



# Dissertation

David Urban

## Messung des spektralen Emissionsgrads und der spezifischen Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich bis 2500 K

ISSN 2941-1297  
ISBN 978-3-944659-48-0

DOI 10.7795/110.20250618



# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Dissertationen

**PTB-Diss-16**

Braunschweig, Juli 2025

David Urban

**Messung des spektralen Emissionsgrads  
und der spezifischen Wärmekapazität im  
Hochtemperaturbereich bis 2500 K**

ISSN 2941-1297

ISBN 978-3-944659-48-0

DOI 10.7795/110.20250618

## **Empfohlene Zitierweise/recommended citation**

Urban, D., 2025. *Messung des spektralen Emissionsgrads und der spezifischen Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich bis 2500 K*. Dissertation, Technische Universität Berlin. Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt. PTB-Bericht Diss-16. ISBN 978-3-944659-48-0. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.7795/110.20250618>

### **Impressum:**

Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
ISNI: 0000 0001 2186 1887

Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

Telefon: (05 31) 592-93 21  
Telefax: (05 31) 592-92 92  
[www.ptb.de](http://www.ptb.de)

Zugl.: Berlin, Technische Universität, Diss., 2025

# Messung des spektralen Emissionsgrads und der spezifischen Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich bis 2500 K

vorgelegt von  
DAVID URBAN, M. Eng.  
ORCID: 0000-0002-0089-0563

an der Fakultät IV – Elektrotechnik und Informatik  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Jörg Raisch  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Völker  
Gutachter: Ao.Univ.-Prof. i.R. Dr. techn. Gernot Pottlacher  
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Hartmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04. April 2025

Berlin 2025

---

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die dynamische Hochtemperatur-Emissionsgradmessung der PTB wesentlich weiterentwickelt: Der Spektralbereich der bisher monochromatischen Emissionsgradmessung bei 1064 nm wurde auf den Bereich von 500 nm bis 1100 nm erweitert. Weiterhin wurde die Messmethode angepasst, um auch die spezifische Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich zu bestimmen. Abschließend wurden die Messverfahren im Rahmen von Vergleichsmessungen im Temperaturbereich bis 2500 K validiert.

Bislang zeigte sich, dass die von der Probe reflektierte Infrarotstrahlung des eingesetzten Röhrenofens die erreichbare Messgenauigkeit limitiert, da diese direkt die Temperaturmessung der Probe beeinflusst. Daher wurde ein neues, induktives Heizkonzept entwickelt und realisiert, welches ausschließlich die Probe in gekühlter Umgebung auf bis 2500 K aufheizen kann.

Die Reduktion der Hintergrundstrahlung erlaubte die Verwendung eines Array-Spektrometers, um den spektralen Emissionsgrads in einem Spektralbereich von 500 nm bis 1100 nm zu bestimmen. Dazu wurde das Spektrometer umfassend charakterisiert, Streulichteinflüsse untersucht und korrigiert und im Bezug auf dessen spektrale Strahldichteempfindlichkeit kalibriert, sodass ein Unsicherheitsbudget für die Messung der spektralen Strahldichte aufgestellt werden konnte.

Darüber hinaus wurde die dynamische Messmethode weiterentwickelt, um erstmalig die spezifische Wärmekapazität zu messen. Hierfür werden Proben mit einer dünnen Graphitschicht überzogen, deren Emissionsgrad und Temperaturbeständigkeit vorab untersucht wurde.

Mit Hilfe eines adaptiven Monte-Carlo-Verfahrens wurde die Unsicherheitsbestimmung der verschiedenen Messmethoden grundlegend überarbeitet bzw. erstmalig untersucht und ein Unsicherheitsbudget aufgestellt.

Abschließend wurden sowohl die Messung der Wärmekapazität als auch die spektral aufgelöste Emissionsgradmessung durch internationale Vergleichsmessungen an isostatisch gepresstem Graphit, Wolfram und Molybdän validiert. Die Wärmekapazitätsmessung realisiert dabei Standardmessunsicherheiten zwischen 4 % und 8 % bei Temperaturen bis 2300 K. Die erzielte Messunsicherheit für den spektralen Emissionsgrad bis 2500 K lag im Bereich von 3 % bis 12 %.

---

## Abstract

In this work the dynamic high-temperature emissivity measurement of PTB was significantly advanced: The spectral range of the previously monochromatic emissivity measurement at 1064 nm was extended to the range from 500 nm to 1100 nm. Furthermore, the measurement method was adapted to also determine the specific heat at high temperatures. Finally, the measurement methods were validated in the context of comparison measurements in the temperature range up to 2500 K.

Previously, infrared radiation emitted from the hot walls of the tube furnace was reflected by the sample back toward the radiation thermometer, limiting the accuracy of the temperature measurement by introducing unwanted background radiation. To address this challenge, a new inductive heating concept was developed, which heats only the sample – up to 2500 K – within a cooled environment.

This approach significantly reduces background radiation, thereby enhancing measurement precision. The reduction in background radiation allowed the use of an array spectrometer to measure spectral emissivity across the extended spectral range from 500 nm to 1100 nm. The spectrometer was thoroughly characterized, and stray light effects were studied and corrected. Additionally, the instrument was calibrated for its spectral radiance sensitivity, and an uncertainty budget for spectral radiance measurements was established.

Moreover, the dynamic measurement method was further refined to enable the first ever measurement of specific heat at high temperatures with this set-up. In this approach, samples were coated with a thin layer of graphite. The emissivity and temperature resistance of the graphite coating were carefully investigated prior to measurement.

The uncertainty determination for all measurement methods was comprehensively revised using an adaptive Monte-Carlo-approach. This process led to the creation of detailed uncertainty budgets for the various measurements.

Finally, both the measurement of the specific heat and the spectral emissivity measurement were validated through international comparison tests conducted on isostatically pressed graphite, tungsten and molybdenum. The specific heat measurement achieved standard measurement uncertainties ranging from 4 % and 8 % at temperatures up to 2300 K, while the spectral emissivity measurement showed uncertainties between 3 % and 12 % for temperatures up to 2500 K.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich für Detektorradiometrie und Strahlungsthermometrie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin. Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Dissertation beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei Stephan Völker für die organisatorische Betreuung und fachliche Begutachtung meiner Arbeit an der TU Berlin bedanken. Ebenfalls möchte ich Gernot Pottlacher und Jürgen Hartmann für die Begutachtung der Arbeit danken, sowie für die fruchtbaren Gespräche und Diskussionen.

Besonderer Dank gilt Klaus Anhalt für die umfassende und ausdauernde Betreuung meiner Promotionsphase an der PTB, seiner Fürsorge und Offenheit, den vielen wertvollen Diskussionen und dem gemeinsamen Kopfzerbrechen. Ebenso danke ich Stephan Krenek, der den Grundstein des AD $\epsilon$ M-Messplatzes gelegt hat und bei dem ich bereits als Student so vieles lernen und ausprobieren durfte.

Ich danke allen Kolleg\*innen an der PTB, insbesondere im Fachbereich, die mich über die Jahre unterstützt haben, für die Hilfsbereitschaft und stets freundliche Atmosphäre. Den Kollegen im Gerätebau danke ich besonders für die Zusammenarbeit beim Design des Induktionsofens, dessen Fertigung und Anpassung. Anna Förster möchte ich für die tatkräftige Unterstützung am Messplatz und der Fertigung zahlreicher Bauteile danken. Jörg Hollandt sei gedankt für die vielen guten Hinweise beim finalen Überarbeiten der Promotionschrift. Ihm und Christian Monte möchte ich weiterhin danken für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit überhaupt in diesem spannenden Fachgebiet arbeiten zu können. Bei der Bürogemeinschaft mit Tobias Pohl, Jamy Schumacher und Moritz Feierabend möchte ich mich für die vielen fachlichen, aber auch zerstreuen Gespräche und das wohltuende Miteinander bedanken.

Den Projektpartnern aus dem Hi-Trace Projekt, besonders Jochen Manara, Peter Pichler, Bruno Hay und Refat Razouk, sowie Nenad Milošević, danke ich für den wertvollen Austausch von Wissen und Messdaten rund um thermophysikalische Materialeigenschaften.

