhomogenen Temperaturfeldern um das Miniaturfixpunkt-Thermometer sind Abweichungen der approximierten von der tatsächlichen Fixpunkttemperatur zu beobachten. Vorhandene Temperaturgradienten zwischen Fixpunktmaterial und Temperatursensor während der Phasenumwandlung sind im Wesentlichen dafür die Ursache. Werden sie durch entsprechende Gestaltung der Miniatur-Fixpunktzelle und der Anordnung des Sensorelements minimiert, sind auch diesbezügliche Unsicherheiten bei der Ermittlung der Fixpunkttemperaturwerte vergleichsweise klein.

Die nach einer Einpunkt-Rekalibrierung an Miniaturfixpunkt-Temperaturen erzielbaren Messunsicherheiten sind um so geringer, je kleiner der Abstand zwischen der Kalibriertemperatur und der Einsatztemperatur des Thermometers ist. Es ist daher sinnvoll, Fixpunkttemperaturen möglichst nahe oder innerhalb des jeweiligen Einsatztemperaturbereiches zu nutzen. Allein durch die Verwendung von Reinstmetallen ist dies nicht immer realisierbar. In Bezug auf ihre Eignung als potenzielle Fixpunkttemperaturen wurden deshalb die Phasenumwandlungsprozesse einiger Zweistofflegierungen näher untersucht.

Als Ergebnis dieser Arbeit sind neuartige Miniatur-Fixpunktzellen entstanden, die sich in viele herkömmliche Thermolemente oder geeignete Widerstandsthermometer integrieren lassen. Die Einsatzmöglichkeiten von selbstkalibrierenden Berührungsthermometern auf dieser Basis reichen von Präzisionsthermometern (Referenznormalen) in Kalibrierlaboratorien bis hin zu industriell einsetzbaren Thermometern für Messstellen mit hohen Anforderungen an die Messunsicherheit beispielsweise in Chemieanlagen oder Kraftwerken.

Beispielhafte Abschätzungen der Kalibrier- und Messunsicherheiten belegen die erreichbare, deutlich geringere Unsicherheit bei Temperaturmessungen mit diesen Thermometern.

2 Thermodynamische Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit einigen wesentlichen thermodynamischen Zusammenhängen, die für das Verständnis von Fest/flüssig-Phasenumwandlungen in Metallen und Legierungen von Bedeutung sind.

Die Temperaturen, bei denen sich diese thermodynamischen Gleichgewichtszustände einstellen, sollen als reproduzierbare Fixpunkttemperaturen genutzt werden. Parameter wie der während einer Phasenumwandlung herrschende Druck oder die Materialzusammensetzung können die Gleichgewichtstemperatur beeinflussen. Ausgehend von den thermodynamischen Grundlagen der Phasenumwandlungen werden deshalb Beziehungen zur Abschätzung dieser Einflüsse abgeleitet.

Bei Erstarrungsvorgängen von Reinstmetallen kann es zu Unterkühlungseffekten kommen. Thermodynamische Betrachtungen zu deren Ursachen können helfen, in der Praxis große Unterkühlungen zu vermeiden. Dies verringert die Unsicherheiten bei der messtechnischen Ermittlung von Erstarrungstemperaturen.

Die stattfindenden Wärmetransportvorgänge, die Aufnahme und Freigabe von Umwandlungswärmemengen, Änderungen der thermophysikalischen Materialeigenschaften oder der Mischungsverhältnisse bei Legierungen beeinflussen letztlich Temperaturfelder. Im Weiteren werden mathematische Modellierungen und numerische Simulationen der Temperaturverteilungen in und um Miniatur-Fixpunktzellen während einer Phasenumwandlung (Abs. 5.2) vorgestellt. Sie basieren auf den im Folgenden zusammengestellten Beziehungen zur Beschreibung der Enthalpieänderungen eines Phasenumwandlungsmaterials während eines Aufschmelzvorgangs sowie der Wärmetransport- und -ausgleichsprozesse in einem System.

2.1 Grundlegende Betrachtungen zur Thermodynamik von Phasenumwandlungen

2.1.1 Das thermodynamische Gleichgewicht

Ein System, beispielsweise ein Reinstmetall oder eine Legierung mit einer oder mehreren Phasen, befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn es den stabilsten aller möglichen Zustände eingenommen hat. Unter einer Phase versteht man dabei üblicherweise den Teil eines Systems mit homogener Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften.

Warum kommt es zu Phasenumwandlungen in einem System? Die Ursache dafür liegt in der relativen Instabilität des Anfangszustands einer Phase bezogen auf einen Endzustand. In der Thermodynamik ist das Maß für die relative Stabilität eines Systems die Gibbs-Energie G . Sie ist definiert als die Differenz der Enthalpie H und dem Produkt aus Temperatur T und Entropie S des Systems:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

Die Enthalpie H ist ein Maß für den Energieinhalt eines Systems und hängt ab von der inneren Energie U , dem Druck p und dem Volumen V :

$$H = U + p \cdot V \quad (2)$$

Die innere Energie U setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Atome und Moleküle, also deren Vibrationen, Rotationen und Translationen, und der potenziellen Energie, also den Wechselwirkungen oder Bindungen zwischen den Teilchen des Systems.

Die von einem System aufgenommenen oder freigesetzten Energiemengen dH haben demnach ihre Ursache in den Änderungen der inneren Energie dU sowie einer möglichen Volumenänderung dV des Systems bei angenommenem konstanten Druck p

$$dH = dU + p \cdot dV \quad (3)$$

Für Feststoffe und Flüssigkeiten ist der Term $p \cdot dV$ sehr klein im Vergleich zu dU , so dass sich Gl. 3 zu

$$dH \simeq dU \quad (4)$$

vereinfachen lässt.

Die zweite Größe, die Einfluss auf die Gibbs-Energie G hat, ist die Entropie S . Sie ist ein Maß für den Ordnungszustand thermodynamischer Systeme beziehungsweise für die Irreversibilität der in ihnen ablaufenden thermodynamischen Prozesse.

Den Gesetzen der klassischen Thermodynamik zufolge hat ein abgeschlossenes System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur einen stabilen Zustand eingenommen, wenn der Wert der Gibbs-Energie minimal bzw. deren Ableitung $dG \equiv 0$ ist. Die Stabilität eines Zustandes bestimmt sich also nach Gl. 1 aus den Werten von Enthalpie und Entropie bei einer entsprechenden Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen sind feste Phasen am stabilsten, denn sie weisen aufgrund ihrer festen Atombindungen die niedrigste innere Energie (\simeq Enthalpie) auf. Bei höheren Temperaturen überwiegt der Term $-TS$ und Phasen mit größeren inneren Energien und lockereren Atombindungen wie Flüssigkeiten oder Gase sind stabiler.

Von so genannten metastabilen Gleichgewichtszuständen eines Systems spricht man, wenn die Gibbs-Energie ein lokales Minimum ($dG \equiv 0$, $G \neq G_{min}$) annimmt. Instabile Systemzustände ($dG \neq 0$) treten in der Realität nur sehr kurzzeitig auf, beispielsweise während infolge von Temperatur- oder Druckänderungen das System von einem stabilen/metastabilen Zustand in ein anderes metastabiles bzw. das stabile Gleichgewicht übergeht.

Generell lässt sich sagen, dass Phasenumwandlungen immer dann eintreten, wenn mit ihnen eine Verringerung der Gibbs-Energie des Systems verbunden ist. Dies muss nicht direkt zum Erreichen des globalen Minimums der Gibbs-Energie führen, sondern kann mit der temporären Einnahme von metastabilen Gleichgewichtszuständen verbunden sein.

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (5)$$

G_1 und G_2 in Gl. 5 stehen für die Gibbs-Energie des Anfangs- und des Endzustandes des Systems.

2.1.2 Phasenumwandlungen in Einstoffsystemen

Um zu ermitteln, welche Phasen eines Systems sich bei einer Temperatur T im Gleichgewicht befinden, ist die funktionale Abhängigkeit der Gibbs-Energie G von der Temperatur zu bestimmen. Idealerweise geht man dazu von Einstoffsystemen unter konstantem Normaldruck $p_N = 101325 \text{ Pa}$ aus. Unter Einstoffsystemen versteht man dabei absolut reine Stoffe, die nur aus einer Art von Atomen oder Molekülen bestehen und deren Zusammensetzung sich über den interessierenden Zeit- und Temperaturabschnitt nicht verändert.

Unter realen Bedingungen sind sowohl die Konstanz des Drucks als auch die Einhaltung der absoluten Reinstoffbedingung nicht gegeben, so dass die Beeinflussung der Gleichgewichtstemperatur durch Druckänderungen und Materialverunreinigungen zu untersuchen ist.

Um die Vorgänge während der Erstarrung von flüssigen Phasen besser verstehen zu können, sollen Betrachtungen zu den Antriebskräften von Erstarrungsvorgängen sowie zu einigen Ursachen von Unterkühlungseffekten folgen.

2.1.2.1 Phasenumwandlungen bei konstantem Druck Die Temperatur ist das makroskopische Maß für die innere Energie U eines Systems. Vernachlässigt man Volumenänderungen ($\Delta V = 0, p = \text{const.}$), ergibt sich aus Gl. 3 ein direkter Zusammenhang zwischen einer Temperaturänderung und der Änderung der Enthalpie.

$$dH = c_p \cdot dT \quad (6)$$

Der Proportionalitätsfaktor c_p ist die spezifische Wärmekapazität. Sie ist eine Materialeigenschaft und gibt an, welche Wärmemenge je Masseinheit erforderlich ist, um bei konstantem Druck die Temperatur der Substanz um 1 K zu erhöhen. Werte für die spezifische Wärmekapazität und deren Variation mit der Temperatur $c_p(T)$ sind für die meisten Stoffe bekannt.

Die Abhängigkeit der Enthalpie H von der Temperatur T lässt sich somit direkt auf die Temperaturabhängigkeit von c_p zurückführen. Quantitative Aussagen zur Enthalpie eines Systems erfordern die Definition einer Bezugstemperatur, meist $T = 298 \text{ K}$, für die $H \equiv 0$ angenommen wird (Abbildung 2).

$$H(T_x) = \int_{298}^{T_x} c_p(T) dT \quad (7)$$

Die Variation der Entropie S lässt sich ebenfalls aus der spezifischen Wärmekapazität bestimmen. Eine grundlegende Beziehung der Thermodynamik ist der Zusammenhang

$$\frac{c_p(T)}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_p, \quad (8)$$

woraus sich für die Definition von $S \equiv 0$ bei $T = 0$ die Gleichung

$$S(T_x) = \int_0^{T_x} \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (9)$$

ergibt. Letztendlich erhält man aus Gl. 1...9 einen Ausdruck für die Änderung der Gibbs-Energie dG in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad (10)$$

bzw. bei konstantem Druck $dp = 0$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_p = -S \quad (11)$$

Dies bedeutet, dass die Gibbs-Energie G eines Systems bei Temperaturerhöhung entsprechend des Betrages der Entropie S abnimmt (Abbildung 2).

Je nach angenommenem Zustand des Systems (fest oder flüssig) erhält man unterschiedliche funktionale Abhängigkeiten der Gibbs-Energien von der Temperatur $G(T)$ (Abbildung 3). Bei einer bestimmten Temperatur T_{Ph} sind die Werte der Gibbs-Energien für die feste und die flüssige Phase gleich groß ($G_{liquid} = G_{solid}$). Beide Phasen stehen im Gleichgewicht, und T_{Ph} ist die Gleichgewichtstemperatur beim gegebenen Druck p . Bei Temperaturen $T < T_{Ph}$ geht das System in den festen Zustand über. Die feste Phase besitzt die niedrigste Gibbs-Energie und ist deshalb der stabile Gleichgewichtszustand. Für Temperaturen $T > T_{Ph}$ ist es die flüssige Phase.

Schmelz- bzw. Erstarrungsprozesse sind so genannte Phasenumwandlungen 1. Ordnung. Hier existiert eine Differenz der Enthalpien ΔH der flüssigen und der festen Phase bei der

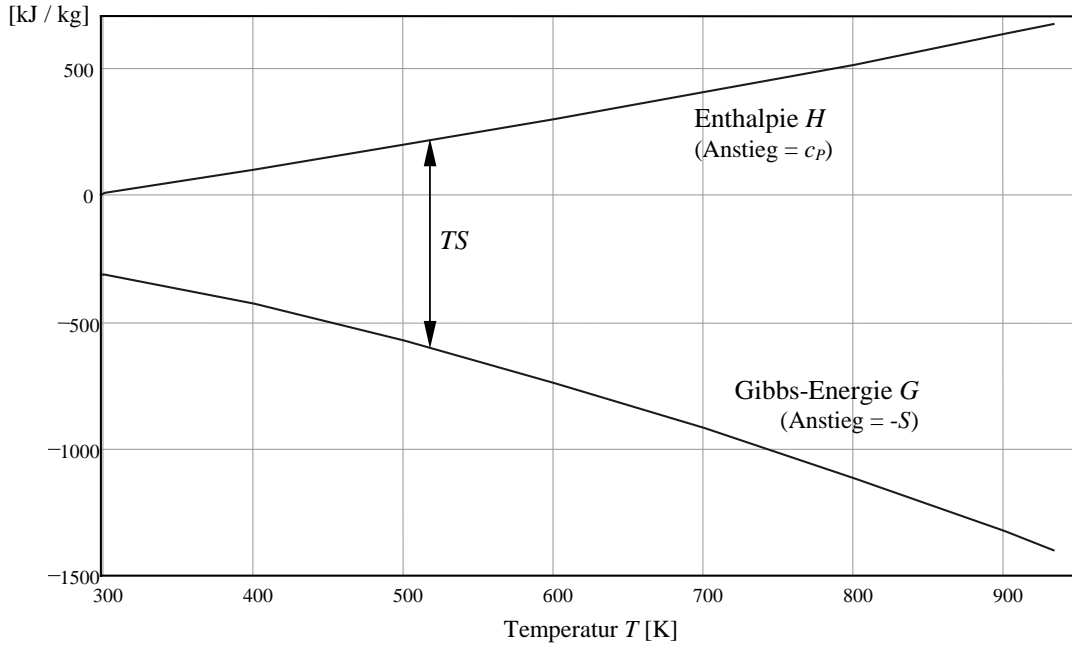


Abbildung 2: Enthalpie und Gibbs-Energie von festem Reinstaluminium als Funktion der Temperatur [7]

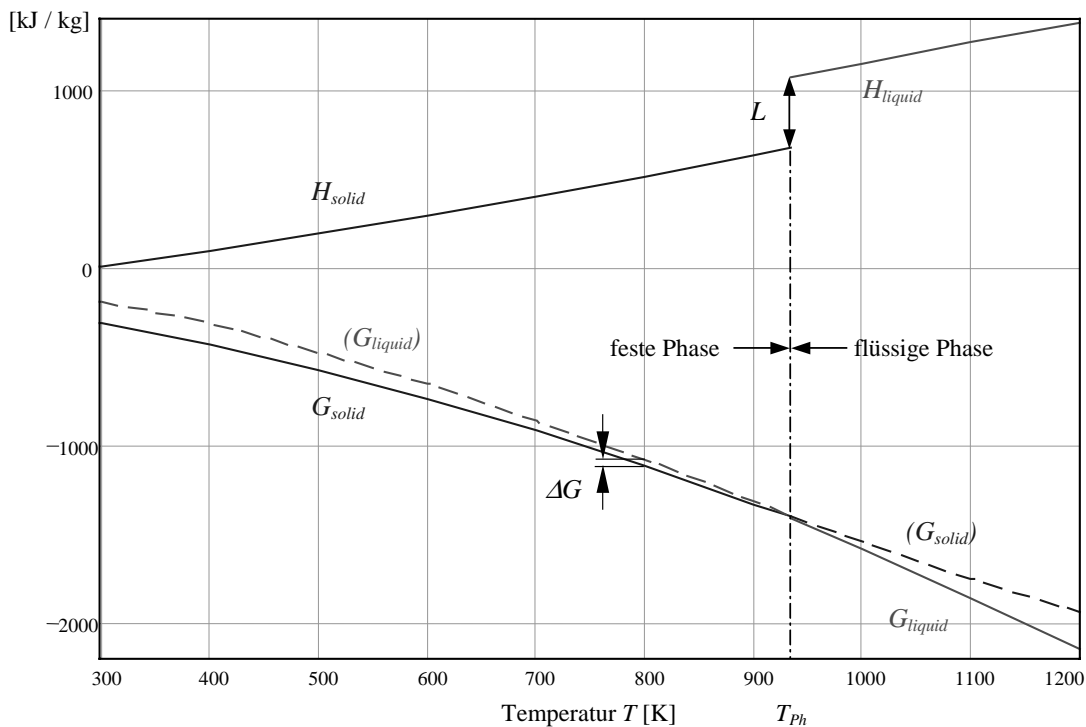


Abbildung 3: Enthalpien H und Gibbs-Energien G für die feste und die flüssige Phase reinen Aluminiums in Abhängigkeit von der Temperatur T

Gleichgewichtstemperatur T_{ph} , die auch als Latente Wärme L bezeichnet wird. Diese Energiemenge wird bei Abkühlvorgängen frei. Bei Aufheizvorgängen muss sie zusätzlich aufgebracht werden, um einen Phasenübergang zu erreichen.

Der Wert der spezifischen Wärmekapazität c_p wird während der Phasenumwandlung als un-

endlich groß angenommen, d. h. die Temperatur des schmelzenden oder erstarrenden Volumens bleibt konstant bei T_{Ph} . Erst wenn der Umwandlungsprozess abgeschlossen ist, beispielsweise das Material aufgeschmolzen ist, führt eine Energiezufuhr wieder zu einer Erhöhung seiner Temperatur.

In der Realität bilden sich dennoch während einer Phasenumwandlung Temperaturgradienten innerhalb des Systems aus, die entsprechende Wärmetransportvorgänge (Abs. 2.2) zur Folge haben. Phasenumwandlungsprozesse verlaufen nicht unendlich schnell und nicht örtlich homogen. So bilden sich beim Schmelzen innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials Zonen mit einer flüssigen Phase aus, andere Bereiche sind noch im festen Zustand. Die örtlichen Phasengrenzen können dabei nahezu planar sein. Es gibt aber auch Beispiele, oft infolge von Unterkühlungseffekten, mit kolumnaren, dendritischen oder amorphen Grenzflächen [37].

Eine Kenngröße zur Charakterisierung realer Phasenumwandlungen ist das Verhältnis aus Enthalpie ($c_{p_{liquid}} \cdot \Delta T$) und Latenter Wärme L , die so genannte Stefan-Zahl St [3]. Sie kennzeichnet den Schmelzprozess (bzw. bei Index *solid* den Erstarrungsprozess):

$$St_{liquid} = \frac{c_{p_{liquid}} \cdot (T_{liquid} - T_{Ph})}{L} \quad \text{bzw.} \quad St_{solid} = \frac{c_{p_{solid}} \cdot (T_{Ph} - T_{solid})}{L} \quad (12)$$

Gleiche Temperaturänderungen ΔT vorausgesetzt, lässt sich generell sagen, dass bei Phasenübergängen mit kleinen Stefan-Zahlen (z. B. < 0.1 bei Wasser und vielen Metallen) Energiespeichereffekte dominieren. Die aufzunehmende Latente Wärme L ist deutlich größer als mögliche Enthalpieänderungen bereits geschmolzener Materialteile. Die Temperatur wird für die Dauer der Phasenumwandlung innerhalb des gesamten Systems nahezu konstant bleiben.

Bei vergleichsweise großen Stefan-Zahlen (z. B. > 1 bei Silikaten) hat eine Energiezufuhr vor allem eine Temperaturerhöhung bereits geschmolzener Materialteile zur Folge. Eine Konstanz der Temperatur des Systems während der Phasenumwandlung ist nicht zu erwarten.

2.1.2.2 Der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtstemperatur Bislang wurden Phasenumwandlungen unter der idealisierten Bedingung eines konstanten Drucks p diskutiert. In der Realität führen die meist sehr unterschiedlichen Dichten oder thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Phasen eines Materials zu Änderungen des Volumens und des Schweredrucks innerhalb des Systems. Für flüssige Phasen ist der hydrostatische Druck zu berücksichtigen. In abgeschlossenen Gefäßen haben Materialausdehnungen und Dampfdruck eine Erhöhung des Überdrucks zur Folge.

Aus Gl. 10 folgt bei einer konstanten Temperatur T eine Änderung der Gibbs-Energie einer Phase in Abhängigkeit von einer Druckänderung gemäß

$$\left(\frac{\delta G}{\delta p} \right)_T = V \quad (13)$$

Zu erwarten ist, dass sich bei einer Abweichung vom spezifizierten Konstantdruck eine andere Gleichgewichtstemperatur T_{Ph} einstellen wird.

Haben zwei Gleichgewichtsphasen verschiedene molare Volumina, werden auch die Änderungen ihrer Gibbs-Energien bei einer gegebenen Temperatur unterschiedlich sein. Der Gleichgewichtszustand wird durch die Druckänderung dp gestört und kann nur bei einer Variation der Temperatur dT aufrecht erhalten werden.

Angenommen jeweils 1 mol zweier Phasen α und β eines Systems befinden sich im Gleichgewichtszustand, so folgt aus Gl. 10

$$\begin{aligned} dG_\alpha &= -S_\alpha \cdot dT + V_\alpha \cdot dp \\ dG_\beta &= -S_\beta \cdot dT + V_\beta \cdot dp \end{aligned} \quad (14)$$

Für den Gleichgewichtszustand von α und β gilt $G_\alpha = G_\beta$ und $dG_\alpha = dG_\beta$, so dass man eine Gleichung erhält, die angibt, welche Temperaturänderung dT nötig ist, um bei einer Druckvariation dp den Gleichgewichtszustand zwischen den Phasen α und β zu erhalten.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{equal} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (15)$$

Dieser Ausdruck lässt sich noch vereinfachen. Aus Gl. 1 folgt analog zu Gl. 14 für den Gleichgewichtszustand

$$\Delta G = G_\alpha - G_\beta = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (16)$$

Durch Ersetzen von ΔS durch $\frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T}$ in Gl. 15 erhält man die bekannte Claudius-Clapeyron-Gleichung für Schmelz- und Erstarrungsvorgänge

$$\left(\frac{dp}{dT_{Ph}}\right) = \frac{L}{T_{Ph} \Delta V} \quad (17)$$

als Ausdruck für die Empfindlichkeit der Phasenumwandlungstemperatur T_{Ph} gegenüber Druckschwankungen.

2.1.2.3 Unterkühlungen bei Erstarrungsvorgängen Verändert sich bei gegebenem Druck die Temperatur eines Systems, ist dies verbunden mit einer Änderung der Energiedifferenz der beteiligten Phasen ΔG (Abbildung 3). Diese Differenz der Gibbs-Energien ist die „treibende Kraft“ für Phasenumwandlungen eines Materials. Für ein System mit einer festen und einer flüssigen Phase lässt sich $\Delta G(T)$ unter Einbeziehung von Gl. 10 mit

$$\Delta G(T) = G_{liquid} - G_{solid} = H_{liquid} - H_{solid} - T \cdot (S_{liquid} - S_{solid}) \quad (18)$$

angeben. Nur bei der Gleichgewichtstemperatur T_{Ph} sind beide Gibbs-Energien gleich groß:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T_{Ph} \cdot \Delta S = 0 \\ \text{mit } \Delta H &= H_{liquid} - H_{solid} \text{ und } \Delta S = S_{liquid} - S_{solid} \end{aligned} \quad (19)$$

Schmelzen sollten sich demnach nicht bis weit unter die Gleichgewichtstemperatur T_{Ph} abkühlen lassen, ohne dass sie in die feste Phase übergehen. Schon bei kleinen Unterkühlungen $\Delta T = |T_{Ph} - T|$ sollte die Vergrößerung der Energiedifferenz ΔG eine spontane Erstarrung des Materials zur Folge haben.

In der Realität lassen sich dagegen bei sehr reinen Metallschmelzen Unterkühlungsraten von einigen 10 K und mehr beobachten. Zum Verständnis dieses Verhaltens ist der Keimbildungsprozess während der Erstarrung in einem solchen zunächst homogenen System zu betrachten. Die Phasenumwandlung beginnt mit der Ausbildung sehr kleiner Partikel der festen Phase innerhalb der flüssigen Phase, die man auch als Nuklei bezeichnet. Es entsteht eine Grenzschicht zwischen diesem festen Nukleus und der übrigen Schmelzphase, wofür eine Grenzschichtenergie σ aufzubringen ist. Sie erhöht die Gibbs-Energie und wirkt als Energiebarriere.

$$G = G_0 + A \cdot \sigma \quad (20)$$

G_0 steht hierbei für die ursprüngliche Gibbs-Energie des Systems, A für die Fläche der Grenzschicht und σ (in J/m^2) für die flächenbezogene Energie, die für die Ausbildung der Grenzschicht erforderlich ist. Letztere ist nicht oder nur mit großem Aufwand direkt messbar und wird oftmals über Modellrechnungen bestimmt [18].

Der Betrag der Energiedifferenz ΔG als Antriebskraft für eine Erstarrung ist abhängig von der Größe des Nukleus [37, 25, 24]. Für kugelförmige Nuklei mit dem Radius r besteht der Zusammenhang

$$\Delta G(r, \Delta T) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L_V \Delta T}{T_{Ph}} + 4\pi r^2 \sigma \quad (21)$$

mit L_V als volumenbezogener Latenter Wärme.

Danach ergibt sich für die Energiedifferenz ΔG eine Radianabhängigkeit gemäß Abbildung 4. Die Entstehung sehr kleiner Nuklei ist mit einer Erhöhung von ΔG verbunden, was es der flüssigen Phase auch bei Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur T_{Ph} ermöglicht, in ihrem metastabilen Gleichgewichtszustand zu verharren.

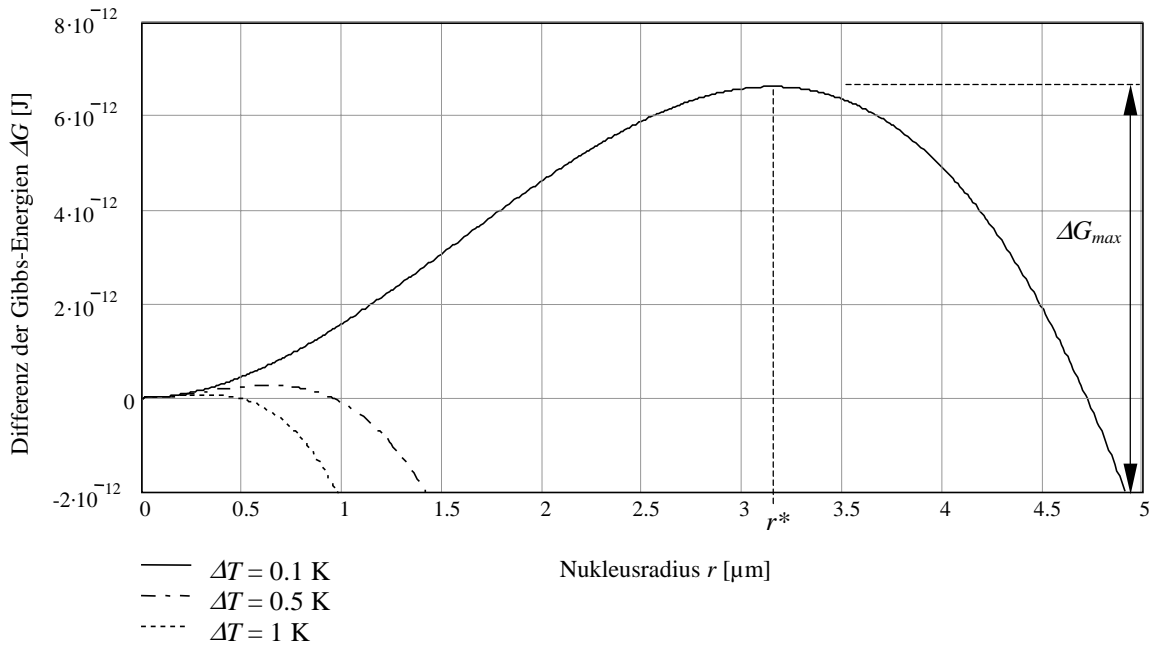


Abbildung 4: Die Radianabhängigkeit der Energiedifferenz ΔG bei verschiedenen Unterkühlungsraten ΔT für homogenes Aluminium ($\sigma \simeq 160 \text{ mJ/m}^2$ [25])

Den maximalen Wert nimmt ΔG entsprechend Gl. 21 bei einem Nukleusradius r^* von

$$r^* = \left(\frac{2\sigma T_{Ph}}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad \text{mit} \quad \Delta G_{\max} = \left(\frac{16\pi\sigma^3 T_{Ph}^2}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (22)$$

an. Dieser Wert für r^* ist die kritische Nukleusgröße für eine gegebene Unterkühlung ΔT . Bei Nukleiradien $r < r^*$ kann das System seine Gibbs-Energie verringern, sofern die Nuklei wieder in die flüssige Phase übergehen. Nukleiradien $r > r^*$ bewirken dagegen ein Wachsen der Keime, da dies mit einer Abnahme der Gibbs-Energie verbunden ist. Die kritische Nukleusgröße nimmt proportional zur Erhöhung der Unterkühlung ab (Gl. 22).

Ideal homogene Systeme liegen in der Realität meist nicht vor. Auch in sehr reinen Substanzen finden sich geringe Mengen von Partikeln aus Fremdatomen oder Oxidschichten. Ebenso kommt es zu Wechselwirkungen der Schmelze mit der Oberfläche des Schmelztiegels, in den das Phasenumwandlungsmaterial in der Regel eingeschlossen ist.

In solchen Fällen spricht man von heterogener Keimbildung. Im Vergleich zur Keimbildung in homogenen Systemen ist hier die wirksame Energiebarriere ΔG_{\max}^o (Gl. 23) um einen Faktor

S kleiner. Dieser ist vom Benetzungswinkel θ abhängig und wird für kleine Winkel $\theta > 0$ minimal [37, 25].

$$\Delta G_{max}^{\circ} = \Delta G_{max} \cdot S(\theta) \quad \text{mit } S(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (23)$$

Mit steigendem Fremdatomanteil in der Schmelze nimmt die Unterkühlungsneigung ab. Ebenso ist eine Verringerung der Unterkühlungsraten durch eine angepasste Oberflächenstruktur des Schmelzriegels [37] oder das Impfen der Metallschmelze mit so genannten Kristallisationskeimen möglich.

2.1.3 Phasenumwandlungen in binären Legierungen

In den bislang betrachteten Einstoffsystemen haben alle Phasen die gleiche Zusammensetzung. Das System besteht aus nur einer Komponente, einem chemischen Element. Der thermodynamische Zustand solcher Systeme lässt sich mit nur zwei Größen beschreiben, dem Druck p und der Temperatur T .

Bei Mehrstoffsystemen ist die Zahl der möglichen Freiheitsgrade größer. Sie berechnet sich gemäß der Gibbschen Phasenregel:

$$f = 2 + N_{Komponenten} - N_{Phasen} \quad (24)$$

Binäre Legierungen ($N_{Komponenten} = 2$) haben außerhalb des Phasengleichgewichts im flüssigen oder im festen Zustand ($N_{Phasen} = 1$) drei Freiheitsgrade. Neben dem Druck und der Temperatur beeinflusst auch die Materialzusammensetzung, d. h. das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten zueinander, den thermodynamischen Zustand solcher Systeme.

Eine binäre Legierung A-B der Gesamtmasse m enthält sowohl m_A Kilogramm einer auflösenden Komponente A als auch m_B Kilogramm einer gelösten Komponente B. Üblich ist die Angabe des Massenverhältnisses bzw. der Konzentration C der einzelnen Komponenten.

$$C_A = \frac{m_A}{m} \quad \text{bzw.} \quad C_B = \frac{m_B}{m} \quad (25)$$

Wegen $C_A + C_B = 1$ ist die Angabe einer der beiden Konzentrationen ausreichend. Äquivalent dazu ist die Beschreibung des Mischungsverhältnisses in molaren Anteilen X .

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad \text{bzw.} \quad X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (26)$$

N_A und N_B stehen hier für die Zahl der Mole der jeweiligen Komponente.

Die molare Gibbs-Energie G_{mol} eines solchen binären Systems ergibt sich aus den Energieanteilen der einzelnen, reinen Komponenten $G_{A_{mol}}$ und $G_{B_{mol}}$ nach [37, 24] gemäß

$$G_{mol} = X_A G_{A_{mol}} + X_B G_{B_{mol}} + RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (27)$$

mit T für die Temperatur und $R = 8.3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ als universelle Gaskonstante. a_i ist die Aktivität der Komponente i und steht für das Verhältnis der Dampfdrücke der jeweiligen Komponente innerhalb der Lösung (p_i) und als reine Phase (p_i°).

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}} = \gamma_i \cdot X_i \quad (28)$$

Das Verhältnis a_i/X_i wird als Aktivitätskoeffizient γ_i von i bezeichnet. Er ist für verdünnte Lösungen ($X_B \rightarrow 0$) nahezu = 1 (Raoult'sches Gesetz):

$$p_i = X_i \cdot p_i^\circ \quad (29)$$

Für Legierungen aber auch für technisch reine Stoffe mit ihren geringen Verunreinigungen ist von Interesse, wie sich deren Gibbs-Energien und damit die Gleichgewichtstemperaturen T_{Ph} ändern, wenn die Materialzusammensetzung bezogen auf einen definierten Ausgangszustand um einige Atome variiert. Für idealisierte Bedingungen lässt sich zeigen [48], dass die Schmelztemperatur einer Komponente A proportional mit der Konzentration einer gelösten Komponente B abnimmt. Die Schmelzpunktniedrigung ΔT_m der Legierung A-B gegenüber dem reinen Lösungsmetall A folgt für verdünnte Lösungen dem Raoult'schen Gesetz:

$$\Delta T_m = \left(\frac{R \cdot T_m^2}{L_{mol}} \right)_A \cdot X_B \quad (30)$$

Hierin bedeuten R die allgemeine Gaskonstante, T_m die Schmelztemperatur der reinen Komponente A und L_{mol} die molare Latente Schmelzwärme von A. Gleichung 30 erlaubt somit eine Abschätzung, inwieweit bekannte Verunreinigungen die Schmelztemperatur reiner Metalle verringern.

Phasengleichgewichtszustände in binären Legierungen haben nach Gl. 24 zwei Freiheitsgrade ($N_{Phasen} = 2$ fest und flüssig, $N_{Komponenten} = 2$). Mögliche Phasenumwandlungen von Legierungen lassen sich aus so genannten Phasendiagrammen ablesen. Diese Diagramme beschreiben die thermodynamischen Zustände, bei denen die verschiedenen Phasen der Legierung im Gleichgewicht stehen. Üblich ist die Darstellung von Temperatur T und Konzentration C als Zustandsgrößen bei konstantem Druck p . Phasendiagramme lassen sich aus den Gibbs-Energien der Legierung in Abhängigkeit von den Zustandsgrößen berechnen [37, 24] und sind für eine Vielzahl binärer und ternärer Legierungen verfügbar [34, 47, 59].

2.2 Grundlagen des Wärmetransports

Typischerweise bildet sich innerhalb eines Systems ein räumlich und zeitlich veränderliches Temperaturfeld aus. Dies führt zu Ausgleichsvorgängen, also zu Energie- bzw. Wärmeströmen innerhalb des Systems und ggf. mit der Umgebung. Ein Wärmetransport kann dabei durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung erfolgen.

2.2.1 Wärmeleitung

Das fundamentale Gesetz zur Beschreibung von Wärmeaustauschvorgängen ist der Energieerhaltungssatz

$$H_t + \text{div } \vec{q} = w_t \quad (31)$$

in der Differentialform des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik (Gl. 3) unter Annahme konstanten Volumens $\Delta V = 0$. Der Index t steht für die partielle Ableitung nach der Zeit. Die volumenbezogene Wärmequelleneigenschaft w [W/m^3] repräsentiert vorhandene Wärmequellen (> 0) bzw. -senken (< 0) im Körper.

Wärmeleitung ist ein physikalischer Vorgang des Wärmetransports, der in Festkörpern ausschließlich, in Gasen und Flüssigkeiten zusätzlich zur Konvektion stattfindet. Eine allgemeine mathematische Beschreibung ist durch die Fouriersche Differentialgleichung gegeben.

$$\vec{q} = -a' \cdot \nabla T \quad (32)$$

Mit ihr lässt sich die Wärmestromdichte \vec{q} in Abhängigkeit von der örtlichen Temperaturverteilung sowie der Materialeigenschaften Dichte ρ , spezifische Wärmekapazität c und Wärmeleitfähigkeit λ bestimmen. Letztere sind grundsätzlich orts- und temperaturabhängig und werden meist zum Tensor Temperaturleitzahl a' zusammengefasst. Nimmt man isotrope Materialeigenschaften an, d. h. die Maßzahlen der Materialdaten sind positiv und in allen Koordinatenrichtungen nahezu gleich groß, kann die Temperaturleitzahl a' als Skalar $a > 0$ angesehen werden.

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \quad (33)$$

Für Zylinderkoordinaten (r, φ, z) erhält man damit

$$\vec{q} = -\frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot (T_r, \frac{1}{r}T_\varphi, T_z) \quad (34)$$

Die Darstellung von H und \vec{q} in Gl. 31 in Termen der Temperatur (Gl. 6 und 32) führt zu der bekannten Wärmeleitungsdifferentialgleichung in der allgemeinen Form:

$$c\rho T_t = \text{div}(a \cdot \nabla T) + w_t \quad (35)$$

Zur Berechnung der zeitlichen und örtlichen Temperaturverteilungen bei Wärmeleitung in einem Körper sind spezielle Lösungen dieser Differentialgleichung und die Kenntnis von Anfangs- oder Randbedingungen wie

- der zeitabhängigen Temperaturverteilung an der Körperoberfläche $T_K = f(r, \varphi, z, t)$,
- der zeitabhängigen Wärmestromdichte durch die Körperoberfläche $\dot{q} = f(r, \varphi, z, t)$ oder
- der Temperatur des an den Körper grenzenden Mediums $T_M = f(r, \varphi, z, t)$ und ein Gesetz für den Wärmeaustausch zwischen Medium und Körper

erforderlich [11, 50].

Der das stationäre Temperaturfeld bestimmende Parameter ist die Wärmeleitfähigkeit λ .

2.2.2 Wärmetransport durch Konvektion

Im Gegensatz zur Wärmeleitung ist die Wärmekonvektion (Wärmeströmung), bei der die Wärme durch strömende Flüssigkeiten oder Gase transportiert wird, mit einer Verlagerung von Materie verbunden. Gemäß dem Newtonschen Abkühlungsgesetz ist hierbei der zwischen einem Festkörper und dem angrenzenden Medium fließende flächenbezogene Wärmestrom \dot{q} proportional der Temperaturdifferenz von Medium und Festkörperoberfläche.

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \alpha \cdot (T_K - T_M) \quad (36)$$

Proportionalitätsfaktor ist der Wärmeübergangskoeffizient α . Dieser ist eine komplexe Größe und von stofflichen, geometrischen und strömungstechnischen Parametern des Wärmeübergangs abhängig. Es ist üblich, benötigte Wärmeübergangskoeffizienten für spezielle Anordnungen experimentell gemäß der Definitionsgleichung

$$\alpha = \frac{\dot{q}}{(T_K - T_{M\infty})} \quad (37)$$

mit statischen Messmethoden zu bestimmen. Dazu fließt ein bekannter Wärmestrom \dot{Q} durch eine definierte Oberfläche A eines Prüfkörpers in das angrenzende Medium oder umgekehrt, wobei die mittlere Temperatur der Körperoberfläche T_K und die außerhalb der Temperaturschicht liegende Mediumtemperatur $T_{M\infty}$ bestimmt werden. Bei Temperaturfeldern werden geeignete Mittelwerte verwendet. Die so ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten α werden nach der Ähnlichkeitstheorie für Wärmeübergänge gemäß Nusselt verallgemeinert. Es entstehen kriterielle Gleichungen, die es ermöglichen, entsprechend der jeweils vorliegenden Anordnung, Wärmeübergangskoeffizienten abzuschätzen. Eine umfangreiche Übersicht von kriteriellen Gleichungen ist beispielsweise in [58] enthalten.

2.2.3 Wärmetransport durch Strahlung

Festkörper, Flüssigkeiten und Gase emittieren und absorbieren elektromagnetische Strahlung. Wenn dieses ursächlich auf die Umwandlung von Wärmeenergie in Strahlungsenergie zurückzuführen ist, spricht man auch von Temperatur- oder Wärmestrahlung. Die Wellenlänge der emittierten oder absorbierten Strahlung ist temperaturabhängig (Plancksches Strahlungsgesetz bzw. Wiensches Verschiebungsgesetz). Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern durch Strahlung ist an kein Medium zur Wärmeübertragung gebunden, wird aber durch absorbierende Zwischenmedien beeinflusst.

Zur Beschreibung von Strahlung sind der Strahlungsfluss und die Strahlungsflussdichte gebräuchlich, die mit dem Wärmestrom und der Wärmestromdichte beim Wärmeaustausch vergleichbar sind. Der dem Strahlungsfluss entsprechende Wärmestrom \dot{Q} kann nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz bestimmt werden:

$$\dot{Q}(T) = \varepsilon(T) \cdot \sigma_S \cdot A \cdot T^4 \quad (38)$$

mit $\sigma_S = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ als Stefan-Boltzmann-Konstante, $\varepsilon(T)$ als Gesamtemissionsgrad und A als strahlende Fläche. Betrachtet man den Strahlungswärmeaustausch zweier Körper I und II, erhält man

$$\dot{Q}_{I-II}(T) = \varepsilon(T) \cdot \sigma_{I-II} \cdot A \cdot (T_I^4 - T_{II}^4) \quad (39)$$

mit

$$\sigma_{I-II} = \frac{\sigma_S}{\frac{1}{\varepsilon_I} + \frac{A_I}{A_{II}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{II}} - 1\right)}$$

In Analogie zur Newtonschen Abkühlungsgleichung (Gl. 36) werden auch für den Strahlungswärmetransport Wärmeübergangskoeffizienten berechnet. Diese Ersatzgröße ermöglicht die mathematische Gleichbehandlung von Wärmeübergängen durch Konvektion und Strahlung. Aus Gl. 39 lässt sich eine Näherungsgleichung für die Bestimmung solcher Wärmeübergangskoeffizienten bei Strahlungswärmetransport α_S ableiten:

$$\alpha_S = \frac{\dot{Q}_{I-II}}{A_{I-II} \cdot (T_I - T_{II})} = 4 \cdot \sigma_{I-II} \cdot T_B^3 \cdot k \quad (40)$$

mit $T_B = (T_I + T_{II}) / 2$ und $k = 1 + (T_I - T_{II}) / 2T_B$. T_B ist hierbei die Bezugstemperatur und k ein Korrekturfaktor, der bei vielen praktischen Anwendungen vernachlässigbar ist (Fehler $\leq 1\%$ für $k = 1$ und $(T_I - T_{II}) \leq 0.2 \cdot T_B$).

3 Thermometerkalibrierung an Phasenumwandlungstemperaturen

3.1 Grundlagen der Temperaturmessung

Die thermodynamische Temperatur T repräsentiert als makroskopische Messgröße die mittlere kinetische Energie der Teilchen eines Systems. Sie ist definiert über den 2. Hauptsatz der Thermodynamik als Verhältnis der Änderungen von innerer Energie δU und Entropie δS eines Systems bei konstantem Volumen V .

$$T = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_V \quad (41)$$

Betrachtet man zwei verschiedene Systeme, so gilt nach dem 0. Hauptsatz der Thermodynamik, dass ihre Temperaturen T den gleichen Wert haben, sofern sich die Systeme im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Temperatur eines Systems A kann demzufolge empirisch aufgrund von Änderungen des Drucks, des Volumens oder anderer Eigenschaften eines Referenzsystems B (Thermometer) ermittelt werden, wenn dieses sich im thermischen Gleichgewicht mit A befindet.

Für die Messung von Temperaturen sind eine Reihe von so genannten primären Messverfahren bekannt. Dies sind Verfahren, bei denen für eine Wandlung der Messgröße Temperatur T in eine primäre Abbildungsgröße $X_A(T)$ eine physikalische Beziehung existiert, die nur mit physikalischen Konstanten und ohne stoff- und temperaturabhängige Parameter auskommt. Beispiele dafür sind

- die Zustandsgleichung idealer Gase $p = \frac{nRT}{V}$ und der primären Abbildungsgröße Druck p bei Gasthermometern,
- die Bestimmungsgleichung der spektralen Strahldichte schwarzer Körper $L_{\lambda,S} = X_A(T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda_s^5 (e^{\frac{hc_0}{kT\lambda_s}} - 1)}$ bei Strahlungsthermometern oder
- Verfahren der akustischen Temperaturmessung mit der Bestimmungsgleichung der Schallgeschwindigkeit in Gasen $c_G = X_A(T) = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$.

Primäre Temperaturmessverfahren können theoretisch ohne Kalibrierung eingesetzt werden. Zu beachten ist, dass ihre Bestimmungsgleichungen exakt nur für die zugrunde liegenden idealen Bedingungen gelten. Hinreichend genaue Temperaturmessungen mit diesen Verfahren sind oft nur unter relativ hohem messtechnischen Aufwand möglich oder erfordern komplexe Messwertkorrekturen.

Weitaus häufiger kommen in der Praxis so genannte sekundäre Temperaturmessverfahren zum Einsatz, die die Änderung von bestimmten Materialparametern oder physikalischen Effekten mit der Temperatur nutzen. Bekannte Messprinzipien [40] sind die Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit

- der Volumenausdehnung von Flüssigkeiten relativ zur Volumenausdehnung eines Gefäßes oder einer Kapillare (Flüssigkeits-Glas-Thermometer),
- der Volumenausdehnung von Festkörpern (Metall-Ausdehnungsthermometer, Bimetalle),

- der Sperrspannung von p-n-Übergängen in Halbleitern (Dioden),
- des elektrischen Widerstands von Metallen (Widerstandsthermometer) oder Halbleitern (Thermistoren) oder
- der generierten Thermospannung eines Thermopaars (Thermoelement) u. a.

Ihnen ist gemeinsam, dass für diese sekundären Messverfahren keine allgemein gültige, funktionale Abhängigkeit der Abbildungsgröße X_A des Sensorelements von der thermodynamischen Temperatur T bekannt ist. Die Übertragungsfunktionen der Temperatursensoren hängen prinzipbedingt von temperaturvarianten Materialparametern ab, sind demzufolge sensorspezifisch und müssen durch geeignete Kalibrierverfahren ermittelt werden.

Im Gegensatz zum Begriff „Temperatursensor“, der das eigentliche Wandlerelement zur Abbildung der Größe Temperatur in eine andere physikalische Größe bezeichnet, soll unter einem Thermometer im Weiteren das Messgerät zur Temperaturbestimmung verstanden werden. Dabei wird unterschieden zwischen Berührungsthermometern, die die Temperatur durch unmittelbaren Kontakt zu einem Messkörper bestimmen, und Strahlungsthermometern (Pyrometer), die dafür die vom Messobjekt ausgesandte elektromagnetische Strahlung nutzen.

Grundlage für die praktische Darstellung der thermodynamischen Temperatur ist derzeit die Internationale Temperaturskala ITS-90. Sie kennt im Gegensatz zu klassischen, empirischen Temperaturskalen (Celsius, Réaumur, Fahrenheit, . . .) keine negativen Temperaturwerte mehr. Ihre definierenden Punkte sind der absolute Nullpunkt, die tiefstmögliche Temperatur, bei der die innere Energie U eines Systems $\equiv 0$ ist, sowie die thermodynamische Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Die Maßeinheit ihrer Temperatur T_{90} ist das Kelvin als der 273.16 ste Teil der Wasser-Tripelpunkttemperatur [38]. Temperaturangaben nach der verbreiteten Celsius-Skala t_{90} (in Grad Celsius $^{\circ}\text{C}$) lassen sich in Werte der Temperatur T_{90} mit Hilfe der Beziehung $t_{90} = T_{90} - 273.15$ überführen.

Die Rückführung der Temperaturskala auf die thermodynamische Temperatur T wird zum einen durch den Einsatz von primären (Normal-)Messverfahren erreicht [12]. So ist T_{90} zwischen 0.65 K und 5.0 K über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Helium definiert. Oberhalb von 1234.93 K findet das Plancksche Strahlungsgesetz Anwendung. Zum anderen werden durch die Internationale Temperaturskala ITS-90 im Temperaturbereich zwischen 3 . . . 1358 K für eine Reihe ausgewählter thermodynamischer Gleichgewichtszustände (Dampfdruck-Temperaturen, Tripel-, Schmelz- und Erstarrungspunkte von Reinstoffen) Temperaturwerte als Fixwerte vorgegeben [38]. Zur Interpolation zwischen diesen Fixpunkttemperaturen ist die Verwendung geeigneter Messinstrumente (He-Dampf- und Gasdruckthermometer, Platin-Widerstandsthermometer) vorgeschrieben [39, 12].

3.2 Kalibrierung von Thermometern

Fixpunkttemperaturen der ITS-90 bilden den Anfang der Kalibrierkette für Thermometer. An ihnen werden so genannte Referenz- oder Normalthermometer kalibriert, die zur Interpolation zwischen den Fixpunkttemperaturen und zur Kalibrierung anderer Thermometer dienen. Häufig sind es Platin-Widerstandsthermometer oder bei höheren Temperaturen auch Edelmetall-Thermoelemente (Pt-PtRh, Pt-Pd, Pt-Au), die man dann als Referenznormale zu Vergleichskalibrierungen von Thermometern einsetzt.

Bei einer Kalibrierung ermittelt man den Wert der primären Abbildungsgröße X_A des Sensorelements, beispielsweise des elektrischen Widerstands oder der Thermospannung, bei einer oder mehreren bekannten Temperaturen. Anhand der erhaltenen n Werte lässt sich die

Abhängigkeit der Größe X_A von der Temperatur T_{90} bzw. t_{90} approximieren. Man bezeichnet diesen funktionalen Zusammenhang auch als Kennlinie oder Übertragungsfunktion des Temperatursensors.

So werden häufig für Widerstandsthermometer Polynome für ein Widerstandsverhältnis $W(T_{90})$ (z. B. Gl. 42) ermittelt. Man setzt den elektrischen Widerstand R bei einer Temperatur T_{90} in Relation zum Widerstand bei der Wassertripelpunkt-Temperatur $R(273.16 \text{ K})$ [38].

$$W = f(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273.16 \text{ K})} = \sum_{j=0}^{n-1} w_j \cdot T_{90}^j, \text{ für } T_{90} = 273.16 \dots 1234.93 \text{ K} \quad (42)$$

Bei Thermoelementen ist es üblich, den Zusammenhang zwischen Temperatur t_{90} und Thermospannung E in Tabellenform als so genannte Grundwertreihen anzugeben oder ihn als Polynom höherer Ordnung, zumeist in der Form

$$E = f(t_{90}) = \sum_{j=0}^{n-1} e_j \cdot t_{90}^j \quad (43)$$

zu approximieren.

Für viele Temperatursensoren existieren genormte Standardkennlinien¹ oder bereits durch Kalibrierung ermittelte Sensorkennlinien $W_R(T_{90})$ bzw. $E_R(t_{90})$. Bei der erneuten Kalibrierung eines solchen Temperatursensors wird dann häufig nur die Abweichung des Messwertes vom bekannten Referenzwert festgestellt. Prüfungen bei mehreren Temperaturen liefern n Stützstellen für die Approximation einer Abweichungsfunktion als Polynom der Ordnung m , zumeist in der Form:

$$\Delta W_R(T_{90}) = \sum_{j=0}^m b_j \cdot T_{90}^j \text{ bzw. } \Delta E_R(t_{90}) = \sum_{j=0}^m d_j \cdot t_{90}^j \quad (44)$$

Die korrigierte Kennlinie des Temperatursensors lässt sich durch Addition dieser Abweichungsfunktion zum bekannten Referenzpolynom $W_R(T_{90})$ bzw. $E_R(t_{90})$ ermitteln.