Schließlich gilt mein tiefer Dank meiner Frau und zwei Söhnen, die mich auf dem gesamten Weg meiner Dissertation unterstützt, ge- und ertragen haben. Danke für eure Geduld, Ausdauer, Aufmunterung und Motivation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>5</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>11</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>19</b>
<b>3 Grundlagen</b>	<b>23</b>
3.1 Radiometrische Grundlagen . . . . .	23
3.2 Wärmekapazität . . . . .	25
3.3 Theorie des Laser-Flash-Verfahrens . . . . .	27
3.4 Induktive Erwärmung . . . . .	31
3.5 Stand der Technik . . . . .	36
3.5.1 Emissionsgradmessung . . . . .	36
3.5.2 Wärmekapazitätsmessung . . . . .	40
<b>4 Konzeption des neuen Messplatzes</b>	<b>45</b>
4.1 Status quo: ADεM . . . . .	45
4.2 Weiterentwicklung der Probenerwärmung . . . . .	48
4.3 Spektral aufgelöste Emissionsgradmessung . . . . .	50
4.4 Spezifische Wärmekapazitätsmessung . . . . .	52
4.5 Experimentelle Konzeption des erweiterten Hochtemperatur-Emissionsgradmessplatzes . . . . .	53
<b>5 Aufbau einer induktiven Probenheizung</b>	<b>57</b>
5.1 Weiterentwicklung der Probenerwärmung . . . . .	57
5.1.1 Induktives Heizkonzept . . . . .	57
5.1.2 Induktionsheizung . . . . .	58
5.1.3 Probenkammer . . . . .	65
5.1.4 Probenhalter . . . . .	74
5.2 Simulation des Heizkonzeptes . . . . .	79
5.3 Untersuchung der Probenerwärmung . . . . .	82

<b>6</b>	<b>Strahldichtemessung mit einem Array-Spektrometer</b>	<b>87</b>
6.1	Aufbau des Spektrometers . . . . .	87
6.2	Kalibrierung des Spektrometers . . . . .	90
6.3	Streulichtmatrix . . . . .	94
6.3.1	Bestimmung der Streulichtmatrix . . . . .	94
6.3.2	Unsicherheit der Streulichtkorrektur . . . . .	97
6.4	Unsicherheit bei der Bestimmung der spektralen Strahldichte . . .	103
<b>7</b>	<b>Auswertung und Unsicherheitsbestimmung</b>	<b>107</b>
7.1	Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung . . . . .	107
7.1.1	Analyse der Temperaturschwankungen . . . . .	109
7.1.2	Bootstrapmethode zur Anpassung der Messdaten . . . . .	112
7.1.3	Vergleich der Anpassungsmethoden . . . . .	120
7.2	Adaptives Monte-Carlo-Verfahren für die Bestimmung der Unsi- cherheit . . . . .	124
7.3	Betrachtung der Gesamtunsicherheit . . . . .	131
7.3.1	Unsicherheitsbudget der Wärmekapazitätsmessung . . . . .	131
7.3.2	Unsicherheitsbudget der Emissionsgradmessung . . . . .	132
<b>8</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>135</b>
8.1	Probenbeschreibung . . . . .	135
8.1.1	Probenmaterialien und Geometrien . . . . .	135
8.1.2	Probenpräparation für die Emissionsgradmessung . . . . .	136
8.1.3	Probenpräparation für die Wärmekapazitätsmessung . . . . .	140
8.1.4	Emissionsgrad der Graphitbeschichtung . . . . .	141
8.1.5	Degradation der Graphitschicht . . . . .	143
8.2	Spezifische Wärmekapazitätsmessung . . . . .	146
8.2.1	Graphit . . . . .	146
8.2.2	Wolfram . . . . .	148
8.2.3	Molybdän . . . . .	150
8.2.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	151
8.3	Spektral aufgelöste Emissionsgradmessung . . . . .	153
8.3.1	Graphit . . . . .	153
8.3.2	Wolfram . . . . .	155
8.3.3	Molybdän . . . . .	158
8.3.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	160
<b>9</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
9.1	Herausforderungen und Lösungsansätze . . . . .	163
9.2	Zusammenfassung . . . . .	166

<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>171</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>175</b>



# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Übliche mathematische Symbole und physikalische Konstanten sind im Folgenden nicht aufgeführt, ebenso wie Größen, die nur an einer Stelle dieser Arbeit verwendet werden.

## Abkürzungen

AD $\epsilon$ M	.....	A Dynamic Emissivity Measurement
C	.....	Graphit
CAE	.....	Center for Applied Energy Research, Würzburg
CAS140 CT		Detektoreinheit des Array-Spektrometers
EDX	.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMMA	.....	Emissivity Measurement Apparatus, Messplatz am CAE
IB	.....	in-band, bezogen auf die Streulichtuntersuchung des Spektrometers
JRP	.....	Joint Research Project
LNE	.....	Laboratoire National de Metrologie et d'Essais; nationales Metrologieinstitut Frankreichs
LP5-HS	....	Linearpyrometer 5 – High Speed; für die dynamische Emissionsgradmessung entwickelte Version des Strahlungsthermometers LP5
LSF	.....	Linienspreizfunktion oder Light Scattering Function
MC	.....	Monte-Carlo
Mo	.....	Molybdän
PTB	.....	Physikalisch-Technische Bundesanstalt; nationales Metrologieinstitut Deutschlands
REM	.....	Rasterelektronenmikroskopie
SDF	.....	Streulichtverteilung oder Straylight Density Function
SSE	.....	Size-of-Source Effekt
TOP200	....	Teleskop-Optik des Array-Spektrometers
TUG	.....	Technische Universität Graz
VINCA	.....	Institute of Nuclear Sciences; delegiertes Institute für thermophysikalische Eigenschaften, Serbien
W	.....	Wolfram

## Physikalische Größen

$a$ .....	Umfang der Probe
$A_{\text{NL}}$ .....	Nichtlinearitäts-Korrekturfaktor des Spektrometers
$A_{\text{SSE}}(\lambda)$ .....	Size-of-Source Korrekturfaktor des Spektrometers
$b$ .....	Strahlteilverhältnis für die in-situ Laserenergiemessung
$\mathbf{C}$ .....	Streulichtmatrix des Spektrometers
$c_p$ .....	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_r$ .....	Homogenitätsparameter des radialen Laserprofils
$d$ .....	Dicke der Probe
$E_L$ .....	Energie des Laserstrahls, der auf die Probe trifft
$f$ .....	Frequenz
$f_k$ .....	Kalibrierfaktor des Laserenergiemessgerätes
$f_{\text{LSF}}$ .....	Linienpreizfunktion
$I_c$ .....	Spulenstrom
$I_{\text{ph}}$ .....	Photostrom des Strahlungsthermometers
$j$ .....	Stromdichte
$L_\lambda$ .....	spektrale Strahldichte eines beliebigen Strahlers
$L_{\lambda, \text{S}}$ .....	spektrale Strahldichte des Schwarzen Körpers
$L_M(\lambda)$ .....	mit dem Spektrometer gemessene Strahldichte
$m$ .....	Masse einer Probe
$n$ .....	Brechungsindex
$N_c$ .....	Windungszahl (der Induktionsspule)
$P$ .....	Leistung
$Q$ .....	Wärmeenergie, die einer Probe zugeführt wird
$q_r[c_r, r_L](r)$ .....	normierte radiale Verteilung der Energiedichte des Laserpulses
$q_t(t)$ .....	normierte zeitliche Verteilung der Leistung des Laserpulses
$r$ .....	Radius der Zylinder- oder Kugelkoordinaten
$r_0$ .....	Radius der Probe
$r_M$ .....	Radius des Strahlungsthermometer-Messflecks auf der Probe
$r_L$ .....	Radius des Laserstrahls auf der Probe
$R_{\text{eq}}$ .....	äquivalenter Widerstand bei Induktionsheizung
$R_{\text{Kal}}(\lambda)$ .....	spektrale Strahldichteempfindlichkeit des Spektrometers
$S_{\text{dark}}(\lambda, t_{\text{int}})$ .....	Dunkelsignal des Spektrometers (Vektorschreibweise $\mathbf{S}_{\text{dark}}$ )