Jeder dieser n gemessenen Kalibrierwerte ist in Abhängigkeit von Temperaturbereich und Prüfverfahren mit seiner spezifischen Unsicherheit behaftet. Der gemessene Wert kann systematisch und stochastisch vom wahren (richtigen) Wert abweichen [23]. Daraus approximierte Polynome können aufgrund der begrenzten Anzahl von Stützstellen, die dazu noch unsicher sind, nur näherungsweise die tatsächliche Kennlinie des Temperatursensors nachbilden. Ist eine Unsicherheitsabschätzung für interpolierte Werte zwischen den einzelnen Kalibrierpunkten notwendig, sind die Messunsicherheiten aller Stützstellen nach ihrer jeweiligen Lage, der Gesamtanzahl n sowie dem Gültigkeitsbereich und dem Grad des approximierten Polynoms zu wichten. Eine geläufige Methode zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit des Abweichungspolynoms benutzt dessen Residuen bei Variation seines Grades ($m' \leq m$) und bei Weglassen je einer inneren Stützstelle (sofern $n > m + 1$) [4]. Zusätzliche Referenzmessungen an Zwischenpunkten können dabei zur experimentellen Überprüfung und Konkretisierung der Gesamtaussage beitragen. Üblicherweise führt man solche aufwendigen Kennlinienbestimmungen und die zugehörigen Unsicherheitsabschätzungen nur für ausgewählte Thermometer durch.

Oftmals ist die Kenntnis der Kennlinie oder der Abweichungsfunktion eines Temperatursensors für den gesamten potenziellen Temperaturmessbereich nicht erforderlich. Vor allem, wenn ein Thermometer zur Messung weitgehend konstanter Temperaturen eingesetzt wird, ist meist nur die Kennlinienabweichung des Sensors in einem eingeschränkten Temperaturbereich von Interesse. In diesem Fall kann eine Kalibrierung an nur einem Punkt, einer Temperatur

¹z. B. DIN EN 60 584 bzw. IEC 584 für Thermolemente oder DIN EN 60 751 für Widerstandsthermometer

innerhalb des Einsatztemperaturbereiches, ausreichen, um hinreichend kleine Messunsicherheiten zu gewährleisten.

Wurde beispielsweise die Thermospannung $E(t_{90_{FP}})$ eines Thermoelements an einer Fixpunkttemperatur $t_{90_{FP}}$ ermittelt, lässt sich damit ausgehend vom Referenzpolynom $E_R(t_{90})$ und ggf. einer bekannten Abweichungsfunktion $\Delta E_R(t_{90})$ eine korrigierte Kennlinie approximieren. Dies kann auf zwei Arten geschehen: durch Addition des festgestellten Driftwertes ΔE_{FP} (Offsetkorrektur)

$$\Delta E_{FP}(t_{90}) = E_R(t_{90_{FP}}) + \Delta E_R(t_{90_{FP}}) - E(t_{90_{FP}}) = g_0 \quad (45)$$

oder unter Einbeziehung des 0 °C -wertes² als zweite Stützstelle durch Bildung einer linearen Korrekturfunktion $\Delta E_{FP}(t_{90})$

$$\Delta E_{FP}(t_{90}) = g_0 + g_1 \cdot t_{90} \quad (46)$$

Letzteres ist zu bevorzugen, wenn Grund zu der Annahme besteht, dass Inhomogenitäten der Thermodrähte [60] die Ursache für die Kennliniendrift sind [31]. Um unbekannte Messabweichungen der Messanordnung wie parasitäre Thermospannungen, Einflüsse von Ausgleichsleitungen, Änderungen der Vergleichsstellentemperatur u. ä. zu minimieren, kann eine Offsetkorrektur besser geeignet sein.

Auch für Einpunktkalibrierungen gilt, dass sich die korrigierte (rekalibrierte) Kennlinie des Thermoelements $E^\circ(t_{90})$ durch Summation von Referenzpolynom $E_R(t_{90})$ und neuer Abweichungsfunktion $\Delta E_R^\circ(t_{90})$ bestimmen lässt:

$$\Delta E_R^\circ(t_{90}) = \Delta E_R(t_{90}) + \Delta E_{FP}(t_{90}) = \sum_j d_j \cdot t_{90}^j + \sum_k g_k \cdot t_{90}^k = \sum_j d_j^\circ \cdot t_{90}^j \quad (47)$$

$$E^\circ(t_{90}) = E_R(t_{90}) + \Delta E_R^\circ(t_{90}) = \sum_i e_i \cdot t_{90}^i + \sum_j d_j^\circ \cdot t_{90}^j \quad (48)$$

3.3 Phasenumwandlungen als Temperatur-Fixpunkte

Phasenumwandlungen sind thermodynamische Gleichgewichtszustände, die sich unter definierten Bedingungen bei reproduzierbaren thermodynamischen Temperaturen einstellen. Bei den nachfolgenden Betrachtungen soll sich auf Phasenübergänge 1. Ordnung (Enthalpieänderung $\Delta H \neq 0$) konzentriert werden, obgleich auch Phasenumwandlungen 2. Ordnung (z.B. Supraleitungsübergänge [17]) als Temperatur-Fixpunkte Verwendung finden.

Befinden sich drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) eines Einstoffsystems im Gleichgewicht, spricht man von Tripelpunkten. Das System hat keinen Freiheitsgrad (s. Gl. 24). Tripelpunkttemperaturen sind unabhängig von anderen Zustandsgrößen und deshalb bevorzugte Temperatur-Fixpunkte. Aus der Literatur sind eine Reihe von Beispielen für ihre praktische Realisierung sowohl mit Wasser und diversen Gasen [39, 12, 8] als auch mit Metallen wie Quecksilber, Gallium [49, 32] und Indium [46] bekannt.

Ebenfalls als Temperatur-Fixpunkte nutzbar sind die Fest/flüssig-Gleichgewichtszustände von Einstoffsystemen. Sie haben einen Freiheitsgrad. Die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen sind nur abhängig vom Druck p . Bei Mehrstoffsystemen, wie sie technisch reine Substanzen

²Die generierte Thermospannung eines Thermoelements wird im Wesentlichen von der Temperaturdifferenz zwischen Messpunkt und Vergleichsstelle (s. Abbildung 1, [60]) bestimmt. Grundwertreihen und daraus approximierten Kennlinien von Thermoelementen sind in der Regel auf eine Vergleichsstellentemperatur von 0 °C bezogen. Beträgt die Messtemperatur ebenfalls 0 °C , ist auch die generierte Thermospannung i. A. $\equiv 0\text{ mV}$.

mit ihren geringen Verunreinigungen oder Legierungen darstellen, werden die Phasenumwandlungsvorgänge und -temperaturen zusätzlich von der Materialzusammensetzung bestimmt.

Temperatur-Fixpunkte, die auf den Schmelz- und Erstarrungsvorgängen von Reinstmetallen im Temperaturbereich oberhalb 0 °C basieren, sollen im Weiteren im Mittelpunkt stehen. Sie lassen sich mit Miniatur-Fixpunktzellen realisieren.

Um solche Fest/flüssig-Phasenumwandlungen als reproduzierbare Temperatur-Fixpunkte für Thermometerkalibrierungen nutzen zu können, müssen Verunreinigungen des Schmelzmaterials und Schwankungen des Drucks weitgehend ausgeschlossen sein. Sie würden zu Verschiebungen der Phasenumwandlungstemperatur führen (Abs. 2.1). Auf der anderen Seite ist vor allem bei der Kalibrierung von Berührungsthermometern ein thermisches Gleichgewicht zwischen Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial Voraussetzung. Sensorelement und Fixpunktmaterial müssen in gutem thermischen Kontakt stehen, um Temperaturdifferenzen zwischen beiden während der Phasenumwandlung ($T \neq T_{Ph}$) zu minimieren.

Eine verbreitete Methode, um Berührungsthermometer an den Fixpunkttemperaturen von Fest/flüssig-Phasenumwandlungen zu kalibrieren, ist die Verwendung von Fixpunktzellen in speziellen Kalibrieröfen.

3.3.1 Aufbau von Standard-Fixpunktzellen

Standard-Fixpunktzellen zur Präzisionskalibrierung von Platin-Widerstandsthermometern oder Thermoelementen sind zylindrische Gefäße aus hochreinen Materialien. Innerhalb eines Quarzglas-Zylinders befindet sich ein Tiegel, meist aus Graphit, in dem das Phasenumwandlungs(Fixpunkt-)material eingeschlossen wird. In der Achse der rotationssymmetrisch aufgebauten Fixpunktzelle ist eine Bohrung für das zu kalibrierende Thermometer vorgesehen (Abbildung 5). Der Hauptzweck des Quarzbehälters ist die Erhaltung einer Schutzgasatmosphäre aus Argon oder Stickstoff um den Fixpunktiegel.

Man unterscheidet offene und geschlossene Fixpunktzellen. Bei der geschlossenen Variante wird der Quarzzyylinder vor dem Verschließen mit dem Schutzgas gefüllt. Dessen temperaturabhängiger Druck wird so eingestellt, dass bei der Fixpunkttemperatur innerhalb der Zelle nahezu Normaldruck ($p_N = 101325 \text{ Pa}$) herrscht. So genannte offene Fixpunktzellen werden bei sehr hohen Anforderungen an die Kalibrierunsicherheit bevorzugt [33]. Sie verfügen über ein Ventil oder eine andere Absperrvorrichtung, um den Schutzgasdruck im Inneren der Fixpunktzelle auf Normaldruck regeln oder ihn für eine Korrektur der Fixpunkttemperatur messen zu können.

Die äußeren Abmessungen dieser Fixpunktzellen variieren in Abhängigkeit vom Fixpunktmaterial und vom Hersteller. Üblich sind Außendurchmesser von 50...60 mm bei einer Eintauchtiefe des Thermometers ($\varnothing 10 \text{ mm}$) von mehr als 200 mm. Seit einigen Jahren werden auch so genannte „schlanke“ Fixpunktzellen kommerziell vertrieben. Sie sind mit Außendurchmessern von etwa 40...45 mm und maximalen Eintauchtiefen von 140...150 mm (Thermometerdurchmesser $\leq 8 \text{ mm}$) etwas kleiner und preiswerter. Aufgrund des kleineren Materialvolumens und der geringeren Eintauchtiefe ist bei ihnen die zertifizierte Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen etwas schlechter als bei vergleichbaren größeren Zellen. Beispielsweise werden für „schlanke“ Aluminium-Fixpunktzellen Werte von 2...3 mK angegeben, während man bei vergleichbaren Fixpunktzellen größerer Bauart von Reproduzierbarkeiten im Bereich 0.6...1 mK ausgehen kann [2].

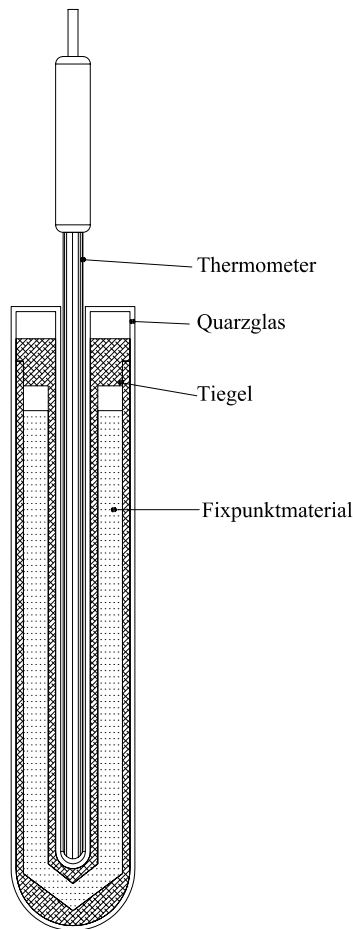


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer geschlossenen Fixpunktzelle mit einem zu kalibrierenden Berührungsthermometer

3.3.2 Darstellung von Fixpunkttemperaturen in Standard-Fixpunktzellen

Gleichgewichtszustände unter definierten Bedingungen sowie ein thermisches Gleichgewicht zwischen Fixpunktmaterial und zu kalibrierendem Thermometer sind Voraussetzungen für Fixpunktkalibrierungen von Berührungsthermometern. Als Materialien für Fest/flüssig-Phasenumwandlungen werden deshalb vorzugsweise Reinstmetalle mit einem Anteil von weniger als 1 ppm Fremdatomen (Reinheit 99.9999 %) verwendet. Sie sind in den Fixpunktzellen eingeschlossen und somit relativ gut gegen Verunreinigungen geschützt.

Um die zweite Voraussetzung, ein hinreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen Sensorelement und Fixpunktmaterial während der Phasenumwandlung, zu erfüllen, werden Fixpunktzellen in speziellen, gut isolierten Kalibrieröfen mit einem möglichst homogenen axialen Temperaturprofil betrieben [39]. Zwei Verfahren zur Erzeugung der Temperaturhomogenität sind dabei gebräuchlich – aufwendig geregelte Ein- oder Mehrzonenheizungen mit Ausgleichskörpern hoher Wärmeleitfähigkeit oder Einzonenheizungen mit Wärmerohren (heat pipes). Der Einsatz von Wärmerohren ermöglicht vergleichbare Temperaturhomogenitäten bei geringeren Anforderungen an Ofenkonstruktion und Heizungsregelung. Grund dafür sind die außerordentlich hohen Wärmeleitfähigkeiten der Wärmerohre. In ihrem Inneren zirkulieren flüssige und gasförmige Bestandteile eines Füllmaterials. Diese Stofftransportprozesse in Verbindung mit den unter Aufnahme und Abgabe von Umwandlungswärmemengen stattfindenden Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen haben eine Intensität des Wärmetransports zur

Folge, wie sie allein durch Wärmeleitung kaum erreicht wird [13].

Für Präzisionsmessungen in Fixpunktzellen strebt man Temperaturgradienten von nur wenigen Millikelvin entlang der Längsachse des Fixpunktmaterials an [33]. Das zu kalibrierende Thermometer ragt möglichst weit in die Fixpunktzelle und damit in den Bereich großer axialer und radialer Temperaturhomogenität hinein. Unter quasistatischen Bedingungen weisen damit Sensorelement und Phasenumwandlungsmaterial nahezu identische Temperaturen auf, da Wärmeableitungsvorgänge entlang des Thermometers, hervorgerufen durch die Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und Fixpunktzelle, die Sensortemperatur praktisch nicht mehr beeinflussen können.

Allein mit Heizungsregelungen, Ausgleichkörpern, Wärmerohren u. ä. lassen sich die angestrebten minimalen Temperaturgradienten innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials allerdings kaum erreichen. Man nutzt deshalb die Phasenumwandlung selbst zur Temperaturfeldhomogenisierung. Wird die Temperatur im Kalibrierofen entsprechend erhöht, beginnt der Aufschmelzprozess des Fixpunktmaterials, und es bildet sich eine Phasenfront, eine Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase. Die Temperatur dieser Phasengrenzschicht ist die eigentliche Fixpunkttemperatur.

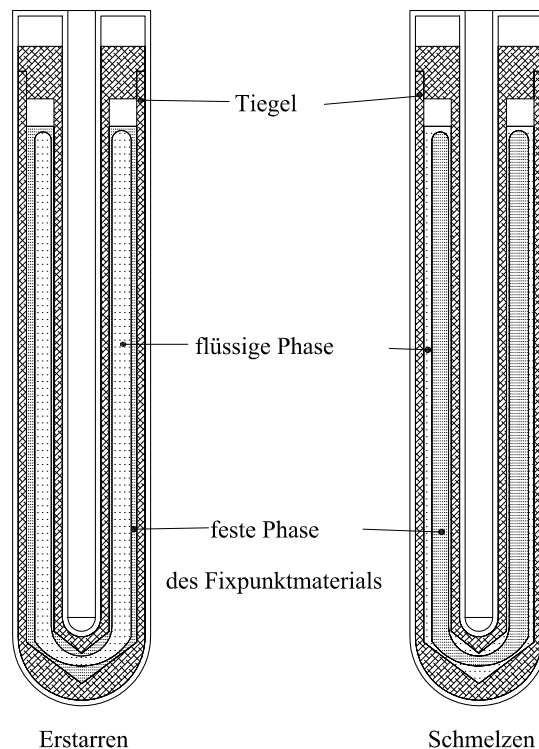


Abbildung 6: *Ideales Fest/flüssig-Gleichgewicht innerhalb einer Fixpunktzelle zur Kalibrierung an der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur*

Insbesondere für die Kalibrierung von Präzisionsthermometern wird oftmals versucht, zwei solcher Phasenfronten zu induzieren. Dabei umgibt die äußere Phasengrenze (nahe der Tiegelwand) vollständig die innere Phasenfront (im Bereich des Thermometers) und verschiebt sich langsam nach innen (Abbildung 6). Die flüssige Phase geht in die feste Phase über (Erstarren) bzw. die feste Phase verflüssigt sich (Schmelzen). Die innere Phasengrenze ist idealerweise statisch, und deren Temperatur wird vom zu kalibrierenden Thermometer gemessen. Beide Phasenfronten haben gleiche Temperaturen. Im Bereich zwischen ihnen können demnach keine Wärmeaustauschvorgänge stattfinden. Es bildet sich ein Mantel aus flüssigem bzw. festem

Fixpunktmaterial mit einer nahezu konstanten Temperatur aus, der mit Fortschreiten der Phasenumwandlung stetig dünner wird. Es kann sich so ein annäherndes thermisches Gleichgewicht zwischen Fixpunktmaterial und Temperatursensor während der mehrere Stunden andauernden Phasenumwandlung einstellen.

Angestrebt wird die Messung konstanter Temperaturen während der Phasenumwandlung des Fixpunktmaterials. Gemessen werden Schmelz- bzw. Erstarrungsplateaus, die eine annähernde Temperaturkonstanz über max. 75...80 % der Plateaulänge zeigen (Abbildung 7). Die Temperaturdifferenzen zwischen dem Temperaturmaximum und der Temperatur bei Umwandlung von etwa der Hälfte des Materials betragen in der Regel nur einige 100 μK .

Zur Auswertung zieht man häufig nur bestimmte, beispielsweise die zu Beginn des Erstarrungsvorgangs nach einer möglichen Unterkühlung aufgenommenen Messwerte heran [33].

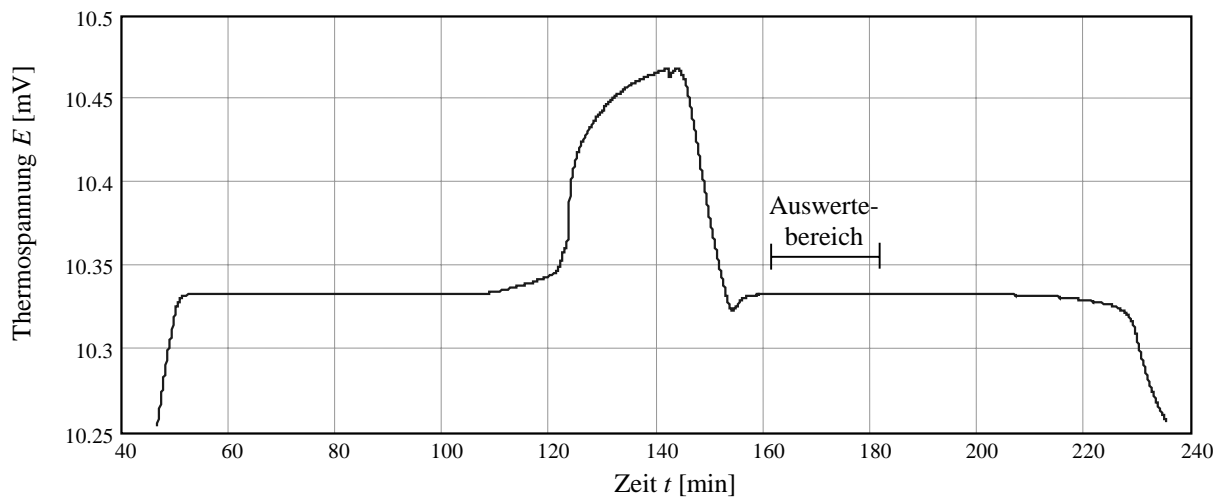


Abbildung 7: mit einem PtRh10/Pt-Thermoelement in einer Gold-Fixpunktzelle (1337.33 K) gemessene Schmelz- und Erstarrungsplateaus

4 Miniatur-Fixpunktzellen

4.1 Grundprinzip

Die Kalibrierung von Thermometern an Fixpunkttemperaturen ist aufgrund der Anforderungen an Menge und Qualität der verwendeten Materialien und Apparaturen sowie der quasistationären Bedingungen kosten- und zeitintensiv und wird deshalb nur in relativ wenigen Laboratorien und nur bei hohen Anforderungen an die Messunsicherheit praktiziert.

Angewandt wird dieses Verfahren hauptsächlich zur Kalibrierung von Präzisionsthermometern, die als Normale bei Vergleichskalibrierungen anderer Thermometer eingesetzt werden. Die Kennlinien der meisten kalibrierten Thermometer lassen sich nur über die Kennlinien anderer Normalthermometer auf Fixpunkttemperaturen der ITS-90 zurückführen. Mit jedem weiteren Glied einer solchen Kalibrierkette vergrößert sich die Unsicherheit der Kalibrierung, d. h. die Unsicherheit der ermittelten Sensorkennlinie.

Auch Vergleichskalibrierungen von Thermometern werden aufgrund des damit verbundenen Kosten- und Zeitaufwandes oft nur für ausgewählte Messstellen und in relativ großen zeitlichen Abständen durchgeführt. Zwischenzeitlich kann es zu unbekanntem Veränderungen der angenommenen Kennlinien des Sensorelements oder anderer Elemente der Messkette (A/D-Wandler, Transmitter etc.) kommen, was die Unsicherheit der Temperaturmessung erhöht.

Bei praktischen Temperaturmessungen im Labor und vor allem in industriellen Anlagen sind daher unbekannte Messabweichungen in der Größenordnung von einigen Kelvin oft die Regel. Eine Möglichkeit, diese Messunsicherheiten deutlich zu verringern, ist die Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen. Diese kleinen, geschlossenen Tiegel sind gefüllt mit einer geringen Menge eines Reinstmaterials und werden direkt in ein Thermoelement oder ein Widerstandsthermometer integriert. Entsprechende Temperaturänderungen des Thermometers und damit des im Miniaturtiegel gekapselten Fixpunktmaterials führen zu Phasenumwandlungen. Das Material schmilzt, wenn es auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt wird, und erstarrt wieder bei entsprechender Abkühlung.

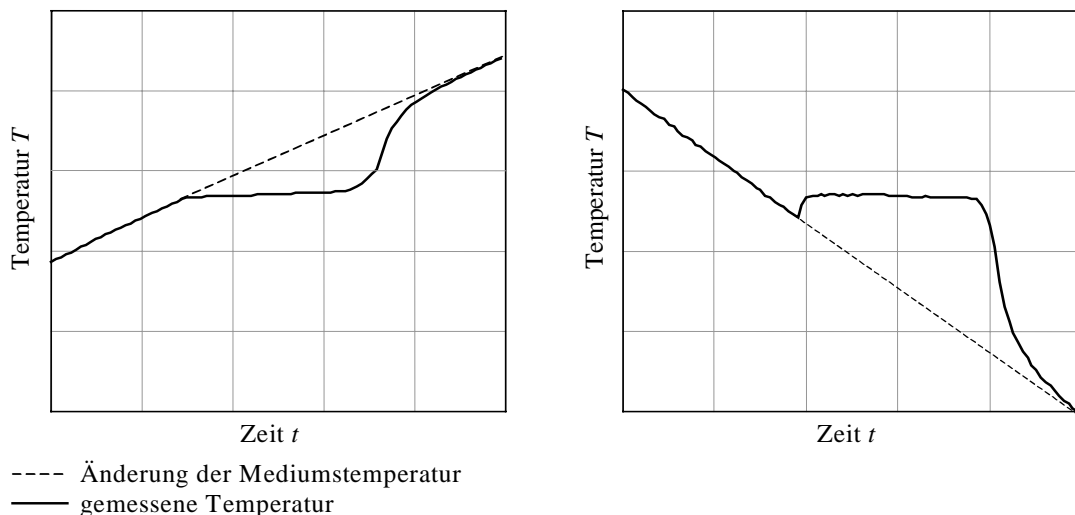


Abbildung 8: Temperaturverläufe des Schmelz- und Erstarrungsprozesses eines Fixpunktmaterials, wie sie bei entsprechenden Temperaturänderungen des Messmediums vom Temperatursensor eines Thermometers mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle gemessen werden

Diese Phasenumwandlungen können sich als charakteristische Haltepunkte im vom Tempe-

ratorsensor gemessenen Temperaturverlauf (Abbildung 8), den Phasenumwandlungs- bzw. Fixpunktplateaus äußern. Sie lassen sich erkennen und, entsprechend ausgewertet, als Temperatur-Fixpunkte nutzen. Auf diese Weise sind in-situ-Kalibrierungen, also Kalibrierungen unter Einsatzbedingungen des Thermometers an einer Fixpunkttemperatur nahezu beliebig oft durchführbar. Bei Verwendung entsprechender Fixpunktmaterialien ist zudem eine direkte Rückführbarkeit auf die ITS-90 gegeben.

Solche regelmäßigen in-situ-Kalibrierungen an Miniaturfixpunkt-Temperaturen sind nicht zuletzt dann zweckmäßig, wenn Thermoelemente zur Temperaturmessung eingesetzt werden. Thermoelemente neigen zu kaum vorhersagbaren Kennlinienveränderungen, die sich nur durch Kalibrierungen unter Einsatzbedingungen sicher erkennen lassen. Bei herkömmlichen Vergleichs- oder Fixpunktkalibrierungen im Labor ist dies nur begrenzt möglich.

Durch Alterungen und Materialveränderungen der Thermodrähte kann es bei Thermoelementen zu einsatzspezifischen Veränderungen der generierten Thermospannung (Kennliniendrift) kommen [60]. Grund dafür sind lokale Veränderungen der thermoelektrischen Eigenschaften (Inhomogenitäten), d.h. die Thermokraft S_{AB} des Thermopaars AB ist nicht nur temperatur- sondern auch ortsabhängig. Der Zusammenhang lässt sich folgendermaßen beschreiben [21]:

$$E(T_l) = \int_l [(S_{AB}(T) + \Delta S_{AB}(x)) \cdot \nabla T(x)] dx \quad (49)$$

Dabei sind E die generierte Thermospannung und T die Temperatur an der Stelle x des Thermoelements der Länge l . Das Teilintegral $\int_l [\Delta S_{AB}(x) \cdot \nabla T(x)] dx$ steht für die parasitären, inhomogenitätsbedingten Thermospannungen, die sich zudem noch mit jedem Wechsel des Temperaturfeldes $\nabla T(x)$ ändern (Kurzzeiteffekte).

Andererseits beruht die Inhomogenisierung des Thermodrahts größtenteils auf Diffusionsvorgängen. Es verändern sich in einem neuen Temperaturfeld auch lokal deren wesentliche Triebkräfte (Temperatur, Temperatur- und Konzentrationsgradienten). Einzelne Drahtabschnitte erfahren zumeist allmähliche, einem Gleichgewicht zustrebende Veränderungen der Inhomogenität (Langzeiteffekte). Es erfolgt letztlich eine Anpassung der Thermoelementkennlinie an das äußere Temperaturfeld. In der messtechnischen Praxis überlagern sich Kurz- und Langzeiteffekte, wobei Ausmaß und Richtung bei herkömmlichen Thermoelementen kaum zu erfassen sind. Externe Rekalibrierungen unter zwangsläufig anderen thermischen Bedingungen können dabei sogar eine Unterbrechung oder teilweise Umkehrung der vorherigen Alterungs- und Stabilisierungsprozesse bewirken, so dass beim nachfolgenden Gebrauch des kalibrierten Thermoelements in dem ursprünglichen oder einem anderen Temperaturprofil u. U. sogar mit größeren Messunsicherheiten gerechnet werden muss.

In Abbildung 9 werden solche charakteristischen Kennlinienveränderungen eines Thermoelements deutlich. Dargestellt sind die scheinbaren Schmelztemperaturen einer in dieses Thermoelement integrierten goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle. Sie wurden jeweils aus den approximierten Schmelzthermospannungen E_{MFP} (Gl. 51) nach der Standardkennlinie für diesen Thermoelementtyp berechnet. Während der Messreihen, die unter nahezu unveränderten Bedingungen durchgeführt wurden, fand ein Stabilisierungs- und Anpassungsprozess des Thermoelements an das vorhandene Temperaturfeld und damit eine langsame Kennliniendrift statt. Vergleichsmessungen der Miniatur-Fixpunktzelle samt Thermoelement in einer goldgefüllten Standard-Fixpunktzelle (Abbildung 5) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt PTB nach 1400 h und 2700 h Einsatzzeit bestätigten eine sehr gute Übereinstimmung der Schmelztemperaturen von Miniaturzelle und Regulus (1064.18 °C). Sie bewirkten aber auch durch das zwangsläufig andere Temperaturfeld eine Unterbrechung und Umkehr dieser Ausgleichsvorgänge mit dem Ergebnis einer sprungartigen Veränderung der Thermoelementkennlinie.

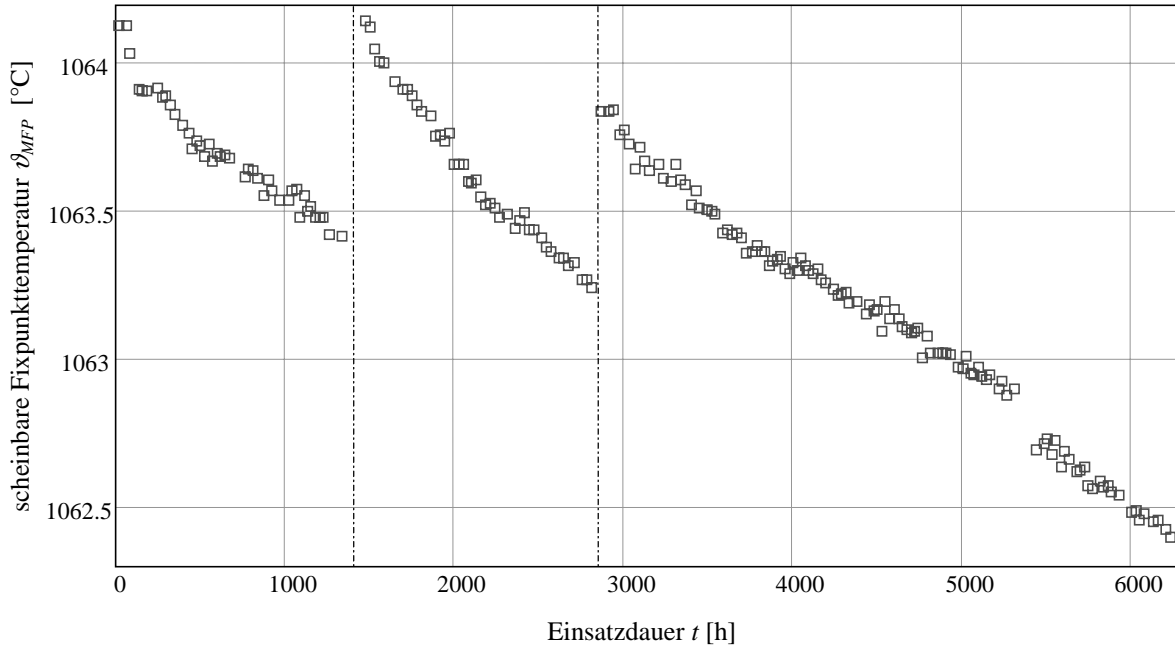


Abbildung 9: Kennliniendrift eines PtRh10/Pt-Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle, markiert sind die Zeitpunkte der Vergleichsmessungen im Gold-Regulus der PTB nach 1400 h und 2700 h Einsatzzeit

4.2 Voraussetzungen für Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen

Für Kalibrierungen mit Miniatur-Fixpunktzellen sind grundsätzlich die gleichen Voraussetzungen zu erfüllen wie bei herkömmlichen Verfahren der Fixpunkt-Kalibrierung (Abs. 3.3.2):

- es sollten Phasenumwandlungsmaterialien mit kleinen Stefan-Zahlen (Gl. 12) verwendet werden, denn nur sie zeigen die gewünschte Konstanz der Temperatur während einer Phasenumwandlung (s. Abs. 2.1.2);
- definierte Bedingungen bezüglich der Zusammensetzung (Reinheit) des Fixpunktmaterials sowie des Drucks während der Phasenumwandlung sind einzuhalten;
- das Phasenumwandlungsmaterial muss entsprechenden Temperaturänderungen unterworfen werden, um einen Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang überhaupt erst zu ermöglichen, und
- ein hinreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen dem Phasenumwandlungsmaterial und dem Sensorelement muss gewährleistet sein.

Letzterem kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Auch bei Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen wird die Messung konstanter Temperaturen während der Phasenumwandlung des Fixpunktmaterials angestrebt. Um eine sichere Erkennung und Auswertung zu gewährleisten, sollten die gemessenen Phasenumwandlungsplateaus möglichst keine Neigung, keine Abweichung von der Waagerechten aufweisen und auch eine Mindestlänge nicht unterschreiten. Die vom Sensorelement während der Phasenumwandlung gemessene Temperatur sollte gleich der Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials sein.

Für die Phasenumwandlungen sind Aufheiz- und Abkühlvorgänge erforderlich. Schon bedingt durch die kleinen Abmessungen der Miniatur-Fixpunktzellen kann dabei eine Beeinflussung der Sensortemperatur durch die Temperaturänderungen des Messmediums eher eintreten, als dies bei Messanordnungen mit herkömmlichen, großvolumigen Fixpunktzellen (Abs. 3.3.2) der Fall ist. Phasenumwandlungsplateaus werden dann nicht mehr erfasst oder sind nur schwach ausgeprägt. Eine Ermittlung von Fixpunkttemperaturen mit geringer Unsicherheit ist kaum noch möglich.

Eine übliche Verfahrensweise ist es daher, Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen unter quasi-stationären Bedingungen, bei äußerst geringen Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums, durchzuführen. Dabei wird das angestrebte thermische Gleichgewicht zwischen Sensor und Fixpunktmaterial in Abhängigkeit von den Einbaubedingungen signifikant nur durch Wärmeableitungseffekte gestört. Temperaturgradienten entlang des Thermometers verursachen Wärmeströme, die wiederum die Temperatur des Sensorelements beeinflussen. In homogenen Temperaturfeldern und bei Temperaturänderungen des Messmediums von wenigen mK/min werden die Temperaturgradienten zwischen Fixpunktmaterial, Temperatursensor und Messmedium minimiert, und es lassen sich auch mit Miniaturzellen Fixpunkttemperaturen mit einer Unsicherheit von ≤ 20 mK darstellen [53, 55, 56]. In der Regel sind solche Bedingungen nur im Labor und mit vergleichsweise großem Aufwand realisierbar.

Führt man Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen dynamisch bei vergleichsweise großen Aufheiz- oder Abkühlraten von bis zu einigen K/min durch, ist zu berücksichtigen, dass die nur endlichen Wärmeausbreitungsgeschwindigkeiten innerhalb des Thermometers zusätzliche Temperaturdifferenzen zwischen Sensorelement und Fixpunktmaterial bewirken können. Die begrenzten Temperaturleitfähigkeiten und die vorhandenen Wärmekapazitäten der Materialien verhindern ausreichend schnelle Wärmeausbreitungen, so dass es zu zeitlichen Differenzen zwischen den Temperaturverläufen von Sensor und Fixpunktmaterial kommen kann.

Bestünde die Möglichkeit, Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen mit geringer Unsicherheit auch bei sich schneller ändernden Mediumstemperaturen oder in inhomogenen Temperaturfeldern durchzuführen, ließen sich breitere Einsatzmöglichkeiten für Miniatur-Fixpunktzellen erschließen. Beispielsweise könnten sie in industrietaugliche Thermoelemente oder Widerstandsthermometer integriert werden und deren automatische in-situ-Kalibrierung an einer Fixpunkttemperatur ermöglichen. Vor allem die verbreiteten elektrischen Industriethermometer (Mantelthermoelemente oder -widerstandsthermometer) zylindrischer Bauform mit Außendurchmessern um 6 mm kommen dafür in Betracht.

Neben der Lösung technologischer Probleme wie der notwendigen Miniaturisierung der Zellen, der Gewährleistung ihrer ausreichenden mechanischen und thermischen Belastbarkeit sowie des Langzeitschutzes des gekapselten Fixpunktmaterials gegen Verunreinigungen unter Industriebedingungen ist dafür aber vor allem eine Aufgabe von grundlegender Bedeutung – die sichere messtechnische Erfassung der Phasenumwandlungsvorgänge unter den jeweiligen sehr unterschiedlichen und kaum zu beeinflussenden Einsatzbedingungen.

Eine Reihe von Faktoren bestimmen dabei über die typische Charakteristik der mit den Miniatur-Fixpunktzellen gemessenen Phasenumwandlungsplateaus, d. h. über ihre Länge und Neigung, über mögliche Abweichungen vom zeitlinearen Verlauf während der Phasenumwandlung oder über Differenzen zwischen den gemessenen Temperaturen und denen des Fixpunktmaterials. Zu nennen sind dabei vor allem:

- die Geometrie der Miniaturzelle, die thermophysikalischen Eigenschaften der verwendeten Tiegelmateriale und die Positionierung des Temperatursensors,

- die Art und Weise der Integration der Miniatur-Fixpunktzelle in das Thermometer sowie die konstruktive Gestaltung des Thermometers selbst (die Geometrien der verschiedenen Thermometerteile, ihre thermophysikalischen Materialeigenschaften und ihre Positionierung),
- der zeitliche Verlauf der Temperaturänderung des Messmediums,
- die örtlichen und zeitlichen Temperaturverteilungen innerhalb des Messmediums im Bereich um das Miniaturfixpunkt-Thermometer sowie
- die Wärmetransport- und -übergangsbedingungen innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermometers und zum umgebenden Medium.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit waren Untersuchungen zu den wesentlichen Einflussfaktoren, die über die Form (Charakteristik) gemessener Miniaturfixpunkt-Plateaus und damit über ihre sichere Erkennbarkeit auch innerhalb gestörter Messreihen sowie ihre Auswertbarkeit bestimmen.

Anhand qualitativer Betrachtungen zu stattfindenden Wärmetransportvorgängen, numerischer Simulationen und messtechnischer Untersuchungen an Miniaturfixpunkt-Thermoelementen lassen sich Ansätze zur messtechnischen Optimierung des konstruktiven Aufbaus und der Materialauswahl von Miniaturfixpunkt-Anordnungen ableiten.

Auf diese Weise wurde der Entwurf industrietauglicher selbstkalibrierender Miniaturfixpunkt-Thermoelemente möglich, mit denen sich bei Verwendung von Reinstmetallen oder binären Legierungen als Fixpunktmaterialien mit reproduzierbaren Phasenumwandlungstemperaturen nahe oder innerhalb des jeweiligen Einsatztemperaturbereichs eine deutliche Verringerung der derzeitigen Unsicherheiten bei industriellen Temperaturmessungen erreichen lässt.

4.3 Bekannte Bauformen und ihre messtechnisch relevanten Eigenschaften

Bereits seit längerem wird versucht, Fixpunktzellen deutlich zu verkleinern, um Fixpunktkalibrierungen mit ausreichend kleiner Unsicherheit einfacher, schneller und preiswerter durchführen zu können. So wurden vor einigen Jahren erstmals so genannte Mini-Fixpunktzellen vorgestellt [42, 10, 43]. Dies sind zylindrische Graphit-Tiegel mit äußeren Abmessungen von 65 mm Länge und 12.5 mm Durchmesser, die mit ca. 1400 mm³ eines Reinstmetalls gefüllt sind. Minizellen werden vergleichbar Standard-Fixpunktzellen in einem Quarzglasrohr unter Schutzgas (Argon) in speziellen Kalibrieröfen betrieben.

Schon länger bekannt sind Ideen und Patentanmeldungen, kleine, mit einem Phasenumwandlungsmaterial gefüllte Kapseln (Miniatur-Fixpunktzellen) mit einem Thermoelement thermisch zu koppeln oder direkt darin zu integrieren [22, 62, 16]. Ziel dieser Erfindungen war die Konstruktion von industriell einsetzbaren Thermoelementen, die sich im eingebauten Zustand kalibrieren und hinsichtlich ihrer Messgenauigkeit überwachen lassen.

Vor einigen Jahren wurden durch die Firma Isothermal Technology Ltd. (Isotech) in England selbstkalibrierende Thermoelemente mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle kommerziell angeboten. Hauptnachteil dieser Miniaturfixpunkt-Thermometer (Abbildung 10) war ihre mangelnde Übertemperaturstabilität. Einsatztemperaturen von mehr als 100 K oberhalb der Fixpunkttemperaturen führten wegen ungenügender Kapselung des Fixpunktmaterials sehr

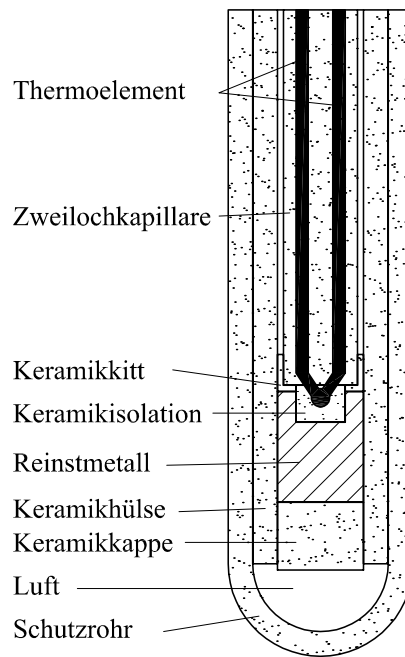


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Miniaturfixpunkt-Thermoelemente der Firma Iso-tech nach [44]

schnell zur Unbrauchbarkeit des Temperatursensors [44]. Die ursprünglich sehr reine Metallschmelze konnte austreten und in Kontakt mit dem Thermoelement kommen, was eine Verunreinigung und Legierung sowohl der Fixpunktsubstanz als auch der Thermodrähte zur Folge hatte. Die Einsatzfähigkeit dieser Miniaturfixpunkt-Thermoelemente war damit nur unter eingeschränkten Laborbedingungen gegeben.

Sehr erfolgreich werden Miniaturfixpunkt-Thermoelemente seit Beginn der 80er Jahre als selbstkalibrierende Normalthermometer in den Kalibrierlabors des argentinischen metrologischen Staatsinstituts INTI (Institute Nacional de Tecnologia Industrial) [54] eingesetzt. Als Miniatur-Fixpunktzellen verwendete man hier zuerst kleine zweiteilige Tiegel. Sie wurden aus Graphitstäben ($\varnothing 6$ mm) gefertigt (Abbildung 11) und waren mit etwa 100 mm^3 eines Reinstmetalls (In, Sn, Cd, Pb, Zn, Sb, Al, Ag, Au, Cu) gefüllt. Die beiden Bohrungen in Abbildung 11

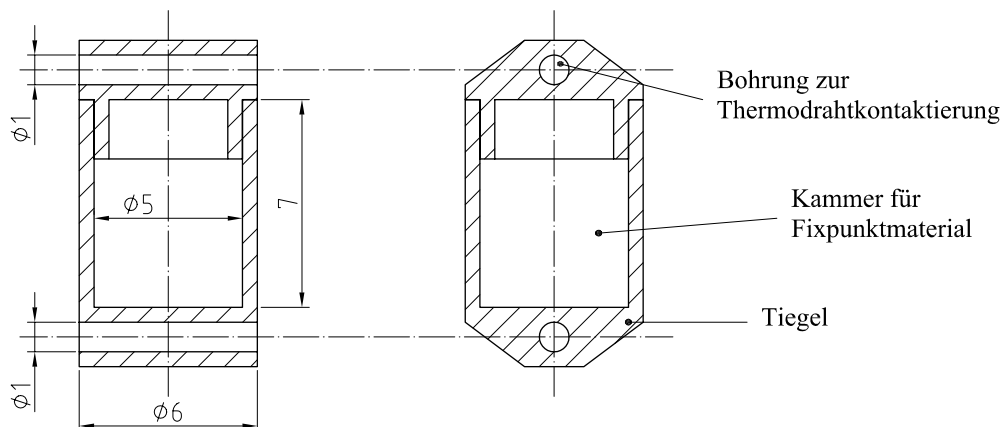


Abbildung 11: Schnittdarstellung eines Miniatur-Graphittiegels zur Fixpunktkalibrierung von Thermoelementen nach [54]

dienten zur Aufnahme der Thermodrähte. Jeweils ein Draht des Thermopaars wurde durch eine Bohrung geführt, so dass der Graphittiegel den elektrischen Kontakt zwischen ihnen herstellte. Bei neueren Bauformen kommen Platinkapseln mit angeschweißten Thermodrähten zum Einsatz, die über einen Graphittiegel ohne Bohrungen für Thermodrähte geschoben werden [55]. Beide Varianten ermöglichen einen guten thermischen Kontakt des Thermoelements zum Fixpunktmaterial, ohne dass diese direkt miteinander in Berührung kommen. Ebenso ist die prinzipielle Austauschbarkeit von Miniatur-Fixpunktzelle und Thermoelement gegeben.

Für die Messungen werden Thermoelement und Miniatur-Fixpunktzelle in ein schmales Quarzglasrohr geschoben, das ggf. mit einem Schutzgas gefüllt ist [55]. Die gesamte Anordnung kann in konventionellen Kalibrieröfen betrieben werden, deren Regelungen Temperaturänderungen mit hinreichend kleinen Amplituden (typisch $\pm 1 \text{ K} \dots \pm 5 \text{ K}$) um die jeweilige Phasenumwandlungstemperatur zulassen. Durch entsprechende sprungförmige Änderungen des Temperatursollwertes oder die Regelung auf eine nahezu zeitlineare Temperaturänderung lassen sich die Schmelz- und Erstarrungsvorgänge im Fixpunktmaterial auslösen und steuern. Unter quasistationären Bedingungen werden damit im Labor Fixpunkttemperaturen mit Unsicherheiten von nur wenigen mK reproduzierbar dargestellt.

Für eine Verwendbarkeit der selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermoelemente außerhalb des Labors, beispielsweise als Vergleichsnormale oder Betriebsmessmittel im industriellen Bereich, ist neben einer hohen Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen auch eine ausreichende Langzeitstabilität über mehrere 1000 h bei Einsatztemperaturen deutlich oberhalb der Fixpunkttemperaturen wichtig. Auf eine Schutzgasatmosphäre um die Miniatur-Fixpunktzelle sollte man dabei verzichten können. Je nach Einsatzfall können die vorherrschenden zeitlich und örtlich veränderlichen Temperaturfelder oder die Wärmeübergangsbedingungen sehr unterschiedlich sein. Eine sehr gute thermische Kopplung zwischen Thermoelement und Fixpunktmaterial ist daher von besonderer Bedeutung, damit auch bei relativ schnellen Temperaturänderungen des Messmediums noch Kalibrierungen mit geringer Unsicherheit durchführbar sind. Ebenfalls wünschenswert ist eine möglichst einfache Handhabbarkeit und auch Auswechselbarkeit der Miniatur-Fixpunktzellen bei weiterer Miniaturisierung.

Die seit 1993 an der TU Ilmenau durchgeführten Entwicklungsarbeiten hatten zunächst die Sicherung einer ausreichenden Übertemperatur- und Langzeitstabilität von Miniatur-Fixpunktzellen zum Ziel. Durch den Einsatz neuartiger Keramik-Tiegel aus Sinterkorund (99.7% Al_2O_3) gelang es, gold- und aluminiumgefüllte Miniatur-Fixpunktzellen herzustellen, die bei periodischem Einsatz in Luft bei Temperaturen bis zu 300 K oberhalb der Phasenumwandlungstemperaturen über mehrere 100 h funktionsfähig blieben und reproduzierbare Fixpunkttemperaturen lieferten [27, 28]. Aufgebaut wurden diese Tiegel aus zwei einseitig geschlossenen, koaxialen Keramikzylindern (Abbildung 12). Das Phasenumwandlungsmaterial (ca. 100 mm^3) wurde dazu in den entstehenden Hohlraum zwischen den beiden Keramikzylindern gefüllt, die Zelle mit einem Keramik-Kitt verschlossen und mittels thermischer Behandlung unter Schutzgas (Reinstargon, max. Temperatur $1450 \text{ }^\circ\text{C}$) versintert.

Die konstruktive Gestaltung dieser Miniaturzellen ermöglichte einen guten thermischen Kontakt zwischen dem Fixpunktmaterial und dem Thermoelement im Inneren des Innentiegels. Selbst bei relativ schnellen Aufheizraten von 3 K/min konnten noch auswertbare Schmelzplateaus erfasst werden. Die gemessenen Haltephasen im Temperatur-Zeit-Verlauf wiesen dann noch eine Dauer von mehr als zwei Minuten auf.

Spätere Weiterentwicklungen dieser Miniatur-Fixpunktzellen erfolgten vor allem unter technologischen Gesichtspunkten. Neben der Vereinfachung der vergleichsweise aufwendigen und fehlerträchtigen Fertigung der Zellen waren insbesondere Verbesserungen beim Verschluss der gefüllten Tiegel das Ziel. Die bis dahin verwendeten Keramikritte weisen zum einen nicht die

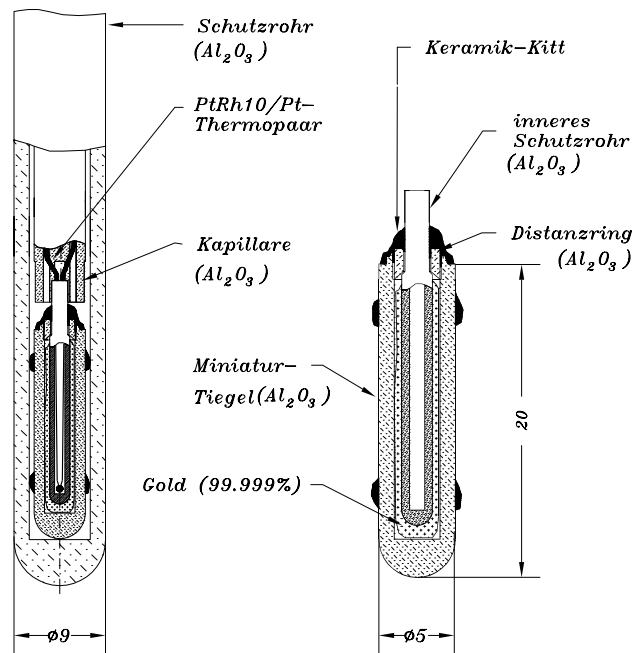


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Miniaturfixpunkt-Bauform (rechts) und deren Einbau in ein Thermoelement nach [28]

mechanischen Eigenschaften von vergleichbaren Keramiken auf. Zum anderen wird eine ausreichende Festigkeit und damit Verschlussicherheit erst nach einer thermischen Behandlung der gefüllten Tiegel bei Temperaturen von über 1000 °C erreicht. Vor allem für Fixpunktmaterialien mit deutlich niedrigeren Schmelzpunkten stellt dies eine hohe Belastung und Quelle für Verunreinigungen dar.

Bei der darauf folgenden Generation von Miniatur-Fixpunktzellen der TU Ilmenau wurde deshalb auf die Verwendung von Keramikkiten verzichtet. Festgehalten wurde am thermisch günstigen zylindrischen, coaxialen Aufbau. Zum Einsatz kam eine rein mechanische Verschluss-technologie mittels kegelförmiger Passung [26].