$S_{\text{kor}}(\lambda, t_{\text{int}})$	Streulicht korrigiertes Messsignal des Spektrometers (Vektorschreibweise $\mathbf{S}_{\text{kor}}(t_{\text{int}})$ )
$S_{\text{M}}(\lambda, t_{\text{int}})$	Messsignal des Spektrometers (Vektorschreibweise $\mathbf{S}_{\text{M}}$ )
$t$	Zeit
$t_{0,5}$	Halbwertszeit der Temperaturänderung
$t_{\text{int}}$	Integrationszeit bei der Messung mit dem Spektrometers
$T$	Temperatur
$T_0$	Temperatur der Probe im Gleichgewicht
$T_{\text{FFT}}$	Schwingungsanteil der Temperaturänderung
$T_{\text{S}}$	Schwarze Temperatur; scheinbare Temperatur eines Körpers bei der Wellenlänge $\lambda_0$ mit $L_{\lambda, \text{S}}(T_{\text{S}}(\lambda_0), \lambda_0) = \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda, \text{S}}(T, \lambda_0)$
$\Delta T$	Temperaturänderung der Probe (Differenz zu $T_0$ )
$\Delta T_{\text{adb.}}$	Temperaturänderung der Probe im adiabatischen Grenzfall
$\Delta T_{\text{HS}}$	Temperatur Messdaten des LP5-HS
$\Delta T^{\text{M}}(t)$	mathematisches Modell zur Beschreibung der Temperaturänderung auf der Probenoberseite
$\Delta T_{\text{SM}}$	simulierte Messdaten für die Temperaturänderung
$U$	elektrische Spannung
$u_x(Y)$	Unsicherheitsbeitrag der Größe $x$ zur Gesamtunsicherheit der Größe $Y$
$Y_r, Y_z$	radiale bzw. faziale Biot-Zahl (verallgemeinert: Verlustparameter innerhalb der Lösung der Wärmeleitungsgleichung)
$z$	Höhe der Zylinderkoordinaten
$\alpha$	Temperaturleitfähigkeit
$\alpha_{\lambda}$	spektraler Absorptionsgrad
$\delta_{\text{skin}}$	Skintiefe
$\varepsilon_{\lambda}$	gerichteter spektraler Emissionsgrad
$\eta$	Effizienz (der induktiven Erwärmung)
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_0$	effektive Wellenlänge des Lasers und des Strahlungsthermometers LP5-HS ( $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ )
$\lambda(x)$	Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers
$\varrho$	Dichte der Probe
$\rho_{\text{el}}$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\rho_{\lambda}$	spektraler Reflexionsgrad

$\sigma_{\text{el}}$ .....	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{noise}}$ .....	Standardabweichung der Temperaturschwingungen der Temperaturänderung
$\tau_{\lambda}$ .....	spektraler Transmissionsgrad des Austrittsfenster bezogen auf die Messung mit dem Spektrometer
$\tau_{\text{F}}(\lambda)$ .....	spektraler Transmissionsgrad des Austrittsfensters bezogen auf die Messung mit dem Spektrometer
$\tau_{\text{OD}}(\lambda)$ .....	Transmissionsgrad der internen optischen Dichtefilter des Spektrometers
$\tau_{\text{LP5,F}}$ .....	Transmissionsgrad des Austrittsfensters für die spektrale Empfindlichkeit des LP5-HS (bei ca. 1064 nm)
$\vartheta$ .....	Polarwinkel der Kugelkoordinaten

### Ausgewählte Konstanten und mathematische Notationen

$c_1$ .....	erste Strahlungskonstante $c_1 = 2 h c_0^2$
$c_2$ .....	zweite Strahlungskonstante $c_2 = h c_0/k_{\text{B}}$
$J_0, J_1$ .....	Ganzzahlige Bessel-Funktionen erster Gattung
$\sigma_{\text{B}}$ .....	Stefan-Boltzmann-Konstante

# 1 Einleitung

Verschiedene Industriezweige, wie die Luft- und Raumfahrt, nukleare und konventionelle Energiegewinnung oder auch die Glasherstellung betreiben Umsetzungs- und Herstellungsprozesse im Hochtemperaturbereich oberhalb von 1500 K. Um diese Prozesse zu optimieren, Kosten zu sparen, Betriebssicherheit zu gewährleisten und ihre Kompatibilität zu erhöhen werden stetig neue Materialien entwickelt, die auch unter sehr hohen Temperaturen beständig eingesetzt werden können. Für diese Entwicklungen und anschließende Überprüfung der Materialien bedarf es genauer Messmethoden, um thermophysikalische Größen, wie den spektralen Emissionsgrad, die spezifische Wärmekapazität oder die Temperaturleitfähigkeit, bei diesen Temperaturen zu bestimmen. Der Emissionsgrad hat dabei eine besonders wichtige Bedeutung, da aufgrund des Stefan-Boltzmann-Gesetzes bei hohen Temperaturen die abgegebene Strahlung eines Körpers der dominierende Energieabgabeprozess ist.

Bei der nuklearen Energiegewinnung werden seit den 1960er Jahren auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaften vorrangig Hüllrohre aus Zirkonium-basierten Metallegierungen verwendet, um den Kernbrennstoff zu umschließen und das Ausreten radioaktiver Stoffe zu verhindern [1, 2]. Sie begrenzen jedoch die Uran-235 Anreicherung des Brennstoffs auf etwa 5 % durch ihre Korrosionseigenschaften. So ist die Lebensdauer dieser Hüllrohre vorrangig durch die Oxidation im heißen Kühlgas und die damit einhergehende Absorption von Wasserstoff, welche ihre mechanische Integrität beeinflusst, beschränkt. Als eine zukunftssträchtige Alternative werden aktuell gewebte SiC-Kompositmaterialien entwickelt, die eine deutlich höhere Oxidationstemperatur besitzen (ca. 2500 K statt 1450 K), geringere Wasserstoff-Aufnahme zeigen und selbst in Unfallszenarien ihre mechanische Stabilität bewahren.

Ähnliche Herausforderungen an Hochtemperaturmaterialeigenschaften zeigen sich in der Raumfahrt, wobei z.B. die Lebensdauer thermischer Schilde bei typischen Temperaturen beim Wiedereintritt in die Atmosphäre von über 2750 K eine zentrale Bedeutung hat. Aufgrund der Komplexität der thermischen Vorgänge sind diverse Labor- und full-scale-Untersuchungen notwendig, um die Betriebssicherheit

zu garantieren. Die thermischen Prozesse werden dabei stark durch den Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität der verwendeten Materialien bestimmt. Untersuchungen der ArianeGroup [3] zeigen beispielsweise, dass numerische Simulationen von Wiedereintrittsversuchen die Temperaturen kritischer Baugruppen im Vergleich zu durchgeführten Messungen um bis zu 600 K überschätzen.

Messdaten für die thermophysikalischen Eigenschaften, wie Wärmekapazität und Emissionsgrad, sind im Allgemeinen für diverse Materialien bis etwa 1700 K vorhanden, oftmals jedoch ohne Angabe einer Unsicherheit. Bisher fehlen metrologisch rückführbare Messmethoden, die diese auch bei hohen Temperaturen oberhalb von 1700 K unter Betrachtung der Messunsicherheit bestimmen können. Zusätzlich stellen zunehmend komplexe Werkstoffe, wie Kompositmaterialien, komplexe Legierungen oder Faserverbundwerkstoffe, neue Herausforderung an bestehende Messmethoden.

Dadurch wird eine genaue Temperaturmessung in Hochtemperaturanwendungen mittels der Strahlungsthermometrie, welche präzise Kenntnis über den spektralen Emissionsgrad erfordert, deutlich erschwert. Weiterhin wird auch der Wärmetransport über den Strahlungsaustausch (ebenfalls maßgeblich durch den Emissionsgrad bestimmt) bei steigenden Temperaturen zunehmend dominant, sodass auch thermische Simulationen, die zusätzlich auf dem oftmals stark temperaturabhängigen Verhalten der Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit beruhen, deutlich ungenauer.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die dynamische Emissionsgradmessung der PTB, basierend auf der vorangegangenen Arbeit von Krenek [4], wesentlich weiterzuentwickeln und für den Hochtemperaturbereich bis ca. 2500 K zu validieren. So werden rückführbare Messmöglichkeiten mit entsprechender Betrachtung der Unsicherheiten für den spektralen Emissionsgrad bei Wellenlängen zwischen 500 nm und 1100 nm und die spezifische Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich geschaffen.