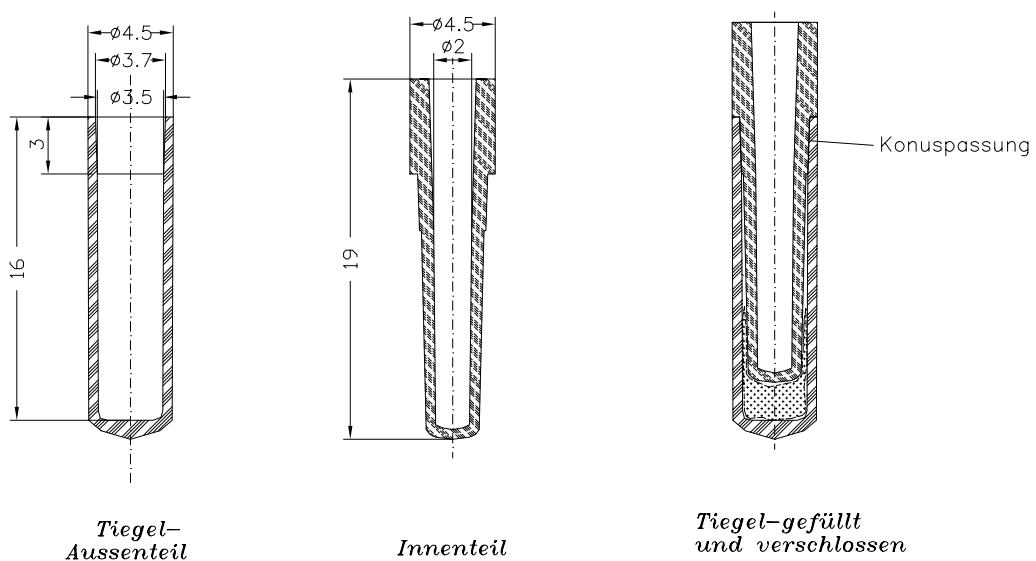


Abbildung 13: Miniatur-Fixpunktzelle aus Si_3N_4 -Keramik nach [26]

Die zweiteiligen Miniatur-Fixpunktzellen (Abbildung 13) wurden vor allem wegen der gegenüber Al_2O_3 -Keramik höheren mechanischen Festigkeit sowie der Verfügbarkeit geeigneter Herstellungstechnologien aus Si_3N_4 -Keramik gefertigt. Innen- und Außenteil des Miniaturtiegels lassen sich axial zusammenfügen. Zwischen beiden verbleibt ein vergleichsweise kleiner Hohlraum für das Fixpunktmaterial von nur etwa 40 mm^3 . Bei exakter Ausführung der Konusflächen beider Teile ist sowohl ein sicherer Tiegelverschluss als auch ein zentrischer Sitz des Innenteils und des Temperatursensors gegeben. Verbleibende Mikroöffnungen zwischen den Konusflächen ermöglichen einen Druckausgleich.

Diese Bauform stellte unter technologischen Gesichtspunkten eine Weiterentwicklung dar. Wichtige Voraussetzungen wurden geschaffen, um erstmals Miniatur-Fixpunktzellen in industriell einsetzbare, elektrische Berührungsthermometer integrieren zu können. Die erreichte Miniaturisierung macht einen Einbau in Thermometer mit den üblichen Außendurchmessern von 6 mm möglich. Die notwendige mechanische und thermische Belastbarkeit sowie eine hinreichende Langzeitstabilität der Miniaturzellen können gewährleistet werden.

Unter messtechnischen Aspekten betrachtet eignen sich aber auch diese Miniatur-Fixpunktzellen nur bedingt für den industriellen Einsatz. Die relativ geringe Menge an gekapseltem Fixpunktmaterial begrenzt die Aufheiz- bzw. Abkühlraten, bei der sich noch auswertbare Phasenumwandlungsplateaus erfassen lassen. Die gemessenen Plateaus sind mit $\leq 2\text{ min}$ bei maximal 1 K/min Heizrate vergleichsweise kurz und zeigen eine relativ große Neigung, eine Abweichung von der Waagerechten (Abbildung 14). Bereits die Bestimmung von Fixpunkttemperaturen anhand von Phasenumwandlungsplateaus, die unter Laborbedingungen bei definierten Temperaturänderungen und weitgehend homogenen äußeren Temperaturverteilungen gemessen wurden, ist vergleichsweise unsicher.

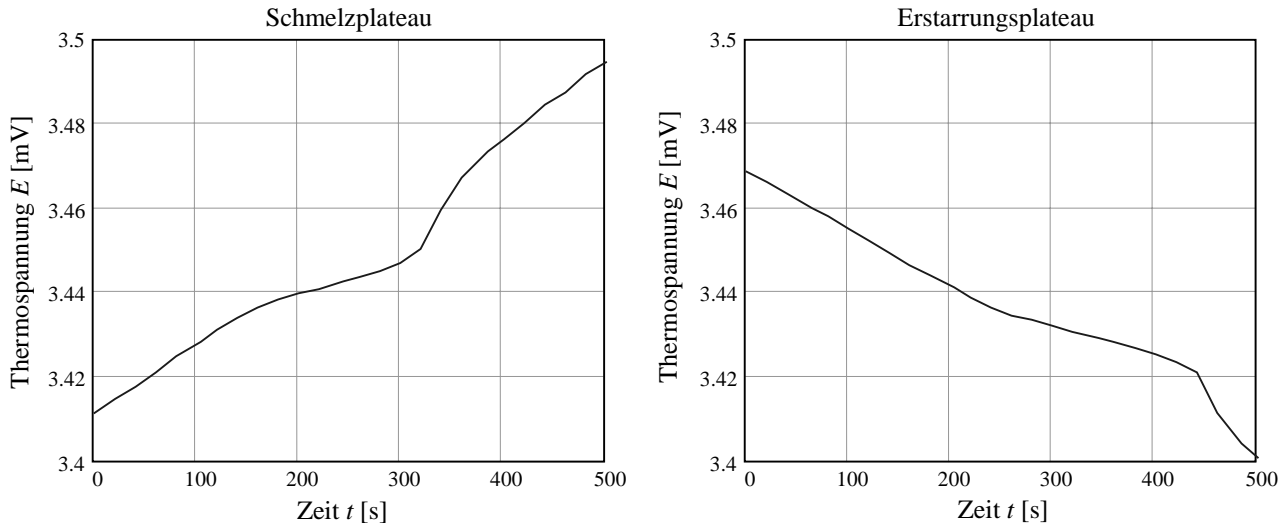


Abbildung 14: Schmelz- und Erstarrungsplateaus von Zink, gemessen mit einem PtRh10/Pt-Thermoelement mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle nach Abbildung 13 bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate des Messmediums von etwa 1 K/min

Ziel ist es, auch unter ungünstigen thermischen Rahmenbedingungen, während schneller Aufheiz- und Abkühlprozesse oder bei inhomogenen Temperaturfeldern, stattfindende Phasenumwandlungen als möglichst ideale Plateaus im gemessenen Temperaturverlauf (Abbildung 8) zu erfassen. Nur dann ist auch unter industriellen Messbedingungen mit ihren vielfältigen thermischen und elektrischen Störeinflüssen eine fehlerarme Erkennbarkeit der Phasenumwandlungsplateaus und ihre sichere Auswertung zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur

gegeben. Die meisten bislang bekannten Bauformen von Miniatur-Fixpunktzellen genügen diesen Ansprüchen nur bedingt. Sie ermöglichen nur bei vergleichsweise langsamen Temperaturänderungen ein ausreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen Sensorelement und Fixpunktmaterial.

Nur mit neuen, unter thermischen Gesichtspunkten optimierten Miniaturtiegel-Sensor-Anordnungen, die sich gegenüber den bisherigen Bauformen vor allem durch eine deutlich verbesserte thermische Kopplung von Temperatursensor und Fixpunktmaterial auszeichnen, ist diese Zielstellung erreichbar.

4.4 Betrachtungen zum Aufbau von Miniatur-Fixpunktzellen

Vor allem vom verwendeten Tiegelmateriale und der Art und Weise, wie die Miniatur-Fixpunktzelle gefüllt und verschlossen wird, ist es abhängig, ob Verunreinigungen des Fixpunktmaterials und Schwankungen des während der Phasenumwandlung herrschenden Drucks ausreichend vermieden werden können.

Für die Realisierung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial sind sowohl die thermophysikalischen Eigenschaften der Tiegelmateriale als auch die Geometrie des Miniaturtiegels oder die Positionierung des Sensorelements von Bedeutung. Sie haben Einfluss auf die Wärmeaustauschvorgänge zwischen Phasenumwandlungsmaterial, Miniaturtiegel, Temperatursensor und Messmedium und damit auf die sich einstellenden örtlichen und zeitlichen Temperaturverteilungen.

4.4.1 Anforderungen an das Tiegelmateriale

Der Miniaturtiegel soll das Fixpunktmaterial einschließen und so verhindern, dass durch das Eindringen von Fremdstoffen Verunreinigungen oder chemische Veränderungen des Reinstmaterials eintreten. Das bedeutet auch, dass sich das Tiegelmateriale selbst bis zu Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des Fixpunktmaterials möglichst nicht chemisch verändern darf. Reaktionen zwischen Schmelze und Fixpunktmaterial müssen ebenso ausgeschlossen sein wie das Herauslösen von Bestandteilen des Tiegelmaterials durch die Schmelze. Sollen Miniaturfixpunkt-Thermometer auch unter industriellen Bedingungen eingesetzt werden, ist zudem die dafür notwendige mechanische Belastbarkeit des Miniaturtiegels zu gewährleisten.

Des Weiteren beeinflussen die thermophysikalischen Materialeigenschaften des Fixpunktmaterial den Wärmetransport zwischen Temperatursensor und Fixpunktsubstanz. Eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit bei geringer spezifischer Wärmekapazität des Tiegels kann den thermischen Kontakt verbessern. Die Kombination aus hoher Temperaturleitfähigkeit (Gl. 33), geringer Wärmeausdehnung und hoher Druckfestigkeit führt zu guter Temperaturschockbeständigkeit. Weitere wichtige Kriterien für die Auswahl des Tiegelmaterials sind

- die Temperaturbeständigkeit in Luft bzw. der entsprechenden Einsatzatmosphäre,
- die chemische Langzeitbeständigkeit insbesondere gegenüber Metallschmelzen,
- eine möglichst hohe Druck- und Scherfestigkeit und
- die Verfügbarkeit geeigneter Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien.

Ein gute bis befriedigende Resistenz gegenüber Metallschmelzen weisen neben Graphit vor allem Keramikmaterialien auf [41]. Graphit lässt sich in Luft nur bei vergleichsweise niedrigen

Temperaturen einsetzen. Als geeignete Keramikmaterialien kommen vor allem Aluminiumnitrid mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit von bis zu $180 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (zum Vergleich Aluminium: $237 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) und Aluminiumoxid in Betracht. Beide sind bei hohen Einsatztemperaturen überdurchschnittlich resistent gegenüber den meisten Metallschmelzen. Zudem existieren Technologien, mit denen sich bei akzeptablem Aufwand aus ihnen zylindrische Keramikformen mit Wandstärken $\geq 0.3 \text{ mm}$ und Abmessungen der Größenordnung $\varnothing 4 \times 20 \text{ mm}$ herstellen lassen. Andere potenzielle Keramikwerkstoffe für Miniaturtiegel (Tabelle 9) erscheinen bezüglich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften weniger geeignet (BN, Si_3N_4), sind giftig (BeO), oder es sind für sie noch keine für eine Herstellung solch kleiner Tiegel verwertbaren Verarbeitungstechnologien bekannt (SiC).

4.4.2 Betrachtungen zur thermisch optimierten Gestaltung von Miniatur-Fixpunktzellen

Angestrebt wird die Realisierung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Phasenumwandlungsmaterial und Temperatursensor, ohne dass beide in direktem Kontakt miteinander stehen. Das schmelzende bzw. erstarrende Material ist innerhalb des Miniaturtiegels gekapselt. Der Temperatursensor befindet sich außerhalb des Tiegels. Dies kann in Abhängigkeit von der jeweiligen geometrischen Anordnung und den thermischen Rand- und Wärmeübergangsbedingungen zu statischen und dynamischen Temperaturdifferenzen zwischen Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial führen.

Diese Temperaturdifferenzen zu minimieren bedeutet, das sich zeitlich ändernde Temperaturfeld im Bereich des Fixpunktmaterials einschließlich des zu kalibrierenden Sensors besser zu homogenisieren. Durch das gezielte Einbringen thermischer Isolationsschichten um den Miniaturtiegel und zusätzlicher Schichten sehr hoher Temperaturleitfähigkeit zwischen Temperatursensor und Tiegel ließen sich die örtlichen und zeitlichen Temperaturgradienten verringern. Schon bedingt durch den zusätzlichen Raumbedarf ist dies in Miniaturfixpunkt-Thermometern allerdings kaum praktikabel. Zudem hätten die damit verbundenen zusätzlichen zeitlichen Verzögerungen beim Wärmetransport Auswirkungen auf das dynamische Verhalten des Thermometers.

Ein Vorgang, der sich für eine Temperaturfeldhomogenisierung nutzen lässt und der im Weiteren insbesondere unter diesem Gesichtspunkt näher betrachtet werden soll, ist die Phasenumwandlung selbst. Während einer Phasenumwandlung entstehen so genannte Phasenumwandlungsfronten, die sich innerhalb des Fixpunktmaterials ausbreiten. Sie bilden die räumlich ausgedehnte Grenzschicht zwischen den Materialanteilen, die bereits geschmolzen bzw. erstarrt sind, und den Bereichen, in denen die Phasenumwandlung noch nicht abgeschlossen ist. Bei Verwendung vieler Metalle mit ihren sehr kleinen Stefan-Zahlen (Tabelle 7) gilt, dass die Temperatur der Teile des Phasenumwandlungsmaterials, die gerade aufschmelzen bzw. erstarren, für die Dauer der Phasenumwandlung nahezu konstant und gleich der Phasenumwandlungstemperatur ist. Gelänge es, eine Ausbreitung dieser isothermen Phasengrenzen innerhalb der Fixpunktzelle in der Art zu realisieren, dass die Materialanteile direkt um den zu kalibrierenden Temperatursensor zuletzt schmelzen bzw. erstarren, wäre damit das Temperaturfeld im Bereich um das Sensorelement für eine gewisse Zeit weitgehend homogen. Temperaturgradienten würden minimiert ($\frac{\delta T}{\delta r} \rightarrow 0$, $\frac{\delta T}{\delta z} \rightarrow 0$ und $\frac{\delta T}{\delta \varphi} \rightarrow 0$ für Zylinderkoordinaten). Ein hinreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen Temperatursensor und dem schmelzenden/erstarrenden Fixpunktmaterial könnte sich einstellen.

Praktisch genutzt wird dieser Effekt bereits bei Kalibrierungen mit Standard-Fixpunktzellen (Abs. 3.3.2). Für Miniatur-Fixpunktzellen ist dies prinzipiell ebenfalls möglich. Vorausset-

zungen dafür sind aber eine entsprechende Geometrie des Miniaturtiegels und eine geeignete Positionierung des Temperatursensors. Beides ist auf das jeweilige Einsatztemperaturfeld und die thermophysikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien abzustimmen.

Die ideale geometrische Anordnung, um auf diese Weise ein thermisches Gleichgewicht zwischen einem Temperatursensor und dem Fixpunktmaterial zu erzielen, ist die einer Kugel. Das Sensorelement befindet sich in deren Zentrum und wird vollständig vom Phasenumwandlungsmaterial umschlossen. Sind zudem über die Kugeloberfläche homogene, ausschließlich radiale Wärmeströme gegeben, werden sich auch Phasenumwandlungsfronten innerhalb des Fixpunktmaterials radial ausbreiten [45]. Die Sensortemperatur wird, geringfügig zeitlich versetzt, stets gleich der Temperatur der innersten Schicht des Fixpunktmaterials sein.

Das sind die Idealbedingungen, denen man auch bei realen, zylindrischen Miniaturfixpunkt-Thermometern möglichst nahe kommen sollte. Hier steht das Sensorelement im thermischen Kontakt zu mehreren Zonen mit unterschiedlichen Temperaturen. Seine Temperatur ergibt sich aus der Superposition verschiedener, vor allem axialer und radialer Wärmeströme. Ziel ist es, durch geeignete Gestaltung der Miniatur-Fixpunktzelle solche Wärmetransportvorgänge zwischen dem Messmedium und dem Temperatursensor, die das Phasenumwandlungsmaterial nicht mit einbeziehen, zu minimieren.

Inwieweit dies bei realen Miniaturfixpunkt-Anordnungen gelingt, ist abhängig vom Grad der thermischen Kopplung zwischen Fixpunktmaterial und Sensor, d. h. vom Verhältnis der Wärmeströme zwischen Messmedium und Sensor, die das Phasenumwandlungsmaterial mit einbeziehen, zur Summe aller sich zu einem Zeitpunkt im Messort überlagernden Wärmeströme. Eine Bestimmungsgleichung für eine so definierte thermische Kopplung anzugeben, ist nur für sehr einfache geometrische Anordnungen möglich. Für reale Miniaturfixpunkt-Thermometer lässt sich der Grad der thermischen Kopplung allerdings experimentell anhand der bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten messbaren Phasenumwandlungsplateaus abschätzen (Abs. 5.1).

Da für die hier untersuchten Miniatur-Fixpunktzellen angenommen wird, dass sie vor allem in zylindrisch aufgebaute, elektrische Berührungsthermometer integriert werden, sollte sich daran auch die Zellenbauform orientieren. Dies ermöglicht die Kapselung eines maximalen Volumens an Phasenumwandlungsmaterial. Bei Thermoelementen aus dünnen Drähten und mit kleinen Schweißperlen oder bei Widerstandsthermometern sehr kleiner Sensorabmessungen kann zudem davon ausgegangen werden, dass sie die Temperatur eines entsprechend kleinen Volumens, d. h. nahezu punktförmig messen.

Die thermisch günstigste Anordnung von Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial in solchen Miniaturfixpunkt-Thermometern ist die nach Abbildung 15 c. Der Messort des Sensors wird fast vollständig vom Fixpunktmaterial umschlossen. Bei Annahme eines nahezu radialsymmetrischen Aufbaus ist zwar mit axialen und radialen Temperaturgradienten bzw. mit zweidimensionalem Wärmetransport im Inneren des Miniaturfixpunkt-Thermoelements zu rechnen. Wärmeübergangsvorgänge zwischen Messort und Messmedium ohne Einbeziehung des Fixpunktmaterials finden aber nur in einer Richtung entlang der Thermodrähte statt. Ein hoher Grad an thermischer Kopplung zwischen Fixpunktmaterial und Sensor ist damit zu erwarten.

Andere mögliche Anordnungen (Abbildungen 15 a und b) lassen einen größeren Anteil unerwünschter Wärmeströme in axialer Richtung (b) bzw. in axialer und in radialer Richtung (a) zu. Der Temperaturverlauf des Sensorelements wird weniger von der zu messenden Temperatur des Phasenumwandlungsmaterials und mehr von der jeweiligen Mediumstemperatur beeinflusst als bei Anordnungen nach Abbildung 15 c.

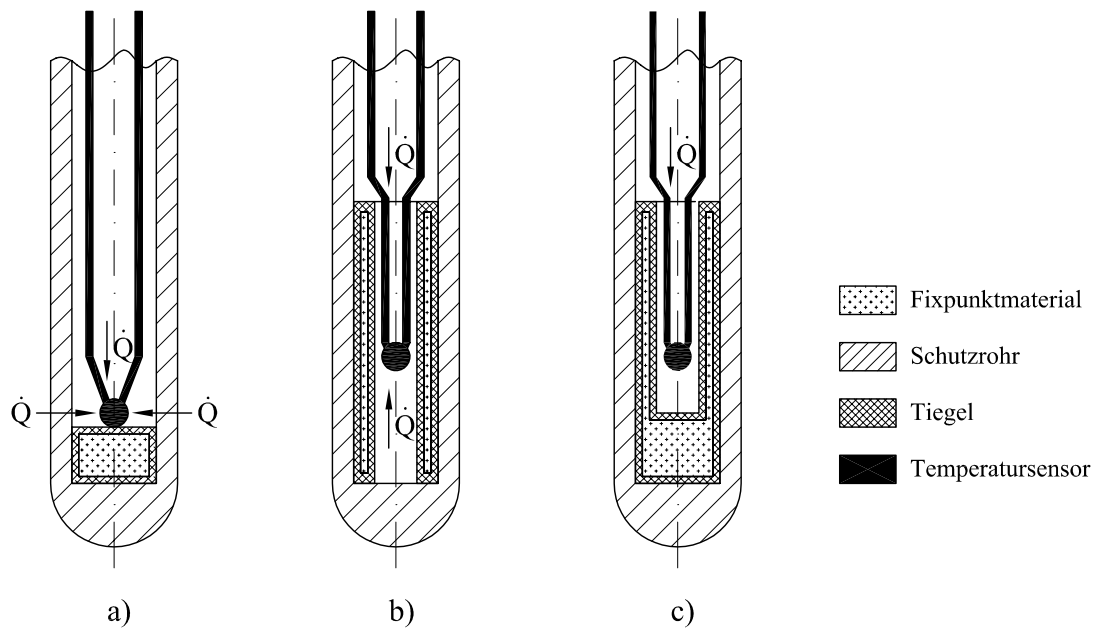


Abbildung 15: a)...c): mögliche praktische Anordnungen von Thermoelement und Fixpunktmaterial innerhalb eines zylindrischen Schutzrohrs. Schematisch dargestellt sind mögliche Wärmeströme \dot{Q} zwischen dem Messort des Sensors und dem umgebendem Messmedium ohne Einbeziehung des Phasenumwandlungsmaterials.

5 Untersuchungen an Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

Durch Modellierungen und Simulationen des thermischen Verhaltens von Miniaturfixpunkt-Thermometern lassen sich die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Fixpunktplateaus abschätzen. Neben dem äußeren Temperaturfeld, der Positionierung des detektierenden Temperatursensors oder Wärmetransportprozessen innerhalb des Thermometeraufbaus bestimmen vor allem Geometrie und Materialien des Miniaturtiegels über die Charakteristik der gemessenen Fixpunktplateaus. Experimentelle Untersuchungen dienen zur Verifizierung der berechneten Ergebnisse.

Mit speziellen Verfahren zur Auswertung berechneter und gemessener Phasenumwandlungsplateaus werden die jeweiligen Fixpunkttemperaturen ermittelt. Sie liefern darüber hinaus Kenngrößen und Parameter zur Charakterisierung verschiedener Plateauformen. Diese quantifizierbaren Plateaukennwerte sind die Basis für eine zielgerichtete messtechnische Optimierung von Miniaturfixpunkt-Sensor-Anordnungen oder die Diagnostik alterungsbedingter Veränderungen der Miniatur-Fixpunktzellen.

5.1 Auswertung von Miniaturfixpunkt-Plateaus

Ein einfaches Verfahren, um aus den gemessenen Schmelz- oder Erstarrungsplateaus auf die eigentliche Phasenumwandlungstemperatur zu schließen, ist die Nachbildung der Plateaus durch Geraden [53]. Abbildung 16 verdeutlicht das Prinzip am Beispiel des gemessenen Thermospannungsverlaufs $E_{TC}(t) \equiv \vartheta_{TC}(t)$ eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements.

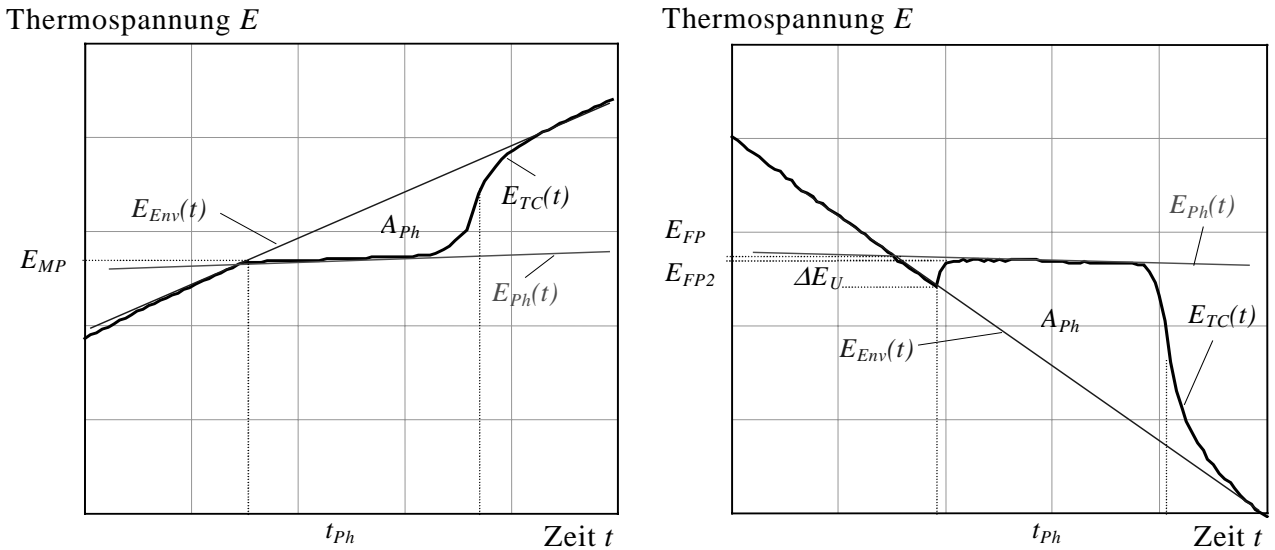


Abbildung 16: Charakteristische Größen bei der Auswertung der gemessenen Schmelz- und Erstarrungsplateaus (rechts) von Miniatur-Fixpunktzellen am Beispiel eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements

Aus den jeweiligen Messpunkten vor und nach sowie während des Phasenumwandlungsplateaus werden zwei Regressionsgeraden $E_{Env}(t)$ und $E_{Ph}(t)$ geschätzt (Gl. 50). Sie stehen für die angenommenen Temperaturen des Messmediums und des Phasenumwandlungsmaterials. Den approximierten Thermospannungswert E_{FP} bei der Fixpunkttemperatur erhält man durch Berechnung des Schnittpunkts dieser Geraden:

$$E_{Env}(t) = a_1 + a_2 \cdot t \text{ und } E_{Ph}(t) = a_3 + a_4 \cdot t \quad (50)$$

$$E_{FP} = a_1 + a_2 \cdot \frac{a_1 - a_3}{a_4 - a_2} \quad (51)$$

Die mit diesem Verfahren approximierten Phasenumwandlungstemperaturen sind reproduzierbar und kommen den tatsächlichen Schmelz- bzw. Erstarrungstemperaturen sehr nahe. Man kann davon ausgehen, dass eine mögliche Differenz zwischen der Sensortemperatur und der Temperatur des Fixpunktmaterials am geringsten zu Beginn der Phasenumwandlung ist. Erst wenn sich die Temperatur des umgebenden Messmediums signifikant von der Temperatur des Fixpunktmaterials unterscheidet, können zusätzliche Wärmeströme innerhalb des Thermometers die Sensortemperatur erhöhen (Schmelzvorgang) bzw. vermindern (Erstarrung). Dies ist ursächlich für einen Anstieg, eine Abweichung von der Waagerechten der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus ($a_4 \neq 0$). Modellrechnungen stützen diese Annahme und bestätigen die äußerst geringe Differenz zwischen einer mit diesem Verfahren approximierten und der tatsächlichen Phasenumwandlungstemperatur (Abs. 5.2.2 ff.).

Die Unsicherheit dieses Fixpunkttemperaturwertes wird hauptsächlich bestimmt von statischen und dynamischen Temperaturdifferenzen zwischen Sensor und Phasenumwandlungsmaterial sowie den Vertrauensintervallen für die geschätzten Geradenparameter Δa_i [61]. Sie ist bei geraden, lang andauernden Miniaturfixpunkt-Plateaus mit sehr kleinem Anstieg am geringsten.

Das Phasenumwandlungsmaterial, die Bauform der Miniaturzelle und ihre Integration in das Thermometer bestimmen maßgeblich die Form der Miniaturfixpunkt-Plateaus. Um verschiedene Bauformen und Anordnungen charakterisieren und miteinander vergleichen zu können, bieten sich zusätzliche, aus den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus ableitbare Kenngrößen an. Solche charakteristischen Parameter sind

- das Verhältnis der Anstiege der approximierten Geraden

$$\zeta_{Ph} = \frac{a_4}{a_2} \quad (52)$$

- oder der Inhalt der Fläche A_{Ph} , die von der Geraden $E_{Env}(t)$ und der gemessenen Thermospannung $E_{TC}(t)$ während der Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} aufgespannt wird.

Um einen reproduzierbaren Wert für t_{Ph} zu erhalten, kann die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ vom Zeitpunkt des approximierten Fixpunktwertes ($E_{TC}(t_1) \equiv E_{FP}$) bzw. bei maximaler Unterkühlung der Schmelze (s. Abbildung 16) bis zu einem reproduzierbaren Zeitpunkt t_2 am Ende der Phasenumwandlung, z.B. bei einem charakteristischen Wendepunkt der Messreihe $E_{TC}(t)$, herangezogen werden. Zusätzliche Parameter, die insbesondere Erstarrungsvorgänge charakterisieren, sind der Betrag der Unterkühlung ΔE_U und das Plateaumaximum direkt nach einer Unterkühlung der Schmelze E_{FP2} . In Anlehnung an die Kalibriermethodik mit Standard-Fixpunktzellen (Abs. 3.3.2) kann dieser Maximalwert E_{FP2} ebenfalls als approximierter Fixpunktwert für die Erstarrungstemperatur herangezogen werden.

Das Verhältnis der Geradenanstiege ζ_{Ph} ist als Kenngröße zur Abschätzung des thermischen Kontakts bzw. des Grades der thermischen Kopplung zwischen Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial verwendbar. Die während einer Phasenumwandlung gemessenen Temperaturwerte bleiben in der Regel nur dann nicht nahezu konstant, d.h. die Phasenumwandlungsplateaus weisen eine gewisse Neigung auf, wenn es zu signifikanten Wärmeströmen zwischen dem Sensormesspunkt und der Umgebung oder dem Messmedium kommt, ohne dass diese das schmelzende/erstarrende Fixpunktmaterial mit einbeziehen. Art und Umfang dieser

Wärmeströme bestimmen über die Differenzen zwischen der Temperatur des Fixpunktmaterials und den zu verschiedenen Zeitpunkten der Phasenumwandlung tatsächlich gemessenen Temperaturwerten. Bei idealer thermischer Kopplung von Sensorelement und Fixpunktmaterial ist $\zeta_{Ph} \simeq 0$, und die gemessenen Plateautemperaturen sind gleich der Phasenumwandlungstemperatur.

Der Flächeninhalt A_{Ph} lässt sich als das Produkt aus der Latenten Umwandlungswärme L und dem wirksamen thermischen Widerstand zwischen Messmedium und Fixpunktmaterial interpretieren. Er ist ebenso wie die Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} volumenabhängig und materialspezifisch (Latente Wärme L , Stefan-Zahl St), wird aber auch durch das umgebende Temperaturfeld und den Grad der thermischen Kopplung zwischen Messmedium und Phasenumwandlungsmaterial beeinflusst.

Signifikante Abweichungen dieser Parameter von einem bekannten mittleren Wert bei ansonsten gleichen Einsatzbedingungen können Anzeichen für Verunreinigungen des Fixpunktmaterials sowie für Veränderungen oder Defekte der Miniaturfixpunkt-Anordnung oder des Thermometeraufbaus sein.

5.2 Simulationen der Phasenumwandlungen in Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

5.2.1 Numerische Modellierungsverfahren

Untersuchungen mit dem Ziel, die Einflüsse unterschiedlicher Geometrien, Materialeigenschaften oder äußerer Temperaturfelder auf die komplexen thermischen Vorgänge in einem Miniaturfixpunkt-Thermometer und damit auf die gemessenen Fixpunktplateaus beurteilen zu können, sind messtechnisch sehr aufwendig. Zweckmäßig ist es daher, geeignete mathematische Modelle der Miniaturfixpunkt-Thermometer zu nutzen, um bei Variation verschiedener Parameter die stattfindenden Phasenumwandlungen und die resultierenden Temperaturverteilungen oder Wärmeströme zu simulieren.

Örtliche und zeitliche Temperaturverteilungen in geometrischen Anordnungen werden durch die Wärmeleitungsdifferentialgleichung (Gl. 35) beschrieben. Deren geschlossene analytische Lösung ist allerdings nur für spezielle Geometrien bei bestimmten Rand- und Anfangsbedingungen bekannt ([50], Abs. 2.2.1). In der Regel ist nur eine näherungsweise Berechnung der Temperaturfelder mittels numerischer Diskretisierungsverfahren möglich. Dies gilt insbesondere, wenn Orts- und Temperaturabhängigkeiten von Materialeigenschaften (Dichte, spez. Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit) berücksichtigt werden sollen, oder diese wie bei Phasenumwandlungen sprunghafte Veränderungen (Unstetigkeiten) zeigen.

Eine einfache numerische Diskretisierung erhält man durch die Erstellung allgemeiner thermischer Ersatzmodelle (Abbildung 17). Diese Modelle eignen sich zur Simulation von Phasenumwandlungen. Sie bieten sich aber vor allem an, um wesentliche Wärmeströme \dot{Q} und Knotentemperaturen T innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermometers darzustellen und erleichtern damit das Verständnis der komplexen thermischen Ausgleichsvorgänge in einem solchen Thermometer.

Die Ausnutzung der elektro-thermischen Analogiebeziehungen erlaubt das Aufstellen eines geometrieabhängigen RC-Netzwerks und die Berechnung der einzelnen Knotentemperaturen T_x und Wärmeströme \dot{Q}_x . Materialeigenschaften und Wärmeübergangsbedingungen finden in

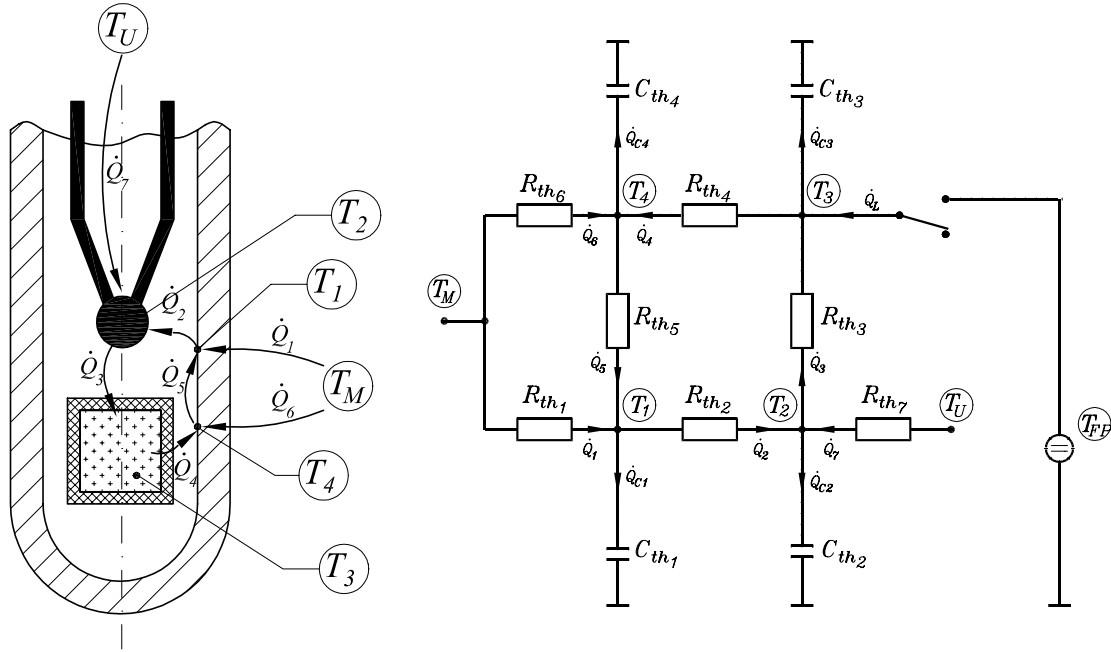


Abbildung 17: Einfacher Modellansatz zu Wärmeströmen \dot{Q}_x und Knotentemperaturen T_x innerhalb eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle.

Rechts: zugehöriges RC-Modell des Wärmeübergangs zwischen Messmedium, Umgebung und Fixpunktmaterial nach [29, 28, 30] (T_{FP} steht für die Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials, T_M für die Temperatur des Messmediums und T_U für die Umgebungstemperatur)

den thermischen Widerständen R_{th_x} und Kapazitäten C_{th_x} ihre Entsprechung mit

$$R_{th} = \frac{l}{\lambda \cdot A} \text{ bei Wärmeleitung bzw. } R_{th} = \frac{1}{\alpha \cdot A} \text{ bei Konvektion/Wärmestrahlung} \quad (53)$$

$$\text{und } C_{th} = c_p \cdot \rho \cdot V$$

Das Aufnehmen oder Freisetzen der Latenten Wärme L während der Phasenumwandlung lässt sich mit Hilfe einer schaltbaren Wärmestromquelle simulieren. Der von ihr abgegebene oder aufgenommene Wärmestrom \dot{Q}_L wird dabei so angepasst, dass die Knotenpunkttemperatur des Phasenumwandlungsmaterials (T_3 in Abbildung 17) für die Dauer der Phasenumwandlung gleich der angenommenen Fixpunkttemperatur T_{FP} ist.

Solche thermischen RC-Modelle eignen sich zur qualitativen Beurteilung des dynamisch-thermischen Verhaltens einfacher geometrischer Anordnungen (Abbildung 15 a oder b). Sie erlauben bei Variation der Modellparameter qualitative Aussagen zum Einfluss einzelner Komponenten auf den Temperaturverlauf in den Knotenpunkten und damit die Ableitung von Richtlinien zur thermischen Optimierung der Miniaturfixpunkt-Bauformen [30]. Die Grenzen dieser Modelle bestehen hauptsächlich in der punktförmigen Abbildung der Komponenten sowie den Unsicherheiten bei quantitativen Abschätzungen der konzentrierten Parameter R_{th_x} und C_{th_x} . Temperaturgradienten innerhalb der Modellkomponenten lassen sich ebenso wenig berücksichtigen wie thermisch bedingte Änderungen von Geometrie- oder Materialdaten.

Um quantitative Aussagen zu Temperaturfeldern in komplexen geometrischen Anordnungen zu erhalten, sind numerische Modelle mit größerer zeitlicher und örtlicher Auflösung erforderlich. Die bekannten Diskretisierungsverfahren nach der Methode der Finiten Elemente

liefern solche Berechnungsmodelle. Eines dieser Verfahren, das sich auch für die Simulation von Phasenumwandlungsvorgängen eignet, ist die Methode des diskreten Enthalpiegleichgewichts [3]. Sie basiert auf der Diskretisierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik in seiner einfachen Differentialform:

$$H_t + \nabla \cdot \vec{q} = 0 \quad (54)$$

Dazu werden die interessierenden Bereiche der Anordnung in Teilbereiche (Teilvolumina ΔV) definierter Abmessungen unterteilt und jeweils mit einem Knotenpunkt assoziiert. Die Integration der Gleichung 54 über ein Zeitintervall $[t_n, t_{n+1}]$ sowie über das Teilvolumen ΔV mit seiner Oberfläche δV führt zur diskretisierten Form:

$$H(t_{n+1}) - H(t_n) = -\frac{t_{n+1} - t_n}{\Delta V} \int_{\delta V} \overrightarrow{\dot{q}(t_n)} \cdot \vec{n} dA \quad (55)$$

Die Enthalpie eines Volumenelements zu einem Zeitpunkt t_{n+1} lässt sich demnach aus dessen vorherigen Enthalpiewert $H(t_n)$ und der in das Element hinein- bzw. aus diesem herausströmenden Wärmemengen bestimmen. Wärmeströme \dot{Q} zwischen zwei Teilvolumina berechnen sich näherungsweise aus der Temperaturdifferenz der beiden Knotenpunkte ΔT und dem zwischen ihnen wirksamen thermischen Widerstand R_{th} .

$$\dot{Q} = \dot{q}A = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (56)$$

A steht hierbei für die zugehörige Grenzfläche zwischen den Teilvolumina. Für jedes Volumenelement existiert damit eine Bestimmungsgleichung für dessen Enthalpie in Abhängigkeit von den Temperaturwerten der umliegenden Volumenelemente und den zugehörigen Wärmeübergangsbedingungen. Sind die volumenbezogenen Enthalpiewerte H aller Elemente beispielsweise über Iterationsverfahren [3] berechnet worden, lassen sich aus ihnen die zugehörigen Knotentemperaturen T_x ableiten.

$$H = \int_{T_{Ref}}^{T_x} \rho(\tau) c_p(\tau) d\tau \approx \rho c_p [T_x - T_{Ref}] \quad (57)$$

Eine Enthalpieänderung durch Aufnahme oder Abgabe Latenter Wärme L während einer Phasenumwandlung oder die sprunghaften Änderungen der Materialeigenschaften beim Übergang von einem Aggregatzustand zum anderen können bei diesem Verfahren einfach berücksichtigt werden (Gl. 58). Es ist vorteilhaft, als Bezugstemperatur T_{Ref} zur Enthalpieberechnung (Gl. 57) die Phasenumwandlungstemperatur T_{Ph} zu wählen:

$$T_x \approx \begin{cases} T_{Ph} + \frac{H}{\rho_{solid} \cdot c_{p_{solid}}}, & H \leq 0 \quad (\text{fest}) \\ T_{Ph}, & 0 < H < \rho_{liquid} \cdot L \quad (\text{Phasenwechsel}) \\ T_{Ph} + \frac{H - \rho_{liquid} \cdot L}{\rho_{liquid} \cdot c_{p_{liquid}}}, & H \geq \rho_{liquid} \cdot L \quad (\text{flüssig}) \end{cases} \quad (58)$$

Ein Vorzeichenwechsel der Enthalpie H signalisiert damit den Beginn einer Phasenumwandlung, so dass eine einfache Zuordnung der jeweiligen Phase (fest oder flüssig) zu den einzelnen Volumenelementen sowie Aussagen zur Position der Phasengrenzen möglich sind. Die zeitliche und örtliche Auflösung von Modellberechnungen auf Basis dieser Diskretisierungen lässt sich durch Variation der Zeitschrittweite $t_{n+1} - t_n$ und der Volumenelementgröße

den Erfordernissen anpassen. Spezielle Anfangs- und Randbedingungen können in die Simulationen ebenso einbezogen werden wie zeitliche oder temperaturabhängige Änderungen von Materialeigenschaften oder von Wärmeübergangsbedingungen.

Simulationsergebnisse auf Basis solcher numerischer Modellrechnungen sind mit Unsicherheiten behaftet. Dies ist neben den prinzipbedingten numerischen Fehlerquellen (Diskretisierungsfehler, Rundungsfehler etc.) vor allem auf Unsicherheiten bei der Bestimmung der thermischen Modellparameter zurückzuführen. Während die Temperaturabhängigkeiten von Materialparametern noch vergleichsweise gut bekannt sind, ist vor allem die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten α , die die Wärmeaustauschvorgänge durch Konvektion und vereinfacht auch durch Strahlung beschreiben (Abs. 2.2.2 ff.), relativ unsicher. Die Ergebnisse von Modellrechnungen sind deshalb grundsätzlich anhand geeigneter realer Messungen zu überprüfen und ggf. das Modell oder einzelne Modellparameter anzupassen.

Die im Weiteren vorgestellten Simulationsrechnungen zu den zeitlichen und örtlichen Temperaturverteilungen in Miniaturfixpunkt-Thermoelementen wurden unter Verwendung des Verfahrens des diskreten Enthalpiegleichgewichts durchgeführt. Um sie zu verifizieren, lassen sich u. a. die in Abs. 5.3 dargestellten Messergebnisse heranziehen.

5.2.2 Einfluss von Abmessungen und Materialeigenschaften des Tiegels auf das gemessene Phasenumwandlungsplateau

Veränderungen eines gemessenen Fixpunktplateaus bei Variation bestimmter Tiegelabmessungen und Tiegelmaterialien lassen sich sehr gut anhand von Modellrechnungen einer geometrischen Anordnung nach Abbildung 18 demonstrieren. Dieses Modell entspricht in seiner geometrischen Struktur und den angenommenen thermischen Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen weitgehend realen Miniaturfixpunkt-Thermoelementen.

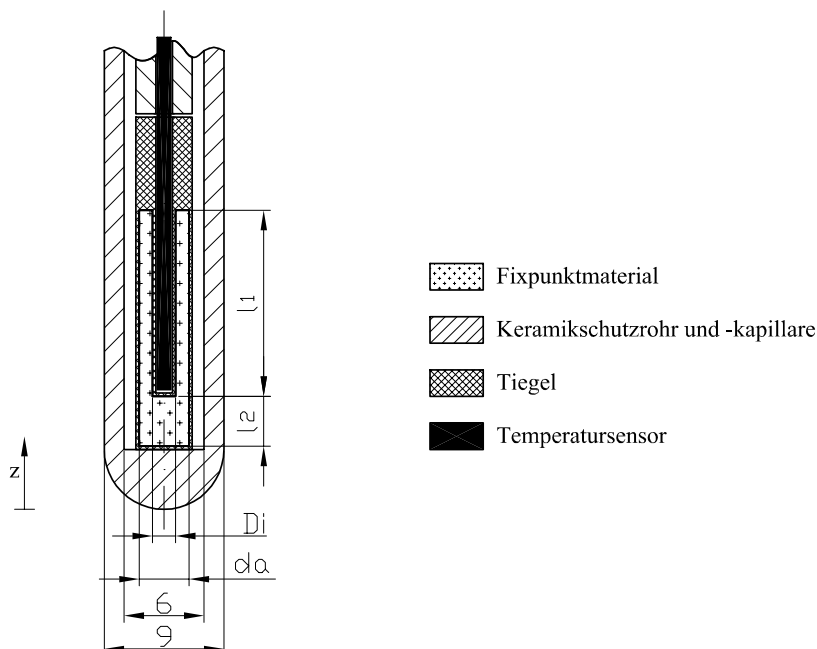


Abbildung 18: Schematische Teildarstellung des Berechnungsmodells – Thermoelement mit Miniatur-Fixpunktzelle

Um das Modellthermoelement sind zwei verschiedene Temperaturzonen, jeweils homogen über die Länge, angenommen worden. Im Bereich $z = 0 \dots 200$ mm variiert die Randtem-

peratur mit einer konstanten Heiz- bzw. Abkühlrate von ± 1 K/min, während oberhalb bis zur Gesamthöhe des Thermoelements von 350 mm eine konstante Umgebungstemperatur von 20°C und ein Wärmeaustausch durch Konvektion angesetzt wurde. Dies entspricht in etwa den Bedingungen beim Einbau eines solchen Thermometers in einen Wärmerohröfen und kann auch für viele andere Thermometereinbauten als gute Näherung angesehen werden.

Alle Hohlräume innerhalb des Thermoelementaufbaus sind luftgefüllt. Als Wärmeübergangsprozesse in diesen Bereichen wurden Wärmeleitung und -strahlung zugrunde gelegt. Um für die Berechnungen von einer Rotationssymmetrie ausgehen zu können, sind die Thermoelementdrähte als zentrischer Zylinder mit der doppelten Querschnittsfläche eines Thermodrahtes angenähert worden.

Simuliert wurden die Phasenumwandlungsvorgänge von reinem Aluminium innerhalb des Miniaturtiegels, dessen Füllvolumen unabhängig von den jeweiligen geometrischen Abmessungen stets etwa 110 mm^3 betragen sollte. Die für die Phasenumwandlungen notwendigen Enthalpieänderungen ΔH und damit die zuzuführenden bzw. abzugebenden Wärmemengen Q blieben somit unverändert.

Variiert man unter diesen Voraussetzungen bei der Miniaturzelle das Verhältnis der Länge l_2 zu l_1 oder das der Querschnittsfläche des Tiegelinnenzylinders D_i^2 zu der des Tiegelaußenzylinders d_a^2 , bedingt dies zwangsläufig eine andere Verteilung des Phasenumwandlungsmaterials innerhalb der Zelle. Ebenso muss die Gesamtlänge des Tiegels geändert werden. Beides hat Auswirkungen auf das gemessene Phasenumwandlungsplateau. Die dabei auftretenden Effekte sind bei Schmelz- und Erstarrungsvorgängen ähnlich und übertragbar, weswegen sich im Weiteren auf die Diskussion von Schmelzplateaus beschränkt werden soll:

- Weitgehend unabhängig vom Verhältnis der Tiegelquerschnittsflächen nehmen mit zunehmender Eintauchtiefe l_1 des Thermoelements Anstieg und Dauer der gemessenen Plateaus ab. Ein Minimum wird in diesem konkreten Fall ab etwa einer Länge $l_1 > 4 \cdot l_2$ erreicht. Wird die Eintauchtiefe weiter erhöht ($l_2 \rightarrow 0$), ist wieder ein geringes Anwachsen von Plateauanstieg und -dauer zu verzeichnen (Abbildung 20). Die Verringerung der Schichtdicke des Phasenumwandlungsmaterials im Bereich des Tiegelbodens hat einen geringeren thermischen Widerstand und damit die Zunahme der dortigen Wärmeströme zwischen Messort und Messmedium zur Folge.
- Eine Verringerung des Querschnitts des Tiegelinnenzylinders (D_i^2), die wegen der Vorgabe konstanten Füllvolumens mit einer Abnahme der Gesamtlänge der Miniatur-Fixpunktzelle verbunden ist, führt zu flacheren Plateaus, d. h. zu Plateaus mit geringerem Anstieg. Ein größeres Volumen des Phasenumwandlungsmaterials konzentriert sich direkt um den Messort des Thermoelements. Der Anteil der Wärmeströme zwischen Messort, Messmedium und Umgebung ohne Einbeziehung des Fixpunktmaterials ist offensichtlich geringer.
- Ein anderer Effekt ist zu beobachten, wenn man den Durchmesser des Tiegelinnenzylinders D_i deutlich vergrößert. Zwar ist auch hier der Messort des Thermoelements von Mediums- und Umgebungstemperatur thermisch gut entkoppelt. Die gemessenen Schmelzplateaus sind vergleichsweise flach. Die Vorgabe eines konstanten Füllvolumens hat aber eine größere Längenausdehnung der Fixpunktzelle zur Folge. Diese beeinflusst die Ausbreitung der Fest/flüssig-Grenze während der Phasenumwandlung. Die Phasengrenzen bewegen sich bevorzugt in Richtung der z-Achse, d. h. Materialteile im Ringspalt zwischen Tiegelinnen- und -außenzylinder schmelzen zuerst (Abbildung 21 oben). Sobald die Phasenumwandlungsfrent den Messort passiert hat, steigt die dortige Tempe-

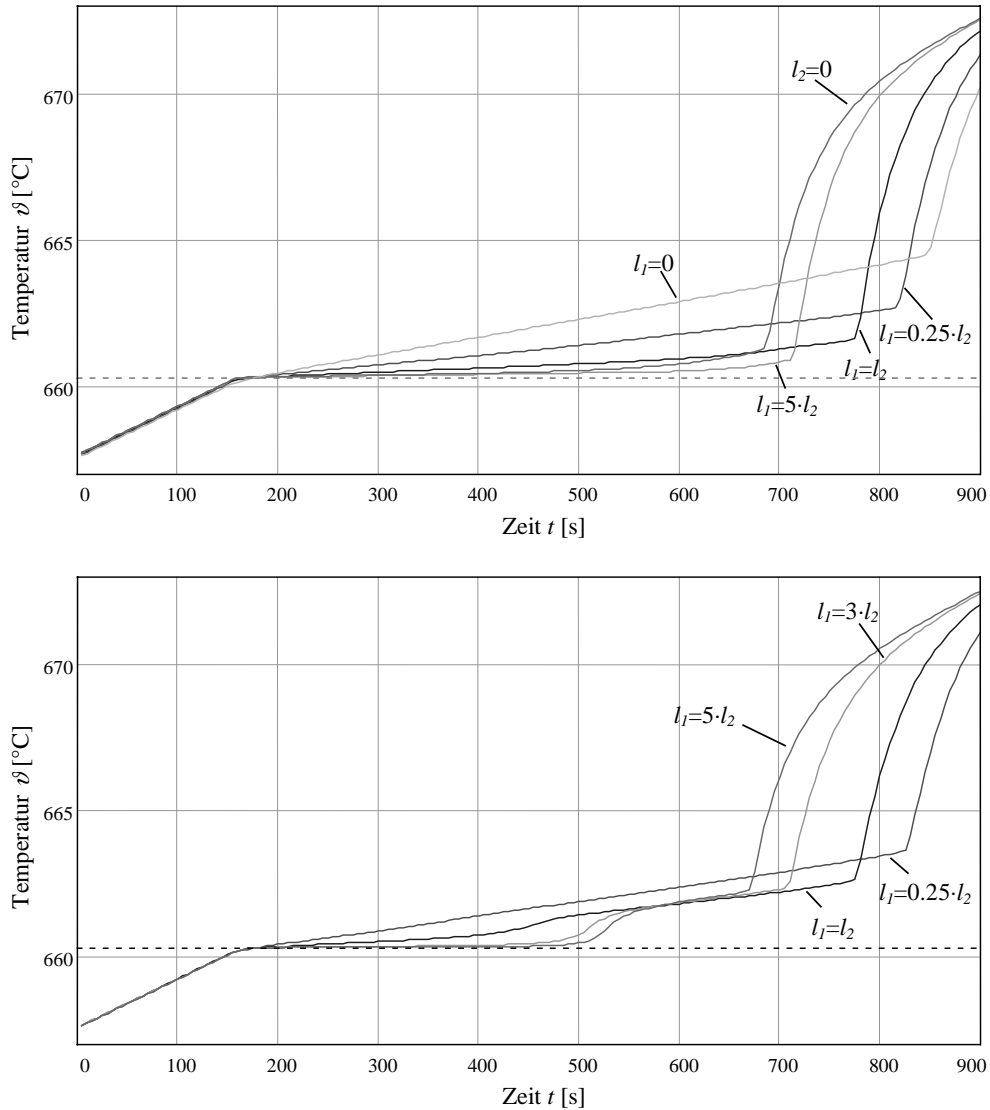


Abbildung 19: Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei unterschiedlichen Querschnittsflächen (oben: $d_a^2 = 4 \cdot D_i^2$, unten: $d_a^2 = 1.3 \cdot D_i^2$) und Längen l_2 und l_1 unter der Annahme konstanten Tiegelvolumens

ratur wieder an. Während des Aufschmelzvorgangs bleibt die Temperatur des Phasenumwandlungsmaterials nahezu konstant. Erst nach Abschluss der Fest/flüssig-Umwandlung, d. h. in den Bereichen mit bereits geschmolzenem Phasenumwandlungsmaterial, hat die Zufuhr von Wärmemengen wieder eine Temperaturerhöhung des Fixpunktmaterials und schließlich des Sensormesspunktes zur Folge. Das Resultat sind die charakteristischen Mehrfachplateaus, wie sie in Abbildung 19 unten zu sehen sind.

Andere Tiegelabmessungen und damit andere Verteilungen des Fixpunktmaterials begünstigen eine eher radiale Ausbreitung der Fest/flüssig-Umwandlungsgrenzen (Abbildung 21 unten). Anzustreben ist eine Positionierung des Thermoelement-Messortes im Zentrum einer solchen radialen Phasenausbreitung. Die Materialanteile direkt um ihn herum schmelzen zuletzt. Es bildet sich über einen maximalen Zeitraum eine Zone nahezu konstanter Temperatur um den Messort aus. Dies führt zur Messung von Schmelzplateaus sehr kleiner Anstiege (Abbildung 19).

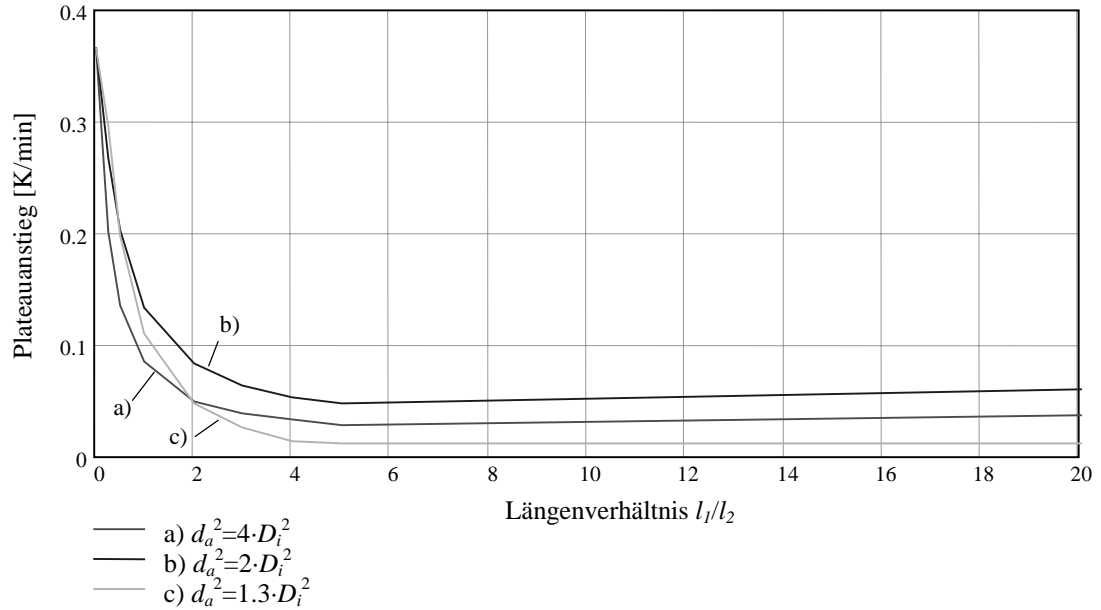


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen dem Längenverhältnis l_1/l_2 und dem Anstieg der Schmelzplateaus bei verschiedenen Relationen für die Tiegelquerschnittsflächen (d_a^2/D_i^2)

Neben den Abmessungen beeinflussen auch die thermophysikalischen Materialeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität die Wärmetransportvorgänge in und um einen Miniaturtiegel. Wird als Tiegelmateriale statt Aluminiumoxid (Al_2O_3)- Aluminiumnitrid (AlN)-Keramik verwendet, hat das bei einer nahezu unveränderten Wärmekapazität eine Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit um den Faktor 8 zur Folge.

Ein Tiegelnennzylinder aus AlN führt bei einer Miniatur-Fixpunktzelle nach Abbildung 18 mit den geometrischen Relationen $d_a^2 = 4 \cdot D_i^2$ und $l_1 = 5 \cdot l_2$ zu signifikant flacheren Fixpunktplateaus (Anstiegsverringerung um etwa 10 %). Der Thermoelement-Messort ist aufgrund des höheren Temperaturleitwertes des Tiegelmateriale thermisch besser an das Phasenumwandlungsmateriale gekoppelt.

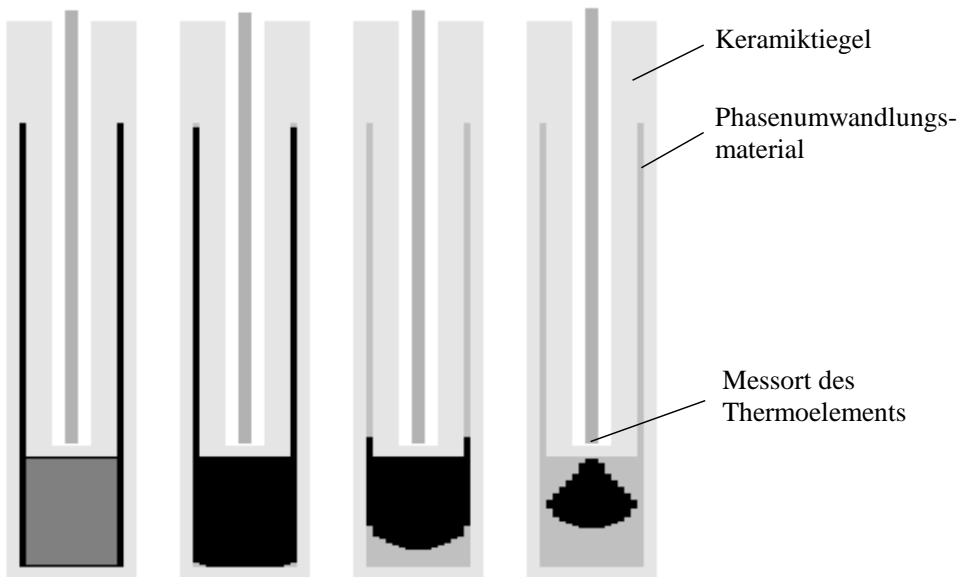
Vergrößert man auch die Temperaturleitfähigkeit des Tiegelaußenzylinders ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$), führt dies insgesamt zu einer Verbesserung des dynamischen Verhaltens des Thermoelementes. Die Verringerung der wirksamen thermischen Widerstände R_{th} (Abbildung 17) hat eine Zunahme der Wärmeströme \dot{Q} zur Folge und ermöglicht einen schnelleren Wärmetransport. Der zeitliche Versatz zwischen der Mediumtemperatur und der Temperatur des Thermoelement-Messortes wird geringer, was bei gleichen äußeren Temperaturänderungen ein früheres Einsetzen der Phasenumwandlung zur Folge hat.

Außentiegelmateriale mit geringerer Temperaturleitfähigkeit verlängern dagegen die Phasenumwandlungsvorgänge, was für die Auswertbarkeit der gemessenen Fixpunktplateaus von Vorteil sein kann. Aufgrund der geringeren wirksamen Wärmeströme $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ vergeht mehr Zeit t , bis die für die Phasenumwandlung erforderliche Wärmemenge Q dem Fixpunktmaterial zugeführt wurde.

Ähnliche Effekte lassen sich beobachten, wenn die Wärmeübergangsbedingungen durch zusätzliche Komponenten wie dünne Luftspalte oder Füllmaterialien verändert werden. Eine größere thermische Isolierung des Tiegelaußenzylinders zum Messmedium verlängert die gemessenen Phasenumwandlungsplateaus. Isolationsschichten zwischen Messort und Tiegelnennzylinder erhöhen die Plateauanstiege, also die Abweichungen von der Waagerechten.

Wenn man davon ausgeht, dass für eine sichere Erkennung und Auswertung der Pha-

Modell A



Modell B

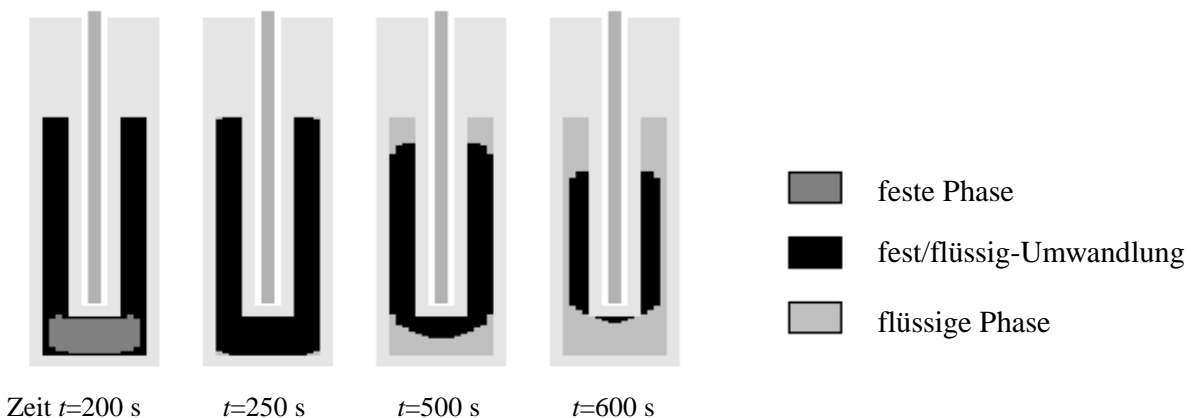


Abbildung 21: Simulation der Phasenumwandlungen in zwei Miniatur-Fixpunktzellen unterschiedlicher Geometrien.

Dargestellt sind die örtlichen Verteilungen der festen und flüssigen Phasen innerhalb des Fixpunktmaterials zu verschiedenen Zeitpunkten eines Schmelzvorgangs. Die Temperaturwerte des Thermoelement-Messortes bei den angegebenen Zeiten können den entsprechenden Temperaturverläufen in Abbildung 19 entnommen werden. Der Modellanordnung A liegen die geometrischen Relationen $d_a^2 = 1.3 \cdot D_i^2$ und $l_1 = 3 \cdot l_2$ zugrunde. Für Anordnung B gilt $d_a^2 = 4 \cdot D_i^2$ und $l_1 = 5 \cdot l_2$

senumwandlungen die Messung möglichst lang andauernder Fixpunktplateaus mit geringem Anstieg wünschenswert ist, leiten sich unter thermischen Gesichtspunkten für die konstruktive Gestaltung zylindrischer Miniatur-Fixpunktzellen folgende Forderungen ab:

- eine möglichst geringe Gesamtlänge des Fixpunktziegels, um den Einfluss äußerer Temperaturgradienten zu vermindern;
- die Platzierung von etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des gesamten Phasenumwandlungsmaterials im Ringspalt zwischen Tiegellinnen- und -außenzylinder;

- ein minimaler Außendurchmesser des Tiegelinnenzylinders D_i bei ausreichender Eintauchtiefe des Thermoelements ($l_1 \geq 4 \cdot l_2$);
- eine guter thermischer Kontakt des Temperatursensors zum Fixpunktmaterial durch die Verwendung gut temperaturleitfähiger Materialien für den Tiegelinnenzylinder und durch die Vermeidung unerwünschter Isolationsschichten (Luftspalte, Füllmaterialien o.ä.);
- eine weniger guter thermischer Kontakt zwischen Tiegelaußenzylinder und Messmedium durch den Einsatz von Tiegelmaterialeigenschaften mit geringerer Temperaturleitfähigkeit oder durch das Einbringen zusätzlicher Isolationsschichten um den Miniaturtiegel.

5.2.3 Wärmeleitungsvorgänge innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermoelements

Anhand von Simulationsrechnungen (Abbildung 22) lassen sich auch wesentliche Veränderungen der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus zeigen, die bei Variation der Geometrie oder der thermophysikalischen Materialeigenschaften anderer Komponenten eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements auftreten können.

Das Thermoelement erfasst einen Temperaturwert T , der von den sich in seinem Messort überlagernden Wärmeströmen \dot{Q} bestimmt wird (Abbildung 17). Neben den Wärmeströmen zwischen Fixpunktmaterial und Thermoelement-Messort sind dies auch direkte Wärmeströme zwischen dem Messort und dem Messmedium oder der Umgebung. Bei den hier diskutierten Bauformen von Miniaturfixpunkt-Thermometern (Abbildungen 15 c und 30) kommt es zu solchen Wärmetransporten vor allem durch Wärmeleitung entlang der Thermoelement-Drähte sowie entlang der Keramikkapillaren, die zu deren Führung und elektrischen Isolierung notwendig sind. Der Betrag der Wärmeströme wird dabei von den thermischen Kapazitäten und Widerständen der Thermodrähte und Keramikkapillaren, d. h. von deren Abmessungen und den thermophysikalischen Eigenschaften der Materialien, bestimmt.

Für die hier vorgestellten Simulationen wurde das Berechnungsmodell aus Abs. 5.2.2 verwendet. Der modellierte Miniaturtiegel ist mit Reinstaluminium gefüllt und entspricht in seinen Abmessungen und den verwendeten Materialien weitgehend der in Abs. 5.3.1 vorgestellten Bauform 3. Variiert wurde der thermische Widerstand der Thermodrähte, indem für deren Wärmeleitfähigkeit λ_{TE} Beträge von $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ und $75 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ angenommen wurde. Dies entspräche in der Realität der Verwendung eines PtRh10/Pt- und eines Pt/Pd-Thermopaars.

Der thermische Widerstand der Thermoelement-Kapillaren aus Al_2O_3 -Keramik ist abhängig von deren geometrischen Abmessungen. Für Querschnittsflächen A_K der Kapillaren von 5 mm^2 und 15 mm^2 sind entsprechende Simulationen durchgeführt worden. Diese Werte entsprechen den Querschnittsflächen realer Zweilochkapillaren mit einem Außendurchmesser von etwa 2.7 mm bzw. etwa 4.5 mm und Lochdurchmessern von etwa 0.7 mm , wie sie für die messtechnischen Untersuchungen verwendet wurden (Abs. 5.3).

Deutlich wird die signifikante Zunahme des Anstiegs der Schmelzplateaus bei Verringerung des thermischen Leitungswiderstandes sowohl der Thermodrähte als auch der Keramikkapillaren (Abbildung 22). Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Thermopaars um etwa 50% wirkt sich dabei in ähnlicher Weise aus wie eine Vergrößerung der Querschnittsfläche der Keramikkapillare A_K auf etwa das 3fache.

Kapillare und Fixpunktmaterial sind thermisch nur indirekt über andere thermische Widerstände (Luftschichten, Füllmaterialien etc.) miteinander verbunden. Die Thermodrähte stehen dagegen in direkterem thermischen Kontakt zum Fixpunktmaterial. Sie werden im Idealfall

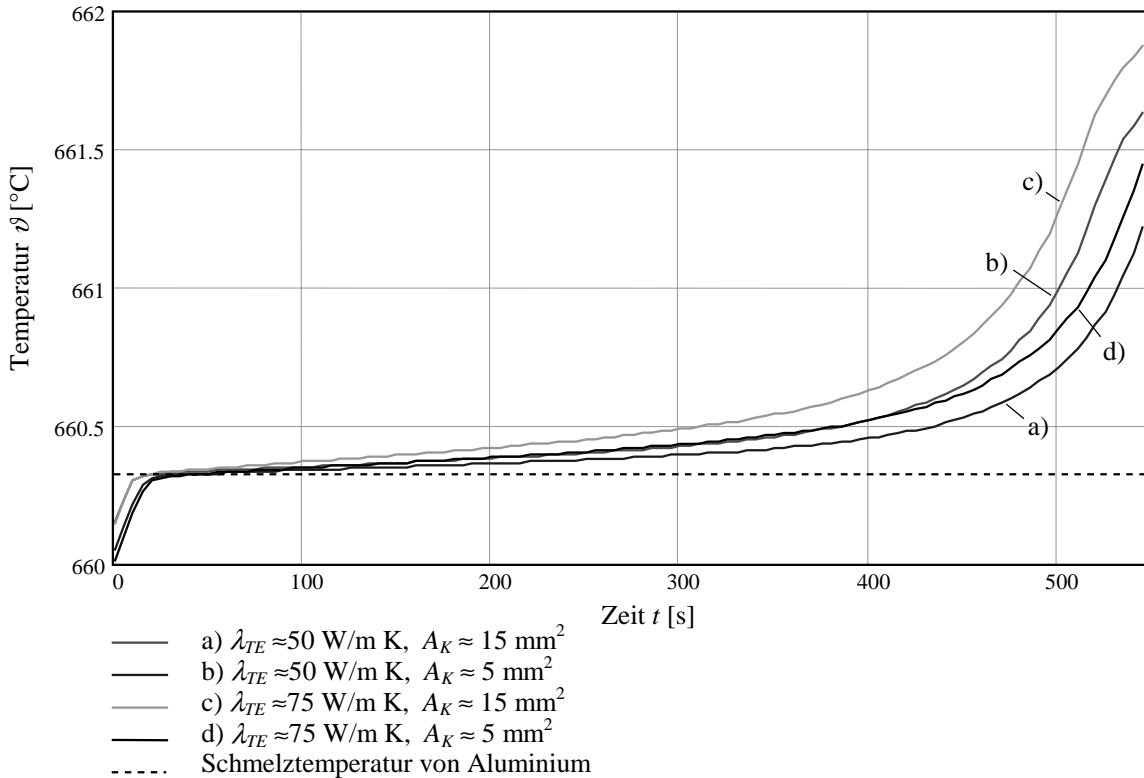


Abbildung 22: Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei Verwendung von Thermodraht-Materialien unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit λ_{TE} sowie bei verschiedenen Querschnittsflächen A_K der Kapillaren aus Al_2O_3 -Keramik

nur durch die dünne Keramikwand des Miniaturtiegels von diesem getrennt, so dass ihre thermophysikalischen Eigenschaften das gemessene Fixpunktplateau stärker beeinflussen.

Eine Minimierung des Einflusses von Wärmeableitungsvorgängen auf die gemessenen Phasenumwandlungsplateaus lässt sich somit vor allem durch die Verringerung der Temperaturleitfähigkeit der Thermodrähte erreichen. Soweit möglich sind Thermodrähte kleiner Querschnitte aus vergleichsweise schlecht wärmeleitfähigen Materialien zu bevorzugen.

5.2.4 Der Einfluss unterschiedlicher Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums auf die Miniaturfixpunkt-Plateaus

Die Änderungsgeschwindigkeit der Mediumstemperatur beim Aufheizen bzw. Abkühlen \dot{T}_M hat wesentliche Auswirkungen auf Formen und Temperaturwerte gemessener Fixpunktplateaus, wie anhand von Ergebnissen entsprechender Modellrechnungen gezeigt werden soll.

Grundlage der Simulationen ist wiederum der Modellansatz aus Abs. 5.2.2. Abmessungen und Materialien der modellierten Miniaturtiegel entsprechen weitgehend der in Abs. 5.3.1 vorgestellten Bauformen 1 und 3.

Abbildung 23 zeigt exemplarisch Simulationsergebnisse von Schmelzvorgängen bei verschiedenen, als konstant angenommenen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten \dot{T}_M (Aufheizraten) des Messmediums bei homogener äußerer Temperaturverteilung entlang der z-Achse des Miniaturfixpunkt-Thermoelements ($\frac{\delta T_M}{\delta z} \equiv 0$).

Deutlich wird die Abnahme der Dauer der messbaren Phasenumwandlungsplateaus t_{Ph} mit zunehmender Aufheizrate. Je schneller sich die Temperatur des Messmediums erhöht, um

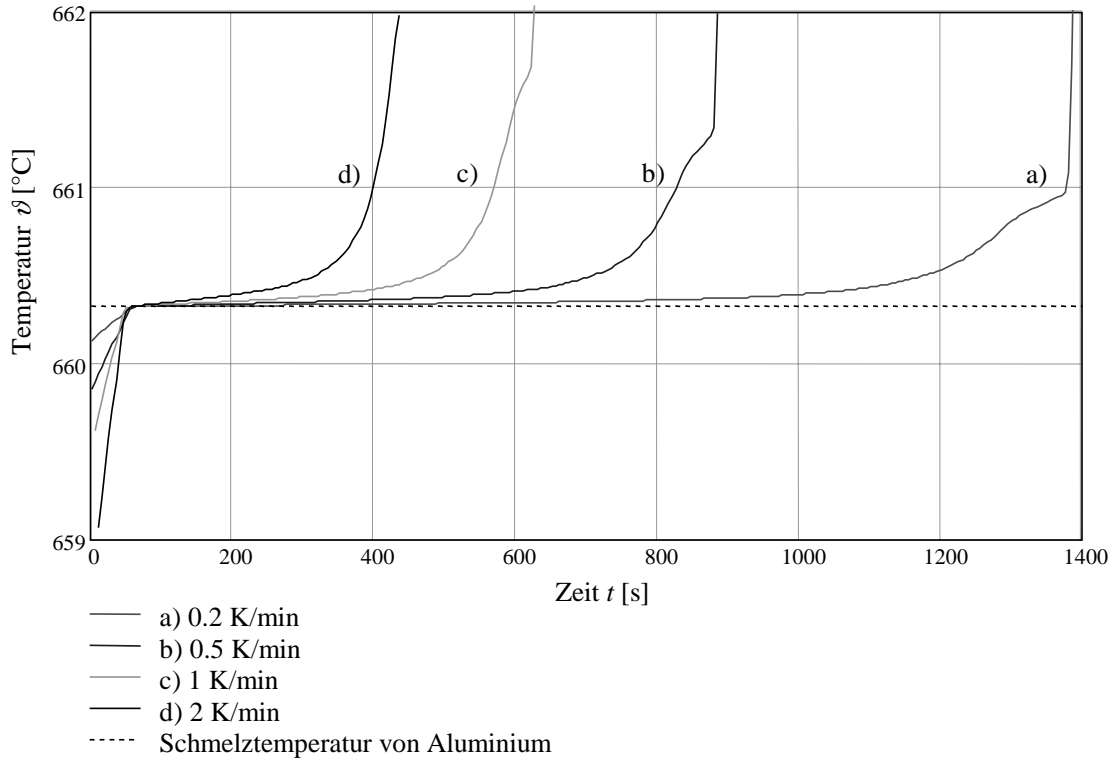


Abbildung 23: Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten des Messmediums \dot{T}_M , modelliert wurde ein Miniaturtiegel der Bauform 1 nach Abbildung 29

so größer sind die Temperaturgradienten, die sich zwischen Medium und Fixpunktmaterial während der Phasenumwandlung ausbilden. Sie bewirken eine Zunahme der wirksamen Wärmeströme, so dass die Latente Schmelzwärmemenge L vom Phasenumwandlungsmaterial in kürzerer Zeit aufgenommen werden kann.

Zu beobachten ist außerdem ein Anwachsen des absoluten Anstiegs der Schmelzplateaus bei größeren Aufheizgeschwindigkeiten. Der Temperatursensor ist thermisch nicht vollständig entkoppelt vom Messmedium. Die größeren Temperaturgradienten bei schnelleren Aufheizvorgängen bewirken ebenfalls eine Zunahme der Wärmeströme, die direkt zwischen Messmedium und Sensor ohne Einbeziehung des Phasenumwandlungsmaterials fließen. Die Temperatur des Sensors erhöht sich, obwohl der Schmelzvorgang des Fixpunktmaterials noch nicht abgeschlossen, dessen Temperatur noch nahezu konstant ist.

Eine Auswertung der Miniaturfixpunkt-Plateaus nach den in Abs. 5.1 vorgestellten Methoden, eine Approximation der Fixpunkttemperaturen und die Berechnung von Plateaukennwerten, macht weitere Abhängigkeiten deutlich, die charakteristisch sind für Miniatur-Fixpunktzellen dieser Bauformen:

Anstiegsquotient ζ_{Ph} : Im Gegensatz zu den absoluten Plateauneigungen zeigt der Anstiegsquotient ζ_{Ph} nur eine geringe Abhängigkeit von der Aufheiz- oder Abkühlrate des Messmediums \dot{T}_M (Abbildung 24). Er wurde definiert als das Verhältnis der gemessenen Plateauanstiege zur Änderungsgeschwindigkeit der Mediumstemperatur während der Phasenumwandlung (Gl. 52). Beide Temperaturanstiege werden im Wesentlichen von den gleichen thermischen Widerständen R_{th} und Kapazitäten C_{th} , d. h. von den geometrischen und thermophysikali-

schen Eigenschaften der Miniaturzelle und des Thermometeraufbaus bestimmt. Diese ändern sich kaum bei den verschiedenen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten im eingeschränkten Temperaturbereich. Idealerweise ist der Quotient aus den Anstiegen der approximierten Geraden ζ_{Ph} nahezu unabhängig von der Temperaturänderungsgeschwindigkeit \dot{T}_M .

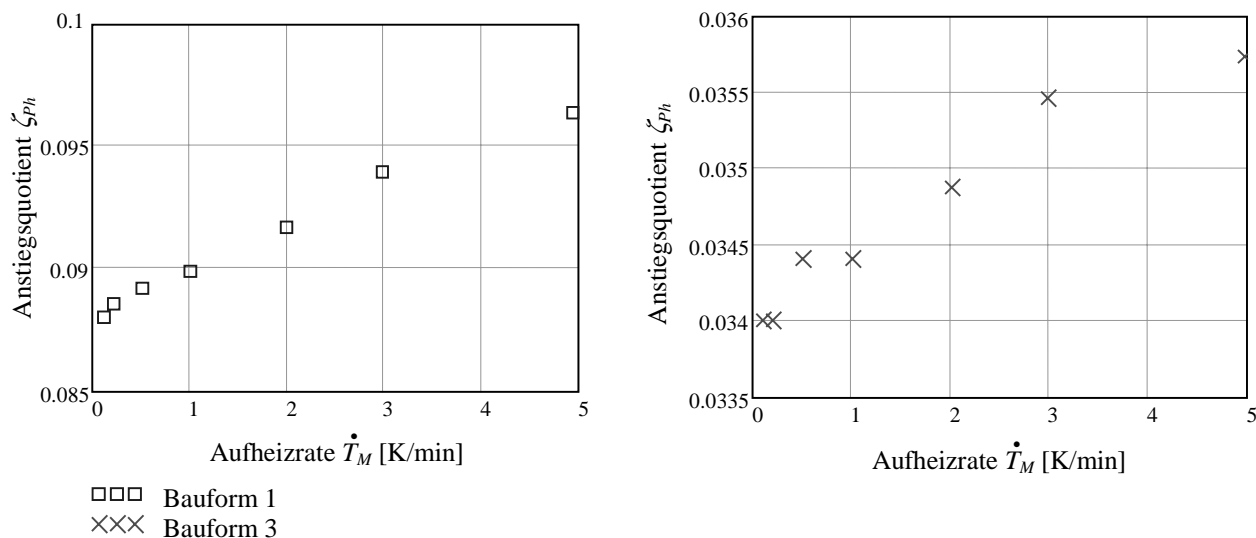


Abbildung 24: Berechnete Anstiegsquotienten ζ_{Ph} der simulierten Schmelzvorgänge in Abhängigkeit von der angenommenen Aufheizrate \dot{T}_M ; links für Tiegelbauform 1 und rechts für Tiegelbauform 3 (Abbildung 29)

In der Realität variiert ζ_{Ph} in geringem Maße in Abhängigkeit von der Aufheizrate \dot{T}_M (Abbildung 24). Die Mehrdimensionalität der Wärmetransportvorgänge und die unterschiedliche Dynamik der einzelnen relevanten Wärmeströme in Abhängigkeit von den wirksamen thermischen Widerständen und Kapazitäten können wie in diesem Beispiel zur Folge haben, dass die absolute Neigung der Phasenumwandlungsplateaus mit wachsender Aufheizrate des Messmedium überproportional zunimmt. Bei anderen Miniaturtiegelanordnungen ergibt sich ein eher unterproportionales Anwachsen der Plateauneigungen. ζ_{Ph} wird dann bei größeren Temperaturänderungsgeschwindigkeiten des Messmediums \dot{T}_M etwas kleiner. Insgesamt ist zu beobachten, dass bei kleineren Absolutwerten für ζ_{Ph} auch dessen relative Variation mit der Aufheizrate \dot{T}_M geringer ist (Abbildung 24).

Flächeninhalt A_{Ph} : Ebenfalls vergleichsweise gering ist die Abhängigkeit des Flächeninhalts A_{Ph} von der Temperaturänderungsgeschwindigkeit \dot{T}_M (Abbildung 25). Diese Fläche wird vom extrapolierten Temperaturverlauf ohne Phasenumwandlung und dem tatsächlich gemessenen Temperaturverlauf aufgespannt (vgl. Abbildung 16). Die zu beobachtende Abnahme der Flächeninhalte bei größeren Aufheizraten steht in Zusammenhang mit der überproportionalen Zunahme der absoluten Plateauneigungen bzw. dem Anwachsen der Anstiegsquotienten ζ_{Ph} .

Sind bei realen Miniaturfixpunkt-Plateaus signifikante Abweichungen dieses Parameters A_{Ph} von einem bekannten mittleren Wert bei ansonsten gleichen Einsatzbedingungen zu verzeichnen, kommen dafür mögliche Veränderungen des Thermometeraufbaus bzw. der Miniaturzelle oder Verunreinigungen des Fixpunktmaterials als Ursache in Betracht.

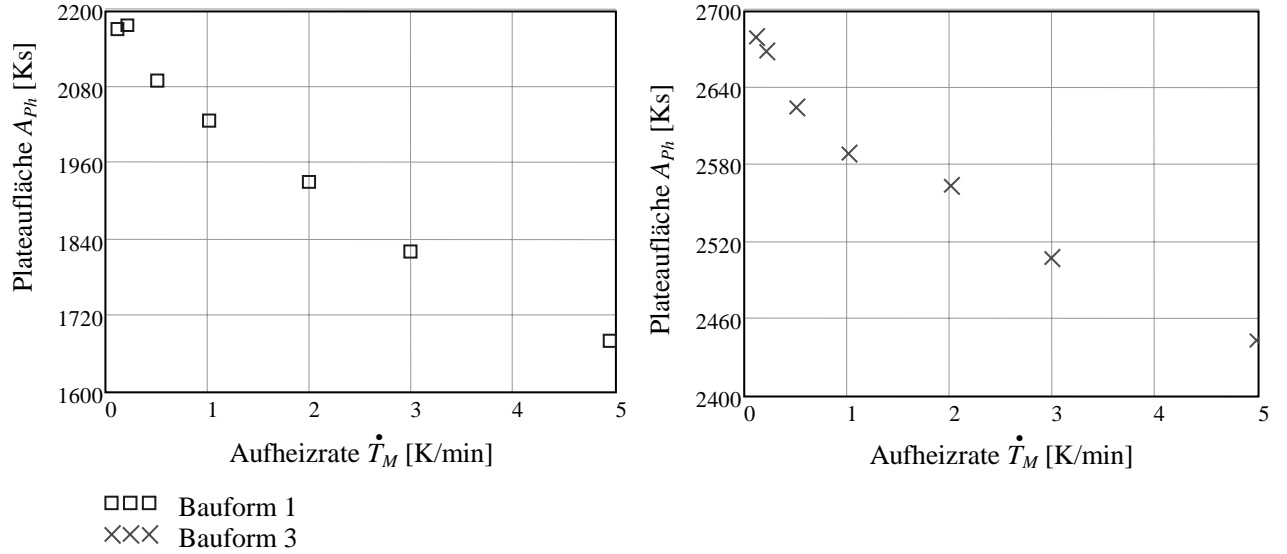


Abbildung 25: Berechnete Flächeninhalte A_{Ph} der simulierten Schmelzvorgänge in Abhängigkeit von der angenommenen Aufheizrate \dot{T}_M ; links: Modell der Tiegelbauform 1, rechts für Tiegelbauform 3

Approximierte Fixpunkttemperatur T_{MFP} : Das angewandte Auswerteverfahren der Plateaunachbildung mittels Geraden (Abs. 5.1) liefert insbesondere bei Aufheizraten < 1 K/min Fixpunkttemperaturen, die der als richtig angenommenen Schmelztemperatur sehr nahe kommen. Bei schnelleren Aufheizvorgängen sind signifikante Abweichungen der so interpolierten Schmelztemperaturen T_{MFP} vom vorgegebenen Wert ($t_{90_{Al}} = 660.323$ °C) möglich (Abbildung 26). Auch dieser Effekt ist auf die nicht ideale thermische Kopplung von Temperatursensor und Fixpunktmaterial zurückzuführen. Es kommt zu Wärmeströmen vom Messmedium über das Sensorelement zum Phasenumwandlungsmaterial, hier vor allem entlang von Thermoelementdrähten und Keramikkapillaren. Mit zunehmenden Temperaturgradienten, wie sie bei größeren Aufheizraten \dot{T}_M zu beobachten sind, ist ein Anwachsen dieser Wärmeströme zu verzeichnen. Die vorhandenen thermischen Widerstände R_{th} und Kapazitäten C_{th} zwischen Phasenumwandlungsmaterial und Temperatursensor haben dann entsprechende Temperaturdifferenzen zu Folge. Dieser Zusammenhang zwischen ΔT_{MFP} und \dot{T}_M ist für die hier modellierten Miniaturtiegel-Sensor-Anordnungen nichtlinear.

Eine Erhöhung des Grades der thermischen Kopplung zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial, beispielsweise durch Verringerung wirksamer Widerstände zwischen Fixpunktmaterial und Sensor oder Vergrößerung solcher zwischen Sensorelement und Messmedium, führt zu einer Verringerung der Unsicherheit bei der Approximation der Miniaturfixpunkttemperaturen. Simulationen mit verschiedenen Tiegelbauformen machen dies deutlich. Weisen die Schmelzplateaus ein vergleichsweise großes Anstiegsverhältnis auf (Bauform 1: $\zeta_{Ph} \simeq 1/11$, vgl. Abbildung 24), ist auch mit einer relativ großen Abweichung ΔT_{MFP} der interpolierten Fixpunkttemperaturen vom richtigen Wert zu rechnen. Sie kann bei schnelleren Aufheizvorgängen durchaus mehr als 0.1 K ausmachen. Andere Bauformen ermöglichen einen höheren Grad der thermischen Kopplung und damit Phasenumwandlungsplateaus mit deutlich kleineren Anstiegsquotienten (Bauform 3: $\zeta_{Ph} \simeq 1/28$, vgl. Abbildung 24). Selbst bei Aufheizraten \dot{T}_M um 5 K/min ergeben sich hier nur Approximationsfehler ΔT_{MFP} von weniger als 50 mK (Abbildung 26).

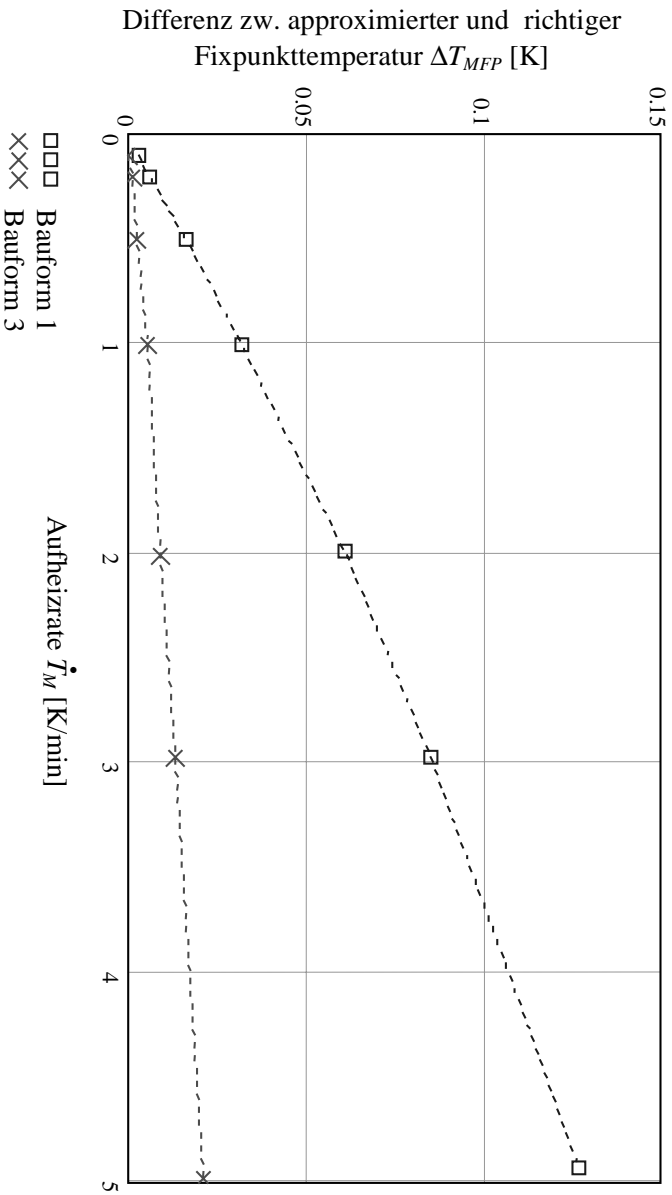


Abbildung 26: Differenzen ΔT_{MFP} zwischen den approximierten Fixpunkttemperaturen T_{MFP} und der mit $T_{90,M} = 933.472$ K vorgegebenen Schmelztemperatur des Fixpunktmaterials in Abhängigkeit von der Aufheizrate des Messmediums \dot{T}_M , wie sie sich bei Auswertung simulierter Schmelzplateaus der Tiegelbauformen 1 und 3 (nach Abbildung 29) ergeben

Die Minimierung von ζ_{Ph} ist damit eines der wichtigsten thermischen Optimierungskriterien für Miniaturfixpunkt-Anordnungen.

5.2.5 Äußere axiale Temperaturverteilungen um das Miniaturfixpunkt-Thermometer

Die angenommene Homogenität des äußeren Temperaturfelds über einen großen Längenbereich des Miniaturfixpunkt-Thermometers ist eine Randbedingung der bislang diskutierten Modellierungen. Für viele reale Thermometerbauten trifft dies nur näherungsweise zu. Vor allem axiale äußere Temperaturgradienten im Bereich der Miniaturzelle können zu Veränderungen bei Wärmeströmen und Temperaturverteilungen innerhalb des Thermometers führen, die sich auf die Form gemessener Miniaturfixpunkt-Plateaus und auf die daraus approximierten Fixpunkttemperaturen auswirken.

Auch diese Effekte lassen sich mit Hilfe geeigneter Simulationsrechnungen nachweisen. Für zwei typische axiale Temperaturverteilungen in Thermometerbauten, wie sie relativ häufig in Labor-Rohröfen oder in Temperaturmessstellen von Rohrleitungen [9] anzutreffen sind, soll dies exemplarisch gezeigt werden.

Den Simulationen liegen wiederum Modelle aluminiumgefüllter Miniatur-Fixpunktzellen der Bauformen 1 und 3 (Abbildung 29) zugrunde. Geometrie und Einbaubedingungen des modellierten Thermometers sowie die angenommenen Wärmeübergangsbedingungen sind unverändert und entsprechen der in Abs. 5.2.2 vorgestellten Modellanordnung. Die vorgegebene Aufheizrate des Messmedium \dot{T}_M beträgt etwa 1 K/min.

Statt der homogenen Temperaturverteilung im Bereich $z = 0 \dots 200$ mm (Abs. 5.2.4) soll angenommen werden, dass sich die Mediumstemperatur T_M entlang der z-Achse des Miniatur-

fixpunkt-Thermometers gemäß einer hyperbolischen Funktion ändert. Für diese wird der Ort ihres Maximums variiert. Bei Temperaturprofil 1 befindet es sich im Bereich des Bodens der Miniaturzelle ($z \simeq 0$), bei Profil 2 oberhalb derselben bei etwa $z \simeq 35$ mm (Abbildung 27). Diese Verteilungen der Temperaturen $T_M(z)$ und damit die ortsabhängigen Temperaturgradienten entlang der Thermometeraußenwand zwischen 0.3 und 1 K/cm im Bereich des Miniaturtiegels bleiben auch während der modellierten Aufheizvorgänge nahezu erhalten.

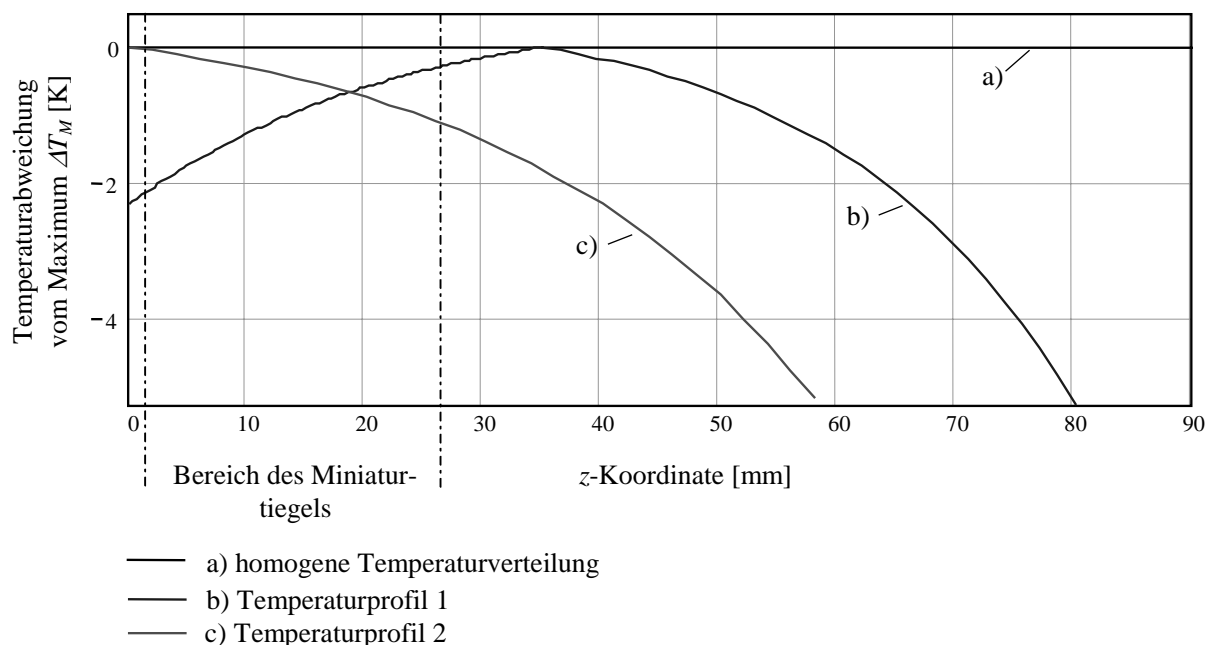


Abbildung 27: Angenommene Temperaturprofile entlang der z -Achse des modellierten Miniaturfixpunkt-Thermometers.

Dargestellt sind im Bereich der Miniaturzelle die Differenzen zwischen der jeweiligen örtlichen Temperatur $T_M(z)$ und dem Maximalwert der Mediumstemperatur T_M .

Die Art der Temperaturfelder um ein Miniaturfixpunkt-Thermometer hat in zweierlei Hinsicht Auswirkungen auf die gemessenen Fixpunktplateaus. Zum einen beeinflusst sie den Phasenumwandlungsprozess selbst. Vor allem Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit der Fest/flüssig-Phasengrenzen innerhalb des Miniaturtiegels werden auch von der äußeren Temperaturverteilung bestimmt. Vorhandene Tendenzen zur Messung von Mehrfachplateaus, wie sie bei entsprechender Tiegelgeometrie bestehen (s. Abs. 5.2.2), können je nach Art der äußeren Temperaturfelder verstärkt, ggf. aber auch vermindert werden. Bei den hier modellierten Miniaturtiegel-Bauformen sind solche Tendenzen eher gering.

Zum zweiten haben die äußeren Temperaturverteilungen Auswirkungen auf die Temperaturgradienten und -verteilungen im Inneren des Miniaturfixpunkt-Thermometers. Größe und Richtung direkter Wärmeströme zwischen Messmedium, Umgebung und Sensorelement während der Phasenumwandlung können je nach äußerem Temperaturprofil variieren. In Abhängigkeit von den wirksamen thermischen Widerständen R_{th} und Kapazitäten C_{th} der Anordnung kann es zur Zunahme solcher Wärmeströme zwischen Messmedium und Sensorelement kommen, die dessen Temperatur erhöhen. Ebenso ist der entgegengesetzte Fall möglich: Wärmeableitungseffekte vom Sensor zu Bereichen des Messmediums mit niedrigerer Temperatur bzw. zur Umgebung verringern die Sensortemperatur.

Miniaturfixpunkt-Plateaus, die bei verschiedenen äußeren Temperaturprofilen gemessen werden, können sich somit in ihrer Charakteristik, vor allem aber in ihren Temperaturwerten

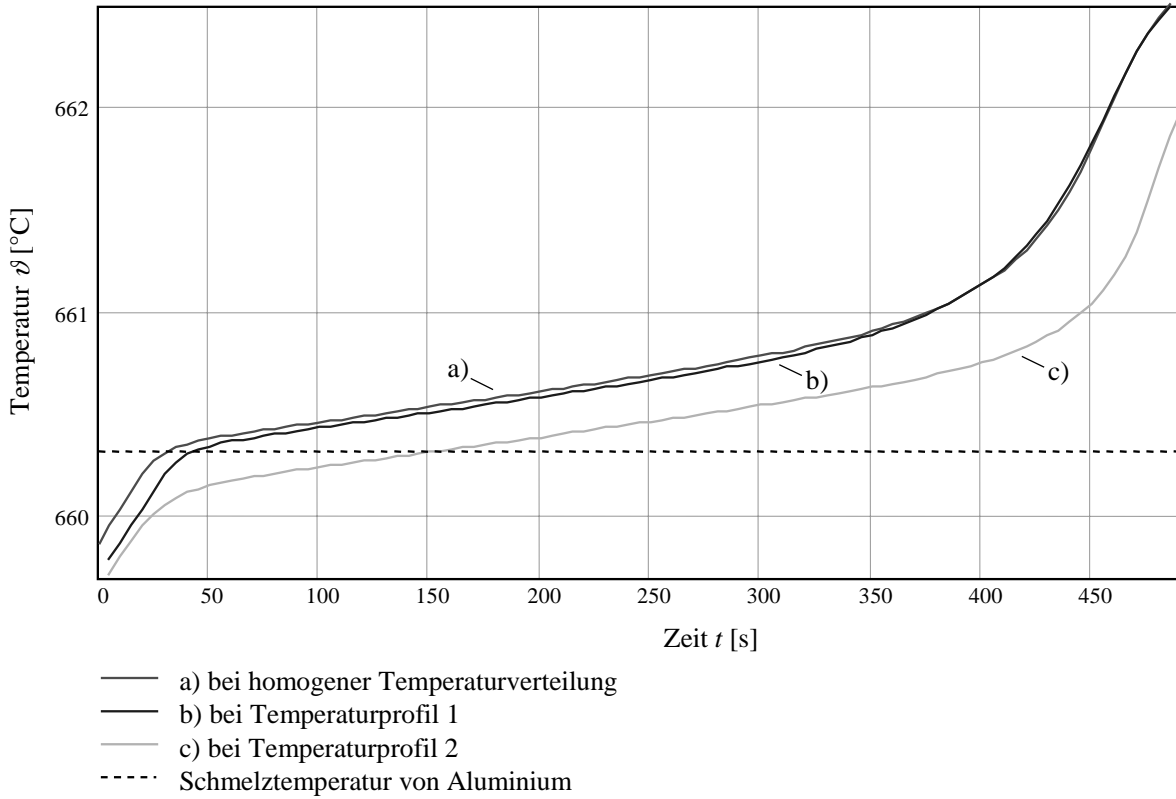


Abbildung 28: Simulation der bei unterschiedlichen Temperaturprofilen (Abbildung 27) erfassbaren Schmelzplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1. Phasenumwandlungsmaterial ist Aluminium. Die angenommene Aufheizrate des Messmediums \dot{T}_M beträgt etwa 1 K/min.

unterscheiden (Abbildung 28). Eine Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen aus solchen Miniaturfixpunkt-Plateaus ist ggf. mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Je nach Art des äußeren Temperaturprofils können die approximierten Fixpunkttemperatur T_{MFP} in positiver oder negativer Richtung von der tatsächlichen Phasenumwandlungstemperatur abweichen (Tabelle 1). Der jeweilige Betrag dieser Differenzen $|\Delta T_{MFP}|$ ist dabei abhängig von der Art der verwendeten Miniatur-Fixpunktzelle.

	Bauform 1	Bauform 3
homogene Temperaturverteilung	+32 mK	+4 mK
Temperaturprofil 1	+8 mK	+17 mK
Temperaturprofil 2	-186 mK	-41 mK

Tabelle 1: Abweichungen ΔT_{MFP} der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperaturen T_{MFP} von der vorgegebenen Phasenumwandlungstemperatur ($T_{90_{Al}} = 933.472 \text{ K}$) des Fixpunktmaterials bei unterschiedlichen Temperaturverteilungen innerhalb des Messmediums (vgl. Abbildung 27) und verschiedenen Miniaturtiegel-Bauformen. Die angenommene Aufheizrate \dot{T}_M beträgt etwa 1 K/min.

Werden Bauformen mit vergleichsweise geringer thermischer Kopplung von Sensorelement und Fixpunktmaterial und demzufolge relativ großen Plateauanstiegsquotienten (z. B. Bauform 1: $\zeta_{Ph} \simeq 1/11$) verwendet, sind diese Abweichungen in der Regel größer als bei Miniatur-

Fixpunktzellen, die kleine ζ_{Ph} -Werte ermöglichen (Bauform 3). Eine homogene äußere Temperaturverteilung (Abs. 5.2.4) hat dabei nicht zwangsläufig eine minimale Abweichung $|\Delta T_{MFP}|$ zur Folge.

In der Praxis sind häufig nur ungenaue Kenntnisse vorhanden über die Art der jeweiligen Temperaturverteilung um das Miniaturfixpunkt-Thermometer. Die Minimierung des Anstiegsquotienten ζ_{Ph} gemessener Phasenumwandlungsplateaus ist auch unter diesem Gesichtspunkt entscheidendes Kriterium bei der thermischen Optimierung von Miniaturfixpunkt-Anordnungen.

5.3 Experimentelle Untersuchungen mit Miniatur-Fixpunktzellen unterschiedlicher Bauformen

Die vorgestellten Bauformen stellen bezüglich ihrer Konstruktions- und Herstellungsweise sowie ihrer messtechnischen Eigenschaften einzelne Etappen in der Entwicklung von bekannten Mustern (Abs. 4.3) hin zu industriell einsetzbaren, langzeitstabilen Miniatur-Fixpunktzellen dar. Eine stetige Miniaturisierung der Zellen bei nahezu konstantem Füllvolumen, die Verfeinerung der Technologien zum Füllen und Verschließen der Tiegel und die Steigerung der nachweisbaren thermischen und mechanischen Stabilität der Fixpunktzellen auf über ein Jahr sind Ergebnisse dieses Optimierungsprozesses.