Nach der Zielsetzung der Arbeit (**Kapitel 2**) wird eine Einführung in die notwendigen Grundlagen (**Kapitel 3**) gegeben. In darauf folgenden Kapiteln werden zunächst das Messprinzip erläutert, anschließend die notwendigen Erweiterungen der Messmethode beschrieben und schließlich eine Validierung der Messmethode durchgeführt.

**Kapitel 4 Konzeption des neuen Messplatzes** Eingehend wird das grundlegende Prinzip der dynamischen Emissionsgradmessung bei 1064 nm erläutert, das auf einem modifizierten Laser-Flash Aufbau basiert. Mit Hilfe eines Array-Spektrometers wird in dieser Arbeit der Spektralbereich der bisher monochromatischen

---

Emissionsgradmessung auf den Spektralbereich von 500 nm bis 1100 nm vergrößert. Als eine wesentliche Erweiterung wird darüber hinaus die dynamische Messung der Wärmekapazität durch Beschichtung der Proben mit einer dünnen Graphitschicht mit bekanntem Emissionsgrad ermöglicht.

**Kapitel 5 Aufbau einer induktiven Probenheizung** Bei der Erwärmung der Proben mit einem konventionellen Röhrenofen wird Strahlung, die an den heißen Ofenwänden entsteht, an der Probenoberfläche reflektiert und von den Messgeräten mit detektiert. Diese reflektierte Ofenstrahlung führt zu hohen Unsicherheiten bei der Emissionsgradmessung für mittlere und kleine Emissionsgrade. Daher wird ein neues induktives Heizkonzept entwickelt und realisiert, in welchem die Probe in kalter Umgebung auf über 2500 K geheizt werden kann. Diese Reduktion der Hintergrundstrahlung ermöglicht weiterhin den Einsatz des Array-Spektrometers.

**Kapitel 6 Strahldichtemessung mit einem Array-Spektrometer** Das neu eingeführte Array-Spektrometer wird für den Einsatz bei der Emissionsgradmessung eingehend radiometrisch charakterisiert und bezüglich der spektralen-Strahldichte-Empfindlichkeit kalibriert. Um Streulichteffekte innerhalb des Spektrometers zu berücksichtigen wird eine Streulichtmatrix bestimmt. Abschließend wird ein Unsicherheitsbudget für die Messung der spektralen Strahldichte aufgestellt.

**Kapitel 7 Auswertung und Unsicherheitsbestimmung** Die Messung bei hohen Temperaturen unter Verwendung des neuen Heizkonzepts bringt neue Herausforderungen mit sich. So muss die Auswertung der Thermogramme hinsichtlich auftretender Temperaturschwankungen neu betrachtet werden. Für die Berechnung der Gesamtmessunsicherheit wird außerdem ein adaptives Monte-Carlo-Verfahren eingeführt, sodass schließlich das Gesamtmessunsicherheitsbudget für die Emissionsgrad- und Wärmekapazitätsmessung betrachtet werden kann.

**Kapitel 8 Messergebnisse** Diese Arbeit ist in internationale Vergleichsmessungen für den spektralen Emissionsgrad und die Wärmekapazität bei sehr hohen Temperaturen im Rahmen eines europäischen Forschungsprojekts eingebunden. Die Ergebnisse für beide Materialeigenschaften werden für Graphit, Wolfram und Molybdän miteinander verglichen mit dem Ziel, die verschiedenen Messmethoden für den Hochtemperaturbereich zu validieren. Zunächst wird jedoch die Probenpräparation betrachtet und die Graphitbeschichtung der Proben bei der Wärmekapazitätsmessung hinsichtlich ihres spektralen Emissionsgrads untersucht.

Abschließend werden in **Kapitel 9** die gegenwärtigen und zukünftigen Herausforderungen der Emissionsgrad- bzw. Wärmekapazitätsmessung besprochen und die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

## 2 Zielsetzung

Verschiedene thermophysikalische Materialeigenschaften konnten in der Vergangenheit mit dedizierten, etablierten Messmethoden, wie der Laser-Flash-Methode für die Temperaturleitfähigkeit oder der Differential Scanning Calorimetry, bis zu Temperaturen von ca. 1500 K bestimmt werden. Optische Größen, wie der spektral gerichtete Emissionsgrad, sind stark oberflächenabhängig und werden durch Umwandlungsprozesse bei hohen Temperaturen beeinflusst, sodass ein hoher Messaufwand erforderlich ist.

Das Joint Research Project (JRP) Hi-Trace [5] hatte sich daher zum Ziel gesetzt, metrologische Infrastruktur für die Bestimmung von unter anderem der spezifischen Wärmekapazität und des spektralen Emissionsgrads im Temperaturbereich bis 3000 K aufzubauen, zu untersuchen und weiterzuentwickeln. So soll die Lücke an SI-rückgeführten Messungen zwischen 1500 K und 3000 K durch neue oder angepasste Messmethoden geschlossen werden.

Die vorliegende Arbeit ist eingebettet in das Hi-Trace Projekt und schließt sich an die Arbeiten meines Vorgängers Stephan Krenek [4] an. Im Zuge der vorangegangenen Arbeit wurde der dynamische Emissionsgrad Messplatz (AD $\epsilon$ M) aufgebaut, der auf dem Laser-Flash Verfahren basiert. Dadurch ließen sich erste Messergebnisse für den spektralen Emissionsgrad bei 1064 nm für Graphit und Wolfram erzielen und mit einem Unsicherheitsbudget versehen werden. Die Methode ließ sich PTB-intern validieren und die Messergebnisse wurden durch Literaturdaten gestützt und bestätigt.

Die Ziele der hier vorliegenden Arbeit knüpfen nun an die Anforderungen des Hi-Trace Projektes und den bisherigen Limitierungen sowie den neuen Herausforderungen der dynamischen Emissionsgradmessung an. Hierbei soll zum einen der Temperaturbereich erhöht und zum anderen der untersuchbare Spektralbereich deutlich erweitert werden.

In [4] hat sich gezeigt, dass die von der Probe reflektierte Infrarotstrahlung des konventionellen Röhrenofens die erreichbare Messgenauigkeit limitiert, da diese direkt die Temperaturmessung der Probe beeinflusst. Daher wird zunächst ein neues Heizkonzept entwickelt (Kapitel 5), sodass die Hintergrundstrahlung minimiert wird:

- Entwicklung eines induktiven Heizsystems und passender Probenkammer, um Hintergrundstrahlung zu minimieren. Hierbei soll ausschließlich die Probe in gekühlter Umgebung geheizt werden.
- Entwicklung eines neuen Hochtemperatur-Probenhalters für Temperaturen bis 2700 K
- Aufbau einer Ofensteuerung und Proben temperierung sowie Untersuchung der Stabilität und örtlichen Homogenität der Proben temperatur

Die Reduktion der Hintergrundstrahlung erlaubt die Verwendung eines radiometrisch kalibrierten Array-Spektrometers, um die Proben zu betrachten. Hierdurch soll der spektrale Emissionsgrad in einem größeren Spektralbereich von 500 nm bis 1100 nm aufgelöst werden [6] (Kapitel 6). Hierzu müssen Streulichteinflüsse untersucht und korrigiert bzw. das Spektrometer in Bezug auf die Messung der spektralen Strahldichte radiometrisch kalibriert werden.