Anhand der Messungen lassen sich die Ergebnisse der Modellierungen und Simulationen zum Einfluss von Tiegelgeometrie und -materialien auf die Phasenumwandlungsplateaus (Abs. 5.2.2) verifizieren. Ebenso können experimentell Veränderungen der gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus oder Verschiebungen der daraus approximierten Fixpunkttemperatur nachgewiesen werden, die bei Veränderungen im Thermometeraufbau, Variationen der Aufheizrate des Messmediums oder bei inhomogenen äußeren Temperaturfeldern eintreten können (Abs. 5.2.3 ff.).

5.3.1 Verwendete Bauformen und Messanordnungen

Bauform 1 (Abbildung 29) lehnt sich in seiner konstruktiven Gestaltung noch stark an bereits bekannte Miniaturtiegel [27, 28] an. Innen- und Außenzylinder des zweiteiligen Tiegels bestehen aus Aluminiumoxid-Keramik einer Wandstärke von ca. 0.5...0.7 mm. Das Verhältnis der Querschnittsflächen (d_a^2/D_i^2) beträgt etwa 2.25 bei einer Eintauchtiefe $l_1 \cong 2 \cdot l_2$ (s. Abbildung 18). Dieser Miniaturtiegel kann maximal 110 mm³ eines Phasenumwandlungsmaterials aufnehmen und wird durch einen Ring aus Al₂O₃-Keramik und Keramik Kitt verschlossen.

Tiegelbauform 2 besteht vollständig aus Aluminiumnitrid-Keramik. Durch die Verringerung des Außendurchmessers und der Wandstärke auf etwa 4 mm bzw. 0.3 mm ergibt sich eine etwas andere Verteilung der maximal 70 mm³ Phasenumwandlungsmaterial innerhalb des Tiegels. So beträgt das Verhältnis der Tiegelquerschnittsflächen (d_a^2/D_i^2) nur noch etwa 1.65 und das der Längen $l_1/l_2 \cong 3$. Verschlossen werden diese Miniaturtiegel bei einer Temperatur deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des gekapselten Phasenumwandlungsmaterials. Angepasste Kegelschliffe an Tiegelinnen- und -außenzylinder (Konuspassung) dienen dabei sowohl zur zentrischen Positionierung des Innenzylinders als auch zur Herstellung einer kraftschlüssigen Verbindung zwischen beiden Tiegelteilen [26]. Mikroöffnungen gewährleisten einen Druckausgleich.

Die äußeren Abmessungen und Wandstärken von Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 3 (Abbildung 29) wurden gegenüber Bauform 2 kaum geändert. Durch Modifikationen an der

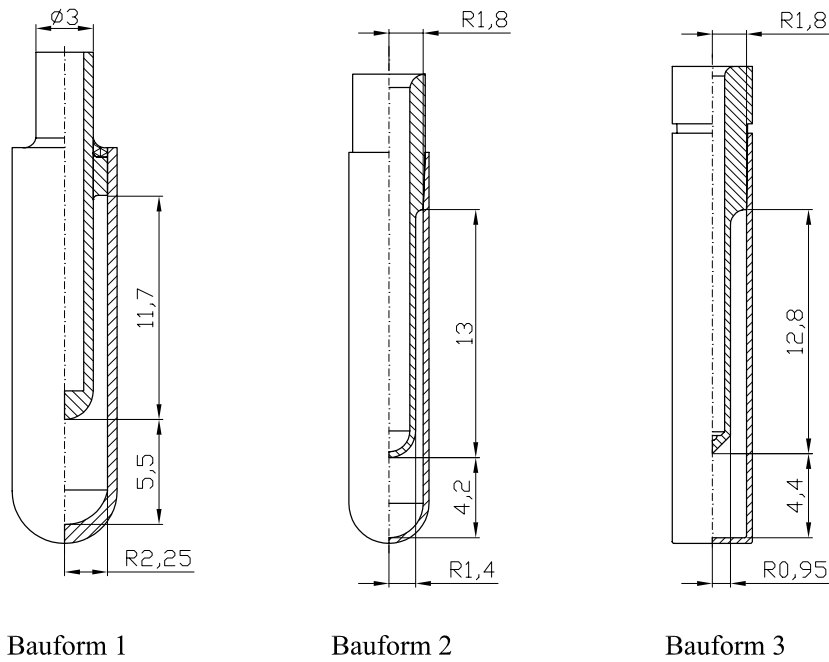


Abbildung 29: Miniatur-Fixpunktzellen; Baupform 1: vollständig aus Al_2O_3 -Keramik, Baupform 2: alle Teile aus AlN -Keramik; Baupform 3: der Tiegelinnenzylinder besteht aus AlN -Keramik, der Außenzylinder aus Al_2O_3 -Keramik

Form des Tiegelinnenzylinders (Aluminiumnitrid-Keramik) und des Außentiegels (Al_2O_3 -Keramik) konnte das maximale Füllvolumens auf etwa 120 mm^3 vergrößert werden. Rund $\frac{2}{3}$ dieses Volumens entfallen dabei auf den Ringspalt zwischen Innen- und Außenzylinder des Tiegels. Die Werte für die charakteristischen Quotienten aus den beiden Tiegelquerschnittsflächen d_a^2/D_i^2 und den Längen l_1/l_2 belaufen sich bei diesen Miniaturtiegeln auf etwa 3.6 bzw. $\cong 3$.

Zusätzlich zu Kegelschliffen an Innen- und Außenzylinder kann für einen sicheren Verschluss dieses Tiegels die unterschiedliche thermische Ausdehnung der beiden Tiegelmaterialien genutzt werden. Aluminiumoxid-Keramik dehnt sich bei Temperaturerhöhung etwas mehr aus als AlN -Keramik, so dass sich beim Abkühlen ein „Aufschrumpf“-Effekt erzielen lässt.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Miniatur-Fixpunktzellen in Thermo-elemente integriert (Abbildung 30). Als Ummantelung dienten einseitig geschlossene Keramikrohre (Al_2O_3) mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von etwa 1 mm. Als Temperatursensoren kamen PtRh10/Pt-Thermo-elemente zum Einsatz. Deren etwa 0.35 mm dicken Drähte wurden mit Hilfe von Keramikkapillaren (Al_2O_3) elektrisch voneinander isoliert. Im Bereich des Tiegels waren dies Zweilochkapillaren mit angepassten Abmessungen. Oberhalb davon wurden Mehrlochkapillaren größerer Durchmesser verwendet.

Die Thermodrähte waren über Ausgleichsleitungen an ein Digitalvoltmeter (Auflösung 10 nV) angeschlossen. Die Vergleichstellentemperatur wurde mit Hilfe eines Wasser-Eis-Gemisches konstant auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten (vgl. Abbildung 1). Für die Messungen sind die Miniaturfixpunkt-Thermo-elemente in Rohröfen platziert worden, wobei zur Homogenisierung des Temperaturprofils dieser Öfen Wärmerohre (heat pipes) eingesetzt wurden. Zur Regelung der Ofentemperaturen, zur Initiierung der periodischen Messung der Thermospannungen (Abtast-rate ca. 10 s) sowie zur Messwertspeicherung kam ein PC mit entsprechender Software zum Einsatz.

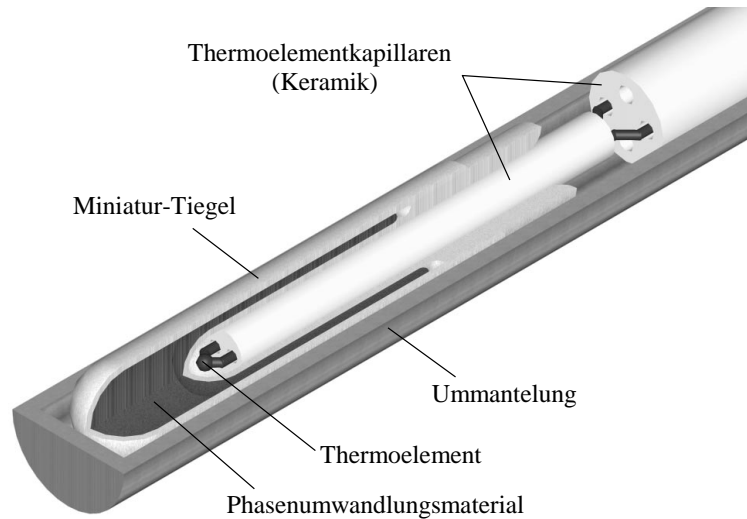


Abbildung 30: Schematische Schnittdarstellung des vorderen Teils eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2

5.3.2 Charakteristische Phasenumwandlungsplateaus

In den charakteristischen Formen der gemessenen Fixpunktplateaus spiegeln sich auch die deutlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Miniaturtiegel-Bauformen bei Geometrien und thermophysikalischen Eigenschaften der verwendeten Tiegelmateriale wider.

Bauform 1 Miniatur-Fixpunktzellen dieser Bauform entsprechen weitgehend aus der Literatur bekannten Mustern [27, 28]. Die mit ihnen realisierten Phasenumwandlungsplateaus sind daher ähnlich. Beginn und Ende der Phasenumwandlung sind bei Schmelzplateaus klar erkennbar. Das Verhältnis der Geradenanstiege ζ_{Ph} (Gl. 52) beträgt etwa $1/10$.

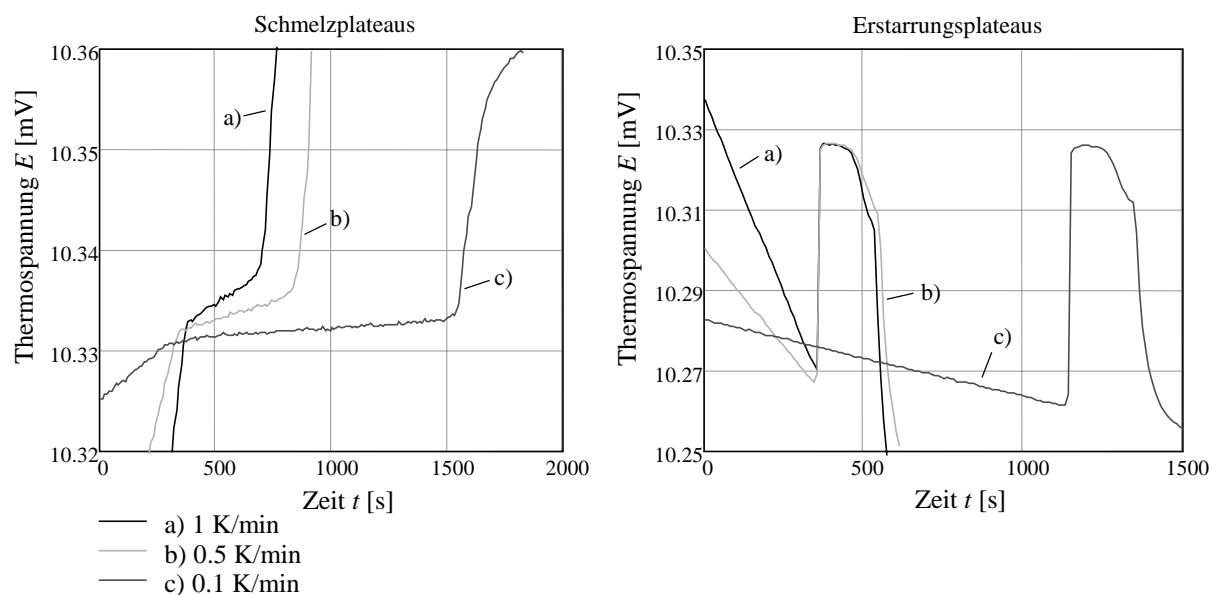


Abbildung 31: Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1, die bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums T_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen wurden.

Die Werte für Schmelztemperaturen lassen sich anhand der Schmelzplateaus bis zu Aufheizraten von etwa 5 K/min reproduzierbar ermitteln. Eine Bestimmung von Erstarrungstemperaturen der Reinstmetalle ist mit diesen Miniatur-Fixpunktzellen vergleichsweise unsicher. Während der Erstarrungsprozesse sind Unterkühlungen des Metalls (Aluminium, Gold) von teilweise -10 K und mehr zu verzeichnen, die die auswertbaren Phasenumwandlungsplateaus verkürzen. Bei ebenfalls beobachteten sehr großen Unterkühlungen von bis zu -30 K ist eine Auswertung nicht mehr möglich.

Bauform 2 Phasenumwandlungsplateaus, die mit diesem Fixpunktzellentyp realisiert werden, weisen einen geringeren Plateauanstieg auf. Vor allem aufgrund ihrer anderen Abmessungen (d_a^2/D_i^2 , l_1/l_2) ermöglicht diese Tiegelbauform einen höheren Grad an thermischer Kopplung zwischen Sensor und Phasenumwandlungsmaterial. Der Quotient ζ_{Ph} beträgt etwa $1/20$. Auswertbare Schmelz- und Erstarrungsplateaus lassen sich mit dieser Miniatur-Fixpunktzellen bis zu einer maximalen Aufheiz- bzw. Abkühlrate \dot{T}_M von etwa 2 K/min messen.

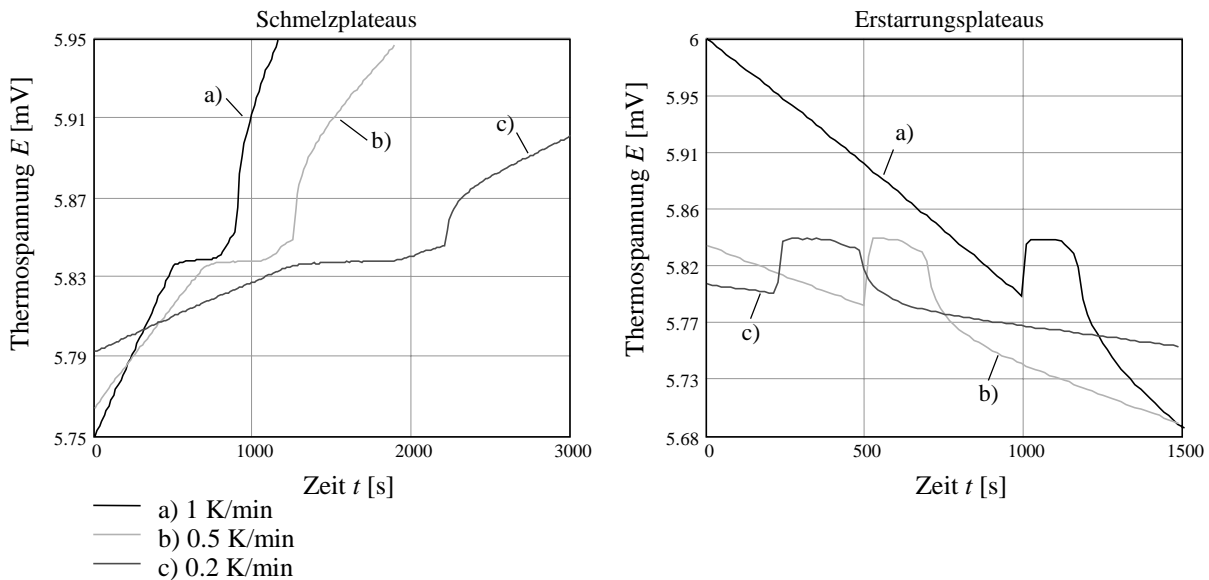


Abbildung 32: Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2, bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten \dot{T}_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen. Phasenumwandlungsmaterial ist Aluminium.

Die zu beobachtenden Unterkühlungen bei Erstarrungsprozessen sind geringer, was sich auch auf das gegenüber Bauform 1 geänderte Tiegelmaterial zurückführen lässt. Aluminiumnitrid- und Aluminiumoxid-Keramik unterscheiden sich bezüglich ihrer Benetzbarkeit durch Metallschmelzen und ihrer Oberflächenstruktur (Abs. 2.1.2.3).

Eine Besonderheit der mit diesen Fixpunktzellen gemessenen Plateaus ist das signifikante und reproduzierbare „Verschleifen“ am Ende des Phasenumwandlungsprozesses. Wie anhand von Modellrechnungen demonstriert wurde (Abs. 5.2.2), liegt dies vor allem in den geometrischen Abmessungen des Tiegels begründet. Durch das Verhältnis der Querschnittsflächen von Außen- und Innenzylinder ($d_a^2 = 1.65 \cdot D_i^2$) wird eine Verteilung des Phasenumwandlungsmaterials innerhalb des Tiegels (Abs. 5.2.2) vorgegeben, die eine bevorzugt axiale Ausbreitung der Phasenumwandlungsgrenzen begünstigt (Abbildung 33). Sobald die Fest/flüssig-Phasengrenze die Sensorposition passiert hat, setzt wieder ein axialer Wärmetransport über das Phasenumwandlungsmaterial ein. Die Temperatur des Sensor erhöht sich bereits, obwohl die Phasen-

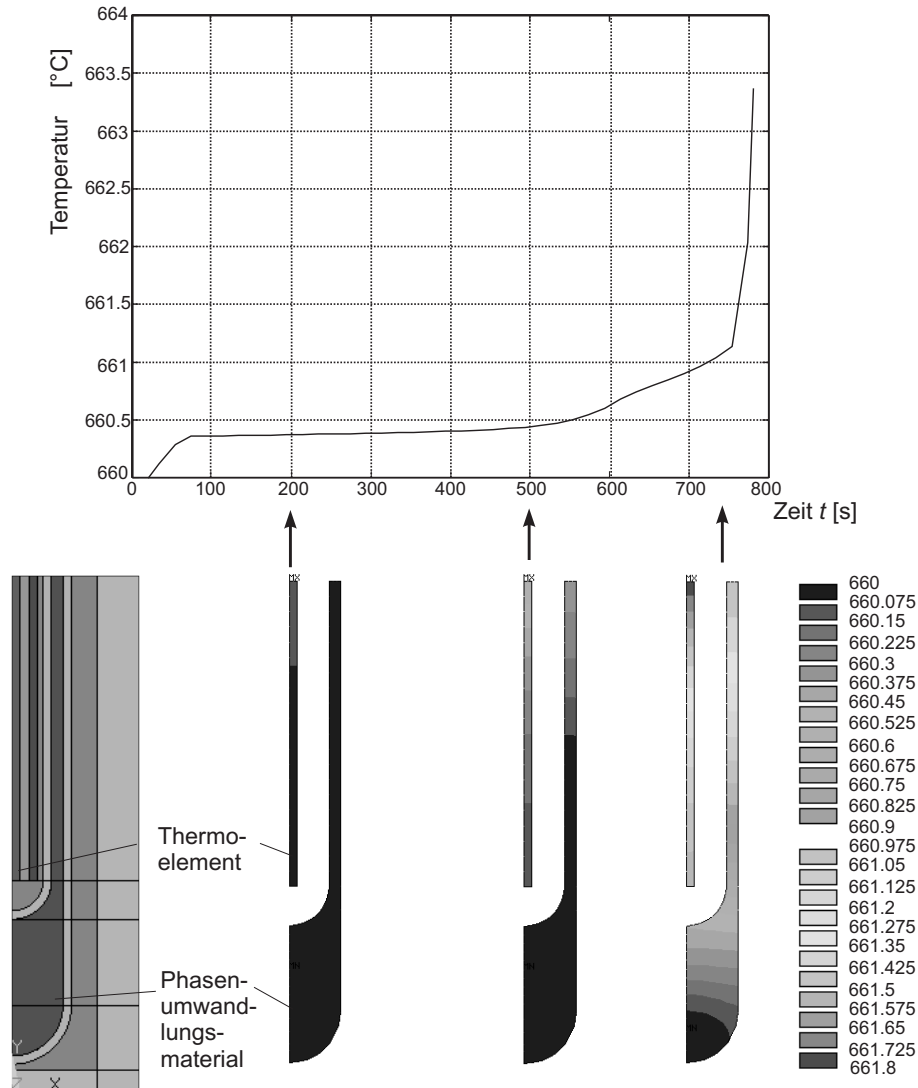


Abbildung 33: Simulation des vom Thermoelement gemessenen Temperaturverlaufs (oben) mit den dazugehörigen, berechneten Temperaturverteilungen im Miniaturtiegel (Bauform 2, Aluminium-Füllung) zu verschiedenen Zeiten der Phasenumwandlung (unten Mitte). Schematische Darstellung der Modellgeometrie unten links.

umwandlung von Teilen des Fixpunktmaterials am Tiegelboden noch nicht abgeschlossen ist. Die zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur nutzbare Plateaulänge wird dadurch verkürzt.

Bauform 3 Einen sehr geringen Anstieg weisen Phasenumwandlungsplateaus auf, die mit Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 3 gemessen werden. Ihre Plateauanstiegsquotienten ζ_{Ph} von $1/50 \dots 1/100$ kommen der Zielstellung ($\simeq 0$) sehr nahe. Die gegenüber Bauform 2 deutlich längeren Phasenumwandlungsplateaus (Abbildung 35) sind auf das größere Volumen an gekapseltem Phasenumwandlungsmaterial zurückzuführen.

Bei Phasenumwandlungen verlaufen Phasengrenzen innerhalb dieser Miniaturtiegel nahezu radial auf die Sensorposition zu. Materialanteile im Bereich um den Messort des Thermoelements schmelzen bzw. erstarren zuletzt. Ähnlich wie bei Standard-Fixpunktzellen (Abs. 3.3.2) wird durch diese Ausbreitung der Phasengrenzen während des Schmelz- bzw. Erstarrungspro-

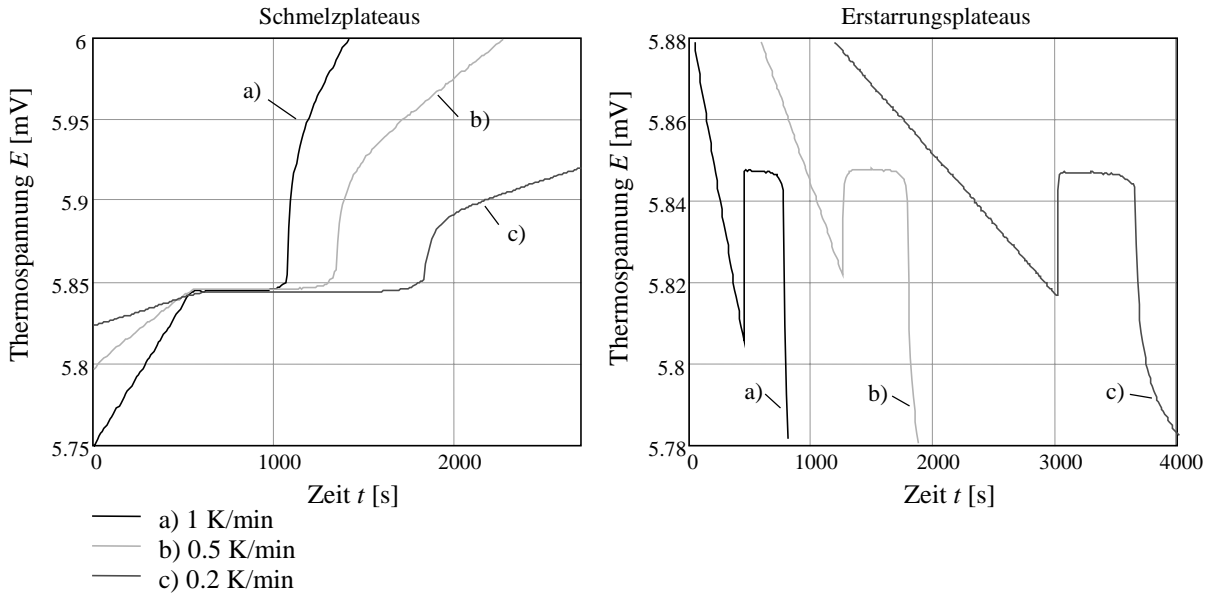


Abbildung 34: Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3 mit Aluminium als Fixpunktmaterial, die bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten \dot{T}_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen wurden

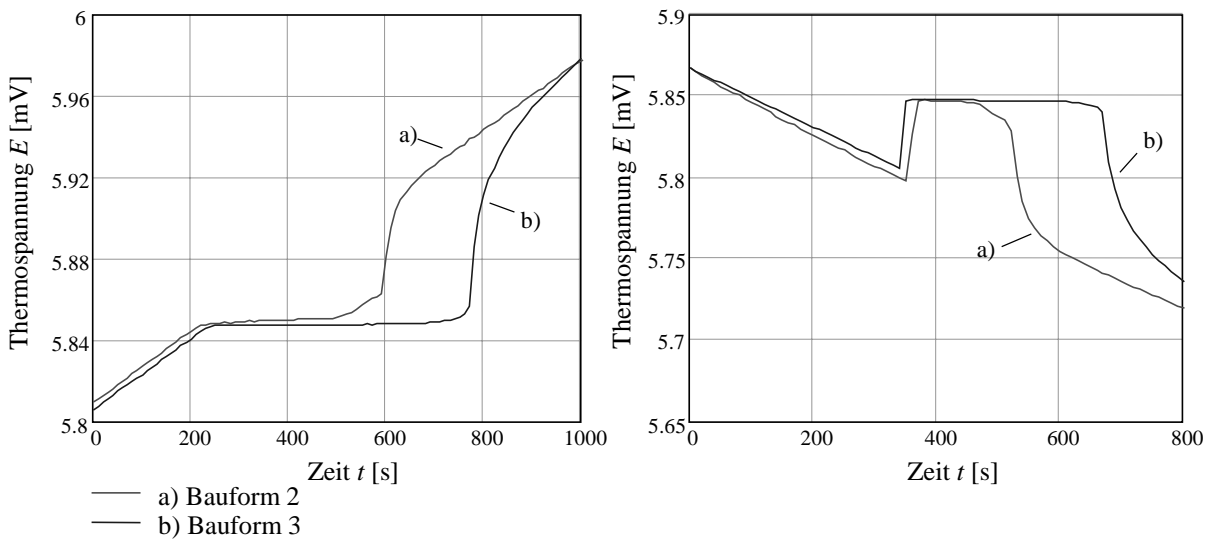


Abbildung 35: Vergleich typischer Schmelz- und Erstarrungsplateaus von Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 2 und 3 (Aluminium als Phasenumwandlungsmaterial, Aufheiz- bzw. Abkühlrate etwa 1 K/min)

zesses eine temporäre Homogenisierung des Temperaturfeldes um die Sensorposition erzielt. Hinzu kommt der gute thermische Kontakt des Sensors an das Phasenumwandlungsmaterial aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Innentiegelmaterials (AlN-Keramik), so dass potenzielle axiale Wärmeströme entlang der Thermodrähte, Keramikkapillaren etc. kaum zur Temperaturänderung am Thermoelement-Messort beitragen können. Das Ergebnis sind diese sehr flachen, scharf begrenzten Plateaus (Abbildung 34). Sie lassen eine Bestimmung von Fixpunkttemperaturen mit sehr geringer Unsicherheit bei Aufheiz- oder Abkühlgeschwindigkeiten des Messmediums von bis zu 5 K/min zu.

5.3.3 Beeinflussungen durch Geometrie und thermophysikalische Materialeigenschaften ausgewählter Thermometerkomponenten

Simulationsrechnungen haben gezeigt, dass axiale Wärmeströme innerhalb des Thermometers die Charakteristik der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus signifikant beeinflussen können (Abs. 5.2.3). Messtechnisch nachweisbar ist dieser Effekt vor allem bei Verwendung von Fixpunktmaterialien, deren Phasenumwandlungen mit der Freisetzung/Aufnahme relativ kleiner Latenter Wärmemengen L verbunden sind. Er ist deshalb an Phasenumwandlungsplateaus experimentell verifiziert worden, die mit einer Ag75Al-Legierung statt mit Aluminium gemessenen wurden.

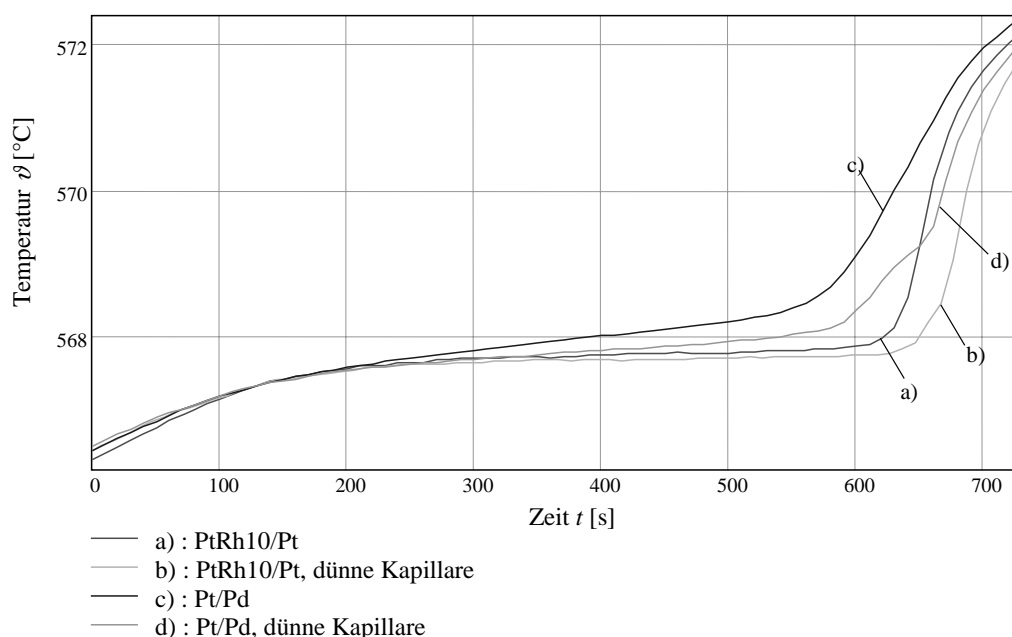


Abbildung 36: Gemessene Schmelzplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3 bei Variation der verwendeten Thermodrähte und der Querschnittsflächen zugehöriger Keramikkapillaren.

Das Phasenumwandlungsmaterial ist eine Ag75Al-Legierung ($t_{90} = 567.8 \text{ } ^\circ\text{C}$). Die Aufheizrate \dot{T}_M beträgt etwa 0.5 K/min .

Bei ansonsten unveränderten Einbau- und Messbedingungen wurden bei einem Thermometeraufbau nach Abbildung 30 die Art der verwendeten Thermodrähte und die Außendurchmesser der Keramikkapillaren, in denen diese verlaufen, variiert. Das PtRh10/Pt-Thermoelement wurde durch ein Pt/Pd-Thermopaar gleicher Abmessungen, aber materialbedingt höherer Wärmeleitfähigkeit ersetzt. Geführt wurden diese Thermodrähte oberhalb der Miniatur-Fixpunktzelle in Zweilochkapillaren mit einem Außendurchmesser von etwa 2.7 mm und etwa 4.5 mm. Da die Kapillarinne Durchmesser selbst nahezu unverändert blieben und auch der verbleibende Ringspalt zwischen den Zweilochkapillaren und der Ummantelung nicht ausgefüllt wurde, führte diese Querschnittserhöhung ebenfalls zu einer Verringerung des thermischen Widerstandes zwischen Thermoelement-Messort und Umgebungstemperatur und somit zur potenziellen Vergrößerung axialer Wärmeströme. Dies spiegelt sich in den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus wider (Abbildung 36). Die Plateauanstiege variieren zwischen $\zeta_{Ph} = 1/5 \dots 1/30$.

5.3.4 Einfluss thermischer Randbedingungen auf Miniaturfixpunkt-Plateaus und approximierte Phasenumwandlungstemperaturen

Je schneller sich die Temperatur des Messmediums ändert, um so kürzer sind die mit Miniaturfixpunkt-Thermometern gemessenen Schmelz- und Erstarrungsplateaus (Abbildungen 31, 32 und 34). Ebenso nimmt mit größeren Aufheiz- bzw. Abkühlraten der absolute Anstieg der Fixpunktplateaus zu.

In Abhängigkeit von der Temperaturänderungsgeschwindigkeit \dot{T}_M können die aus den gemessenen Plateaus approximierten Fixpunkttemperaturen T_{MFP} von der eigentlichen Phasenumwandlungstemperatur abweichen. Dieser Effekt wurde anhand von Modellrechnungen nachgewiesen (Abs. 5.2.4, Abbildung 26) und ist vor allem bei größeren Aufheiz- und Abkühlraten und bei bestimmten Miniaturfixpunkt-Anordnungen von Bedeutung. Messtechnisch verifizieren lässt er sich an Phasenumwandlungsplateaus, die unter Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 1 gemessen werden.

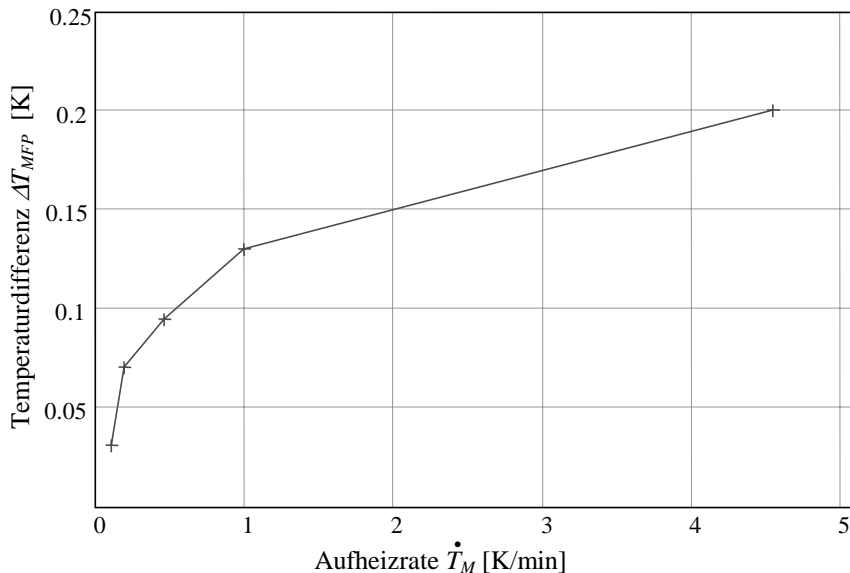


Abbildung 37: Differenzen ΔT_{MFP} zwischen den aus gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus approximierten Schmelztemperaturen einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 1) und der tatsächlichen Schmelztemperatur des Goldes ($t_{90} = 1064.18^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit des Messmediums \dot{T}_M

Die geometrischen und materialtechnischen Eigenschaften dieser Zellen ermöglichen nur einen relativ geringen Grad der thermischen Kopplung zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial (Anstiegsquotient $\zeta_{Ph} \simeq 1/10$). Insbesondere bei schnelleren Temperaturänderungen \dot{T}_M kommt es zu signifikanten Differenzen zwischen approximierter und realer Phasenumwandlungstemperatur. Diese sind reproduzierbar, so dass für konkrete Messbedingungen eine Abschätzung der Abhängigkeit $\Delta T_{MFP}(\dot{T}_M)$ (Abbildung 37) und deren Korrektur möglich ist [31].

Die durchgeführten Modellrechnungen (Abs. 5.2.4) lassen erwarten, dass dieser Effekt bei Fixpunktplateaus, die mit Miniaturzellen der Bauform 3 gemessen werden, weniger ausgeprägt ist. Der Grad der thermischen Kopplung zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial ist bei diesen Miniatur-Fixpunktzellen größer, das Anstiegsverhältnis der gemessenen Plateaus ζ_{Ph} kleiner als bei Bauform 1. Eine Abweichung der approximierten Fixpunkttemperatur T_{MFP}

von der tatsächlichen Phasenumwandlungstemperatur sollte mit weniger als 30 mK deutlich geringer ausfallen (Abbildung 26).

Offensichtlich ist sie auch in der Realität sehr klein. Ein experimenteller Nachweis eines solchen reproduzierbaren Zusammenhangs $\Delta T_{MFP}(\dot{T}_M)$ gelingt bei Miniatur-Fixpunktzellen dieser Bauform selbst unter Laborbedingungen nicht oder nur mit großer Unsicherheit. Insbesondere wenn Thermoelemente als Temperatursensoren verwendet werden, liefern andere Quellen wesentlich größere Beiträge zur Mess- und Kalibrierunsicherheit (Abs. 8.2) als diesbezügliche potenzielle Unsicherheiten bei der Approximation der Fixpunkttemperaturwerte.

Neben der Aufheiz- und Abkühlrate können auch die Temperaturverteilung oder die Art des Wärmeübergangs entlang der Außenwand eines Miniaturfixpunkt-Thermometers die Messung der Fixpunktplateaus beeinflussen (Abs. 5.2.5). Bei Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 3 ist der Einfluss auch dieser Größen vergleichsweise gering. Zu beobachten sind vor allem Unterschiede in den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus, die sich auf unterschiedliche äußere Wärmeübergangsbedingungen zurückführen lassen. Deutlich wird das am Beispiel der in Abbildung 38 dargestellten Schmelzplateaus einer solchen aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle. Sie wurden in verschiedenen Laboröfen gemessen.

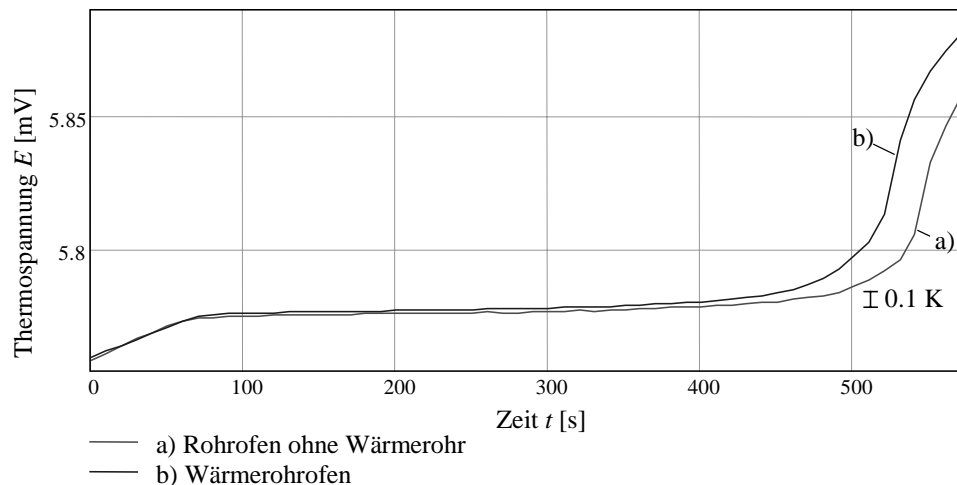


Abbildung 38: Schmelzplateaus einer aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 3), die bei einer Aufheizrate von jeweils etwa 1 K/min in zwei Laboröfen unterschiedlicher Temperaturprofile mit einem Pt/Pd-Thermoelement gemessen wurden

Bei den Messungen im Wärmerohrofen kann von weitgehend homogener Temperaturverteilung entlang der Thermometerlängsachse ausgegangen werden. Zudem sind in der Regel sehr kleine thermische Widerstände zwischen der Wärmequelle (Wärmerohr) und der Thermometeraußenwand realisierbar. Es besteht direkter thermischer Kontakt zwischen beiden, oder eine nur sehr dünne Luftschicht von wenigen $1/10$ mm begrenzt zusätzlich den Wärmeaustausch. Dieser findet im Wesentlichen über Wärmeleitung und -strahlung statt.

Im ebenfalls verwendeten Labor-Rohrofen mit einer Temperaturverteilung, die etwa dem in Abbildung 27 dargestellten Profil 2 entspricht, ist das Thermometer von einem wesentlich größerem Luftvolumen umgeben. Ein Wärmetransport vom Heizelement des Ofens zur Thermometeraußenwand erfolgt hier vor allem durch Konvektion und Wärmestrahlung (Abs. 2.2). Der wirksame thermische Widerstand zwischen Wärmequelle und Fixpunktmaterial ist etwa 20...30 % größer als bei den Messungen im Wärmerohrofen. Der Phasenumwandlungsprozess dauert dementsprechend länger (Abbildung 38).

Je nach Art der äußeren Temperaturverteilung sind unterschiedlich große Abweichungen der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperaturen von der tatsächlichen Phasenumwandlungstemperatur möglich (Abs. 5.2.5). Für die Temperaturprofile der beiden Laboröfen konnten anhand wiederholter Messungen³ der Phasenumwandlungsplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3 Unterschiede in den approximierten Fixpunkttemperaturen von im Mittel $\simeq 50$ mK festgestellt werden. Die größeren Temperaturwerte erhält man in der Regel bei Messungen im weitgehend homogenen Temperaturfeld des Wärmerohrofens. Entsprechende Voraussagen, die sich aus den Modellrechnungen ergaben (Tabelle 1), wurden damit im Wesentlichen bestätigt.

5.3.5 Untersuchungen zur Langzeitstabilität

Miniatur-Fixpunktzellen sollen zur Darstellung reproduzierbarer Temperaturwerte dienen. Eine Voraussetzung dafür ist die thermische und mechanische Langzeitstabilität der Zellen auch bei Einsatztemperaturen deutlich oberhalb der jeweiligen Fixpunkttemperatur oder bei häufigen Temperaturwechseln. Nicht alle bislang bekannten Bauformen (Abs. 4.3) erreichten selbst unter Laborbedingungen Einsatzzeiten von mehreren 100 h.

Erfahrungsgemäß kann es während des Einsatzes einer Miniatur-Fixpunktzelle zu einer Alterung kommen, die mit einer stetigen Veränderung der Charakteristik (Form) der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus [27, 28] verbunden ist. Potenzielle Verschiebungen der Phasenumwandlungstemperatur (Abs. 2.1.3) sowie eine größere Unsicherheit bei der Plateauauswertung sind die Folge und führen letztlich zur Unbrauchbarkeit der Miniaturzelle. Eine Ursache dafür können Verunreinigungen des ursprünglich sehr reinen Fixpunktmaterials ($\geq 99.999\%$) sein.

Die hier vorgestellten Bauformen von Miniatur-Fixpunktzellen zeigen eine sehr große mechanische und thermische Langzeitstabilität. So wurde eine goldgefüllte Miniaturzelle der Bauform 1 unter Laborbedingungen periodisch Temperaturen bis zu $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Mehrmalige Vergleichsmessungen des Miniaturfixpunkt-Thermoelements bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt PTB bestätigten die Reproduzierbarkeit der Schmelztemperatur des Goldes ($t_{90} = 1064.18\text{ }^\circ\text{C}$) auch nach mehr als 6000 h Einsatzzeit.

Mehrere Miniaturfixpunkt-Thermoelemente mit integrierten Miniaturtiegeln der Bauformen 2 und 3 wurden in verschiedenen Heißdampfleitungen von Kohlekraftwerken bei Temperaturen zwischen 530 und $670\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Sie waren dort neben entsprechenden mechanischen Belastungen auch häufigen, vergleichsweise schnellen Temperaturänderungen von mehr als 10 K/min ausgesetzt. Bis zum Abschluss der Tests nach etwa 8500 h (1 Jahr) war die volle Funktionsfähigkeit der Miniaturfixpunkt-Thermoelemente gegeben. Anschließende massenspektrometrische Analysen (GDMS) ergaben nur geringe Veränderungen in der Zusammensetzung der Fixpunktmaterialien. Der Anteil an Fremdatomen innerhalb der Reinstmetalle betrug maximal 50 ppm , was nur wenig mehr ist als im Neuzustand der Miniaturzellen ($\leq 10\text{ ppm}$). Dadurch verursachte Verschiebungen der Phasenumwandlungstemperaturen bewegen sich etwa in der Größenordnung von 35 mK (Gl. 30).

Typischerweise unterliegen gemessene Plateauförmungen während solcher Langzeituntersuchungen kontinuierlichen Veränderungen. Charakteristisch ist eine stetige Zunahme der ermittelten Plateauanstiegsverhältnisse ζ_{Ph} bei nahezu unveränderten Phasenumwandlungsdauern

³Statt eines PtRh10/Pt-Thermoelements wurde hierfür ein Pt/Pd-Thermoelement als Temperatursensor verwendet, da letztere erfahrungsgemäß deutlich weniger zu unbekanntem inhomogenitätsbedingtem Kennliniendriften beim Einsatz in unterschiedlichen Temperaturfeldern neigen [15, 19].

t_{Ph} (Abbildung 39). Dies hat eine Verringerung der berechneten Plateauflächen A_{Ph} (Abs. 5.1) zur Folge.

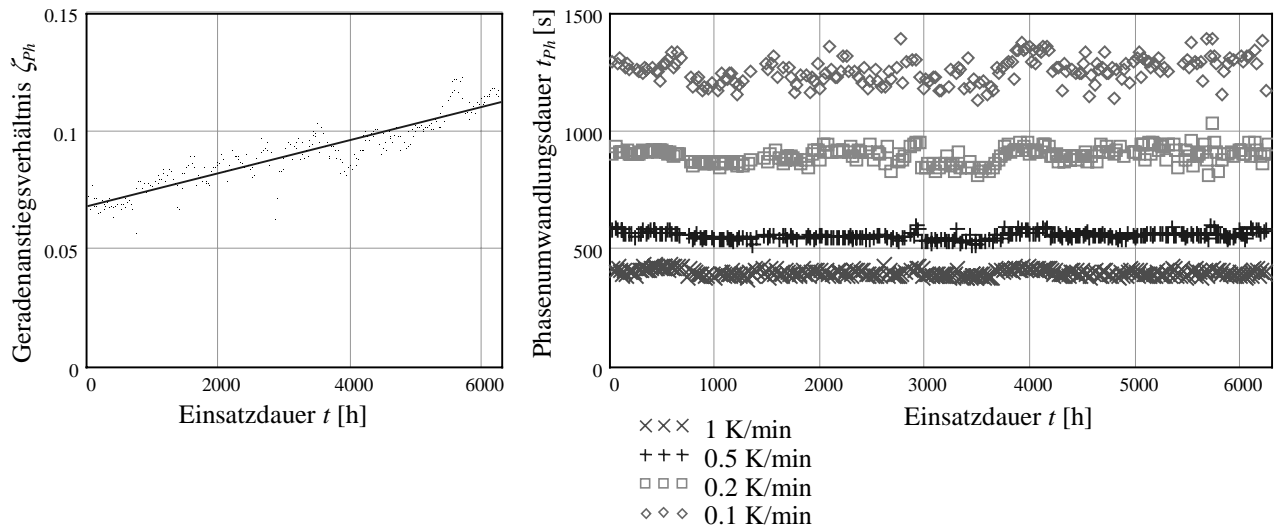


Abbildung 39: Entwicklung von Plateauanstiegsquotient ζ_{Ph} (links) und Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1 mit zunehmender Einsatzzeit

Ursache für Veränderungen dieser Plateaukenngrößen ζ_{Ph} , t_{Ph} und A_{Ph} sind neben einer möglichen Verunreinigung des Fixpunktmaterials vor allem Änderungen der Wärmeübergangsbedingungen innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermometers. Insbesondere zwei Effekte sind hierfür verantwortlich:

- Miniatur-Fixpunktzellen werden in der Regel in senkrechter Lage unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit dem Phasenumwandlungsmaterial gefüllt und verschlossen. Das Fixpunktmaterial füllt dabei nur etwa 90 % des Volumens der Miniaturzelle aus, um unterschiedliche thermische Ausdehnungen von Fixpunkt- und Tiegelmaterialien auszugleichen. Die Thermometer mit integrierter Miniaturzelle werden dann häufig in der Waagerechten betrieben, so dass es langfristig bei den wiederholten Aufschmelz- und Erstarrungsvorgängen zu Veränderungen in der Verteilung des Fixpunktmaterials innerhalb des Miniaturtiegels kommen kann. Dies kann die thermische Kopplung zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial verringern und damit die Form der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus verändern.
- Wiederholte Aufheiz- und Abkühlvorgänge können aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen zu räumlichen Verschiebungen der einzelnen Thermometerkomponenten gegeneinander führen. Insbesondere der jeweilige Messort des Thermoelements innerhalb der Miniatur-Fixpunktzelle hat dabei Auswirkungen auf die Form der gemessenen Fixpunktplateaus.

Generell gilt, dass Änderungen der Kenngrößen gemessener Miniaturfixpunkt-Plateaus auf Veränderungen innerhalb eines Miniaturfixpunkt-Thermometers hindeuten. Bei Überschreitung festzulegender, einsatz- und sensorspezifischer Grenzwerte machen sie eine Überprüfung des Thermometers und der Miniatur-Fixpunktzelle notwendig. Durch Vergleichsmessungen mit

anderen Fixpunktzellen und ggf. durch zerstörende Untersuchungen zur Zusammensetzung des Fixpunktmaterials lässt sich abschätzen, ob unzulässige Verunreinigungen des Phasenumwandlungsmaterials dafür die Ursache sind. Sie führen zur Unbrauchbarkeit der Miniaturzelle. Geänderte Wärmeübergangsbedingungen innerhalb des Thermometeraufbaus können vergleichbare Plateauveränderungen hervorrufen, schließen aber eine Weiterverwendung der Zellen nicht in jedem Fall aus.

6 Fixpunktmaterialien

Bevorzugt verwendet man Schmelz- und Erstarrungsprozesse von Reinstoffen zur Fixpunkt-Kalibrierung, denn sie sind als Phasenübergänge 1. Ordnung mit einer Enthalpieänderung ΔH verbunden. Die Temperatur bleibt während dieser Phasenumwandlungen idealerweise konstant, was die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Thermometer und Fixpunktmaterial erleichtert. Das verwendete Fixpunktmaterial selbst ist ein beeinflussender Faktor für Dauer und Form der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus. Die Reproduzierbarkeit der Phasenumwandlungstemperatur T_{Ph} wird maßgeblich vom Druck p und der Materialzusammensetzung beeinflusst (Abs. 2.1.2). Bei der Auswahl von Substanzen als Fixpunktmaterialien sind deshalb unter thermodynamischen Gesichtspunkten vor allem vier Aspekte von Interesse:

- die Phasenumwandlungstemperatur bei Normaldruck,
- die verfügbare Reinheit des Materials,
- die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur und
- das Verhältnis von Enthalpie zu Latenter Wärme des Materials während der Phasenumwandlung.

Letzteres, auch als Stefan-Zahl (Gl. 12) bekannt, sollte möglichst klein sein, um Fixpunktplateaus mit geringem Anstieg realisieren zu können (Abs. 2.1.2). Der Anteil an Verunreinigungen innerhalb des Fixpunktmaterials hat vor allem Einfluss auf dessen Phasenumwandlungstemperatur, in vergleichsweise geringem Umfang auch auf die Konstanz der Temperatur während der Phasenumwandlung [51]. Die verwendeten Fixpunktmaterialien sollten daher eine möglichst hohe Reinheit aufweisen.

Druckänderungen innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials sind bei räumlich ausgedehnten Systemen aufgrund des sich verändernden hydrostatischen Drucks entlang der Vertikalen der Schmelze sowie in abgeschlossenen Gefäßen durch entstehende Überdrücke (Materialausdehnung, Dampfdruck) von Relevanz. Zu bevorzugen sind deshalb Fixpunktmaterialien, bei denen die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur gering oder zumindest hinreichend genau bekannt ist.

Unter praktischen Gesichtspunkten sind bei der Auswahl von Fixpunktmaterialien aber auch Eigenschaften wie der Dampfdruck, die chemische Stabilität, ggf. die Giftigkeit oder die Aggressivität (saurer oder basischer Charakter) oder die Lösbarkeit von Gasen (N_2 , O_2 , Ar) zu beachten.

In erster Linie werden die genannten grundlegenden Anforderungen an Fixpunktmaterialien für den Temperaturbereich 0...1800 °C von Reinstmetallen erfüllt. Sie sind mit der geforderten hohen Reinheit verfügbar. Die Druckabhängigkeiten ihrer Schmelz- und Erstarrungstemperaturen sind relativ gering (Anhang: Tabelle 8), und sie zeigen eine sehr ausgeprägte Temperaturkonstanz während ihrer Phasenumwandlungen (sehr kleine Stefan-Zahlen, Anhang: Tabelle 7).

Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen sind in der Regel Einpunkt-Kalibrierungen. Die damit erreichbaren Mess- und Kalibrierunsicherheiten wachsen mit zunehmendem Abstand zur Kalibriertemperatur (Abs. 8.2.3). Reproduzierbare Fixpunkttemperaturen möglichst nahe oder innerhalb des jeweiligen Einsatztemperaturbereiches des zu kalibrierenden Thermometers sind deshalb wünschenswert. Zwischen den Phasenumwandlungstemperaturen der dafür primär

nutzbaren Reinstmetalle existieren große Bereiche von z. T. mehreren 100 K, für die bislang kaum reproduzierbare Fixpunkttemperaturen verfügbar sind. In Hinsicht auf ihre Eignung als zusätzliche (sekundäre) Temperatur-Fixpunkte werden daher seit einiger Zeit auch die Phasenumwandlungsprozesse von Zweistofflegierungen untersucht.

6.1 Besonderheiten bei Phasenumwandlungen von Legierungen

Phasenumwandlungen von Legierungen sind nur bedingt mit den Schmelz- und Erstarrungsprozessen von Reinststoffen vergleichbar. Neben Druck und Temperatur beeinflusst auch das Konzentrationsverhältnis der Einzelkomponenten die thermodynamischen Gleichgewichtszustände von Mehrstoffsystemen. Ihre Verflüssigungs- bzw. Verfestigungsprozesse werden vor allem von der gegenseitigen Lösbarkeit der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bestimmt. Generell erfolgt das Aufschmelzen oder Erstarren einer bestimmten Legierung nicht an einer festen Temperatur, sondern über einen Bereich, der von den Solidus- und Liquidustemperaturen begrenzt wird. Oberhalb der Liquidustemperatur ist die gesamte Probe verflüssigt, unterhalb der Solidustemperatur ist sie vollständig fest. Dazwischen kommt es zu komplexen Mischungs- und Entmischungsvorgängen. Nur für spezielle Mischungsverhältnisse – eutektische oder monotektische Zusammensetzungen – sind Solidus- und Liquidustemperaturen wie bei Reinstmetallen annähernd gleich.

Nachteilig für eine Realisierung reproduzierbarer Phasenumwandlungstemperaturen sind räumliche und zeitliche Inhomogenitäten in der Zusammensetzung von Legierungen. Im flüssigen Zustand führen die unterschiedlichen Dichten der beteiligten Metalle zu Diffusionen einer Komponente in Schwerkraftichtung (Segregation) und damit zu Konzentrationsgradienten innerhalb der Lösung. Konvektionseffekte können zwar dieser Entmischung entgegenwirken, ein angestrebtes, beispielsweise eutektisches Mischungsverhältnis innerhalb der Probe ist aber meist nur lokal begrenzt vorhanden.

Theoretisch findet beim Abkühlen dieser eutektischen Lösung ein Ausgleich der Konzentrationsunterschiede statt. Die gegenseitige Lösbarkeit der Legierungskomponenten nimmt mit sinkender Temperatur ab, und die örtlich im Vergleich zum eutektischen Verhältnis „überkonzentrierte“ Komponente fällt aus [48]. In der Realität sind solche Ausgleichsvorgänge stark abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit sowie von der Abweichung des Gesamtmischungsverhältnisses vom eutektischen Wert.

In der Regel kommt es während der Erstarrung zur Ausbildung lokaler Bereiche eutektischen Gefüges und anderer mit über- oder untereutektischer Zusammensetzung. Jeder dieser Bereiche hat abhängig von der jeweiligen Materialzusammensetzung seine spezifische thermodynamische Gleichgewichtstemperatur. Energieumsätze, die mit der Lösung oder Segregation von Legierungskomponenten verbundenen sind, haben Einfluss auf die Gibbs-Energie des Systems (Abs. 2.1.3) und damit ebenfalls auf die Gleichgewichtstemperaturen insbesondere der Erstarrungsvorgänge.

6.2 Binäre Legierungen als Phasenumwandlungsmaterialien in Miniatur-Fixpunktzellen

Nur für wenige binäre Legierungen existieren bislang Angaben zu deren Phasenumwandlungstemperaturen mit einer für Kalibrierzwecke notwendigen geringen Unsicherheit. Die publizierten Präzisionsmessungen im Temperaturbereich 500...800 °C (Al67Cu [5], Ag70Al [6], Ag28Cu [36]) wurden zudem mit vergleichsweise großen Tiegel- oder Standard-Fixpunktzellen durchgeführt. Bei diesem Verfahren bestimmt auch die lokale Materialzusammensetzung der Legierung

um die Position des Temperatursensors Form und Temperatur der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus. Segregations- und Diffusionsprozesse wirken sich auch bedingt durch die räumliche Ausdehnung der Tiegel auf die lokale Zusammensetzung der Legierung aus. Eine gezielte Steuerung der Phasenumwandlungsfronten, wie man dies bei Fixpunktkalibrierungen mit Reinstmetallen in Standard-Fixpunktzellen praktiziert (Abs. 3.3.2), wird erschwert. Bisherige Untersuchungen [35, 36, 5, 6] ergaben daher auch eine gegenüber Reinstmetallen geringere Reproduzierbarkeit der Schmelztemperaturen eutektischer Legierungen ($\simeq \pm 30$ mK). Zudem belegen sie die Abhängigkeit der Erstarrungstemperaturen vom Abkühlregime aufgrund stattfindender Diffusions- und Entmischungsvorgänge innerhalb der flüssigen Phase.

Eigene Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit Miniatur-Fixpunktzellen durchgeführt wurden, zeigen ähnliche Ergebnisse. Unter Laborbedingungen wurden die Phasenumwandlungsplateaus verschiedener binärer Legierungen (Tabelle 10), gekapselt in Miniatur-Fixpunktzellen der Bauformen 2 und 3, bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums \dot{T}_M und bei verschiedenen äußeren Temperaturprofilen mit PtRh10/Pt-Thermoelementen gemessen. Fixpunkttemperaturen, die durch Auswertung der Schmelzplateaus solcher Legierungen ermittelt wurden, wiesen eine Reproduzierbarkeit von etwa ± 50 mK auf (Abbildung 40). Begrenzende Faktoren sind dabei die Reproduzierbarkeit der Schmelztemperatur der Legierung und im Gegensatz zu den o. g. Untersuchungen zusätzlich die vergleichsweise großen Unsicherheiten bei der Thermospannungsmessung und der Plateauauswertung (Abs. 8.2 ff.).

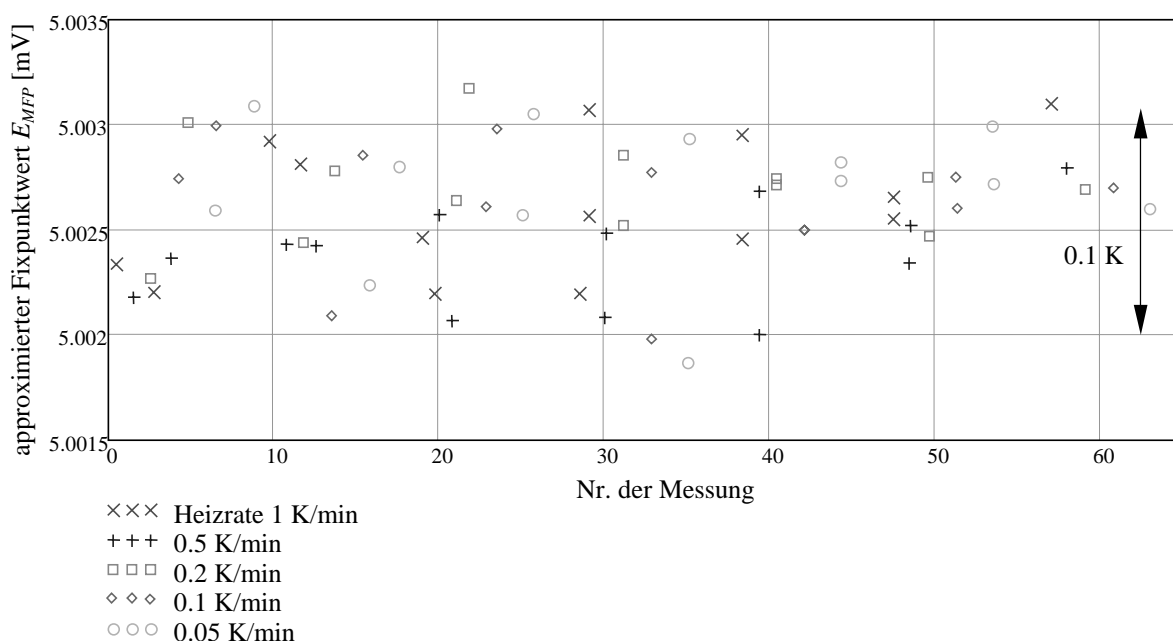


Abbildung 40: Fixpunktwerte einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2, die aus den bei verschiedenen Aufheizraten gemessenen Schmelzplateaus approximiert wurden. Phasenumwandlungsmaterial ist eine Al87Si-Legierung (577.2°C).

Bei Miniaturfixpunkt-Thermoelementen sind die erreichbaren Reproduzierbarkeiten der approximierten Fixpunkttemperaturen unabhängig davon, ob die untersuchten Zweistofflegierungen oder Reinstmetalle als Phasenumwandlungsmaterialien verwendet werden, etwa gleich groß. Auch bezüglich der charakteristischen Kenngrößen gemessener Plateaus (Abs. 5.1) zeigen diese Legierungen ähnliche Eigenschaften wie Reinstmetalle. Die Phasenumwandlungsdauern und damit die Plateaulängen variieren in Abhängigkeit vom Materialvolumen und von den ma-

terialspezifischen Umwandlungswärmemengen. Anstiege der gemessenen Schmelzplateaus oder Abhängigkeiten der daraus approximierten Solidustemperaturen von der Aufheizrate werden dagegen hauptsächlich von den geometrischen und stofflichen Eigenschaften des Miniaturtiegels, des Thermometers sowie den äußeren Temperaturfeldern bestimmt. Ein signifikanter Einfluss der Temperaturänderungsgeschwindigkeit ($\dot{T}_M \leq 1 \text{ K/min}$) auf die tatsächlichen Solidustemperaturen dieser Legierungen konnte nur bei Erstarrungsvorgängen beobachtet werden.

Wenn Phasenumwandlungstemperaturen von Legierungen mit hoher Reproduzierbarkeit dargestellt werden sollen, kann die Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen statt großer Tiegel oder Standard-Fixpunktzellen von Vorteil sein. Bedingt durch die geringen Abmessungen der rotationssymmetrischen Miniaturtiegel bilden sich innerhalb des Fixpunktmaterials meist nur kleine Temperaturgradienten aus. Auch hier kann es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten innerhalb der Legierung kommen. Der Temperatursensor erfasst allerdings die Phasenumwandlungsprozesse des gesamten Fixpunktmaterials eher integral, so dass die gemessenen Plateaus vergleichsweise wenig von den lokalen Eigenschaften der Legierung beeinflusst werden.

In der Regel werden sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen einer Legierung nur Phasenumwandlungsplateaus bei deren Solidustemperatur detektiert. Bei Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich zusätzlich während der Abkühlvorgänge bei einigen über- oder untereutektischen Legierungen auch kurze Haltepunkte im gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf an den jeweiligen Liquidustemperaturen erkennen. Ihr Auftreten ist allerdings abhängig von der Materialzusammensetzung, der vorherigen Maximaltemperatur oder der Abkühlrate. Gleiches gilt für die Form oder die Temperaturwerte der gemessenen Erstarrungsplateaus bei der Solidustemperatur. Plateaus, die während der Abkühlvorgänge der Legierungen gemessenen werden, lassen sich kaum zur Ermittlung ausreichend reproduzierbarer Fixpunkttemperaturen nutzen.

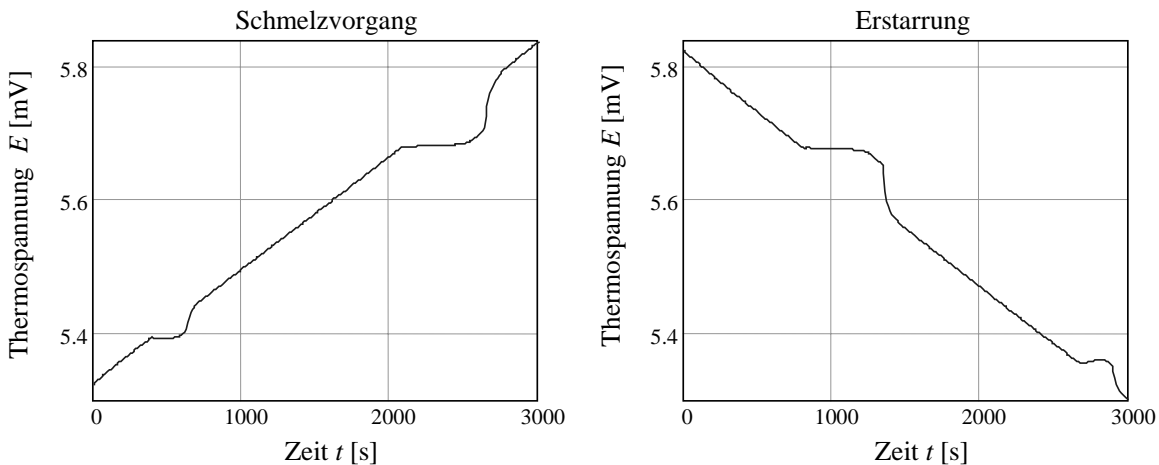


Abbildung 41: Phasenumwandlungsplateaus einer Cu_{60}Ge -Legierung, gemessen mit einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3, die in ein $\text{PtRh}_{10}/\text{Pt}$ -Thermoelement integriert war

Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen sind bislang Einpunkt-Kalibrierungen. Die damit die erreichbaren Kalibrier- und Messunsicherheiten ließen sich weiter verringern, wenn während eines Aufheiz- oder Abkühlvorgangs mehr als nur die eine reproduzierbare Fixpunkttemperatur darstellbar wäre. Auch nichtlineare Abweichungs- bzw. Korrekturfunktionen $\Delta E_{FP}(t_{90})$ könnten dann ermittelt werden (Abs. 3.2). Die Verwendung spezieller Legierungen mit mehreren nutzbaren Phasenumwandlungen eröffnet eine solche Möglichkeit. Ein Beispiel ist das

Cu60Ge-System. Es weist bei etwa 614 °C einen eutektoiden und bei 644 °C einen eutektischen Phasenübergang auf, die sich beide als sehr ausgeprägte, reproduzierbare Plateaus im gemessenen Temperaturverlauf äußern (Abbildung 41).

Neben der hinreichenden Reproduzierbarkeit der Phasenumwandlungsvorgänge ist auch die Kenntnis über deren genaue Gleichgewichtstemperaturen Voraussetzung, um binäre Legierungen als Fixpunktmaterialien verwenden zu können. Im Gegensatz zu den Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der meisten Reinstoffe sind solche Temperaturwerte für viele Legierungen nur mit einer Unsicherheit von mehreren Kelvin bekannt. Es sind Vergleichsmessungen erforderlich, um solche Phasenumwandlungstemperaturen mit geringstmöglicher Unsicherheit auf die Internationale Temperaturskala ITS-90 zurückzuführen. Dies kann unter Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen geschehen, indem man sie mit der entsprechenden Legierung füllt und in ein geeignetes Thermometer integriert. Die Solidustemperatur der Legierung lässt sich durch Vergleichsmessung des Miniaturfixpunkt-Thermometers an einer bekannten Referenztemperatur, z. B. der Temperatur einer anderen Fixpunktzelle, ermitteln.

Für eine Reihe binärer Legierungen sind auf diese Weise Bestimmungen ihrer Solidustemperaturen durchgeführt worden (Anhang: Tabelle 10).

6.3 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Das Mischungsverhältnis der reinen Einzelkomponenten ist neben dem Druck und der Temperatur die dritte Größe, die über den thermodynamischen Zustand und damit über stattfindende Phasenumwandlungen bei Legierungen bestimmt (Abs. 2.1.3). Als potenzielle Fixpunktmaterialien bieten sich daher vor allem Legierungen mit speziellen Zusammensetzungen wie den eutektischen und monotektischen Mischungsverhältnissen an. Allerdings ist die praktische Realisierung einer solchen Materialkompositionen relativ unsicher. Zum einen ist sie häufig nur mit einer Unsicherheit von $\geq \pm 0.1$ Masse% bekannt. Zum anderen ist es vergleichsweise aufwendig, überhaupt ein bestimmtes Gesamtmischungsverhältnis reproduzierbar einzuhalten, wenn wie für Miniatur-Fixpunktzellen nur geringe Mengen einer Legierung hergestellt werden.

Von Vorteil ist, dass die Solidustemperaturen vieler binärer Legierungen in einem bestimmten Bereich um ein eutektisches Mischungsverhältnis nahezu unabhängig von der Legierungszusammensetzung sind. Ein Beispiel dafür ist das eutektische Ag70Al-System, wie Ergebnisse entsprechender Untersuchungen mit Miniaturfixpunkt-Thermoelementen belegen (Abbildung 42).

In einem relativ großen Bereich von etwa ± 5 Masse% um das eutektische Verhältnis lassen sich dabei im Rahmen der Mess- und Auswerteunsicherheit keine signifikanten Veränderungen der Solidustemperaturen bei Schmelzvorgängen feststellen. Die Temperaturwerte, die für unterschiedliche Legierungszusammensetzungen erhalten wurden, liegen reproduzierbar in einem Band von ± 35 mK um 567.62 °C. Erst bei größeren Abweichungen vom eutektischen Verhältnis sind auch signifikante Verschiebungen der Solidustemperaturen zu beobachten (z. B. 566.96 °C bei + 10.5 Masse% Al).

Charakteristisch sind die Veränderungen in der Form der gemessenen Plateaus (Abbildung 43). Zunehmende Abweichungen der Legierungszusammensetzung vom eutektischen Mischungsverhältnis führen zu immer kürzeren auswertbaren Schmelzplateaus. Dies gilt auch für die gemessenen Erstarrungsplateaus. Die aus ihnen bestimmten Solidustemperaturen sind wie meist bei Legierungen geringer als die anhand der Schmelzplateaus ermittelten und weisen eine größere Streuung auf (Abbildung 42).

Die Erstarrungsvorgänge des Ag70Al-Systems eignen sich nur bedingt für Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen. Auch hier bestimmen die während der Abkühlung stattfindenden Diffusions-

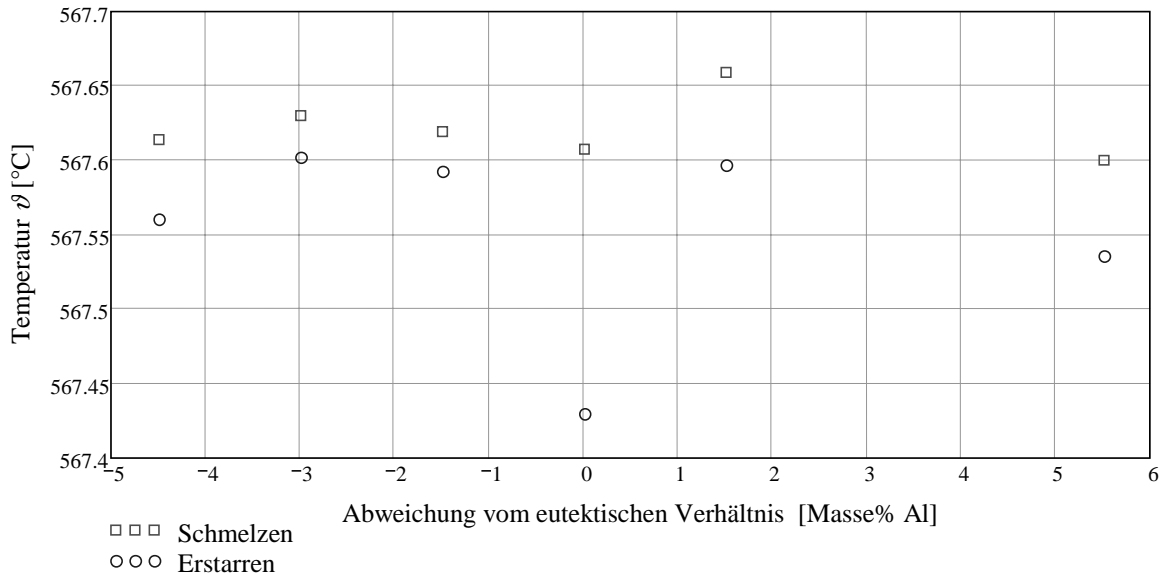


Abbildung 42: Approximierte Solidustemperaturen der Schmelz- und Erstarrungsplateaus von AgAl-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzungen um das eutektische Verhältnis in Miniatur-Fixpunktzellen, ermittelt durch Vergleichsmessungen an der Erstarrungstemperatur einer aluminiumgefüllten Standard-Fixpunktzelle

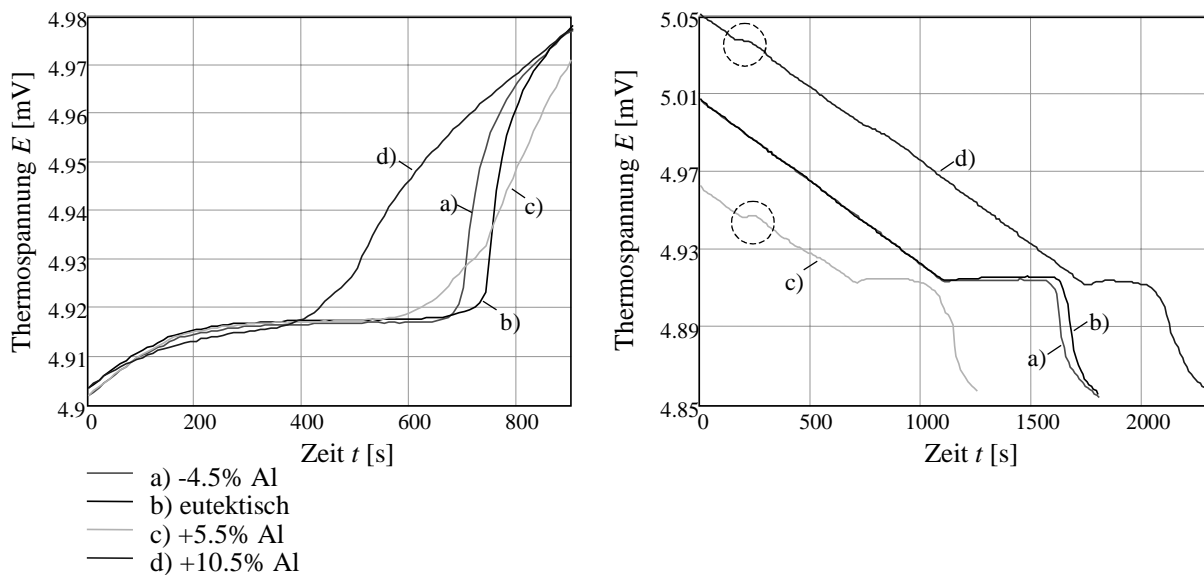


Abbildung 43: Gemeinsame Darstellung der Phasenumwandlungsplateaus von AgAl-Legierungen verschiedener Mischungsverhältnisse bezogen auf das eutektische Verhältnis, die zeitlich unabhängig voneinander mit einem Miniaturfixpunkt-Thermoelement (PtRh10/Pt) bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 0.5 K/min gemessen wurden

und Segregationsprozesse über Form und Auswertbarkeit der Plateaus und beeinträchtigen deren Reproduzierbarkeit. Bei übereutektischen (aluminiumreichen) AgAl-Legierungen äußert sich dies u. a. im eher zufälligen Auftreten kurzer Haltepunkte im gemessenen Temperaturverlauf bei den Liquidustemperaturen (Markierungen in Abbildung 43 rechts).

Auch wenn geringe Schwankungen im Gesamtmischungsverhältnis vieler Zweistofflegierungen kaum Veränderungen ihrer Solidustemperaturen zur Folge haben, ist es zweckmäßig, für

Fixpunktkalibrierungen bevorzugt Legierungen mit annähernd eutektischer Zusammensetzung zu verwenden. Die mit ihnen realisierten Phasenumwandlungsplateaus ermöglichen durch die besser auswertbaren Plateauformen eine Bestimmung des Fixpunktwertes mit der vergleichsweise geringsten Unsicherheit.

7 Anwendungen für Miniaturfixpunkt-Thermometer

Durch die Integration von Miniatur-Fixpunktzellen in Thermoelemente oder geeignete Widerstandsthermometer bietet sich die Möglichkeit einer Selbstkalibrierung des Temperatursensors an einem reproduzierbaren Temperaturwert, der sich auf die Internationale Temperaturskala ITS-90 zurückführen lässt. Die ersten Miniaturfixpunkt-Thermometer wurden daher in Kalibrierlaboratorien als Referenz- bzw. Normalthermometer für Vergleichskalibrierungen eingesetzt. In der Regel finden diese unter quasistationären Bedingungen, in idealerweise homogenen Temperaturfeldern bei sehr langsamen Temperaturänderungen des Messmediums statt. Dabei ließen sich bereits mit bekannten Bauformen von Miniatur-Fixpunktzellen Fixpunkttemperaturen mit sehr kleiner Unsicherheit darstellen [53, 55, 56].

Periodische in-situ-Fixpunktkalibrierungen auch unter industriellen Einsatzbedingungen sind erst mit den hier neu vorgestellten Miniatur-Fixpunktzellen möglich geworden. Erst sie ermöglichen hinreichend kleine Unsicherheiten bei Erkennung und Auswertung auch von Miniaturfixpunkt-Plateaus, die bei sich schneller ändernden Mediumstemperaturen in inhomogenen Temperaturfeldern gemessen werden, denn erst sie gewährleisten den dafür notwendigen hohen Grad an thermischer Kopplung zwischen Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial.

7.1 Selbstkalibrierende Normalthermometer

Normalthermometer werden in der Regel als Referenz bei Vergleichskalibrierungen anderer Thermometer eingesetzt. Man nutzt dafür spezielle Kalibrieröfen, an deren Temperaturregelung, vor allem aber deren örtliche Temperaturhomogenität erhöhte Anforderungen gestellt werden. Ausgleichskörper hoher Wärmeleitfähigkeit oder Wärmerohre (heat pipes) werden verwendet, um Zonen geringstmöglicher örtlicher Temperaturgradienten innerhalb des Ofens zu erzeugen, in denen dann Prüfling und Normalthermometer platziert werden. Bei verschiedenen Temperaturen unter quasistationären Bedingungen werden die Werte für die Abbildungsgröße $X_{AP}(T)$ des zu kalibrierenden Thermometers (Thermospannung, elektrischer Widerstand, ...) ermittelt, um als Stützstellen zur Kennlinienapproximation zu dienen (Abs. 3.2). Mit Hilfe des Normalthermometers wird die jeweilige Messtemperatur bestimmt. Der Vorteil eines Einsatzes von Miniaturfixpunkt-Thermometern als Referenznormal besteht dabei in der Möglichkeit, während der Aufheiz- und Abkühlvorgänge des Kalibrierofens eine Selbstkalibrierung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur durchführen zu können. Man gelangt dadurch zu Aussagen über die Gültigkeit der angenommenen Kennlinie des Normalthermometers und kann diese ggf. korrigieren.

Daneben lässt sich die Fixpunkttemperatur der Miniaturzelle auch selbst als Kalibrierpunkt nutzen. Der Temperatursensor des Referenznormals dient in diesem Fall nur zur Aufzeichnung des Phasenumwandlungsplateaus. Die Fixpunkttemperatur selbst ist bekannt. Prüfling und Normal befinden sich in dem idealerweise homogenen Temperaturfeld des Kalibrierofens, und ihre Ausgangsgrößen $X_{AP}(T)$ und $X_{AN}(T)$ werden nahezu zeitgleich gemessen. Die Ausgangsgröße des zu kalibrierenden Thermometers bei der Miniaturfixpunkt-Temperatur $X_{AP}(T_{FP})$ lässt sich unter diesen Bedingungen sehr einfach ermitteln [54, 53]. Die Funktion $X_{AP} = f(X_{AN})$ wird aufgetragen, ähnlich dem Verfahren aus Abs. 5.1 das charakteristische Fixpunktplateau durch zwei Geraden nachgebildet und deren Schnittpunkt bestimmt. Abbildung 44 verdeutlicht das Prinzip für die Vergleichskalibrierung eines Widerstandsthermometers ($X_{AP} = R(T)$) an der Miniaturfixpunkt-Temperatur eines Pt/Pd-Thermoelements ($X_{AN} = E(T)$).

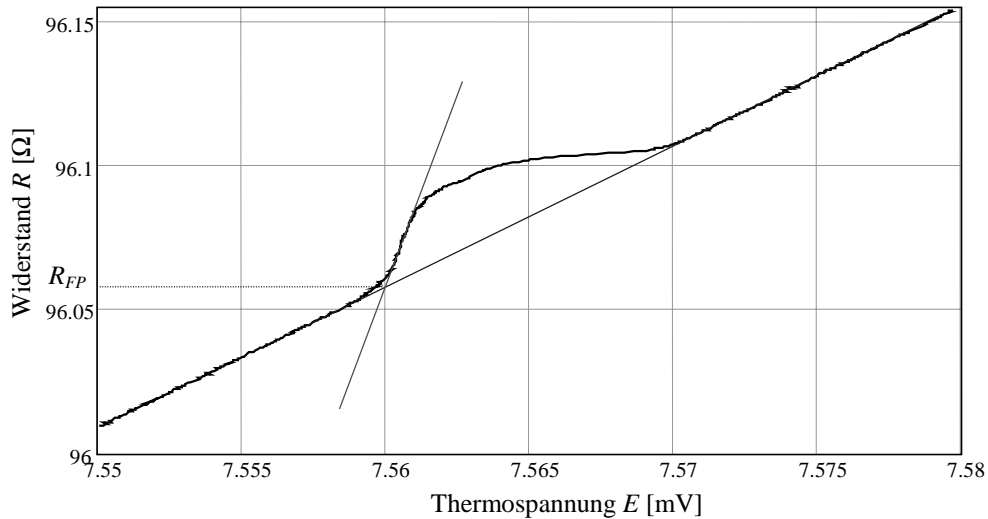


Abbildung 44: Kalibrierung eines Präzisionswiderstandsthermometers (Pt25) an der Ag28Cu-Schmelztemperatur ($t_{90} = 779.63^\circ\text{C}$) einer Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 2), die in ein Pt/Pd-Thermoelement integriert ist

Vergleichskalibrierungen an Fixpunkttemperaturen von Miniaturzellen können bei geringeren Anforderungen an die Unsicherheit ein Ersatz sein für zeit- und kostenaufwendige Thermometerkalibrierungen mit Standard-Fixpunktzellen. Unter quasistationären Bedingungen und bei hinreichend homogenen Temperaturprofilen lassen sich damit Kalibrierunsicherheiten realisieren, die deutlich kleiner sind [55, 56] als bei Vergleichskalibrierungen mit herkömmlichen Referenznormalen.

7.2 Miniaturfixpunkt-Thermoelemente für industrielle Messstellen

Im Gegensatz zu Messungen im Labor sind in industriellen Temperaturmessstellen Richtung und Geschwindigkeit der Mediumtemperaturänderungen oder örtliche Temperaturverteilungen in der Regel nicht beeinflussbar. Dies stellt entsprechende Anforderungen an die Miniatur-Fixpunktzelle, die verwendeten Fixpunktmaterialien und den Thermometeraufbau. Auch unter diesen Einsatzbedingungen sollen Phasenumwandlungsplateaus gemessen werden, die eine Bestimmung von Fixpunkttemperaturwerten mit hinreichend kleiner Unsicherheit zulassen.

Die zu messende Mediumtemperatur T_M kann dabei periodischen Schwankungen von mehreren 10 K unterliegen oder über längere Zeit nahezu konstant bleiben. In beiden Fällen ist die Verwendung von Fixpunktmaterialien mit reproduzierbaren Phasenumwandlungstemperaturen möglichst nahe der jeweiligen mittleren Mediumtemperatur sinnvoll, um durch die Einpunkt-Kalibrierung des Miniaturfixpunkt-Thermometers eine signifikante Verringerung der Messunsicherheiten zu erreichen (Abs. 8.2). Bei annähernd konstanten Einsatztemperaturen bedarf es allerdings Verfahren, um trotzdem im Fixpunktmaterial die für die Phasenumwandlungen notwendigen Temperaturänderungen zu realisieren.

Darüber hinaus sind Faktoren wie

- die ausreichende mechanische Belastbarkeit und Thermoschockbeständigkeit der Miniaturzelle und des Thermometers,
- eine hohe Langzeitstabilität der Fixpunkttemperatur oder

- die Verfügbarkeit geeigneter Verfahren und Methoden zur automatischen online-Auswertung der Messungen, zur Erkennung der Phasenumwandlungsplateaus, zur Bestimmung der Fixpunkttemperaturwerte und zur Sensorrekalibrierung

von Bedeutung, um selbstkalibrierende Miniaturfixpunkt-Thermometer sinnvoll unter industriellen Bedingungen einsetzen zu können.

Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die Messung der Temperatur in Heißdampfleitungen von Wärmekraftwerken. Unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten ist hier eine Verringerung der Temperaturmessunsicherheiten wünschenswert. Die Temperatur des Heißdampfes ließe sich unter Einhaltung der Materialgrenzwerte für Rohrleitungen und Armaturen erhöhen, der Wirkungsgrad der Kraftwerke würde verbessert und der CO₂-Ausstoß vermindert. Bei Verwendung selbstkalibrierender Miniaturfixpunkt-Thermoelemente zur Messung der Heißdampftemperaturen ist dies erreichbar.

Bislang werden diese Temperaturmessungen meist mit Mantelthermoelementen (Außen- \varnothing 6 mm, NiCr/NiAl-Thermopaar) durchgeführt, die bereits im Neuzustand temperaturabhängige Toleranzen bezüglich der Standardkennlinie aufweisen können. Bei den Dampftemperaturen zwischen 530 und 580 °C führen diese dann zu Messabweichungen von bis zu 2.5 K (DIN EN 60 584, Klasse 1). Kennlinienveränderungen des Thermoelements oder zeit- und temperaturabhängige Driften anderer Komponenten der Messkette während der Messungen liefern zusätzliche, meist unbekannte Anteile zur Messunsicherheit (Abs. 8.2.3). Eine Bestimmung der Heißdampf Temperatur kann allein dadurch mit Unsicherheiten von 5 K und mehr behaftet sein. Statisch-thermische Messabweichungen, wie sie im Wesentlichen durch Wärmeableitung hervorgerufen werden, sind demgegenüber in Temperaturmessstellen von Heißdampfleitungen mit meist weniger als 100 mK vernachlässigbar.

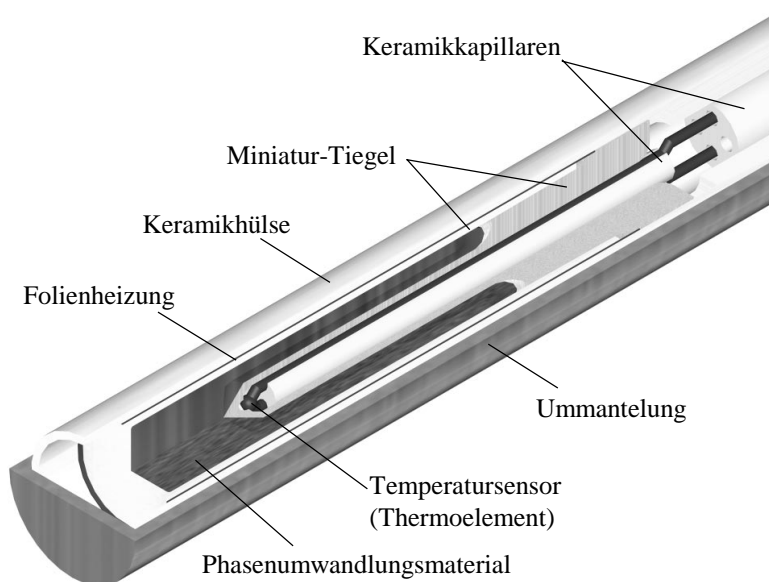


Abbildung 45: Schematische Schnittdarstellung des vorderen Teils eines industriell einsetzbaren Miniaturfixpunkt-Thermoelements mit Miniaturzelle der Bauform 3 und integrierter Folienheizung

In der Regel wird versucht, diese Heißdampf Temperatur auf einen festen Wert zu regeln. Größere Temperaturänderungen sind nur aufgrund der Regelvorgänge oder bei An- und Abfahrprozessen des Kraftwerks zu verzeichnen. Erstere vollziehen sich meist sehr schnell und

lassen sich selbst bei entsprechender Amplitude der Temperaturänderung kaum nutzen, um die ggf. dabei auftretenden Phasenumwandlungen eines Fixpunktmaterials zu messen und auszuwerten. An- und Abfahrprozesse von Kraftwerken finden dagegen eher selten statt.

Eine Methode, um die für Phasenumwandlungen notwendigen Temperaturänderungen zu realisieren, ist die Integration eines Heizelements in das Miniaturfixpunkt-Thermoelement (Abbildung 45). Eine elektrische Widerstandsheizung, ausgeführt als dünne, strukturierte Metallfolie um die Miniaturzelle, ermöglicht es, Kalibrierzyklen weitgehend unabhängig von der jeweiligen Dampftemperatur durchzuführen. Heizleistungen um 5 Watt können ausreichen, um eine Temperaturerhöhung der Miniatur-Fixpunktzelle von 25 Kelvin hervorzurufen. Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung lässt sich durch Steuerung der Heizungsspannung beeinflussen.

Bestimmte binäre Legierungen (Abs. 6.2, Anhang: Tabelle 10) weisen die für dieses Verfahren notwendigen Phasenumwandlungstemperaturen oberhalb der jeweiligen Heißdampftemperatur auf. Ein zweiter Temperatursensor an geeigneter Stelle innerhalb des Thermometers kann Messwerte für die Heißdampftemperatur während eines Kalibrierzyklusses, d. h. während der Phasenumwandlung des Fixpunktmaterials liefern.

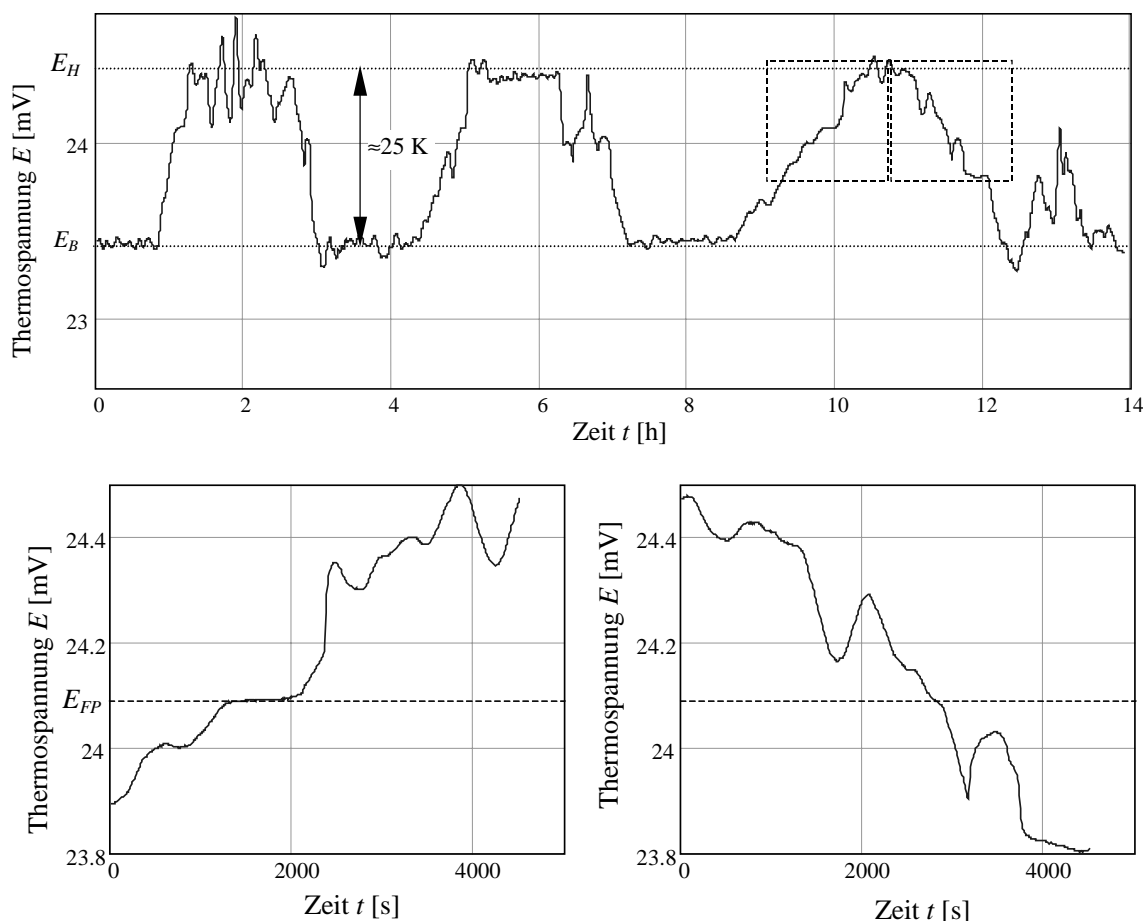


Abbildung 46: Typische Messreihen eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements (NiCr/NiAl, Tiegel-Bauform 3, Al87Si) in Heißdampfleitungen von Kraftwerken (oben). Innerhalb der markierten Bereiche im oberen Bild bzw. vergrößert dargestellt in den beiden unteren Abbildungen sind charakteristische Phasenumwandlungsplateaus erkennbar.

Abbildung 46 zeigt typische Messreihen eines solchen Miniaturfixpunkt-Thermoelements

in Heißdampfleitungen von Kraftwerken. Die Temperaturänderungen zwischen den entsprechenden Thermospannungen E_B und E_H sind mit Hilfe der integrierten Folienheizung um die Miniatur-Fixpunktzelle erzeugt worden. Während dieser induzierten Aufheiz- und Abkühlvorgänge kommt es zu Phasenumwandlungen des Fixpunktmaterials mit ihren charakteristischen Plateaus. Aus ihnen lassen sich die Fixpunktwerte E_{FP} ermitteln. In diesem Beispiel mit einer eutektischen Legierung als Fixpunktmaterial werden dafür im Wesentlichen nur die Schmelzplateaus herangezogen. Die bei Erstarrungsvorgängen gemessenen Phasenumwandlungsplateaus sind weniger reproduzierbar, und die daraus approximierten Fixpunktwerte können deutlich von denen bei Schmelzvorgängen abweichen (Abbildung 46 unten rechts, Abs. 6.2).

Mit den hier vorgestellten Miniatur-Fixpunktzellen ist es möglich geworden, unter diesen Bedingungen selbst bei relativ schnellen Aufheiz- bzw. Abkühlraten von ≥ 1 K/min noch Phasenumwandlungsplateaus zu messen, aus denen sich mit geringer Unsicherheit Fixpunkttemperaturen approximieren lassen. Diese Miniaturfixpunkt-Thermoelemente sind hinreichend mechanisch und thermisch stabil, wie Langzeitmessungen bis zu einem Jahr zeigen.

Komplottieren lassen sie sich durch spezielle elektronische Messumformer, die die hochauflösende Thermospannungsmessung, die Steuerung der Miniaturheizung, die automatische Erkennung und Auswertung der Fixpunktplateaus sowie die Rekalibrierung der Messkette übernehmen können. Auf der Basis solcher selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermoelemente lässt sich ein Temperaturmesssystem schaffen, mit dem sich unter industriellen Bedingungen, beispielsweise bei der Messung von Heißdampftemperaturen in Kraftwerken, Messunsicherheiten von ≤ 1 K ($k = 2$) erreichen lassen (Abs. 8.2.3).

8 Mess- und Kalibrierunsicherheitsbudgets für Miniaturfixpunkt-Thermometer

Jede praktische Messung wird von physikalischen Effekten und Größen beeinflusst, die zu systematischen Messabweichungen, bekannten und unbekanntem Abweichungen des Messergebnisses vom richtigen Wert, führen können. Bekannte Abhängigkeiten und Einflüsse lassen sich durch Messwertkorrekturen berücksichtigen. Unbekannte systematische oder stochastische Messabweichungen können nur abgeschätzt werden und führen zu Unsicherheiten bei der Ermittlung des richtigen Messwertes, den Messunsicherheiten.

Primäres Ziel bei einer Integration von Miniatur-Fixpunktzellen in ein Thermometer ist die Verringerung der Unsicherheiten bei der Temperaturmessung. Zum einen lassen sich Miniaturfixpunkt-Thermometer, unter bestimmten Umständen sogar die gesamte Temperaturmessanordnung, fast beliebig oft an der einen Fixpunkttemperatur selbst kalibrieren. Andererseits können sie bei Vergleichskalibrierungen von Thermometern als Referenznormale mit bekannter Kennlinie oder auch zur Realisierung einer hochreproduzierbaren Fixpunkttemperatur verwendet werden.

Die dabei erreichbaren Mess- und Kalibrierunsicherheiten werden im Folgenden am Beispiel eines Thermoelements mit integrierter aluminiumgefüllter Miniatur-Fixpunktzelle abgeschätzt. Für die Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials, deren Bestimmung zur Selbst- und Vergleichskalibrierung sowie für Temperaturmessungen mit einem sich periodisch selbst kalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermoelement werden gemäß den dafür empfohlenen Richtlinien [23] Unsicherheitsbudgets erstellt. Aus ihnen lassen sich Aussagen zu den verschiedenen Unsicherheitsquellen sowie zu den letztlich erreichbaren Kalibrier- und Messunsicherheiten ableiten.

8.1 Unsicherheit der Phasenumwandlungstemperatur

Die erste Quelle für Kalibrierunsicherheiten sind Abweichungen der Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials (Aluminium) von einem Referenzwert (ITS-90: 660.323 °C bzw. 933.473 K). Aufgrund verschiedener chemisch-physikalischer Effekte kann es zu Verschiebungen des Gleichgewichts von flüssiger und fester Phase kommen.

Unsicherheiten der Referenztemperatur: Die Phasenumwandlungstemperaturen einiger Reinstmetalle sind in der Internationalen Temperaturskala ITS-90 als Temperatur-Fixpunkte definiert. Ihre Unsicherheit kann als 0 angenommen werden. Dies ist nicht der Fall, wenn zur Kalibrierung die thermischen Gleichgewichtszustände anderer Materialien (anderer Reinststoffe, Legierungen, Salze, . . .) herangezogen werden. Deren Temperaturwerte können nicht als bekannt vorausgesetzt werden. Sie sind zu messen, was mit einer entsprechenden Mess(Bestimmungs-)unsicherheit verbunden ist.

Veränderungen der Materialreinheit: Das Fixpunktmaterial steht in Kontakt mit dem Fixpunktiegel und mit der Umgebung. Fremdatome können eindringen, sich in der Schmelze lösen und zur Legierungsbildung oder zu chemischen Veränderungen führen. Durch Materialverdampfungen und -kondensationen, Diffusionseffekte, Ver- und Entmischungen variieren die örtlichen und zeitlichen Verteilungen der Verunreinigungen. Zur Abschätzung von Veränderungen der Phasenumwandlungstemperatur durch geringe Materialverunreinigungen kann das Raoult'sche Gesetz (Gl. 30) herangezogen werden. Daraus folgt für Reinstaluminium, das mit 100 ppm Fremdatomen versetzt wurde, eine

Verschiebung der Erstarrungstemperatur um etwa -68 mK. Das verwendete Aluminium enthält laut Materialanalysezertifikat im Neuzustand weniger als 10 ppm Verunreinigungen, so dass ausgehend von einem mittleren Fremdatomanteil von 55 ppm eine gegenüber dem ITS-90-Wert um etwa 37 mK niedrigere Fixpunkttemperatur zu erwarten ist.

Druckschwankungen: Veränderungen des Drucks innerhalb der Miniatur-Fixpunktzelle entstehen hauptsächlich durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen der Materialien. Die Ausdehnungskoeffizienten der Tiegelmaterien sind vergleichsweise gering (Tabelle 9), so dass sich Druckänderungen in guter Näherung auf die thermischen Ausdehnungen des Fixpunktmaterials und die Dichteunterschiede zwischen dessen flüssiger und fester Phase zurückführen lassen. Die relativ kleinen Dampfdrücke bei Metallen (meist $\ll 1$ Pa) sowie der bei den kleinen Abmessungen nur geringe Einfluss des Schweredrucks sind im Vergleich dazu ebenfalls vernachlässigbar.

Aluminium mit einer Masse von 270 mg nimmt bei 20 °C ein Volumen von etwa 100 mm³ und bei 661 °C als Flüssigkeit etwa 114 mm³ ein. Angenommen eine Miniatur-Fixpunktzelle mit einem Innenvolumen von 130 mm³ wurde mit diesen 270 mg Aluminium unter Argon-Atmosphäre so gefüllt und gasdicht verschlossen, dass in ihr bei Raumtemperatur (20 °C) Normaldruck (101325 Pa) herrscht. Eine Erwärmung der Zelle bis oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium hätte dann eine Erhöhung des Innendrucks auf etwa 0.65 MPa zur Folge, wie sich aus der Zustandsgleichung idealer Gase $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$ errechnen lässt. Gemäß der Claudius-Clapeyron-Gleichung (Gl. 17) würde dies zu einer Änderung der Phasenumwandlungstemperatur des Aluminiums um etwa 35 mK führen. Miniatur-Fixpunktzellen sind im Allgemeinen nicht absolut gasdicht, so dass es in der Praxis zu einem Druckausgleich zwischen Fixpunktzelle und Umgebung kommt. Es ist deshalb anzunehmen, dass nur sehr kleine Überdrücke in ihrem Inneren herrschen und man dementsprechend von geringeren Verschiebungen der Fixpunkttemperatur ausgehen kann.

Oberflächeneffekte: Die Ausbildung von Grenzschichten während einer Phasenumwandlung mit ihren spezifischen Energien beeinflusst die Gibbs-Energie eines Systems (Abs. 2.1.2.3). Oberflächeneffekte, Materialstrukturen, unterschiedliche Radien der Nuklei beim Erstarren haben Einfluss auf die Gleichgewichtstemperatur. Eine Möglichkeit, um Veränderungen der Fixpunkttemperatur aufgrund dieser Effekte abschätzen zu können, ist mit der Thomson-Gleichung gegeben:

$$\delta T_O = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot T_{Ph}}{\rho_{liquid} \cdot L \cdot r} \quad (59)$$

Darin stehen σ für die Energie der Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase, ρ_{liquid} für die Dichte der Flüssigkeit bei der Phasenumwandlungstemperatur, T_{Ph} für die Gleichgewichtstemperatur bei ideal ebener Grenzschicht, L für die Latente Wärme und r für den Radius der Grenzschicht. Erfahrungsgemäß betragen diese Unsicherheiten maximal 5 mK [40, 57, 55].

Thermisch-dynamische Effekte: Wanderungen von Phasengrenzen, Unterkühlungseffekte sowie vorhandene Wärmekapazitäten haben räumliche und zeitliche Temperaturgradienten innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials zur Folge. Modellrechnungen (Abs. 5.2.2) zeigen, dass diese wegen der kleinen Abmessungen sowie der relativ hohen Wärmeleitfähigkeiten von Metallen vergleichsweise gering sind und man von Unsicherheiten in der Größenordnung von maximal 5 mK ausgehen kann.

Die Phasenumwandlungstemperatur des Miniaturfixpunkt-Materials T_{MFP} berechnet sich aus dem Referenzwert der ITS-90 ($T_{90_{Al}}$) und den beschriebenen Korrekturgrößen δT :

$$T_{MFP} = T_{90_{Al}} + \delta T_C(C) + \delta T_P(p) + \delta T_O + \delta T_T \quad (60)$$

Eine Reihe dieser Korrekturwerte sind sehr klein und werden, da nichts anderes bekannt, als 0 angesetzt (Tabelle 2, Spalte „Schätzwert“). Ihre Unsicherheiten finden jedoch im Unsicherheitsbudget Berücksichtigung. Die kombinierte Standardunsicherheit der Messgröße $u_c(y)$ berechnet sich nach [23] aus den Unsicherheiten der Eingangsschätzwerte $u(x_i)$ der verschiedenen Einflussgrößen X_i , gewichtet entsprechend ihrer angenommenen statistischen Verteilung (d_i) und ihrer Empfindlichkeit c_i , gemäß

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_i u_i(y)^2} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{c_i \cdot u(x_i)}{d_i} \right)^2} \quad (61)$$

Die Erstellung des Messunsicherheitsbudgets für die Phasenumwandlungstemperatur liefert somit als Ergebnis eine kombinierte Standardunsicherheit $u_c(T_{MFP})$ von 40.3 mK (Tabelle 2). Angegeben wird nach [23] die erweiterte Messunsicherheit $U(T_{MFP})$, die sich aus der Standardunsicherheit $u_c(y)$ durch Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor k ergibt. Der Wert der Phasenumwandlungstemperatur T_{MFP} liegt bei $k = 2$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% im Intervall von ± 80.6 mK um 933.436 K.