Darüber hinaus soll die Messmethode erweitert werden, um erstmalig auch die spezifische Wärmekapazität messen zu können [7]. Dafür sollen Proben mit bekanntem Emissionsgrad, der durch eine Graphitbeschichtung der Proben geschaffen wird, mit der dynamischen Messmethode analysiert werden:

- Untersuchung eines simplen Spray-on Beschichtungsverfahrens für Graphit (Abschnitt 8.1.3)
- Bestimmung des spektralen Emissionsgrads der Graphitbeschichtung bei 1064 nm (Abschnitt 8.1.4)
- Untersuchung der Degradation der Graphitschicht bei hohen Temperaturen und mögliche Veränderungen im spektralen Emissionsgrad (Abschnitt 8.1.5)
- Abschließende Validierung der Messmethode durch Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Referenzmaterialien innerhalb des Hi-Trace Projektes und Vergleich mit Literaturdaten (Abschnitt 8.2)

Außerdem soll die Unsicherheitsbetrachtung für den spektralen Emissionsgrad bei 1064 nm überarbeitet, beziehungsweise für den Emissionsgrad im Spektralbereich zwischen 500 nm und 1100 nm und die spezifischen Wärmekapazität erstmalig betrachtet werden. Hierbei soll auf verschiedene Monte-Carlo-Methoden zurückgegriffen werden:

- 
- Anwendung des neu entwickelten Bootstrap-Verfahrens für die Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung anhand der Lösung der Wärmeleitungsgleichungen (Abschnitt 7.1.2).
  - Anwendung eines adaptiven Monte-Carlo-Verfahrens zur Lösung des transzendenten Gleichungssystems für die Bestimmung des spektralen Emissionsgrads und der spezifischen Wärmekapazität (Abschnitt 7.2), sowie für die spektral aufgelöste Emissionsgradmessung.
  - Betrachtung der Unsicherheitsbeiträge der verschiedenen Messmethoden und Schlussfolgerungen für die Weiterentwicklung des Messplatzes (Abschnitte 7.3.1 und 7.3.2).

Schließlich werden verschiedene Materialien bei Temperaturen bis 2500 K im Rahmen des JRP Hi-Trace in Bezug auf den spektralen Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität untersucht. Im Vergleich mit internationalen Partnerinstituten treffen hier unterschiedliche und unabhängige Messmethoden aufeinander (Abschnitt 3.5). Diese Messungen bieten sehr gute Möglichkeiten, die in dieser Arbeit entwickelten und charakterisierten Messverfahren zu validieren (s. Kapitel 8).



# 3 Grundlagen

## 3.1 Radiometrische Grundlagen

Die Grundlagen der Radiometrie sind in einer Vielzahl von Lehrbüchern [8–10] zu finden. Im Folgenden wird nur auf die für diese Arbeit relevanten Kernaspekte eingegangen.

Die Strahlungsleistung  $\Phi$  beschreibt die pro Zeiteinheit durch elektromagnetische Strahlung transportierte Energie. Ausgehend von dieser kann die Strahldichte  $L$  über die Fläche  $A_1$  der Quelle und den Raumwinkelanteil  $d\Omega = \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi$  (in Kugelkoordinaten mit Polarwinkel  $\vartheta$  und Azimutwinkel  $\varphi$ ) definiert werden,

$$L = \frac{d^2\Phi}{dA_{1p} d\Omega}, \quad A_{1p} = \cos(\vartheta) dA_1 \quad (3.1)$$

wobei die projizierte Fläche  $A_{1p}$  unter dem Winkel  $\vartheta$  zu dessen Flächennormale betrachtet wird. Bezieht man die Strahldichte auf ein infinitesimales Wellenlängenintervall  $d\lambda$  spricht man von der spektralen Strahldichte

$$L_\lambda = \frac{dL}{d\lambda}. \quad (3.2)$$

Für die Strahlungsthermometrie besonders relevant sind sogenannte Schwarze Strahler. Diese idealen Absorber absorbieren jede einfallende Strahlung vollständig, unabhängig von Wellenlänge und Einfallswinkel, sodass, unter Berücksichtigung der Energieerhaltung, sie auch ideale Strahler sind, deren ausgesandte Strahlung nur von ihrer Temperatur abhängt. Das Strahlungsgesetz nach Planck definiert die spektrale Strahldichte (pro 1 sr) eines Schwarzen Strahlers  $L_{\lambda,s}$  in Abhängigkeit von dessen absoluter Temperatur  $T$  und der Wellenlänge:

$$L_{\lambda,s}(\lambda, T) = \frac{c_1}{n^2 \lambda^5} \frac{1}{\exp\left[\frac{c_2}{n\lambda T}\right] - 1}, \quad (3.3)$$

mit dem Brechungsindex  $n$  des umgebenden Mediums (in dieser Arbeit  $n = 1$  als Vereinfachung), der ersten  $c_1 = 2 h c_0^2 / \Omega_0$  und zweiten  $c_2 = h c_0 / k_B$  Strahlungskonstante, der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$ , dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Stefan-Boltzmann-Konstante  $k_B$  und dem Einheitsraumwinkel  $\Omega_0 = 1 \text{ sr}$ .

Als idealer Strahler emittiert ein Schwarzer Strahler die maximale Strahlung bei gegebener Temperatur und Wellenlänge. Jeder reale Körper (auch praktische Realisierungen von Schwarzen Strahlern durch z.B. Hohlraumstrahler) senden demnach bei gleicher Temperatur eine geringere spektrale Strahldichte aus. Der sogenannte Emissionsgrad  $\varepsilon$  ist als eine Materialeigenschaft definiert durch das Verhältnis von emittierter Strahlung  $L_\lambda$  zu der eines Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge

$$\varepsilon(\vartheta, \lambda, T) = \frac{L_\lambda(\vartheta, \lambda, T)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T)} \quad (3.4)$$

und liegt definitionsgemäß zwischen 0 und 1. Im Allgemeinen ist der gerichtete spektrale Emissionsgrad  $\varepsilon(\vartheta, \lambda, T)$  einer betrachteten Materialprobe nicht nur temperatur- und wellenlängenabhängig, sondern wird auch durch deren Oberflächenbeschaffenheit bestimmt. Es besteht weiterhin eine Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel  $\vartheta$ . Im Rahmen dieser Arbeit wird, sofern nicht anders beschrieben, der normale spektrale Emissionsgrad  $\varepsilon_\lambda = \varepsilon(\vartheta = 0, \lambda, T)$  betrachtet, welcher abgekürzt hier als spektraler Emissionsgrad oder Emissionsgrad benannt wird.

Im Temperaturbereich unterhalb von 1000 K haben sich Messmethoden für den spektralen Emissionsgrad etabliert, bei denen die spektrale Strahldichte der Probe gegen die eines Hohlraumstrahlers gleicher Temperatur beispielsweise mit einem Fourier-Transform-Spektrometers gemessen und nach Gleichung 3.4 ins Verhältnis gesetzt werden. Da die Probertemperatur bei höheren Temperaturen jedoch nicht mit ausreichend kleiner Unsicherheit gemessen werden kann, wurden speziell für den Hochtemperaturbereich neue Messmethoden entwickelt, die in Abschnitt 3.5.1 besprochen werden.

## 3.2 Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität ist eine thermophysikalische Eigenschaft eines Stoffes, die angibt, wie viel Wärmeenergie  $Q$  benötigt wird, um eine definierte Temperaturerhöhung  $\Delta T$  einer Masse  $m$  dieses Stoffes hervorzurufen.

$$c_p = \frac{Q}{m \Delta T} \quad (3.5)$$

Die spezifische Wärmekapazität ist für viele technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung, da sie direkten Einfluss auf die thermische Effizienz und das Temperaturverhalten von Materialien und Systemen hat. Insbesondere für Hochtemperaturanwendungen spielt sie eine zentrale Rolle bei der Gestaltung und Optimierung von Wärmeübertragungsprozessen und trägt beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt oder Energiegewinnung zur Entwicklung hitzebeständiger und robuster Werkstoffe bei.

Die spezifische Wärmekapazität hängt stark von der atomaren Struktur und den Bindungsverhältnissen eines Materials ab und ist im allgemeinen temperaturabhängig. Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe zeigen unterschiedliche thermodynamische Verhaltensweisen, die sich in ihren Wärmekapazitäten widerspiegeln. In Feststoffen resultiert die Wärmekapazität aus den Schwingungen der Atome in einem Kristallgitter, die mit steigender Temperatur zunehmen. Für niedrige Temperaturen und monoatomare Festkörper kann das Debye-Modell [11] bzw. das Dulong-Petit-Gesetz [12] verwendet werden, um anhand der Schwingungszustände die Wärmekapazität vorauszusagen. Bei höheren Temperaturen werden jedoch auch komplexere Schwingungszustände angeregt. Darüber hinaus hat bei Metallen auch die Anregung des Elektronensystems [13] einen Beitrag zur Wärmekapazität. Weiterhin können Phasenübergänge, Rekristallisation oder Veränderungen im Metallgitter zusätzliche Energie benötigen und die spezifische Wärmekapazität damit stark beeinflussen, sodass für Temperaturen oberhalb von 1500 K keine verlässliche theoretische Vorhersage möglich ist und der Messung der Wärmekapazität eine große Bedeutung zukommt.

Eine typische Messmethode für die spezifische Wärmekapazität ist die Kalorimetrie, bei der ein Stoff in einem Kalorimeter erhitzt oder abgekühlt wird und die zugeführte oder freigesetzte Wärme gemessen wird. Dabei stellt die Messung bei hohen Temperaturen erhöhte Anforderungen an die Messtechnik, da sowohl präzise Temperaturregelungen ermöglicht und Wärmeflüsse unter extremen Bedingungen zuverlässig gemessen werden müssen.

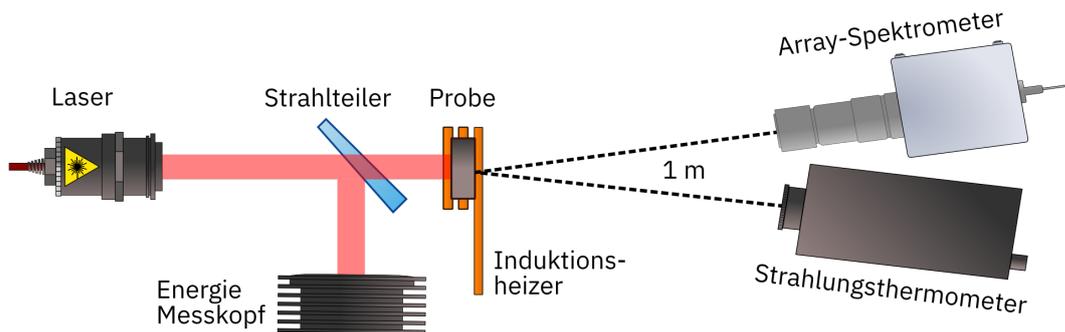
Eine der gebräuchlichsten Techniken zur Messung der Wärmekapazität im

Hochtemperaturbereich ist die sogenannte Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) [14, 15]. Das Verfahren basiert auf der Messung der Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur einer Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe zu erhöhen. In der Hochtemperatur-DSC wird eine Probe in einem kleinen Ofen platziert und mit einer definierten Heizrate erwärmt. Die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Probe auf eine bestimmte Temperatur zu bringen, wird kontinuierlich gemessen und mit einer Referenzprobe verglichen.

Für den Hochtemperaturbereich oberhalb von 1500 K gibt es keine verlässlichen Referenzmaterialien, sodass hier referenzprobenfreie Messmethoden entwickelt wurden, die in Abschnitt 3.5.2 beschrieben werden.

### 3.3 Theorie des Laser-Flash-Verfahrens

Die in der PTB entwickelte dynamische Emissionsgradmessung [4] basiert im wesentlichen auf dem Laser-Flash-Verfahren, das zunächst von Parker [16] vorgestellt wurde und sich zu einer Standardmethode zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit entwickelt hat. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.



**Abb. 3.1: Messprinzip** Messprinzip der Dynamischen Emissionsgradmessung, der dynamischen Wärmekapazitätsmessung und der spektral aufgelösten Emissionsgradmessung

Bei dieser Methode wird zunächst eine meist scheibenförmige Probe mit Dicke  $d$ , Radius  $r_0$  und Masse  $m$  bei der Ausgangstemperatur  $T_0$  im thermischen Gleichgewicht gehalten. Anschließend wird der Proben Unterseite eine Wärmemenge  $Q$  in Form eines kurzen Laserpulses mit Leistungsdichte  $w$  zugeführt und die resultierende Temperaturänderung zeitaufgelöst an der Probenoberseite gemessen.

Die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  ergibt sich dann aus der Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung unter Berücksichtigung der jeweils vorliegenden Randbedingungen. Für räumlich konstante Materialparameter und kleine Temperaturänderungen gilt für die Temperaturerhöhung  $T$  in der Probe

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = \alpha \nabla^2 T(\vec{r}, t) + \frac{w(\vec{r}, t)}{\rho c}, \quad (3.6)$$

mit  $\alpha = \frac{\kappa}{\rho c},$

wobei  $\rho$  die Dichte,  $c$  die spezifische Wärmekapazität und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit der Probe ist.

Für die dynamische Emissionsgradmessung ist vor allem die adiabatische Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{adb.}} = \frac{Q}{mc_p}$  von Bedeutung, welcher nur unter Berücksichtigung komplexer Randbedingungen und Verlustmechanismen zugänglich wird. Eine ausführliche Herleitung und Diskussion des hier verwendeten Modells befindet sich in der vorangegangenen Arbeit von Krenek [4] (die Nomenklatur wurde für diese Arbeit beibehalten), in welcher historische Weiterentwicklungen [17–23] angewandt und kombiniert und weitergeführt werden. Als Ergebnis ergibt sich für den gemessenen Temperaturverlauf an der Probenoberseite  $\Delta T^{\text{M}}(t)$  folgende Gleichung, dessen zugrunde liegenden Voraussetzungen hier nur kurz erläutert werden:

$$\Delta T^{\text{M}}(t) = \Delta T_{\text{adb.}} \sum_{i,n=0}^{\infty} C_n^{\text{M}} D_i^{\text{M}} \mathcal{I}_{in} e^{-\alpha \omega_{in} t}. \quad (3.7)$$

Als Randbedingungen für diese Gleichung werden Wärmeverluste an den Probenoberflächen als Mischung aus Strahlungsverlusten, Konvektion und Wärmeleitung zum Probenhalter berücksichtigt. Es wird weiterhin eine inhomogene, radialsymmetrische Probenerwärmung angenommen, wobei die räumliche und zeitliche Verteilung des Laserprofils durch funktionale Zusammenhänge beschrieben wird. Außerdem wird eine radialsymmetrische Temperaturverteilung innerhalb der Probe angenommen, welche an ihrer Oberseite über einen Messradius  $r_{\text{M}}$  gemittelt vom Strahlungsthermometer erfasst wird.

Die axiale Temperaturverteilung wird durch den Entwicklungskoeffizienten  $C_n(z)$  beschrieben, wobei an der Probenoberseite mit  $z = d$  für die Messung

$$C_n^{\text{M}} := C_n(z = d) = (-1)^n \frac{2Z_n^2}{Z_n^2 + 2Y_z + Y_z^2} \quad (3.8)$$

gilt. Der radiale Entwicklungskoeffizient  $D_i^{\text{M}}$  berücksichtigt die radialsymmetrische Energieverteilung  $q(r)$  des Laserstrahls auf der Probenunterseite, die durch den funktionalen Zusammenhang

$$q_r[c_r, r_{\text{L}}](r) = \begin{cases} 0 & r > r_{\text{L}} \\ 1 + c_r J_0\left(X_1 \frac{r}{r_{\text{L}}}\right) & r \leq r_{\text{L}}, \end{cases} \quad (3.9)$$

angenähert wird. Dabei ist  $X_1 \approx 3,8317$  die erste Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung  $J_1$ ,  $r_{\text{L}}$  ist der Durchmesser des Laserprofils auf der Probenoberfläche

und  $c_r$  ein Verteilungsparameter, die experimentell bestimmt wurden [4].  $D_i^M$  wird beschrieben durch

$$D_i^M = 4 \frac{r_L}{r_M} \frac{J_1\left(R_i \frac{r_L}{r_0}\right) J_1\left(R_i \frac{r_M}{r_0}\right)}{\left(R_i^2 + Y_r^2\right) J_0\left(R_i\right)^2} \left(1 - \frac{c_r J_0\left(x_1\right)}{\left(\frac{r_0}{r_L} \frac{x_1}{R_i}\right)^2 - 1}\right). \quad (3.10)$$