Kurzbezeichnung	Größe	Schätzwert	Unsicherheit	Statist. Verteilung	Divisor	Empfindlichkeit	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
	X_i	x_i	$u(x_i)$		d_i	c_i	
Referenztemperatur	$T_{90_{Al}}$	933.473 K	0 mK				0 mK
Materialverunreinigung	$\delta T_C(C)$	-37 mK	90 ppm	Rechteck	$\sqrt{3}$	676 μ K/ppm	35.2 mK
Druckschwankungen	$\delta T_P(p)$	0 mK	0.55 MPa	Normal	2	7×10^{-8} K/Pa	19.2 mK
Oberflächeneffekte	δT_O	0 mK	5 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.9 mK
Therm.-dynam. Effekte	δT_T	0 mK	5 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.9 mK
	T_{MFP}	933.436 K					40.3 mK

Tabelle 2: Messunsicherheitsbudget für die Phasenumwandlungstemperatur T_{MFP}

8.2 Kalibrier- und Messunsicherheiten mit Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

Temperaturmessanordnungen bestehen neben dem eigentlichen Thermometer mit dem Temperatursensor meist noch aus weiteren Komponenten. So benötigt man zur Temperaturmessung

mit Widerstandsthermometern ein Ohmmeter nebst entsprechenden Anschlussleitungen. Für Thermoelemente sind Geräte zur Vergleichsstellenthermostatierung oder -kompensation, ein Voltmeter und häufig auch Ausgleichsleitungen erforderlich ([60], Abbildung 1). Zusätzlich werden oftmals spezielle Messumformer und -transmitter eingesetzt. Jede dieser Einzelkomponenten, die zusammen die so genannte Messkette bilden, kann einen Beitrag zur Unsicherheit bei einer Temperaturmessung liefern. In der Regel werden die einzelnen Geräte unabhängig voneinander kalibriert. Unsicherheiten der Kalibrierung, zwischenzeitliche unbekannte Veränderungen der ermittelten Kennlinien aber auch Effekte, die sich aus dem Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten ergeben, sind als Faktoren bei der Abschätzung der Gesamtmessunsicherheit zu berücksichtigen.

Integrierte Miniatur-Fixpunktzellen erlauben unter bestimmten Bedingungen eine Kalibrierung nicht nur des Temperatursensors, sondern der gesamten Temperaturmesskette an der Fixpunkttemperatur. Werden diese Rekalibrierungen in hinreichend kurzen Zeitintervallen wiederholt und ändert sich der Aufbau der Messkette zwischenzeitlich nicht, lassen sich Langzeitdriften zuverlässig erkennen und korrigieren. Bei der Erstellung eines Messunsicherheitsbudgets ist dann die Berücksichtigung der Kurzzeitstabilitäten für die einzelnen Komponenten der Messkette ausreichend. Nach häufiger Wiederholung der Selbstkalibrierung bei sich kaum oder nur langsam ändernden Einsatzbedingungen ist letztlich eine Annäherung der in Fixpunkttemperaturnähe erzielbaren Messunsicherheiten an die Rekalibrierunsicherheit zu erwarten.

8.2.1 Kalibrierung eines Thermoelements an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur

Hintergrund des folgenden Beispiels ist der Einsatz eines selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermometers unter industriellen Bedingungen. Die Vorgehensweise bei Abschätzung der Kalibrierunsicherheit ist jedoch unabhängig davon auch auf andere Einsatzfälle übertragbar.

Ein NiCr/NiAl-Thermoelement wird in situ durch Einzelmessung an der Fixpunkttemperatur seiner integrierten Miniaturzelle kalibriert. Die Temperatur der Vergleichsstelle ist konstant bei t_{90_0} . Das Thermoelement ist unter Verwendung einer Ausgleichsleitung mit der Vergleichsstelle verbunden. Die von ihm erzeugte Thermospannung (EMK) wird von einem Digitalvoltmeter (Keithley DCV42) mit einer Auflösung von 1 μV im Messbereich 200 mV gemessen (vgl. Abbildung 1). Die Zuordnung der Fixpunkttemperatur erfolgt anhand des gemessenen Phasenumwandlungsplateaus (Abs. 5.1) und ist mit Unsicherheiten behaftet.

Zum Zeitpunkt der approximierten Fixpunkttemperatur beträgt die Temperatur der Messstelle dieses Thermoelements

$$t_{90_X} = t_{90_{Al}} + \delta t_{90_{MFP}} + \delta t_{90_{FPT}} \quad (62)$$

Die zugehörige Thermospannung (EMK) kann aus dem vom Voltmeter angezeigten Spannungswert ermittelt werden:

$$E_X(t_{90_X}) \cong C_X \cdot t_{90_X} + \delta E_{AM} + \delta E_{X1} + \delta E_{X2} + \delta E_{X3} + \delta E_{RX} + \delta E_{IX} + \delta E_{LX} + \delta E_{HX} - C_{X0} \cdot \delta t_{90_0} \quad (63)$$

Dabei sind

t_{90_X} die Temperatur (in $^{\circ}\text{C}$), bei der das Thermoelement vermessen wird,

$t_{90_{Al}}$	der Referenzwert der ITS-90 für die Erstarrungstemperatur von Aluminium (660.323 °C),
$\delta t_{90_{MFP}}$	die Abweichung der Fixpunkttemperatur vom Referenzwert,
$\delta t_{90_{FPT}}$	Temperaturkorrekturen aufgrund von Differenzen zwischen realer und interpolierter Miniaturfixpunkt-Temperatur,
E_X	die vom Voltmeter angezeigte Spannung,
C_X	die Empfindlichkeit des Thermopaars im Bereich der Fixpunkttemperatur ($C_X = 42 \mu\text{V/K}$ um 660 °C),
δE_{AM}	Spannungskorrekturen aufgrund der Methodik zur Auswertung der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus,
$\delta E_{X1}, \delta E_{X2}$	Spannungskorrekturen aufgrund der Kalibrierung und der Auflösung des Voltmeters,
δE_{X3}	Spannungskorrekturen aufgrund temperaturabhängiger Driften des Voltmeters,
$\delta E_{RX}, \delta E_{IX}$	Spannungskorrekturen aufgrund parasitärer Thermospannungen sowie des endlichen Isolationswiderstandes,
$\delta E_{LX}, \delta E_{HX}$	Spannungskorrekturen aufgrund der Ausgleichsleitungen und der unvollständigen Homogenität der Thermodrähte,
C_{X0}	die Empfindlichkeit des Thermopaars bei der Vergleichstellentemperatur ($C_{X0} = 39 \mu\text{V/K}$ bei 0 °C),
δt_{90_0}	Temperaturkorrekturen aufgrund der Vergleichstellentemperatur.

Bei einer herkömmlichen Fixpunktkalibrierung (Abs. 3.3.2) geht man davon aus, dass das Thermoelement und die Spannungsmesseinrichtung nicht dauerhaft gekoppelt sind. Die Thermospannungen werden während der Kalibrierung mit einer Messeinrichtung bestimmt. Spätere Messungen mit dem Thermoelement erfolgen meist mit einer anderen. Ziel ist es deshalb, die tatsächliche (wahre) Thermospannung des Thermoelements an der Fixpunkttemperatur einschließlich der zugehörigen Messunsicherheit möglichst genau anzugeben. Die Werte und Unsicherheiten aller genannter Einfluss- und Korrekturgrößen sind dafür zu ermitteln oder zumindest abzuschätzen.

Ein Vorteil von Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen besteht darin, dass das Miniaturfixpunkt-Thermoelement und die übrige Messkette unter Umständen als eine Einheit betrachtet werden können. In diesem Fall ist es nicht zwingend erforderlich, den wahren Wert der Thermoelementspannung an der Fixpunkttemperatur zu bestimmen. Werden Miniaturfixpunkt-Thermoelement und Messkette im Anschluss an die Kalibrierung zusammen betrieben, lassen sie sich auch in ihrer Gesamtheit kalibrieren. Die bei der bekannten Miniaturfixpunkt-Temperatur ermittelte Thermospannung wird der gesamten Messkette zugeordnet. Eine Kalibrierung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur bewirkt in diesem Fall eine automatische Korrektur aller, auch der unbekannteren Fehlereinflüsse der Messanordnung zu diesem Zeitpunkt. Als Unsicherheiten für die einzelnen Korrekturgrößen verbleiben nur deren zufällige Änderungen und kurzzeitige Driften während des Kalibriervorgangs.

Abweichung der Miniaturfixpunkt-Temperatur $\delta t_{90_{MFP}}$: Für die Fixpunkttemperatur der Miniaturzelle wurde ermittelt, dass sie bei einer Abweichung vom Referenzwert der ITS-90 von -37 mK mit 80.6 mK Unsicherheit ($k = 2$) behaftet ist (Abs. 8.1).

Vergleichsstellentemperatur δt_{90_0} : Die Vergleichsstellentemperatur des Thermoelements beträgt 0 °C, wobei unbekannte Abweichungen innerhalb ± 0.1 K geschätzt werden.

Auswertemethodik δE_{AM} : Eine Methode zur Ermittlung der Fixpunkttemperatur anhand der gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus ist die der Schnittpunktberechnung zweier Regressionsgeraden. Diese Geraden können aus den n Messpunkten vor und nach sowie während der Phasenumwandlung geschätzt werden (Abs. 5.1). Vertrauensintervalle für die Geradenparameter Δa_i erhält man aus den Elementen der Hauptdiagonale der Kovarianzmatrix P , dem Wert der statistischen t-Verteilung entsprechend der Anzahl der Freiheitsgrade f bei 5 %-Irrtumswahrscheinlichkeit α sowie der Reststreuung s_R^2 [61]. Letztere kann aus den Werten des Residuenvektors \vec{r} ermittelt werden.

$$|\Delta a_i| \leq t_{\alpha, f} \cdot s_R \sqrt{P_{ii}} \text{ mit } s_R^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{k=1}^n r_k^2 \quad (64)$$

Eine Aussage zur Unsicherheit des berechneten Schnittpunktwertes δE_{AM} lässt sich durch Differentiation der Schnittpunktgleichung (Gl. 51) treffen:

$$\delta E_{AM} = \sqrt{\sum_{j=1}^4 \left(\frac{dE_{FP}}{da_j} \cdot \Delta a_j \right)^2} \quad (65)$$

Für die hier untersuchte Messanordnung erhält man dabei typischerweise Unsicherheitswerte von $0.5 \dots 1.5$ μ V.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur ist die Ermittlung des Messwertes im Plateau bei etwa 30 % Erstarrung. Die gemessenen Thermospannungen bei etwa 10 % Erstarrung liegen beispielsweise bis zu 0.8 μ V höher, die bei 90 % Erstarrung bis zu 1.2 μ V tiefer. Es kann daher angenommen werden, dass eine andere Wahl des Plateauwertes die festgelegte Fixpunkttemperatur um maximal 1.2 μ V verändert hätte.

Differenz zwischen realer und interpolierter Fixpunkttemperatur $\delta t_{90_{FPT}}$: Das angewandte Verfahren zur Interpolation der Miniaturfixpunkt-Temperaturen aus den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus liefert insbesondere bei größeren Aufheiz- bzw. Abkühlraten oder inhomogenen äußeren Temperaturfeldern Temperaturwerte, die von den tatsächlichen Phasenumwandlungstemperaturen des Fixpunktmaterials abweichen können. Modellrechnungen (Abs. 5.2.2 ff.) zeigen, dass mit diesbezüglichen Temperaturdifferenzen von bis zu 50 mK zu rechnen ist.

Kalibrierung des Voltmeters δE_{X1} : Es wird ein Digitalvoltmeter verwendet, das zuvor kalibriert worden war. Dabei ermittelte Korrekturen werden bei den Messungen berücksichtigt. Der Hersteller gibt an, dass zwei Jahre nach der Kalibrierung des Voltmeters dessen Genauigkeit im 200 mV-Messbereich 2×10^{-4} mal Anzeigewert plus 6 μ V beträgt [1]. Bei einem zu erwartenden Thermospannungswert von etwa 27.5 mV sollte deshalb die Unsicherheit für den Messwert 11.5 μ V nicht überschreiten. Werden Miniaturfixpunkt-Thermoelement und Digitalvoltmeter längerfristig zusammen betrieben, ist bei der Ermittlung der Unsicherheit nur die Kurzzeitstabilität des Messgeräts von 3×10^{-5} mal Anzeigewert plus 6 μ V zu berücksichtigen. Unbekannte Messabweichungen betragen danach maximal 6.8 μ V.

Auflösung des Voltmeters δE_{X2} : Als kleinste auflösbare Einheit des Digitalvoltmeters wird für den 200 mV-Messbereich 1 μV angegeben. Unbekannte Abweichungen aufgrund dieser endlichen digitalen Auflösung liegen demnach innerhalb $\pm 500 \text{ nV}$.

Temperaturabhängige Drift des Voltmeters δE_{X3} : Das verwendete Voltmeter wurde bei einer bestimmten Umgebungstemperatur kalibriert. Bei davon abweichenden Einsatztemperaturen oder bei kurzzeitigen Temperaturschwankungen während des Kalibriervorgangs muss mit zusätzlichen Messabweichungen gerechnet werden. Nach Herstellerangaben betragen diese höchstens 10^{-4} mal Anzeigewert plus 1 μV bei Abweichungen bis zu $\pm 5 \text{ K}$. Für den hier diskutierten Fall ergeben sich dadurch zusätzliche Unsicherheiten von maximal $\pm 3.75 \mu\text{V}$.

Parasitäre Thermospannungen δE_{RX} : Unbekannte Offsetspannungen, die in den thermoelektrisch nicht vollkommenen Kontaktverbindungen ihre Ursache haben, werden innerhalb $\pm 1 \mu\text{V}$ zu Null geschätzt. Bleiben Thermoelement und Messkette verbunden, lassen sie sich durch die Selbstkalibrierung weitestgehend korrigieren. Es kann dann von einer Unsicherheit von weniger als $\pm 0.5 \mu\text{V}$ ausgegangen werden.

Isolationswiderstand δE_{IX} : Endliche elektrische Isolations- und vorhandene Leitungswiderstände können unbekannte Abweichungen bei der Spannungsmessung verursachen, die innerhalb $\pm 0.5 \mu\text{V}$ zu Null geschätzt werden. Auch hier wird angenommen, dass durch Selbstkalibrierung der gesamten, gekoppelten Messkette die Unsicherheit mindestens halbiert wird.

Ausgleichsleitungen δE_{LX} : Unbekannte Spannungsunterschiede zwischen Ausgleichsleitungen und Thermodrähten aufgrund einer nicht vollkommenen Anpassung werden innerhalb $\pm 5 \mu\text{V}$ als Null angenommen. Bei Selbstkalibrierung einer gekoppelten Messkette wird diese Unsicherheit auf maximal $\pm 2 \mu\text{V}$ geschätzt.

Inhomogenitäten δE_{HX} : Aufgrund von Inhomogenitäten der Thermodrähte kommt es zu unbekanntem Spannungsunterschieden. Eine diesbezügliche Prüfung des Thermoelements wird häufig mit beweglichen Heizquellen durchgeführt. Erfahrungsgemäß können diese während des Kalibriervorgangs auftretenden inhomogenitätsbedingten Spannungsunterschiede innerhalb $\pm 4 \mu\text{V}$ als Null angenommen werden.

Die dem EMK-Wert des Thermoelements an der Miniaturfixpunkt-Temperatur ($t_{90_{MFP}} = 660.286 \text{ }^\circ\text{C}$) beigeordnete erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) [23] beträgt somit

$$U = k \cdot u(E_X) = 2 \cdot 8.5 \mu\text{V} \cong 0.41 \text{ K} \quad (66)$$

Unter der Annahme, dass die übrigen Komponenten der Messkette langfristig dem Miniaturfixpunkt-Thermoelement zugeordnet bleiben, ergibt sich mit $k = 2$ eine erweiterte Messunsicherheit $U(E_X)$ von 12.2 μV (Tabelle 3). Dies entspricht etwa einem Temperaturwert von 0.29 K.

Den größten Anteil an der Standard-Messunsicherheit liefert in diesem Beispiel das Digitalvoltmeter mit seiner vergleichsweise geringen Genauigkeit und Stabilität.

8.2.2 Vergleichskalibrierungen an Miniaturfixpunkt-Thermometern

Miniaturfixpunkt-Thermometer können auch zur Kalibrierung anderer Thermometer eingesetzt werden (Abs. 7.1). Durch Vergleichsmessungen bei verschiedenen Temperaturen lassen

Größe	Schätzwert	Unsicherheit	Statist. Verteilung	Divisor	Empfindlichkeit	Unsicherheitsbeitrag
X_i	x_i	$u(x_i)$		d_i	c_i	$u_i(y)$
$t_{90_{MFP}}$	-37 mK	80.6 mK	Normal	2	42 $\mu\text{V}/\text{K}$	1.69 μV
δt_{90_0}	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	-39 $\mu\text{V}/\text{K}$	-2.25 μV
$\delta t_{90_{FPT}}$	0 mK	50 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	42 $\mu\text{V}/\text{K}$	1.21 μV
δE_{AM}	0 μV	1.5 μV	Normal	2	1	0.75 μV
δE_{X1}	0 μV	11.5 μV (6.8 μV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	6.64 μV (3.93 μV)
δE_{X2}	0 μV	0.5 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 μV
δE_{X3}	0 μV	3.75 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.16 μV
δE_{RX}	0 μV	1 μV (0.5 μV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.58 μV (0.29 μV)
δE_{IX}	0 μV	0.5 μV (0.25 μV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 μV (0.14 μV)
δE_{LX}	0 μV	5 μV (2 μV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.89 μV (1.15 μV)
δE_{HX}	0 μV	4 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.31 μV
E_X						8.5 μV (6.1 μV)

Tabelle 3: Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines Thermoelements bei einer Kalibrierung an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur.

Die Werte in Klammern gelten unter der Annahme regelmäßiger in-situ-Selbstkalibrierungen einer über längere Zeit unveränderten Messkette.

sich Stützstellen zur Kennlinienapproximation eines Prüflings ermitteln. Das Miniaturfixpunkt-Thermometer, dessen Kennlinie durch vorherige externe Kalibrierungen und durch Selbstkalibrierung an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur bekannt sein muss, dient dabei als Referenz bei der Bestimmung der Messtemperatur. Ein Beispiel für die Erstellung von Messunsicherheitsbudgets bei Vergleichskalibrierungen von Thermoelementen findet sich u. a. in [14].

Eine andere Vorgehensweise ist, einen Prüfling direkt an der Fixpunkttemperatur der Miniaturzelle zu kalibrieren. Eine vorherige Kalibrierung des Miniaturfixpunkt-Thermometer ist dafür nicht zwingend erforderlich. Das Thermometer zeichnet nur das Phasenumwandlungsplateau auf, um daraus den exakten Zeitpunkt, dem man die Fixpunkttemperatur zuordnet, bestimmen zu können. Mit welcher Unsicherheit eine solche Einpunktkalibrierung behaftet sein kann, soll am folgenden Beispiel erläutert werden.

Ein PtRh10/Pt-Thermoelement wird durch Vergleich an der Miniaturfixpunkt-Temperatur eines anderen PtRh10/Pt-Thermoelements mit integrierter aluminiumgefüllter Miniaturzelle kalibriert. Beide Thermometer befinden sich in einem horizontalen Ofen, dessen Temperatur sich mit $-0.1 \text{ K}/\text{min}$ von $670 \text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa $630 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert. Die Thermoelemente sind über einen Messstellenumschalter mit einem Digitalvoltmeter (Hewlett Packard HP3458) verbunden, welches die erzeugten EMK im Messbereich 100 mV mit einer Auflösung von 10 nV misst. Ihre Vergleichsstellen haben beide Thermoelemente bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Temperatur der Messstelle

des Prüflings beträgt zum Zeitpunkt der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperatur

$$t_{90_X} \cong t_{90_{Al}} + \delta t_{90_{MFP}} + \delta t_{90_{FPT}} + \frac{1}{C_D} (\delta E_{AM} + \delta E_{D1} + \delta E_{D2} + \delta E_{D3} + \delta E_{RD} + \delta E_{ID} + \delta E_{HD}) + \delta t_{90_{D0}} + \delta t_{90_F} + \delta t_{90_D} + \delta t_{90_T} \quad (67)$$

Für die zugehörige Spannung an den Drähten des zu prüfenden Thermoelements kann man Folgendes annehmen:

$$E_X(t_{90_X}) \cong C_X \cdot t_{90_X} + \delta E_{X1} + \delta E_{X2} + \delta E_{X3} + \delta E_{RX} + \delta E_{IX} + \delta E_{HX} - C_{X0} \cdot \delta t_{90_{X0}} \quad (68)$$

Hierbei stehen

$t_{90_{Al}}$	für den Referenzwert der ITS-90 für die Erstarrungstemperatur von Aluminium (660.323 °C),
$\delta t_{90_{MFP}}$	für eine Drift der Miniaturfixpunkt-Temperatur,
$\delta t_{90_{FPT}}$	für eine Temperaturkorrektur aufgrund von Differenzen zwischen der realen und der interpolierten Miniaturfixpunkt-Temperatur,
C_X, C_D	für deren Empfindlichkeit im Bereich der Fixpunkttemperatur ($C_X = C_D = 10.4 \mu\text{V/K}$ um 660 °C),
δE_{AM}	für Spannungskorrekturen aufgrund der Methodik zur Auswertung der detektierten Phasenumwandlungsplateaus,
δt_{90_F}	für eine Temperaturkorrektur aufgrund der Temperaturverteilung des Ofens,
δt_{90_D}	für eine Temperaturkorrektur aufgrund des unterschiedlichen dynamischen Verhaltens von Miniaturfixpunkt- und zu prüfendem Thermoelement,
$\delta t_{90_{X0}}, \delta t_{90_{D0}}$	für Temperaturkorrekturen aufgrund der Vergleichsstellentemperaturen beider Thermoelemente,
δt_{90_T}	für eine Temperaturkorrektur aufgrund der nicht gleichzeitigen Messung beider Thermoelemente und
C_{X0}, C_{D0}	für die Empfindlichkeit des zu prüfenden und des detektierenden Thermopaars bei der Vergleichsstellentemperatur ($C_{X0} = C_{D0} = 5.4 \mu\text{V/K}$ bei 0 °C).

Spannungskorrekturen δE : Alle in Gl. 67 und 68 enthaltenen Korrekturen der gemessenen Thermospannungen des zu prüfenden (E_X) und des detektierenden Thermopaars (E_D) sind gleichbedeutend mit denen in Abs. 8.2.1. Sie werden in ähnlicher Weise als Null mit einer Unsicherheit geschätzt. Die angenommenen Unsicherheitsbereiche sind anhand von Herstellerangaben und Erfahrungswerten bestimmt worden. Für Offsetspannungen, die durch thermoelektrisch nicht vollkommene Kontakte des Messstellenumschalters sowie der Steck- oder Klemmverbinder verursacht werden, wird angenommen, dass sie $\pm 2 \mu\text{V}$ nicht überschreiten. Unbekannte Abweichungen bei der Spannungsmessung aufgrund endlicher Isolations- und vorhandener Leitungswiderstände werden innerhalb $\pm 0.1 \mu\text{V}$ geschätzt. Für das Digitalvoltmeter liegt ein Kalibrierschein vor, in dem für Spannungen unter 100 mV eine erweiterte Messunsicherheit von $0.4 \mu\text{V}$ ($k = 2$) angegeben wird.

Temperaturinhomogenitätens δt_{90_F} : Die Temperaturgradienten innerhalb des Ofens sind zu messen. Bei Verwendung von Wärmerohren oder Ausgleichsblöcken hoher Wärmeleitfähigkeit kann bei 660 °C erfahrungsgemäß von einer Konstanz der Temperatur im Messvolumen innerhalb von ± 0.5 K ausgegangen werden.

Thermometerdynamik δt_{90_D} : Das zu prüfende Thermoelement und das Miniaturfixpunkt-Thermometer zeigen aufgrund ihres unterschiedlichen Aufbaus ein nicht identisches dynamisches Verhalten. Temperaturänderungen des Ofens werden von den beiden Temperatursensoren nach verschiedenen langen Zeiten wahrgenommen. Die dadurch auftretenden unbekanntem Temperaturdifferenzen werden bei den vergleichsweise langsamen Änderungen der Ofentemperatur von -0.1 K/min auf maximal 0.2 K geschätzt. Vergleichsmessungen bei verschiedenen Temperaturänderungen des Kalibrierofens stützen diese Annahme.

Abtastzeit δt_{90_T} : Die Spannungsmessung beider Thermoelemente erfolgt über einen Messstellenumschalter und damit zwangsläufig nacheinander. Die Abtastzeit beträgt jeweils 10 Sekunden, in denen sich die Ofentemperatur im Mittel um etwa 17 mK ändert. Dies kann als Maximalbetrag für unbekanntem Temperaturabweichung aufgrund unterschiedlicher Messzeiten angesehen werden.

Größe X_i	Schätzwert x_i	Unsicherheit $u(x_i)$	Statist. Verteilung	Divisor d_i	Empfindlichkeit c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
$\delta t_{90_{MFP}}$	-37 mK	80.6 mK	Normal	2	1	40.3 mK
$\delta t_{90_{FPT}}$	0 mK	50 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	28.9 mK
$\delta t_{90_{D0}}$	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	57.7 mK
δt_{90_F}	0 mK	0.5 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	288.7 mK
δt_{90_D}	0 mK	0.2 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	115.5 mK
δt_{90_T}	0 mK	17 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	9.8 mK
δE_{AM}	0 μ V	0.3 μ V	Normal	2	96.1 mK/ μ V	14.4 mK
δE_{D1}	0 μ V	0.4 μ V	Normal	2	96.1 mK/ μ V	19.2 mK
δE_{D2}	0 μ V	0.005 μ V	Rechteck	$\sqrt{3}$	96.1 mK/ μ V	0.3 mK
δE_{D3}	0 μ V	0.06 μ V	Rechteck	$\sqrt{3}$	96.1 mK/ μ V	3.3 mK
δE_{RD}	0 μ V	2 μ V	Rechteck	$\sqrt{3}$	96.1 mK/ μ V	111.0 mK
δE_{ID}	0 μ V	0.1 μ V	Rechteck	$\sqrt{3}$	96.1 mK/ μ V	5.5 mK
δE_{HD}	0 μ V	1 μ V	Rechteck	$\sqrt{3}$	96.1 mK/ μ V	55.5 mK
δt_{90_X}	-37 mK					344 mK

Tabelle 4: Messunsicherheitsbudget für t_{90_X} als die Temperatur des zu prüfenden Thermoelements zum Zeitpunkt der detektierten Miniaturfixpunkt-Temperatur

Für diese Vergleichskalibrierungen sind Unsicherheitsabschätzungen sowohl für die Prüfungstemperatur t_{90_X} zum Zeitpunkt der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperatur als auch für die Bestimmung der zugehörigen Thermospannung $E_X(t_{90_X})$ durchzuführen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die einzelnen Komponenten der Standardunsicherheit der Kalibriertemperatur t_{90_X} . Zum Zeitpunkt der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperatur des

Referenzthermoelements beträgt danach die Temperatur der Prüflingsmessstelle 660.286 °C mit einer erweiterten Messunsicherheit $U(t_{90_X})$ von 688 mK ($k = 2$). Die dabei gemessene Thermospannung des zu kalibrierenden Thermoelements ist mit einer kombinierten Standardunsicherheit von $3.8\text{ }\mu\text{V}$ behaftet (Tabelle 5), woraus sich eine zugeordnete erweiterte Messunsicherheit $U(E_X)$ von $7.6\text{ }\mu\text{V}$ ($k = 2$) ergibt. Dies entspricht etwa einem Temperaturwert von 0.73 K .

Größe X_i	Schätzwert x_i	Unsicherheit $u(x_i)$	Statist. Verteilung	Divisor d_i	Empfindlichkeit c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
δt_{90_X}	-37 mK	688 mK	Normal	2	$10.4\text{ }\mu\text{V/K}$	$3.58\text{ }\mu\text{V}$
$\delta t_{90_{X0}}$	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	$-5.4\text{ }\mu\text{V/K}$	$-0.31\text{ }\mu\text{V}$
δE_{X1}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$0.4\text{ }\mu\text{V}$	Normal	2	1	$0.2\text{ }\mu\text{V}$
δE_{X2}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$0.005\text{ }\mu\text{V}$	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	$0.003\text{ }\mu\text{V}$
δE_{X3}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$0.06\text{ }\mu\text{V}$	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	$0.035\text{ }\mu\text{V}$
δE_{RX}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$2\text{ }\mu\text{V}$	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	$1.2\text{ }\mu\text{V}$
δE_{IX}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$0.1\text{ }\mu\text{V}$	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	$0.058\text{ }\mu\text{V}$
δE_{HX}	$0\text{ }\mu\text{V}$	$1\text{ }\mu\text{V}$	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	$0.58\text{ }\mu\text{V}$
E_X						$3.8\text{ }\mu\text{V}$

Tabelle 5: Messunsicherheitsbudget für $E_X(t_{90_X})$ als EMK des zu prüfenden Thermoelements bei einer Vergleichskalibrierung an einer Miniaturfixpunkt-Temperatur

Einen großen Anteil an der Standard-Messunsicherheit liefern dabei, wie häufig bei Vergleichskalibrierungen von Thermometern, Unsicherheiten bezüglich der Temperaturhomogenität des Ofens (δt_{90_F}). Der Vorteil einer Kalibrierung an einer Miniaturfixpunkt-Temperatur gegenüber herkömmlichen Vergleichskalibrierungen an Referenzthermometern liegt in der relativ geringen Unsicherheit, mit der die Kalibriertemperatur (Fixpunkttemperatur) behaftet ist. Nachteilig wirkt sich aus, dass zur Induzierung der Phasenumwandlung in der Miniatur-Fixpunktzelle Temperaturänderungen des Ofens notwendig sind. Dynamische Effekte liefern zusätzliche Beiträge zur Messunsicherheit (δt_{90_D}). Vergleichskalibrierungen an Miniaturfixpunkt-Temperaturen sollten deshalb unter quasistationären Bedingungen mit sehr geringen Aufheiz- und Abkühlraten des Kalibrierofens durchgeführt werden.

Alle angegebenen Unsicherheitswerte gelten für eine Einzelmessung. Bei Präzisionsmessungen ist es üblich, die EMK des Thermoelements bei mindestens drei Realisierungen der Miniaturfixpunkt-Temperatur zu bestimmen. Die kombinierte Standardunsicherheit berechnet sich dann aus der in Tabelle 5 aufgeführten Standard-Messunsicherheit $u(E_X)$ und der Standardabweichung des Mittelwertes der Einzelmessungen [23].

8.2.3 Messunsicherheiten von Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

Die entscheidende Frage ist letztlich, mit welchen Unsicherheiten Temperaturmessungen mit solchen Miniaturfixpunkt-Thermoelementen behaftet sind. Wie bei anderen Kalibrierverfahren auch gelten die bei der Selbstkalibrierung eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements ermittelten Messunsicherheiten (Abs. 8.2.1) nur für das jeweilige Prüfverfahren und den Prüfgegenstand während der Prüfung [23]. Eine Aussage zur Messunsicherheit des geprüften Thermometers zu

anderen Zeiten oder bei anderen Temperaturen lässt sich daraus nur bedingt ableiten. Parameter wie die Zeitintervalle zwischen den Selbstkalibrierungen, der Abstand von Fixpunkt- und Einsatztemperatur, das Ausmaß zeitlicher oder temperaturabhängiger Kennliniendriften bestimmen bei Miniaturfixpunkt-Thermoelementen zusätzlich über die Unsicherheit gemessener Thermospannungswerte.

Ausgehend vom Beispiel in Abs. 8.2.1 soll angenommen werden, dass sich die zu messende Temperatur t_{90_X} überwiegend im Bereich um 630 °C (903 K) bewegt und dass periodisch im Abstand weniger Tage eine Rekalibrierung der gesamten Messkette an der Fixpunkttemperatur durchgeführt wird. Die Bestimmungsgleichung für den Thermospannungswert (EMK) an den Drähten (Gl. 63) ist in diesem Fall um einen Spannungskorrekturwert δE_K zu erweitern:

$$E_X(t_{90_X}) \cong C_X \cdot t_{90_X} - C_{X0} \cdot \delta t_{90_0} + \delta E_X + \delta E_K \quad (69)$$

mit $\delta E_X = \delta E_{X1} + \delta E_{X2} + \delta E_{X3} + \delta E_{RX} + \delta E_{IX} + \delta E_{LX} + \delta E_{HX}$

Alle Einflussgrößen sind auch weiterhin soweit bekannt bei der Ermittlung des Thermospannungswertes zu berücksichtigen. Die ihnen zugeordneten Unsicherheiten fließen in das Messunsicherheitsbudgets ein.

Selbstkalibrierung der Messkette δE_K : Bei der Kalibrierung des Thermoelements an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur ist ein Thermospannungswert und die ihm zugeordnete erweiterte Messunsicherheit $U(E) = 12.2\text{ }\mu\text{V}$ ermittelt worden (Abs. 8.2.1). Anhand der erhaltenen korrigierten Abweichungsfunktion $\Delta E_R^\circ(t_{90_X})$ (Gl. 47) lassen sich Spannungskorrekturen durchführen, die bei Messtemperaturen gleich der Fixpunkttemperatur mit eben dieser Kalibrierunsicherheit behaftet sind. Bei anderen Temperaturwerten ist wegen der Einpunktkalibrierung mit ihrer Korrekturfunktion 0. oder 1. Ordnung (Gl. 45 bzw. 46) von zusätzlichen unbekanntem Spannungsunterschieden auszugehen (Abbildung 47).

Angenommen, die bei der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung des Thermoelements festgestellte Abweichung des gemessenen Thermospannungswerts ΔE_{MFP} vom Referenzwert beträgt $20\text{ }\mu\text{V}$ ($\simeq 0.5\text{ K}$). Korrigierte man daraufhin die Kennlinie durch Parallelverschiebung (Offsetkorrektur), ergebe sich für die Thermospannung bei Einsatztemperatur (630 °C) ein neuer Wert von etwa $E_O^\circ(t_{90_X}) = 26.199\text{ mV}$. Zu einem etwas anderen Ergebnis käme man, wenn eine Korrektur 1. Ordnung – eine Anpassung des Kennlinienanstieges – durchgeführt würde:

$$E_A^\circ(t_{90_X}) = E_R(t_{90_X}) + \frac{t_{90_X}}{t_{90_{MFP}}} \Delta E_{MFP} = 26.198\text{ mV bei } 630\text{ °C} \quad (70)$$

Diese Differenz zwischen den beiden Korrekturmöglichkeiten liefert einen zusätzlichen, einsetztemperaturabhängigen Beitrag zur Rekalibrierunsicherheit und ist neben der erweiterten Unsicherheit der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung $U(E_{MFP})$ und einer ggf. bekannten erweiterten Unsicherheit der Referenzfunktion $U(E_R(t_{90_X}))$ (jeweils $k = 2$ angenommen) bei deren Abschätzung zu berücksichtigen [52]:

$$U(\delta E_K) = \sqrt{U(E_{MFP})^2 + U(E_R(t_{90_X}))^2 + (E_O^\circ(t_{90_X}) - E_A^\circ(t_{90_X}))^2} \quad (71)$$

Kalibrierung des Voltmeters δE_{X1} : Zum Zeitpunkt der Kalibrierung einer Messkette an der Miniaturfixpunkt-Temperatur ist nur die Kurzzeitstabilität (24 h) des Digitalvoltmeters von 3×10^{-5} mal Anzeigewert plus $6\text{ }\mu\text{V}$ für die Unsicherheitsabschätzung von

Thermospannung E

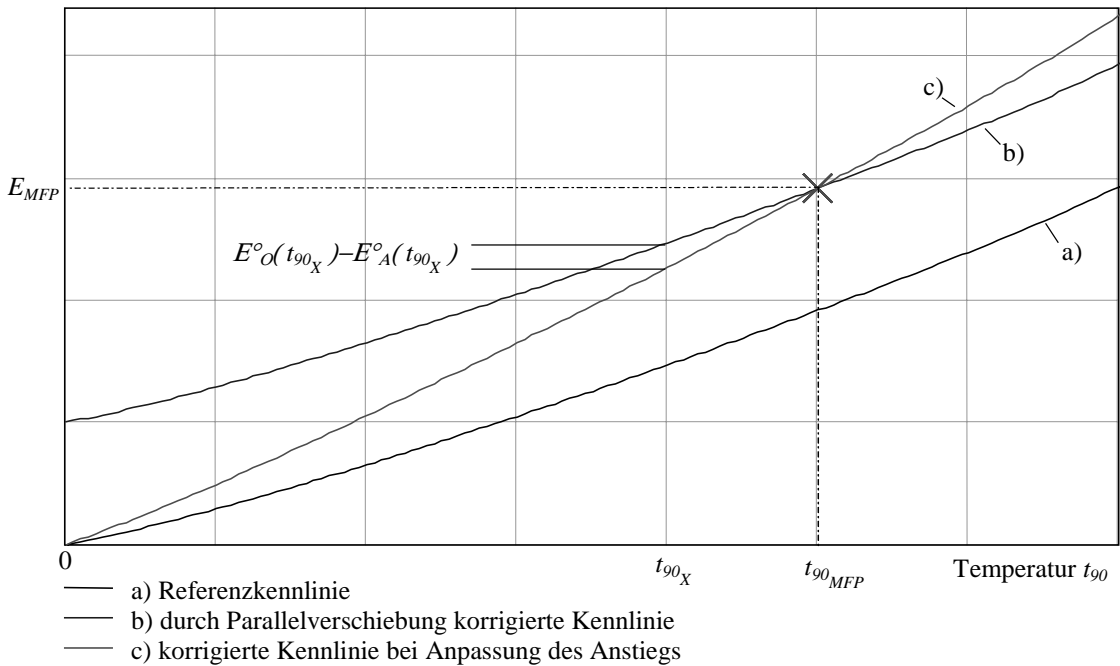


Abbildung 47: Varianten der Kennlinienkorrektur von Thermoelementen nach einer Einpunkt-Kalibrierung an der Fixpunkttemperatur $t_{90_{MFP}}$

Bedeutung. Im Anschluss daran unterliegt die Kennlinie des Messgeräts zeitabhängigen Driften, die nach Herstellerangaben [1] zu zusätzlichen Messabweichungen von maximal 3.7×10^{-5} mal Anzeigewert führen können (90 Tage-Stabilität). Bei einem angenommenen Spannungswert von etwa 26.2 mV (bei 630 °C) ist demnach von unbekanntem Messabweichungen bis zu 7.8 μV auszugehen.

Inhomogenitäten δE_{HX} : Inhomogenitäten der Thermodrähte verursachen unbekannte Spannungsunterschiede. Lokale Veränderungen in der Materialzusammensetzung, hervorgerufen durch Eindiffusion von Fremdatomen, durch Legierungsbildung, chemische Reaktionen oder mechanische Einflüsse, führen zu Thermospannungsänderungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Einsatzbedingungen [60]. Während bei der Unsicherheitsabschätzung für die Kalibrierung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur (Abs. 8.2.1) nur kurzzeitige Schwankungen zu berücksichtigen waren, sind bei späteren Messungen vor allem Langzeiteffekte die Quelle für Messunsicherheiten. Je häufiger in-situ-Kalibrierungen vorgenommen werden, um so besser lassen sich die Langzeitdriften der Thermoelementkennlinie erkennen und korrigieren sowie daraus resultierende Messunsicherheiten abschätzen. Für das hier behandelte Beispiel soll von unbekanntem, inhomogenitätsbedingtem Spannungsunterschieden innerhalb $\pm 20 \mu\text{V}$ ausgegangen werden. Bei realen Messungen lässt sich anhand der bei wiederholten Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen in unterschiedlichen Temperaturfeldern (z. B. durch Variation der Einbautiefe) ermittelten Abweichungen eine genauere Aussage dazu treffen, inwieweit das jeweilige Thermoelement unter den spezifischen Einsatzbedingungen zu inhomogenitätsbedingtem Kennliniendriften neigt.

Ergebnis der Unsicherheitsabschätzungen ist ein Messunsicherheitsbudget für E_X von 14.2 μV (Tabelle 6). Den bei etwa 630 °C gemessenen Thermospannungswerten dieses Miniaturfixpunkt-Thermoelements, welches regelmäßig an seiner Fixpunkttemperatur kalibriert wird, ist dem-

Größe	Schätzwert	Unsicherheit	Statist. Verteilung	Divisor	Empfindlichkeit	Unsicherheitsbeitrag
X_i	x_i	$u(x_i)$		d_i	c_i	$u_i(y)$
δE_K	ΔE_{MFP} oder $\frac{\Delta E_{MFP} \cdot t_{90X}}{t_{90MFP}}$	12.24 μV	Normal	2	1	6.12 μV
δt_{90_0}	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	-39 $\mu\text{V}/\text{K}$	-2.25 μV
δE_{X1}	0 μV	7.8 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	4.5 μV
δE_{X2}	0 μV	0.5 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 μV
δE_{X3}	0 μV	3.62 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.09 μV
δE_{RX}	0 μV	0.5 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 μV
δE_{IX}	0 μV	0.25 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.14 μV
δE_{LX}	0 μV	2 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	1.15 μV
δE_{HX}	0 μV	20 μV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	11.55 μV
E_X						14.2 μV

Tabelle 6: Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines sich periodisch an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur kalibrierenden Thermoelements

nach eine erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) von

$$U = k \cdot u(E_X) = 2 \cdot 14.2 \mu\text{V} \cong 0.7 \text{ K} \quad (72)$$

zuzuordnen. Mit mehr als zwei Drittel liefern hierbei Unsicherheitskomponenten aufgrund von Drifteffekten durch Inhomogenitäten der Thermodrähte den größten Anteil. Vor allem sie lassen sich durch eine häufige Selbstkalibrierung deutlich verringern, so dass sich in der Praxis die Messunsicherheiten des Thermoelements den Kalibrierunsicherheiten an der Miniaturfixpunkt-Temperatur (Abs. 8.2.1) weitgehend annähern lassen.

9 Zusammenfassung

Mit Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich Phasenumwandlungstemperaturen von Reinststoffen als Temperatur-Fixpunkte nutzen. Elektrische Berührungsthermometer, in die Miniaturzellen in geeigneter Weise integriert wurden, sind vergleichsweise einfach, nahezu beliebig oft und unter Einsatzbedingungen (in situ) an der bekannten Fixpunkttemperatur rekaltierbar. Geringere Unsicherheiten bei der Temperaturmessung sind auf diese Weise erreichbar.

Praktisch realisiert wurde dieses Prinzip bislang nur unter Laborbedingungen. Eine vergleichsweise geringe thermische Kopplung des Temperatursensors an das Phasenumwandlungsmaterial innerhalb der Miniaturzelle machte möglichst homogene Temperaturfelder in speziellen Öfen während sehr langsamer Aufheiz- bzw. Abkühlprozesse erforderlich. Nur unter diesen Voraussetzungen ließen sich Phasenumwandlungsplateaus erfassen, die mit geringer Unsicherheit auswertbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden wesentliche Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, die das Ziel hatten, thermisch optimierte Miniatur-Fixpunktzellen mit verbesserten messtechnischen Eigenschaften zu entwerfen. Angestrebt wurde die Integration von Miniatur-Fixpunktzellen in industrieübliche und -taugliche elektrische Berührungsthermometer mit Außendurchmessern von ≥ 6 mm, um auf diese Weise deren periodische in-situ-Selbstkalibrierung zu ermöglichen.

Die Grundlage bildeten Betrachtungen zur Thermodynamik von Phasenumwandlungen in Reinstmetallen und Legierungen. Mit ihrer Hilfe lassen sich der Einfluss des Drucks oder von Materialverunreinigungen auf die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur abschätzen oder wesentliche Ursachen für Unterkühlungen bei der Erstarrung hochreiner Schmelzen aufzeigen. Eine Kenngröße wie das Verhältnis aus Enthalpie ($c_p \cdot \Delta T$) und Latenter Wärme L einer Substanz (Stefan-Zahl) ist wichtiges Auswahlkriterium für Fixpunktmaterialien. Es bestimmt mit über die zu erwartende Temperaturkonstanz des Materials während der Phasenumwandlung und damit über die Charakteristik messbarer Fixpunktplateaus.

Bevorzugte Tiegelmateriale für die Miniatur-Fixpunktzellen sind Keramiken. Ihre mechanischen Eigenschaften ermöglichen den Aufbau belastbarer, sehr dünnwandiger Miniaturtiegel. Eine hohe Resistenz gegenüber Metallschmelzen selbst bei hohen Temperaturen und unter oxidierender Atmosphäre ist die Gewähr einer über lange Zeit nahezu unveränderten Zusammensetzung des gekapselten Phasenumwandlungsmaterials. Durch eine angepasste Materialauswahl und Oberflächenstruktur des Keramiktiegels lassen sich zudem Unterkühlungseffekte bei Erstarrungen beeinflussen.

Wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit war die Frage der Realisierung eines thermischen Gleichgewichts zwischen einem Temperatursensor und dem Phasenumwandlungsmaterial innerhalb der Miniaturzelle auch bei sich vergleichsweise schnell ändernden äußeren Temperaturen und inhomogenen Temperaturfeldern. Bekannte Bauformen von Miniaturfixpunkt-Thermometern sowie gebräuchliche Methodiken bei Kalibrierungen in Standard-Fixpunktzellen wurden diesbezüglich analysiert.

Ein hinreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial lässt sich herstellen, indem das lokale Temperaturfeld im Bereich der Miniaturzelle und damit um den Messort des Sensors weitgehend homogenisiert wird. Dies kann temporär unter Ausnutzung der hohen Temperaturkonstanz des Phasenumwandlungsmaterials während eines Schmelz- oder Erstarrungsprozesses geschehen. Für eine vorgegebene zylindrische Grundform der Miniaturzellen ist die dafür unter thermischen Gesichtspunkten am besten geeignete Tiegelbauform ermittelt worden. Koaxiale, doppelwandige Zylinder kapseln in ihrem Inneren das Fixpunktmaterial und ermöglichen einen guten thermischen Kontakt zwischen diesem und

dem Messort eines Thermoelements oder eines Widerstandsthermometers mit sehr kleinen Sensorabmessungen.

Anhand von Modellierungen und numerischen Simulationen dieser Miniatur-Fixpunktzellen, die in ein Thermoelement integriert sind, wurden die Veränderungen der Temperaturverteilungen innerhalb des Thermometers sowie die davon abhängigen Ausbreitungen der Fest/flüssig-Phasengrenzen während einer Phasenumwandlung untersucht. Relevante Einflussgrößen sind dabei vor allem die Tiegelgeometrie bzw. die Verteilung des Phasenumwandlungsmaterials innerhalb des Tiegels, die thermophysikalischen Eigenschaften der Tigelmaterialien aber auch die Materialeigenschaften und Abmessungen weiterer Thermometerkomponenten wie den Thermodrähten, Kapillaren oder Füllmaterialien.

Die detaillierten Modellrechnungen ermöglichten die Ableitung von Richtlinien und Kriterien für die konstruktive Gestaltung der Miniatur-Fixpunktzellen und ihre Integration in Thermometer. Zudem dienten sie zur Verifizierung eines einfachen Auswerteverfahrens zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen aus den gemessenen Plateaus. Es konnte gezeigt werden, dass das angewandte Verfahren – die Nachbildung der gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus durch Geraden und die Annahme der Phasenumwandlungstemperatur bei deren Schnittpunkt – sehr gut geeignet ist. Insbesondere bei Fixpunktplateaus mit geringem Anstieg betragen selbst bei vergleichsweise schnellen Temperaturänderungen des Messmediums oder inhomogenen Temperaturfeldern die maximalen Differenzen zwischen approximierter und tatsächlicher Fixpunkttemperatur weniger als 50 mK.

Die Auswertung von Miniaturfixpunkt-Plateaus liefert zusätzliche Kenngrößen, die zur Charakterisierung sowie zur Quantifizierung von Veränderungen gemessener Plateauformen herangezogen werden können. Das Verhältnis der Anstiege der geschätzten Geraden ζ_{Ph} hat sich als wichtigster Plateauparameter zur Beurteilung der thermischen Kopplung zwischen Temperatursensor und Phasenumwandlungsmaterial erwiesen. Es nimmt mit steigendem Kopplungsgrad ab. Andere Kenndaten wie die Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} oder die Plateaufläche A_{Ph} können zur Erkennung alterungsbedingter Veränderungen der Miniatur-Fixpunktzelle oder des Thermometeraufbaus dienen.

Die Form und die Auswertbarkeit der Miniaturfixpunkt-Plateaus werden im Wesentlichen von der Geometrie und den Materialien des Miniaturtiegels bestimmt. Dies bestätigen experimentelle Untersuchungen, die unter Verwendung von Thermoelementen mit integrierten Miniatur-Fixpunktzellen unterschiedlicher Bauformen durchgeführt wurden. Auch die Einflüsse örtlicher und zeitlicher Änderungen des äußeren Temperaturfeldes oder unterschiedlicher thermischer Widerstände innerhalb des Thermometeraufbaus auf die gemessenen Fixpunktplateaus konnten messtechnisch nachgewiesen werden. Langzeitmessungen im Labor und unter industriellen Einsatzbedingungen lieferten den Nachweis der thermischen und mechanischen Stabilität der entwickelten Miniatur-Fixpunktzellen. Über mindestens ein Jahr war unter diesen Bedingungen eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen gegeben.

Neben Reinstmetallen wurden auch eine Reihe binärer eutektischer und monotektischer Legierungen bezüglich ihrer Eignung als Phasenumwandlungsmaterialien in Miniatur-Fixpunktzellen untersucht. Insbesondere die Gleichgewichtstemperaturen ihrer Schmelzvorgänge erwiesen sich als hinreichend reproduzierbar und lassen sich als Temperatur-Fixpunkte mit geringer Unsicherheit nutzen. Bei einigen Legierungen wurde zudem in einem eingeschränkten Bereich um das eutektische bzw. monotektische Mischungsverhältnis eine weitgehende Unabhängigkeit der Schmelztemperaturen vom Gesamtmischungsverhältnis der Zweistofflegierung festgestellt.

Thermometer mit integrierten Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich wie bisher in Kalibrierlaboratorien als Referenz- bzw. Normalthermometer für Vergleichskalibrierungen einsetzen. Durch die erreichten Verbesserungen der messtechnischen Eigenschaften sowie die hohen Lang-

zeitstabilitäten der vorgestellten Miniatur-Fixpunktzellen sind nunmehr die Voraussetzungen geschaffen, auch industrielle Temperaturmessstellen mit Miniaturfixpunkt-Thermometern auszurüsten.

Praktische Erfahrungen existieren bereits mit Prototypen selbstkalibrierender Miniaturfixpunkt-Thermoelemente, die bei Temperaturen um 560 °C in Heißdampfleitungen von Wärmekraftwerken eingesetzt werden. Als Fixpunktmaterialien werden hierfür binäre Legierungen mit Phasenumwandlungstemperaturen oberhalb der jeweiligen Dampftemperatur verwendet. Ein in das Thermometer integriertes Heizelement um die Miniaturzelle ermöglicht gesteuerte Temperaturerhöhungen des Fixpunktmaterials und damit die Induzierung von Phasenumwandlungen trotz der nahezu konstanten Einsatztemperaturen. Mit den neu entwickelten Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich unter diesen Bedingungen selbst bei relativ schnellen Aufheiz- bzw. Abkühlraten von ≥ 1 K/min noch Phasenumwandlungsplateaus messen und daraus mit geringer Unsicherheit Fixpunkttemperaturen ermitteln. Die Miniaturfixpunkt-Thermoelemente sind hinreichend mechanisch und thermisch langzeitstabil. Komplettiert mit einem entsprechenden Messumformer zur Messwerterfassung und -auswertung sowie zur in-situ-Rekalibrierung der Messkette ermöglichen sie eine nachweisbare Verringerung der Temperaturmessunsicherheiten von bislang etwa 3 . . . 5 K auf unter 1 K.