In den Gleichungen 3.8 und 3.10 sind  $Y_z$  und  $Y_r$  faziale bzw. radiale Biot-Zahlen, die den kombinierten Wärmeübertrag am Rand der Probe beschreiben und über die Anpassung der Messdaten als freie Parameter bestimmt werden.  $Z_n(Y_z)$  und  $R_i/Y_r$  ergeben sich aus der numerischen Lösung der transzendenten Gleichungen

$$\left(Z_n^2 - Y_z^2\right) \tan\left(Z_n\right) = 2 Z_n Y_z, \quad (3.11)$$

$$R_i J_1\left(R_i\right) = Y_r J_0\left(R_i\right). \quad (3.12)$$

und lassen sich vereinfacht durch eine zeiteffizientere polynomielle Näherung beschreiben [4, 19]. Der zeitliche Verlauf des Laserprofils  $q_t(t)$  wird in  $\mathcal{I}_{in}$  mit

$$q_t(t) = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{N}}\left(1 - e^{-t/t_1}\right) \cdot e^{-t/t_2} & t < \tau \\ \frac{1}{\mathcal{N}}\left(1 - e^{-\tau/t_1}\right) \cdot e^{-\tau/t_2} \cdot e^{-(t-\tau)/t_3} & t \geq \tau \end{cases} \quad (3.13)$$

mit  $\mathcal{N} = \int_0^\infty q_t(t') dt'$

beschrieben, wobei die Parameter  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  und  $\tau$  experimentell für verschiedene Lasereinstellungen untersucht wurden und durch Interpolation für beliebige Einstellungen bestimmt werden können [4]. Für  $\mathcal{I}_{in}$  ergibt sich dann

$$\mathcal{I}_{in} = \frac{1}{\mathcal{N}} \left[ \frac{c_t^{-\tau} e^{x_{in}} - 1}{\alpha \omega_{in} - \ln(c_t)} + \frac{c_t^{-\tau} e^{x_{in}} (e^{-x_1} - 1)}{\alpha \omega_{in} - t_3^{-1}} - \frac{c_t^{-\tau} e^{x_{in} - x_1} - 1}{\alpha \omega_{in} - t_1^{-1} - \ln(c_t)} \right], \quad (3.14)$$

mit  $\mathcal{N} = -\frac{c_t^{-\tau} - 1}{\ln(c_t)} - c_t^{-\tau} (e^{-x_1} - 1) t_3 + \frac{c_t^{-\tau} e^{-x_1} - 1}{t_1^{-1} + \ln(c_t)}$

und  $x_1 = \tau/t_1$ ,  $x_{in} = \alpha \omega_{in} \tau$ ,  $c_t = e^{1/t_2}$

mit einem Exponential-Faktor

$$\omega_{in} = \frac{R_i^2}{r_0^2} + \frac{Z_n^2}{d^2}. \quad (3.15)$$

Das Gleichung 3.7 zugrunde liegende Modell wird im späteren Verlauf der Arbeit verwendet, um die Thermogramme für die dynamische Emissionsgrad- (s. Abschnitt 8.3) und Wärmekapazitätsmessung (s. Abschnitt 8.2) auszuwerten. Die konkrete Umsetzung und Unsicherheitsbestimmung wird hinsichtlich störungsbehafteter Messdaten in Abschnitt 7.1 besprochen.

## 3.4 Induktive Erwärmung

Durch induktive Erwärmung lassen sich elektrisch leitfähige Materialien berührungslos, schnell und effizient erhitzen. Vor allem in der metallverarbeitenden Industrie ergeben sich auf Grund der hervorragenden Heizeigenschaften dieser Erwärmungsmethode viele Anwendungsgebiete [24].

- Hohe Heizraten ermöglichen das Vorheizen von Stählen für weitere Extrusion und Metallbearbeitung und ermöglichen hohe Durchsatzraten.
- Die hohen erzielbaren Wirkungsgrade erlauben Anwendungen bei hohen Temperaturen für Schmelz- und Sinterprozesse.
- Durch die zielgenaue Erwärmung von Werkstücken lassen sich verschiedene Wärmebehandlungen wie Härten, Anlassen oder Glühen realisieren, sodass durch die auftretenden Gefügeumwandlungen Eigenschaften wie Härte, Sprödigkeit und innere Spannungen angepasst werden können. Angepasste Spulendesigns ermöglichen hierbei auch die gleichmäßige Wärmebehandlung komplexer Werkstücke.
- Lokale induktive Aufheizung ermöglicht aber auch Fügeverfahren wie Löten, Schweißen oder das thermische Aktivieren von Klebstoffen.

Insgesamt zeichnen sich induktive Heizmethoden durch eine schnelle und gleichmäßige Erwärmung, hohe Durchsatzraten und einen lokalisierbaren Wärmeeintrag aus. Weiterhin sind sie durch ihren hohen Wirkungsgrad energieeffizient und schnell einsatzbereit, da im Vergleich zu konventionellen Heizmethoden, keine weitere thermische Masse innerhalb des Ofens aufgeheizt werden müssen. Sie bieten außerdem einen geringen Platzverbrauch und sind wartungsarm.

Die physikalischen Grundlagen werden im Weiteren anhand von [24–26] besprochen.

**Funktionsweise** Grundsätzlich besteht ein Induktionsheizsystem aus einer Wechselstromquelle, einem elektrischen Schwingkreis mit einer Induktionsspule und dem zu erwärmenden Werkstück. Der von der Wechselstromquelle bereitgestellte Strom fließt durch die Induktionsspule und erzeugt ein zeitlich alternierendes Magnetfeld, welches das Werkstück durchdringt.

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{j} = \sigma_{\text{el}} \vec{E} \quad (3.16)$$

$$\nabla \times \vec{j} = - \sigma_{\text{el}} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.17)$$

Die Maxwell-Faraday Gleichung (3.16) beschreibt, wie die zeitlich abhängige elektrische Wechselfeldstärke  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  bzw. die Stromdichte  $\vec{j}$ , verknüpft über die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$ , die resultierende magnetische Flussdichte  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  hervorruft. Das induzierte Magnetfeld ist in einem rechten Winkel zur Stromflussrichtung ausgerichtet und die Flusslinien breiten sich in konzentrischen Kreisen um den Leiter aus. Für einen Gleichstrom kann die magnetische Flussrichtung mit der rechte-Hand-Regel bestimmt werden. Der Betrag der magnetischen Feldstärke nimmt dabei mit zunehmendem Abstand vom Leiter ab und ist proportional zur Stromstärke im Leiter. Für eine Induktionsspule ist die magnetische Feldstärke im Innern der Spulenwicklung am stärksten und schwächer außerhalb der Spule. Die Feldstärke ist am geringsten zwischen den benachbarten Spulenwicklungen, da sich die induzierten Felder dort gegenseitig auslöschen. Dieses magnetische Wechselfeld induziert dann wiederum kreisförmige Wirbelströme im Werkstück.

Die Erwärmung im Werkstück kommt überwiegend durch die Energieumwandlung über Joulesche Wärme (Stromwärme) zustande. Hierbei geben die beweglichen Elektronen auf ihrem Weg durch den Leiter über elastische Stöße Energie an die Atomrümpfe ab und erhöhen damit ihre Eigenschwingung um ihre Gleichgewichtslage – die Temperatur steigt. Für nicht magnetisierbare Stoffe (z.B. Kupfer, Graphit, Stahl) ist dies der einzige Mechanismus der Wärmeerzeugung mittels der induktiven Heizung.

Für magnetisierbare Stoffe gibt es einen zweiten, weniger ausgeprägten Mechanismus zur Wärmeerzeugung, der mit der magnetischen Hysterese zusammenhängt. Anschaulich kann dieses als Reibung zwischen den magnetischen Dipolen verstanden werden, welche im magnetischen Wechselfeld ständig ihre Ausrichtung ändern. Die Energie, die es zum Umdrehen dieser Dipole benötigt, wird dann als Wärme abgegeben. Bei steigender Frequenz des magnetischen Wechselfeldes (bzw. des Wechselstroms, der die Induktionsspule durchfließt) steigt auch die freiwerdende Energie.