Industrietaugliche Temperaturmesssysteme auf der Basis solcher selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermometer sind auch über den Kraftwerksbereich hinaus verbreitet einsetzbar und können zur Verringerung der oftmals noch vergleichsweise großen Unsicherheiten bei vielen industriellen Temperaturmessungen beitragen.

Anhang

Substanz	Gleichgewichtstemperatur $T_{90_{Ph}}$ [K]	spezifische Wärmekapazität $c_{p_{solid}}$ [J/kg·K]	spezifische Wärmekapazität $c_{p_{liquid}}$ [J/kg·K]	Latente Wärme L [kJ/kg]	Stefan-Zahl S_{solid} ($\Delta T = 10$ K)	Stefan-Zahl S_{liquid} ($\Delta T = 10$ K)
Gallium	302.9146	355.1	406.5	79.991	0.0508	0.0444
Indium	429.7485	260.1	256.7	28.427	0.0903	0.0915
Zinn	505.078	257.3	249.3	59.211	0.0421	0.0435
Wismuth	544.552	141.5	145.1	54.058	0.0268	0.0262
Kadmium	594.219	261.5	264.3	55.084	0.048	0.0475
Blei	600.612	141.5	147.9	23.021	0.0642	0.0615
Zink	692.677	450.4	479.9	111.97	0.0428	0.0402
Antimon	903.778	252.9	257.7	163.22	0.0158	0.0155
Aluminium	933.473	1248.3	1176.7	396.0	0.0296	0.0314
Silber	1234.93	295.5	310.3	104.73	0.0296	0.0282
Gold	1337.33	167.5	157.2	63.725	0.0247	0.0263
Kupfer	1357.77	523.1	516.8	206.73	0.025	0.0253
Palladium	1827.95	332.6	326.3	165.0	0.0198	0.0203
Platin	2041.35	179.5	178.0	100.8	0.0177	0.0178

Tabelle 7: Materialdaten [7] der Fest/flüssig-Phasenumwandlung einiger Reinstmetalle und berechnete Stefan-Zahlen (Gl. 12) für $T = T_{90_{Ph}} \pm 10$ K, die **markierten** Stoffe sind Fixpunktmaterialien der ITS-90

Substanz	Druckabhängigkeit dT/dp [10^{-8} K/Pa]	Variation mit der Eintauchtiefe l dT/dl [10^{-3} K/m]
Gallium	-2.0	-1.2
Indium	4.9	3.3
Zinn	3.3	2.2
Zink	4.3	2.7
Aluminium	7.0	1.6
Silber	6.0	5.4
Gold	6.1	10
Kupfer	3.3	2.6

Tabelle 8: Einfluss des Drucks auf die Phasenumwandlungstemperaturen ausgewählter Fixpunktmaterialien der ITS-90 [8]

Werkstoff	max. Einsatztemperatur (in oxid. Atmosphäre) t_{90} [°C]	Dichte $\rho_{20^\circ\text{C}}$ [g/cm ³]	linearer therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha_{20^\circ\text{C}}$ [10^{-6}K^{-1}]	spez. Wärmekapazität $c_{25^\circ\text{C}}$ [J/kg·K]	Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{20^\circ\text{C}}$ [W/m·K]	Druckfestigkeit [MPa]	Scherfestigkeit [MPa]
Aluminiumoxid Al ₂ O ₃	1700	≤ 3.9	≈ 8	≈ 870	25...35	≤ 2500	≤ 330
Berylliumoxid BeO	1800	≤ 2.8	≈ 8.5	≈ 1100	260...300	≤ 1800	≤ 250
Siliziumnitrid Si ₃ N ₄	1100	≤ 2.4	≈ 3	≈ 740	15...25	≤ 3500	≤ 900
Bornitrid BN	950	≤ 2.2	≈ 3	≈ 1400	15...40	≤ 120	≤ 25
Aluminiumnitrid AlN	1000	≤ 3.25	≈ 5	≈ 800	120...180	≤ 1000	≤ 450
Siliziumcarbid SiC	1350	≤ 3.2	≈ 4.5	≈ 690	90...160	≤ 1500	≤ 350

Tabelle 9: Ausgewählte Eigenschaften potenzieller Tiegelmaterialeigenschaften (die Materialeigenschaften von Keramikwerkstoffen hängen stark vom Herstellungsprozess ab, weswegen hier nur Richtwerte angegeben werden)

Legierung	Anteil des Primärelements [Masse%]	Phasenumwandlungstemperatur $t_{90_{Ph}}$ [°C]
Kupfer - Antimon	23.5	525.3
Aluminium - Kupfer	66.9	548.158
Silber - Aluminium	70.5	567.807
Aluminium - Silizium	87.4	578.7
Aluminium - Palladium	75	618.5
Aluminium - Indium	82.7	638.4
Kupfer - Germanium	29.6	614.7 und 642.4
Silber - Germanium	90.4	652.4
Silber - Kupfer	28.1	779.63

Tabelle 10: Phasenumwandlungstemperaturen ausgewählter binärer Legierungen, die z. T. durch Vergleichsmessungen an der Erstarrungstemperatur einer „schlanken“ geschlossenen Aluminium-Fixpunktzelle (Reinheit 99.9999 %, $t_{90} = 660.323$ °C) ermittelt wurden.

Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 3 wurden mit diesen Legierungen gefüllt (99.999 % Reinheit der Einzelkomponenten) und in ein PtRh10/Pt-Thermoelement integriert. Dieses war während mehrfacher Aufheiz- und Abkühlvorgänge (± 0.5 K/min) in der Aluminium-Fixpunktzelle (Abbildung 5) innerhalb eines Wärmerohrofens platziert. Die angegebenen Solidustemperaturen wurden aus den gemessenen Schmelzplateaus approximiert. Ihre Unsicherheiten sind bei diesem Verfahren abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen der Aluminium-Erstarrungstemperatur und der Umwandlungstemperatur der jeweiligen Legierung und betragen zwischen 100 und 140 mK ($k = 2$).

Die *markierten* Temperaturwerte wurden [8] entnommen.

Literatur

- [1] *SmartLink KNM-DCV41&42, Users's Manual & Programmer's Reference*. Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, 1998.
- [2] *Produktkatalog: Primary Temperature Standards*. Hart Scientific, American Fork, Utah, 1999.
- [3] ALEXIADES, VASILIOS und ALAN D. SOLOMON: *Mathematical modeling of melting and freezing processes*. Hemisphere Publ., Washington, 1993.
- [4] ANCSIN, JOHN: *A Study of Thermocouple Stability, Reproducibility and Accuracy (Pt vs Pt-Rh and Pt vs Au)*. Metrologia, 28:339 – 347, 1991.
- [5] ANCSIN, JOHN: *Reproducibility of Al-Cu eutectic temperatures*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 349 – 351. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [6] ANCSIN, JOHN: *Equilibrium eutectic temperatures of the Ag-Al System*. In: MEASUREMENT, INTERNATIONAL MEASUREMENT CONFEDERATION / TECHNICAL COMMITTEE TEMPERATURE und THERMAL (Herausgeber): *5th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science TEMPMEKO '93 : Prague*, Seiten 46 – 54, Prag, 1993. Tech-Market Praha.
- [7] BARIN, IHSAN und GREGOR PLATZKI: *Thermochemical data of pure substances*. VCH, Weinheim, 1989.
- [8] BEDFORD, R. E., G. BONNIER, H. MAAS und F. PAVESE: *Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points*. Metrologia, 33:133 – 154, 1996.
- [9] BLUMRÖDER, GÖTZ: *Beitrag zur Beschreibung und Ermittlung des statisch-thermischen Fehlerverhaltens industrieller Berührungsthermometer*. Dissertation, Technische Hochschule Ilmenau, 1982.
- [10] BONNIER, G. und A. MOSER: *Development at the Institut National de Métrologie of sealed cells as IPTS fixed points*. Measurement, 1(3):143 – 151, 1983.
- [11] BRONSTEIN, ILJA N. und KONSTANTIN A. SEMENDJAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 24. Auflage, 1989.
- [12] CCT: *Techniques for approximating the International Temperature Scale of 1990*. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Comité Consultatif de Thermométrie, Sèvres Cedex, France, 1. Auflage, July 1990.
- [13] DEHUA, SONG, WANG JIAMIN und ZHANG JIAYI: *Precision heat-pipe thermostat for calibrating thermometers*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 961 – 963. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [14] DKD, DEUTSCHER KALIBRIERDIENST: *Kalibrierung von Thermoelementen*. DKD-R 5-3, 2000.

- [15] EDLER, F. und M. NAU: *Thermal stability and thermovoltages of Pt/Pd thermocouples made of Pd wires of different purity*. In: *EUROMET Workshop in Temperature*, Seiten 85 – 89, Paris, 1998. Bureau National de Métrologie (BNM-INM).
- [16] EMSCHERMANN, H. H. und H.-G. TIETJE: *Berührungsthermometer mit Fixpunkt*, 1982. Offenlegungsschrift DE 30 31 339 A1.
- [17] FELLMUTH, B.: *Temperature fixed-points using high-purity superconductors*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 233 – 238. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [18] GOETZINGER, ROBERT: *Erstarrung unterkühlter Schmelzen Eutektika bildender Legierungen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1998.
- [19] GOTOH, MASAHIKO: *Stability test of a Pt/Pd thermocouple*. In: *EUROMET Workshop in Temperature*, Seiten 103 – 105, Paris, 1998. Bureau National de Métrologie (BNM-INM).
- [20] GRIGULL, ULRICH: *Das Newtonsche Abkühlungsgesetz*. In: *Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft*, Band XXIX, Seiten 7 – 31. Verlag Erich Goltze KG, Göttingen, 1978.
- [21] GUILDNER, LESLIE A. und GEORGE W. BURNS: *Accurate Thermocouple Thermometry. High Temperatures - High Pressures*, 11:173 – 192, 1979.
- [22] HUNDERE, ALF und HEINZ G. BUSCHFORT: *Self-calibrating temperature sensing probe and probe-indicator combination*, 10. 03. 1970. US-Patent Office 3,499,310.
- [23] ISO: *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. ISO, Genf, 1995.
- [24] JENA, A. K. und M. C. CHATURVEDI: *Phase transformations in materials*. Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1992.
- [25] KURZ, W. und D. J. FISHER: *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich, 4. rev. ed. Auflage, 1998.
- [26] LEHMANN, HARALD: *Miniaturisierte Fixpunktzelle aus Keramik zur in-situ-Kalibration von Temperatursensoren*, 31. 8. 1995. Offenlegungsschrift DE 195 32 077 A1.
- [27] LEHMANN, HARALD und FRANK BERNHARD: *Long term and high temperature behaviour of miniature fixed point thermocouples*. In: *XIII IMEKO World Congress*, Band 2, Seiten 1402 – 1407, Torino, 1994.
- [28] LEHMANN, HARALD und FRANK BERNHARD: *Selbstkalibrierende Thermoelemente*. Schlußbericht AiF-Thema 9602B, Technische Universität Ilmenau, Institut für Prozeßmeß- und Sensortechnik, 1996.
- [29] LEHMANN, HARALD und FRANK BERNHARD: *Self-calibrating thermocouples; Part I - Modeling, design of prototypes; Part II - Testing of a prototype, temperature stability*. In: *6th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO'96*, Seiten 195–206, Torino, 1996.
- [30] LEHMANN, HARALD und FRANK BERNHARD: *Selbstkalibrierende Thermoelemente - Modeling und Design*. tm - Technisches Messen, 3:91 – 99, 1997.

- [31] LEHMANN, HARALD, DIRK BOGUHN und FRANK BERNHARD: *Meßunsicherheit bei der Anwendung von Miniaturfixpunkt-Thermoelementen als Kalibriernormal*. In: VDI/VDE-GESELLSCHAFT MESS- UND AUTOMATISIERUNGSTECHNIK (Herausgeber): *Temperatur '98*, VDI Berichte 1379, Seiten 77 – 84, Berlin, 1998. VDI Verlag Düsseldorf.
- [32] MANGUM, B. W.: *Triple point of gallium as a temperature fixed point*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 5, Seiten 299 – 309. American Institute of Physics, New York, 1982.
- [33] MANGUM, B. W., P. BLOEMBERGEN, M. V. CHATTLE, B. FELLMUTH, P. MARCARINO und A. I. POKHODUN: *Optimal realization of the defining fixed points of the ITS-90 that are used for contact thermometry*. CCT/2000-13, 2000.
- [34] MASSALSKI, THADDEUS B.: *Binary alloy phase diagrams*. American Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.
- [35] MCALLAN, J. V.: *Metal binary eutectics as fixed temperature points*. In: PLUMB, H. H. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 4, Seiten 265 – 274. American Institute of Physics, New York, 1972.
- [36] MCALLAN, J. V.: *Reference temperatures near 800 ° C*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 5, Seiten 371 – 376. American Institute of Physics, New York, 1982.
- [37] PORTER, DAVID A. und K. E. EASTERLING: *Phase transformations in metals and alloys*. Chapman & Hall, London, 2. überarb. Auflage, 1995.
- [38] PRESTON-THOMAS, H.: *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. Metrologia, 27:3 – 10, 1990.
- [39] PRESTON-THOMAS, H., P. BLOEMBERGEN und T. J. QUINN: *Supplementary information for the International Temperature Scale of 1990*. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Comité Consultatif de Thermométrie, Sèvres Cedex, France, 1990.
- [40] QUINN, TERRY J.: *Temperature*. Monographs in Physical Measurement. Academic Press Inc., London, 1983.
- [41] REETZ, TEJA: *Verträglichkeit von Metallen mit Keramik bei erhöhter Temperatur*. In: KRIEGESMANN, JOCHEN (Herausgeber): *Technische Keramische Werkstoffe*. John von Freyend GmbH, Fachverlag für Wirtschaft und Außenhandel, Köln.
- [42] RONSIN, H. und M. ELGOURDOU: *Extension of the minicell thermocouple calibration technique to the palladium fixed point*. In: TEMPMEKO'96, Intern. Symp. on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science, Seiten 189 – 193, Torino, 1996.
- [43] RONSIN, H., M. ELGOURDOU, G. BONNIER, M. V. CHATTLE, S. J. READ, G. BONGIOVANNI, R. PERISSI, LB. WESSEL, M J. DE GROOT und R. DEN DEKKER: *Assessment of minicrucible fixed points for thermocouple calibration, through an international comparison*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 1061 – 1066. American Institute of Physics, New York, 1992.

- [44] RUPPEL, F. R.: *Evaluation of the self-calibrating thermocouple as a front end to a smart temperature measurement system*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 637 – 642. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [45] SACHENKO, A. A., W. J. MILCHENKO und W. W. KOCHAN: *Izmerenie temperatury datchikami so wstroennymi kalibratorami*. Biblioteka po awtomatike. Izd. Energoatomizdat Moskwa, Moskwa, 1986.
- [46] SAWADA, S.: *Realization of the triple point of indium in a sealed glass cell*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 5, Seiten 343 – 346. American Institute of Physics, New York, 1982.
- [47] SCHENECTADY, N. Y.: *Constitution of binary alloys*. Genium Publ. Corp., 2. überarb., 3. gedruckte Auflage, 1991.
- [48] SCHUMANN, HERMANN: *Metallographie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 13. neu bearb. Auflage, 1991.
- [49] SOSTMANN, HENRY ERNST: *Thermometric Fixed Points and the Development of the Gallium Melting Point*. PTB-Mitteilungen, 107(6):429 – 436, 1997.
- [50] TAUTZ, H.: *Wärmeleitung und Temperaturlausgleich*. Akademie Verlag, Berlin, 1971.
- [51] TAVENER, JOHN P.: *Current trends in traceability and support for thermometry*. Isotech Journal of Thermometry, 7(1):35 – 60, 1996.
- [52] TEGELER, ERICH: *Kalibrierung von Berührungsthermometern*. In: BERNHARD, FRANK (Herausgeber): *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Springer Verlag, Berlin, 2002.
- [53] TISCHLER, M. und C. ANTENEODO: *Thermoelectric fixed point thermometer*. In: *International Symposium on Temperature Measurement in Industry & Science*, Beijing, China, 1986. China Academic Publishers.
- [54] TISCHLER, M. und M. J. KOREMBIT: *Miniature thermometric fixed points for thermocouple calibrations*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 5, Seiten 383 – 390. American Institute of Physics, New York, 1982.
- [55] TISCHLER, M. und W. NEUBERT: *Miniature thermometric fixed-points, calibration of a pressure-controlled heat-pipe furnace, and the vapor pressure of Na (660 °C to 1064 °C) Part I : Instrumentation and measurement techniques*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 1049 – 1054. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [56] TISCHLER, M. und W. NEUBERT: *Miniature thermometric fixed-points, calibration of a pressure-controlled heat-pipe furnace, and the vapor pressure of Na (660 °C to 1064 °C) Part II : Results and conclusions*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 1055 – 1060. American Institute of Physics, New York, 1992.

- [57] UBBELOHDE, A. R.: *Melting and Crystal Structure*. Clarendon Press, Oxford, 1965.
- [58] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC): *VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 8. überarb. und erw. Auflage, 1997.
- [59] VILLARS, PIERRE, A. PRINCE und H. OKAMOTO: *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. ASM International, Materials Park, Ohio, 1995.
- [60] V. KÖRTVÉLYESSY, LÁSLÓ: *Thermoelement Praxis*. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen Nachf. GmbH & Co KG, Essen, 1981.
- [61] WERNSTEDT, JÜRGEN: *Experimentelle Prozeßanalyse*. Verlag Technik, Berlin, 1989.
- [62] WÖRNER, BERNHARD: *Temperaturmeßfühler*, 24. 12. 1977. Offenlegungsschrift DE 27 58 084 A1.

Formelzeichen und Abkürzungen

α	Wärmeübergangskoeffizient
α_S	Wärmeübergangskoeffizient bei Strahlung
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i als Teil eines Mehrstoffsystems
$\Delta E_{FP}(t_{90})$	Korrekturfunktion, erhalten durch Einpunkt-Kalibrierung eines Thermopaars an einer Fixpunkttemperatur
ΔE_{MFP}	festgestellte Abweichung der Thermospannung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur von einem Referenzwert
$\Delta E_R(t_{90})$	Abweichungsfunktion der Kennlinie eines Thermopaars von einer Referenzkennlinie $E_R(t_{90})$
$\Delta E_R^\circ(t_{90})$	neue Abweichungsfunktion eines Thermopaars, erhalten durch Einpunkt-Kalibrierung an einer Fixpunkttemperatur
ΔG	Änderung der Gibbs-Energie eines Systems
ΔG_{max}	Maximum der wirksamen Energiebarriere bei homogener Keimbildung
ΔG_{max}°	Maximum der wirksamen Energiebarriere bei heterogener Keimbildung
ΔH	Änderung der Enthalpie eines Systems
Δp	Änderung des Drucks eines Systems
ΔS	Änderung der Entropie eines Systems
$\Delta S_{AB}(x)$	Änderung der Thermokraft des Thermopaars AB in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x
ΔT	Änderung der Temperatur eines Systems
ΔT_m	Schmelzpunkterniedrigung
ΔT_{MFP}	Differenz zwischen dem Fixpunkttemperaturwert, der anhand des Miniaturfixpunkt-Plateaus approximiert wurde, und der tatsächlichen Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials
ΔV	Volumenänderung, Teilvolumen
$\Delta W_R(T_{90})$	Abweichungsfunktion der Kennlinie eines Widerstandsthermometers von einer Referenzkennlinie $W_R(T_{90})$
δG	partielle differentielle Änderung der Gibbs-Energie
δp	partielle differentielle Änderung des Drucks
δG	partielle differentielle Änderung der Gibbs-Energie
δE_*	div. elektrische Spannungen als Einflussgrößen auf die Messunsicherheit
δp	partielle differentielle Änderung des Drucks
δS	partielle differentielle Änderung der Entropie
δT	partielle differentielle Änderung der Temperatur
$\delta t_{90,*}$	diverse Temperaturen als Einflussgrößen auf die Messunsicherheit
δV	Volumenoberfläche
$\varepsilon(T)$	Gesamtemissionsgrad als Funktion der Temperatur
ζ_{Ph}	Geradenanstiegsverhältnis bei Miniaturfixpunkt-Plateaus

θ	Benetzungswinkel
κ	Adiabatexponent
λ	Materialeigenschaft Wärmeleitfähigkeit
λ_s	Strahlungswellenlänge
λ_{TE}	mittlere Wärmeleitfähigkeit der Drähte eines Thermoelements
ρ	Materialeigenschaft Dichte
ρ_{solid}	Dichte im festen Zustand
ρ_{liquid}	Dichte im flüssigen Zustand
σ	flächenbezogene Grenzschichtenergie zwischen fester und flüssiger Phase
σ_S	Stefan-Boltzman-Konstante ($5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$)
ϑ	Temperatur in °C
φ	Winkelkoordinate innerhalb eines zylindrischen Koordinatensystems
A	Fläche
A_K	Querschnittsflächen keramischer Mehrlochkapillaren, die zur Führung und zur elektrischen Isolierung von Thermodrähten verwendet werden
A_{Ph}	aus Miniaturfixpunkt-Plateaus abgeleiteter Flächeninhalt
a', a	Temperaturleitzahl bzw. -leitfähigkeit als Tensor und Skalar
a_i	Aktivität der Komponente i
$ \Delta a_i $	Vertrauensintervall für einen geschätzten Geradenparameter a_i
$a_1 \dots a_4$	Polynomkoeffizienten
C	Konzentration als Massenverhältnis
C_A, C_B	Konzentration der Komponente A bzw. B in Masse%
C_{th}	thermische Kapazität
c	spezifische Wärmekapazität, Materialeigenschaft
c_G	Schallgeschwindigkeit in Gasen
c_i	Empfindlichkeiten einzelner Einflussgrößen bei der Bestimmung der Messunsicherheit
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_{p_{solid}}$	spezifische Wärmekapazität im festen Zustand
$c_{p_{liquid}}$	spezifische Wärmekapazität im flüssigen Zustand
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit
D_i	Außendurchmesser des Miniaturtiegel-Innenzylinders
d_a	Innendurchmesser des Miniaturtiegel-Außenzylinders
d_i	Wichtungsfaktor entsprechend der angenommenen statistischen Verteilung der Einflussgröße auf die Messunsicherheit
d_j, d_j°	Polynomkoeffizienten
dA	differentielle Änderung der Fläche
dG	differentielle Änderung der Gibbs-Energie

dG_α, dG_β	differentielle Änderung der Gibbs-Energien der Phasen α und β
dH	differentielle Änderung der Enthalpie
dp	differentielle Änderung des Drucks
dQ	differentielle Änderung der Wärmemenge
dS	differentielle Änderung der Entropie
dT	differentielle Änderung der thermodynamischen Temperatur
dT_{Ph}	differentielle Änderung der Phasenumwandlungstemperatur
dt	differentielle Änderung der Zeit
dU	differentielle Änderung der inneren Energie
E	Thermospannung (EMK) eines Thermopaars
$E(T)$	Thermospannung als Funktion der Temperatur
$E^\circ(t_{90})$	neue Kennlinie eines Thermopaars, erhalten durch Einpunkt-Kalibrierung an einer Fixpunkttemperatur
$E_{Env}(t), E^\circ(t_{90})$	Regressionsgraden
E_{FP}, E_{MP}	approximierte Thermospannungswerte bei der Erstarrungs- bzw. Schmelztemperatur
E_{MFP}	aus Miniaturfixpunkt-Plateaus approximierte Thermospannungswerte bei der Fixpunkttemperatur
$E_O^\circ(t_{90}), E_A^\circ(t_{90})$	neue Kennlinie eines Thermopaars, erhalten durch Offset- bzw. Anstiegskorrektur nach Einpunkt-Kalibrierung an einer Fixpunkttemperatur
$E_R(t_{90})$	Kennlinie eines Thermopaars als Funktion der Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperatur t_{90}
$E_{TC}(t)$	zeitlicher Verlauf der gemessenen Thermospannungen
e_i, e_j	Polynomkoeffizienten
f	Freiheitsgrad
G	Gibbs-Energie eines Systems
G_α, G_β	Gibbs-Energien der Phasen α und β
G_{liquid}	Gibbs-Energie eines Systems im flüssigen Zustand
G_{mol}	molare Gibbs-Energie
G_{mol_A}, G_{mol_B}	molare Gibbs-Energien der Komponenten A und B in einem Mehrstoffsystem
G_{solid}	Gibbs-Energie eines Systems im festen Zustand
G_0	Gibbs-Energie eines Systems ohne Berücksichtigung von Grenzschichteffekten bei Erstarrungsprozessen
G_1, G_2	Gibbs-Energien von Anfang- und Endzustand eines Systems
g_0, g_1	Polynomkoeffizienten
H	Enthalpie
$H(t_n), H(t_{n+1})$	Enthalpiewerte eines Knotenpunktes zu diskreten Zeiten
H_{liquid}	Enthalpie eines Systems im flüssigen Zustand

H_{solid}	Enthalpie eines Systems im festen Zustand
H_t	partielle Differentiation der Enthalpie nach der Zeit
h	Plancksches Wirkungsquantum (6.6262×10^{-34} Js)
k	Boltzmann-Konstante (1.38066×10^{-23} J/K)
k	Erweiterungsfaktor zur Berechnung einer erweiterten Messunsicherheit
L	Latente Umwandlungswärme, Enthalpiedifferenz zwischen Fest- und Flüssig-Zustand eines Systems pro Masseinheit
L_{mol}	molare Latente Wärme
L_V	volumenbezogene Latente Wärme
l	Länge
l_1, l_2	spezifische Längen einer Miniatur-Fixpunktzelle
M	Molmasse
m	Masse
m_A, m_B	Masse der Komponente A bzw. B
N_A, N_B	Anzahl der Mole von Komponente A bzw. B innerhalb eines Mehrstoffsystems
\vec{n}	Einheitsvektor
P_{ii}	Elemente der Präzisionsmatrix P
p	Druck
p_i, p_i°	Dampfdruck der Komponente i innerhalb eines Mehrstoffsystems und als reine Phase
p_N	Druck unter Normbedingungen (101325 Pa)
Q	Wärmemenge
\dot{Q}	Wärmestrom
\vec{q}, \dot{q}	vektorielle bzw. skalare Wärmestromdichte
R	allgemeine Gaskonstante (8.3144 J/mol · K)
$R(T)$	ohmscher Widerstand als Funktion der Temperatur
R_{th}	thermischer Widerstand
r	Radius
r_K	Elemente des Residuenvektors \vec{r}
S	Entropie eines Systems
S_α, S_β	Entropien der Phasen α und β
$S_{AB}(T)$	Thermokraft des Thermopaars AB in Abhängigkeit von der Temperatur
S_{liquid}	Entropie eines Systems im flüssigen Zustand
S_{solid}	Entropie eines Systems im festen Zustand
$S(\theta)$	Faktor zwischen den wirksamen Energiebarrieren bei homogener und heterogener Keimbildung, abhängig vom Benetzungswinkel θ
s_R^2	Reststreuung
St	Stefan-Zahl

St_{liquid}	Stefan-Zahl für den Schmelzvorgang
St_{solid}	Stefan-Zahl für den Erstarrungsvorgang
T	thermodynamische Temperatur eines Systems in K
T_{Ph}	thermodynamische Temperatur, bei der es zu einer Phasenumwandlung kommt (Gleichgewichtstemperatur)
T_K	Temperatur an der Körperoberfläche
T_M	Mediumstemperatur
\dot{T}_M	Temperaturänderungsgeschwindigkeit des Messmediums (mittlere Aufheiz- oder Abkühlrate)
T_{MFP}	Fixpunkttemperatur des Miniaturfixpunkt-Materials
T_m	thermodynamische Schmelztemperatur
T_{Ref}	Bezugstemperatur
T_r, T_φ, T_z	partielle Differentiation der Temperatur nach den Zylinderkoordinaten r , φ und z
T_t	partielle Differentiation der Temperatur nach der Zeit
T_U	Umgebungstemperatur außerhalb des Messmediums
T_1, \dots, T_4, T_x	Knotenpunkttemperaturen
T_{90}	thermodynamische Temperatur bezogen auf die Internationale Temperaturskala ITS-90 in K
$T_{90_{Al}}$	Fixpunkttemperatur von Reinstaluminium gemäß der ITS-90
$T_{90_{FP}}$	Fixpunkttemperatur bezogen auf die ITS-90 in K
t	Zeit
$t_{\alpha, f}$	Wert der statistischen t-Verteilung bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit α und einem Freiheitsgrad f
t_n, t_{n+1}	diskrete Zeitpunkte
t_{Ph}	Phasenumwandlungsdauer
t_{90}	Temperatur in °C bezogen auf die Internationale Temperaturskala ITS-90
$t_{90_{FP}}$	Fixpunkttemperatur bezogen auf die ITS-90 in °C
t_{90_0}	Vergleichsstellentemperatur
U	innere Energie eines Systems
$U(y)$	erweiterte Messunsicherheit der Messgröße y
$u(x_i)$	Unsicherheit für die Schätzwerte der jeweiligen Größe mit Einfluss auf die Messunsicherheit
$u_c(y)$	kombinierte Standardunsicherheit der Messgröße y
$u_i(y)$	Unsicherheitsbeitrag der jeweiligen Einflussgröße
V	Volumen
V_α, V_β	Volumina der Phasen α und β
W	Widerstandsverhältnis

$W_R(T_{90})$	Kennlinie eines Widerstandsthermometers als Funktion des Widerstandsverhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur T_{90}
w	Wärmequellenergiebigkeit
$w(r, \varphi, z)$	Wärmequellenergiebigkeit als Funktion der Zylinderkoordinaten r, φ, z
w_j	Polynomkoeffizienten
w_t	partielle Differentiation der Wärmequellenergiebigkeit nach der Zeit
X_A, X_B	molare Konzentration der Komponente A bzw. B innerhalb eines Mehrstoffsystems in Mol%
$X_A(T)$	primäre Abbildungsgröße eines Temperatursensors
$X_{AP}(T), X_{AN}(T)$	primäre Abbildungsgröße der Temperatursensoren von Prüfling und Normal bei einer Vergleichskalibrierung
X_i	Einflussgröße auf die Messunsicherheit
x	Ortskoordinate
x_i	Schätzwerte für die jeweilige Größe mit Einfluss auf die Messunsicherheit
z	Längenkoordinate innerhalb eines zylindrischen Koordinatensystems

Ag	Silber
Al	Aluminium
AlN	Aluminiumnitrid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
Au	Gold
Cd	Kadmium
Cr	Crom
Cu	Kupfer
EMK	erzeugte Thermospannung (integrale Thermokraft) eines Thermopaars
GDMS	Gasentladungs-Massenspektrometrie
Ge	Germanium
In	Indium
ITS-90	Internationale Temperaturskala von 1990
Ni	Nickel
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
Pb	Blei
Pd	Palladium
ppm	10 ⁻⁶ , parts per million
Pt	Platin
Rh	Rhodium
Sb	Antimon
Si	Silizium
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
Sn	Zinn
Zn	Zink

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Messanordnung eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle	10
2	Enthalpie und Gibbs-Energie von festem Reinstaluminium als Funktion der Temperatur [7]	16
3	Enthalpien H und Gibbs-Energien G für die feste und die flüssige Phase reinen Aluminiums in Abhängigkeit von der Temperatur T	16
4	Die Radienabhängigkeit der Energiedifferenz ΔG bei verschiedenen Unterkühlungsraten ΔT für homogenes Aluminium ($\sigma \simeq 160 \text{ mJ/m}^2$ [25])	19
5	Schematische Darstellung einer geschlossenen Fixpunktzelle mit einem zu kalibrierenden Berührungsthermometer	29
6	Ideales Fest/flüssig-Gleichgewicht innerhalb einer Fixpunktzelle zur Kalibrierung an der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur	30
7	mit einem PtRh10/Pt-Thermoelement in einer Gold-Fixpunktzelle (1337.33 K) gemessene Schmelz- und Erstarrungsplateaus	31
8	Temperaturverläufe des Schmelz- und Erstarrungsprozesses eines Fixpunktmaterials, wie sie bei entsprechenden Temperaturänderungen des Messmediums vom Temperatursensor eines Thermometers mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle gemessenen werden	32
9	Kennliniendrift eines PtRh10/Pt-Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle, markiert sind die Zeitpunkte der Vergleichsmessungen im Gold-Regulus der PTB nach 1400 h und 2700 h Einsatzzeit	34
10	Schematischer Aufbau der Miniaturfixpunkt-Thermoelemente der Firma Iso-tech nach [44]	37
11	Schnittdarstellung eines Miniatur-Graphittiegels zur Fixpunktkalibrierung von Thermoelementen nach [54]	37
12	Schematische Darstellung einer Miniaturfixpunkt-Bauform (rechts) und deren Einbau in ein Thermoelement nach [28]	39
13	Miniatur-Fixpunktzelle aus Si_3N_4 -Keramik nach [26]	39
14	Schmelz- und Erstarrungsplateaus von Zink, gemessen mit einem PtRh10/Pt-Thermoelement mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle nach Abbildung 13 bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate des Messmediums von etwa 1 K/min	40
15	a) . . . c): mögliche praktische Anordnungen von Thermoelement und Fixpunktmaterial innerhalb eines zylindrischen Schutzrohrs.	44
16	Charakteristische Größen bei der Auswertung der gemessenen Schmelz- und Erstarrungsplateaus (rechts) von Miniatur-Fixpunktzellen am Beispiel eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements	45
17	Einfacher Modellansatz zu Wärmeströmen \dot{Q}_x und Knotentemperaturen T_x innerhalb eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle.	48
18	Schematische Teildarstellung des Berechnungsmodells – Thermoelement mit Miniatur-Fixpunktzelle	50
19	Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei unterschiedlichen Querschnittsflächen (oben: $d_a^2 = 4 \cdot D_i^2$, unten: $d_a^2 = 1.3 \cdot D_i^2$) und Längen l_2 und l_1 unter der Annahme konstanten Tiegelvolumens	52
20	Zusammenhang zwischen dem Längenverhältnis l_1/l_2 und dem Anstieg der Schmelzplateaus bei verschiedenen Relationen für die Tiegelquerschnittsflächen (d_a^2/D_i^2)	53

21	Simulation der Phasenumwandlungen in zwei Miniatur-Fixpunktzellen unterschiedlicher Geometrien.	54
22	Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei Verwendung von Thermodraht-Materialien unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit λ_{TE} sowie bei verschiedenen Querschnittsflächen A_K der Kapillaren aus Al_2O_3 -Keramik	56
23	Simulation der vom Thermoelement gemessenen Schmelzplateaus bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten des Messmediums \dot{T}_M , modelliert wurde ein Miniaturtiegel der Bauform 1 nach Abbildung 29	57
24	Berechnete Anstiegsquotienten ζ_{Ph} der simulierten Schmelzvorgänge in Abhängigkeit von der angenommenen Aufheizrate \dot{T}_M ; links für Tiegelbauform 1 und rechts für Tiegelbauform 3 (Abbildung 29)	58
25	Berechnete Flächeninhalte A_{Ph} der simulierten Schmelzvorgänge in Abhängigkeit von der angenommenen Aufheizrate \dot{T}_M ; links: Modell der Tiegelbauform 1, rechts für Tiegelbauform 3	59
26	Differenzen ΔT_{MFP} zwischen den approximierten Fixpunkttemperaturen T_{MFP} und der mit $T_{90_{Al}} = 933.472\text{ K}$ vorgegebenen Schmelztemperatur des Fixpunktmaterials in Abhängigkeit von der Aufheizrate des Messmediums \dot{T}_M , wie sie sich bei Auswertung simulierter Schmelzplateaus der Tiegelbauformen 1 und 3 (nach Abbildung 29) ergeben	60
27	Angenommene Temperaturprofile entlang der z-Achse des modellierten Miniaturfixpunkt-Thermometers.	61
28	Simulation der bei unterschiedlichen Temperaturprofilen (Abbildung 27) erfassbaren Schmelzplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1. Phasenumwandlungsmaterial ist Aluminium. Die angenommene Aufheizrate des Messmediums \dot{T}_M beträgt etwa 1 K/min	62
29	Miniatur-Fixpunktzellen; Bauform 1: vollständig aus Al_2O_3 -Keramik, Bauform 2: alle Teile aus AlN -Keramik; Bauform 3: der Tiegelinnenzyylinder besteht aus AlN -Keramik, der Außenzyylinder aus Al_2O_3 -Keramik	64
30	Schematische Schnittdarstellung des vorderen Teils eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2	65
31	Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1, die bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten des Messmediums \dot{T}_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen wurden.	65
32	Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2, bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten \dot{T}_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen. Phasenumwandlungsmaterial ist Aluminium.	66
33	Simulation des vom Thermoelement gemessenen Temperaturverlaufs (oben) mit den dazugehörigen, berechneten Temperaturverteilungen im Miniaturtiegel (Bauform 2, Aluminium-Füllung) zu verschiedenen Zeiten der Phasenumwandlung (unten Mitte). Schematische Darstellung der Modellgeometrie unten links.	67
34	Gemeinsame Darstellung typischer Phasenumwandlungsplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3 mit Aluminium als Fixpunktmaterial, die bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten \dot{T}_M zeitlich unabhängig voneinander gemessen wurden	68

35	Vergleich typischer Schmelz- und Erstarrungsplateaus von Miniatur-Fixpunktzellen der Bauform 2 und 3 (Aluminium als Phasenumwandlungsmaterial, Aufheiz- bzw. Abkühlrate etwa 1 K/min)	68
36	Gemessene Schmelzplateaus einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3 bei Variation der verwendeten Thermodrähte und der Querschnittsflächen zugehöriger Keramikkapillaren.	69
37	Differenzen ΔT_{MFP} zwischen den aus gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus approximierten Schmelztemperaturen einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 1) und der tatsächlichen Schmelztemperatur des Goldes ($t_{90} = 1064.18^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit des Messmediums \dot{T}_M	70
38	Schmelzplateaus einer aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 3), die bei einer Aufheizrate von jeweils etwa 1 K/min in zwei Laboröfen unterschiedlicher Temperaturprofile mit einem Pt/Pd-Thermoelement gemessen wurden	71
39	Entwicklung von Plateauanstiegsquotient ζ_{Ph} (links) und Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} einer goldgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 1 mit zunehmender Einsatzzeit	73
40	Fixpunktwerte einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 2, die aus den bei verschiedenen Aufheizraten gemessenen Schmelzplateaus approximiert wurden. Phasenumwandlungsmaterial ist eine Al87Si-Legierung (577.2°C).	77
41	Phasenumwandlungsplateaus einer Cu60Ge-Legierung, gemessen mit einer Miniatur-Fixpunktzelle der Bauform 3, die in ein PtRh10/Pt-Thermoelement integriert war	78
42	Approximierte Solidustemperaturen der Schmelz- und Erstarrungsplateaus von AgAl-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzungen um das eutektische Verhältnis in Miniatur-Fixpunktzellen, ermittelt durch Vergleichsmessungen an der Erstarrungstemperatur einer aluminiumgefüllten Standard-Fixpunktzelle	80
43	Gemeinsame Darstellung der Phasenumwandlungsplateaus von AgAl-Legierungen verschiedener Mischungsverhältnisse bezogen auf das eutektische Verhältnis, die zeitlich unabhängig voneinander mit einem Miniaturfixpunkt-Thermoelement (PtRh10/Pt) bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 0.5 K/min gemessen wurden	80
44	Kalibrierung eines Präzisionswiderstandsthermometers (Pt25) an der Ag28Cu-Schmelztemperatur ($t_{90} = 779.63^\circ\text{C}$) einer Miniatur-Fixpunktzelle (Bauform 2), die in ein Pt/Pd-Thermoelement integriert ist	83
45	Schematische Schnittdarstellung des vorderen Teils eines industriell einsetzbaren Miniaturfixpunkt-Thermoelements mit Miniaturzelle der Bauform 3 und integrierter Folienheizung	84
46	Typische Messreihen eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements (NiCr/NiAl, Tiegel-Bauform 3, Al87Si) in Heißdampfleitungen von Kraftwerken (oben). Innerhalb der markierten Bereiche im oberen Bild bzw. vergrößert dargestellt in den beiden unteren Abbildungen sind charakteristische Phasenumwandlungsplateaus erkennbar.	85
47	Varianten der Kennlinienkorrektur von Thermoelementen nach einer Einpunkt-Kalibrierung an der Fixpunkttemperatur $t_{90_{MFP}}$	99

Tabellenverzeichnis

1	Abweichungen ΔT_{MFP} der approximierten Miniaturfixpunkt-Temperaturen T_{MFP} von der vorgegebenen Phasenumwandlungstemperatur ($T_{90_{Al}} = 933.472 \text{ K}$) des Fixpunktmaterials bei unterschiedlichen Temperaturverteilungen innerhalb des Messmediums (vgl. Abbildung 27) und verschiedenen Miniaturtiegel-Bauformen. Die angenommene Aufheizrate \dot{T}_M beträgt etwa 1 K/min.	62
2	Messunsicherheitsbudget für die Phasenumwandlungstemperatur T_{MFP}	89
3	Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines Thermoelements bei einer Kalibrierung an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur.	94
4	Messunsicherheitsbudget für t_{90_X} als die Temperatur des zu prüfenden Thermoelements zum Zeitpunkt der detektierten Miniaturfixpunkt-Temperatur	96
5	Messunsicherheitsbudget für $E_X(t_{90_X})$ als EMK des zu prüfenden Thermoelements bei einer Vergleichskalibrierung an einer Miniaturfixpunkt-Temperatur	97
6	Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines sich periodisch an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur kalibrierenden Thermoelements	100
7	Materialdaten [7] der Fest/flüssig-Phasenumwandlung einiger Reinstmetalle und berechnete Stefan-Zahlen (Gl. 12) für $T = T_{90_{Ph}} \pm 10 \text{ K}$, die markierten Stoffe sind Fixpunktmaterialien der ITS-90	104
8	Einfluss des Drucks auf die Phasenumwandlungstemperaturen ausgewählter Fixpunktmaterialien der ITS-90 [8]	104
9	Ausgewählte Eigenschaften potenzieller Tiegelmaterialien	105
10	Phasenumwandlungstemperaturen ausgewählter binärer Legierungen, die z. T. durch Vergleichsmessungen an der Erstarrungstemperatur einer „schlanken“ geschlossenen Aluminium-Fixpunktzelle (Reinheit 99.9999 %, $t_{90} = 660.323 \text{ °C}$) ermittelt wurden.	106

Veröffentlichungen

- BOGUHN, DIRK, HARALD LEHMANN, FRANK BERNHARD und ERICH TEGELER: *Miniaturfixpunktzellen und ihre Integration in selbstkalibrierende Thermolemente*, Vortrag zur Konferenz Temperatur '98. Veröffentlicht in: VDI/VDE-GESELLSCHAFT MESS- UND AUTOMATISIERUNGSTECHNIK (Herausgeber): *Temperatur '98*, VDI Berichte 1379, Seiten 25 - 34, Berlin, 1998. VDI Verlag Düsseldorf.
- LEHMANN, HARALD, DIRK BOGUHN und FRANK BERNHARD: *Meßunsicherheit bei der Anwendung von Miniaturfixpunkt-Thermolementen als Kalibriernormal*. In: VDI/VDE-GESELLSCHAFT MESS- UND AUTOMATISIERUNGSTECHNIK (Herausgeber): *Temperatur '98*, VDI Berichte 1379, Seiten 77 - 84, Berlin, 1998. VDI Verlag Düsseldorf.
- BOGUHN, DIRK, SILKE AUGUSTIN, HELGE MAMMEN und HEIKO THUST: *Miniatur-Fixpunktzelle zur automatisierbaren Mehrpunkt-in-situ-Kalibration von Temperatursensoren*, 1. 9. 1999. Offenlegungsschrift DE 199 41 731 A1.
- BOGUHN, DIRK, SILKE AUGUSTIN, FRANK BERNHARD und HELGE MAMMEN: *Phase transformations of technically pure metals and two-component alloys in miniature fixed-point crucibles*. Vortrag zur 15th European Conference of Thermophysical Properties, Würzburg, 1999. Veröffentlicht in *High Temperatures - High Pressures*, 33:419 - 426, 2001.
- BOGUHN, DIRK, SILKE AUGUSTIN, FRANK BERNHARD und HELGE MAMMEN: *Temperatursensoren mit integrierten Miniatur-Fixpunktzellen für den Kraftwerkseinsatz*. 44. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, 1999.
- AUGUSTIN, SILKE und DIRK BOGUHN: *Phase Transformation Temperatures of Binary Alloys in Miniature Fixed-Point Cells*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO, Tagungsband 2, Seiten 699 - 704, Berlin, 2001. VDE Verlag Berlin.
- BOGUHN, DIRK, FRANK BERNHARD, SILKE AUGUSTIN, HELGE MAMMEN und ANDREJ DONIN: *Miniature Fixed-Point Thermocouples Applicable for Industrial Purposes*, Plenarvortrag zum 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO, Tagungsband 1, Seiten 3 - 8, Berlin, 2001. VDE Verlag Berlin.

Kurzfassung

Mit Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich Phasenumwandlungstemperaturen von Reinstoffen als Temperatur-Fixpunkte nutzen. Elektrische Berührungsthermometer, in die Miniaturzellen in geeigneter Weise integriert wurden, sind vergleichsweise einfach, nahezu beliebig oft und unter Einsatzbedingungen (in situ) an der bekannten Fixpunkttemperatur rekaltierbar.

Praktisch realisiert wurde dieses Prinzip bislang nur unter Laborbedingungen. Im Rahmen der Arbeit werden wesentliche Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, die das Ziel haben, thermisch optimierte Miniatur-Fixpunktzellen mit verbesserten messtechnischen Eigenschaften zu entwerfen. Ziel ist es, Miniatur-Fixpunktzellen in industrieübliche und -taugliche elektrische Berührungsthermometer mit Außendurchmessern von ≥ 6 mm zu integrieren und auf diese Weise deren periodische in-situ-Selbstkalibrierung zu ermöglichen.

Aufbauend auf grundlegenden Betrachtungen zur Thermodynamik von Phasenumwandlungen in Reinstmetallen und Legierungen werden Auswahlkriterien für Fixpunkt- und Tiegelmaterialien abgeleitet.

Wesentlicher Schwerpunkt ist die Frage der Realisierung eines thermischen Gleichgewichts zwischen einem Temperatursensor und dem Phasenumwandlungsmaterial innerhalb der Miniaturzelle auch bei sich vergleichsweise schnell ändernden äußeren Temperaturen und inhomogenen Temperaturfeldern. Bekannte Bauformen von Miniaturfixpunkt-Thermometern sowie gebräuchliche Methodiken bei Kalibrierungen in Standard-Fixpunktzellen werden diesbezüglich analysiert.

Ein hinreichendes thermisches Gleichgewicht zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial lässt sich herstellen, indem das lokale Temperaturfeld im Bereich der Miniaturzelle weitgehend homogenisiert wird. Dies kann temporär unter Ausnutzung der hohen Temperaturkonstanz des Phasenumwandlungsmaterials während eines Schmelz- oder Erstarrungsprozesses geschehen. Anhand von Modellierungen und numerischen Simulationen von Thermoelementen mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle werden die Veränderungen der Temperaturverteilungen innerhalb des Thermometers sowie die davon abhängigen Ausbreitungen der Fest/flüssig-Phasengrenzen während einer Phasenumwandlung in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen untersucht. Die detaillierten Modellrechnungen ermöglichen die Ableitung von Richtlinien und Kriterien für die konstruktive Gestaltung der Miniatur-Fixpunktzellen und ihre Integration in Thermometer. Zudem dienen sie zur Verifizierung eines einfachen Auswerteverfahrens zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen aus den gemessenen Plateaus.

Experimentelle Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der Simulationen. Langzeitmessungen im Labor und unter industriellen Einsatzbedingungen lieferten den Nachweis der hinreichenden thermischen und mechanischen Stabilität der Miniaturfixpunkt-Thermometer.

Mit einigen binären eutektischen und monotektischen Legierungen sind Untersuchungen bezüglich ihrer Eignung als Phasenumwandlungsmaterialien in Miniatur-Fixpunktzellen durchgeführt worden. Insbesondere die Gleichgewichtstemperaturen ihrer Schmelzvorgänge erwiesen sich dabei als hinreichend reproduzierbar und als Temperatur-Fixpunkte nutzbar.

Thermometer mit integrierten Miniatur-Fixpunktzellen lassen sich wie bisher in Kalibrierlaboratorien für Vergleichskalibrierungen einsetzen. Die erreichten Verbesserungen ihrer messtechnischen Eigenschaften sowie die hohen Langzeitstabilitäten der Miniatur-Fixpunktzellen machen es darüber hinaus möglich, auch industrielle Temperaturmessstellen mit Miniaturfixpunkt-Thermometern auszustatten. Am Beispiel der Temperaturmessung in Heißdampfleitungen von Wärmekraftwerken wird gezeigt, dass sich durch den Einsatz selbstkalibrierender Miniaturfixpunkt-Thermoelemente nachweisbare Verringerungen der Temperaturmessunsicherheiten von bislang etwa 3...5 K auf unter 1 K erreichen lassen.

Abstract

By means of miniature fixed-point cells, phase transformation temperatures of high-purity materials can be used as temperature fixed points. Electric contact thermometers appropriately integrated into miniature cells can be recalibrated in a comparatively simple way, almost as often as necessary and also under application conditions (in situ) using the known fixed-point temperature.

So far, this principle has been realized in practice only under laboratory conditions. This paper presents some major results obtained in scientific investigations carried out with the aim of designing thermally optimised miniature fixed-point cells with improved metrological properties. The final aim is to integrate miniature fixed-point cells into electric contact thermometers which are commonly used in industry or which are suitable for being used there, with these thermometers having an external diameter of ≥ 6 mm. This should make it possible for the contact thermometers to calibrate themselves periodically.

On the basis of fundamental aspects on the thermodynamics of phase transformations in high-purity metals and alloys, a number of selection criteria for fixed-point and crucible materials can be derived.

One important issue is the establishment of a thermal equilibrium between a temperature sensor and the phase transformation material within the miniature cell even when the external temperatures and the inhomogeneous temperature fields are changing relatively quickly. Some well-known designs of miniature fixed-point thermometers as well as common methods used for calibrations in standard fixed-point cells are analysed accordingly.

A sufficient thermal equilibrium between temperature sensor and fixed-point material can be established by largely homogenizing the local temperature field within the miniature cell. This can be effected temporarily by utilizing the high temperature stability of the phase transformation material during a melting or solidification process. By means of the modelling and numerical simulations of thermocouples with integrated fixed-point cell, not only the changes in the temperature distributions in the thermometer but also the spreading of the solid/liquid phase boundaries depending on them during a phase transformation as a function of different influence quantities are investigated. The detailed model calculations permit guidelines and criteria to be derived for the constructional design of the miniature fixed-point cells and their integration into thermometers. In addition, they can be used for verifying a simple evaluation procedure for determining the phase transformation temperatures from the plateaus measured.

Experimental investigations have confirmed the simulation results. Long-term measurements made both in the laboratory and under industrial conditions of application have furnished proof of the sufficient thermal and mechanical stability of the miniature fixed-point thermometers. Some investigations were carried out on a few binary eutectic and monotectic alloys in order to determine their suitability as phase transformation materials in miniature fixed-point cells. Here, particularly their equilibrium temperatures of their melting processes have turned out to be sufficiently reproducible and usable as temperature fixed points.

Now as before, thermometers with integrated miniature fixed-point cells can be employed for reference calibrations in calibration laboratories. Furthermore, the improvements achieved in their metrological properties, as well as the high long-term stabilities of the miniature fixed-point cells make it possible to equip also industrial temperature measuring points with miniature fixed-point thermometers. By means of the example of the temperature measurement in hot steam pipelines in thermal power stations, it is shown that clearly detectable reductions in the temperature measuring uncertainties currently amounting to about 3 . . . 5 K to less than 1 K can be achieved by using self-calibrating miniature fixed-point thermocouples.