**Skin-Effekt** Für die dynamische Messung des Emissionsgrads werden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 1 mm bis 3 mm verwendet. Um die induzierten Wirbelströme besser zu betrachten lässt sich diese Probengeometrie modellhaft in eine Reihe von ineinander gesteckten,

konzentrischen Zylinder-Hüllen zerlegen. Der magnetische Fluss ist nun zwischen den Spulenwindungen und der Äußersten dieser Hüllen am größten. Ein zeitlich variabler magnetischer Fluss durchdringt nun die äußerste Hülle und induziert dort Wirbelströme, die entlang des äußersten Durchmessers verlaufen. In der äußersten Hülle verringert sich die magnetische Feldstärke, da diese Wirbelströme wiederum ein entgegengesetztes magnetisches Feld induzieren. Die Wirbelströme in der darauffolgenden Hülle fallen dann betragsmäßig geringer aus. Die Stromdichte verringert sich stetig von ihrem Maximum nahe der Oberfläche bis hin zum bis zu ihrem Minimum ( $= 0$ ) in der Mitte des Zylinders. Dieser Effekt wird auch Skin Effekt genannt.

Die Verteilung der Stromdichte entlang des Probenradius lässt sich durch

$$j = j_0 e^{-\frac{\Delta r}{\delta_{\text{skin}}}} \quad (3.18)$$

beschreiben, wobei  $j$  die Stromdichte im Abstand  $\Delta r$  von der Oberfläche,  $j_0$  die Stromdichte an der Oberfläche und  $\delta_{\text{skin}}$  die Skintiefe oder auch Referenztiefe ist. Die Skintiefe beschreibt die Tiefe, bei der die Stromdichte auf  $j_0/e$  abgefallen ist, also auf ca. 37 % der Stromdichte an der Oberfläche. Die in Wärme umgesetzte Leistung ist entsprechend  $P = I^2 R$  in dieser Tiefe bereits auf 14 % abgefallen, sodass 86 % der Leistung nahe der Oberfläche umgesetzt wird. Die Skintiefe lässt sich mit Formel 3.19 mit der Frequenz des Induktionsstromes  $f$  und dem spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho_{\text{el}}$  und der relativen magnetischen Permeabilität  $\mu_r$  berechnen [24].

$$\delta_{\text{skin}} = 503 \sqrt{\frac{\rho_{\text{el}}}{\mu_r f}} \quad (3.19)$$

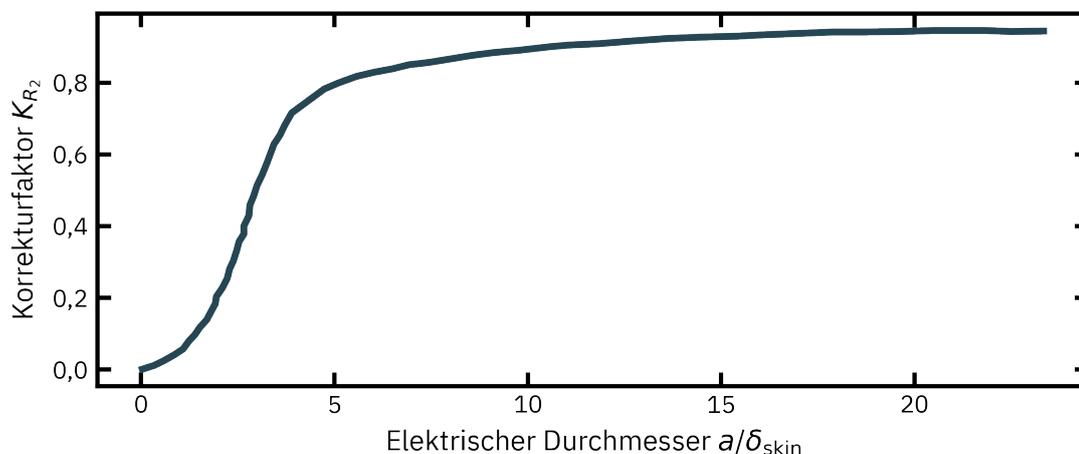
Da auch der spezifische elektrische Widerstand im Allgemeinen nicht nur materialspezifisch sondern auch abhängig von der Temperatur ist (dieser kann für metallische Stoffe oft linearisiert werden), ist auch die Skintiefe temperaturabhängig. Sie kann weiterhin durch Anpassung der Arbeitsfrequenz angepasst werden, wobei sich mit steigender Frequenz die Skintiefe verringert und sich die Stromdichte weiter Richtung Oberfläche konzentriert.

**Äquivalenter Widerstand** Über die Skintiefe lässt sich eine weitere wichtige Größe beschreiben, der äquivalente Widerstand  $R_{\text{eq}}$ . Für diesen Widerstand  $R_{\text{eq}}$  würde in einer Reihenschaltung mit der Induktionsspule genauso viel Wärme freigesetzt werden, wie durch die Summe der induzierten Wirbelströme. Die

freigesetzte Wärmeleistung bei Spulenstrom  $I_c$  wäre dann gleich  $I_c^2 R_{\text{eq}}$ . Für eine zylindrische Probe lässt sich der äquivalente Widerstand durch

$$R_{\text{eq}} = \rho_{\text{el}} \pi a K_{R_2} N_c^2 / A_{\text{skin}} \quad (3.20)$$

berechnen. Hierbei ist  $N_c$  die Windungszahl der Spule,  $a$  der Umfang der Probe und  $A_{\text{skin}}$  die durch die Skintiefe aufgespannte Querschnittsfläche der Zylinderhülle. Der Korrekturfaktor  $K_{R_2}$  (siehe Abbildung 3.2) beschreibt die Variation der elektrischen Weglängen und entsprechenden Widerstände über die verschiedenen Schichten der Probe.



**Abb. 3.2: Widerstands-Korrekturfaktor** Korrekturfaktor  $K_{R_2}$  [27] für ein zylindrisches Werkstück in einem Induktionsheizer zur Berechnung des äquivalenten Widerstandes  $R_{\text{eq}}$  nach Gleichung 3.20.

**Effizienz der induktiven Erwärmung** Über den äquivalenten Widerstand lässt sich die elektrische Effizienz der induktiven Erwärmung berechnen. Die Effizienz  $\eta$  ist das Verhältnis in Wärme umgewandelte Leistung in der Probe zur umgewandelten Leistung in Probe und Spule zusammen.

$$\eta = \frac{I_c^2 R_{\text{eq}}}{I_c^2 R_c + I_c^2 R_{\text{eq}}} = \frac{R_{\text{eq}}}{R_c + R_{\text{eq}}} \quad (3.21)$$

Da die elektrische Effizienz des Systems für kleine Spulenwiderstände  $R_c$  steigt wird vornehmlich auf Kupfer als Spulenmaterial zurückgegriffen, da es im Vergleich zu anderen Metallen einen geringeren spezifischen Widerstand besitzt.

Für eine bestimmte Proben- und Spulengeometrie sind alle Faktoren bis auf  $K_{R_2}$  für die Berechnung des äquivalenten Widerstandes nach Gleichung 3.20 vorgegeben. Möchte man einen großen Wirkungsgrad erreichen, muss dieser Korrekturfaktor optimiert werden. Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit von  $K_{R_2}$  für eine zylindrische Probe vom sogenannten elektrischen Durchmesser, welcher das Verhältnis aus Probendurchmesser und Skintiefe ist. Für kleine Werte von  $a/\delta_{\text{skin}} < 4$  steigt  $K_{R_2}$  schnell an und geht dann in eine Sättigung über. Um hier einen möglichst großen Wert zu erreichen kann  $K_{R_2}$  über die Wahl der Arbeitsfrequenz und die damit zusammenhängende Skintiefe (Gleichung 3.19) eingestellt werden. Bei einem Verhältnis von  $a/\delta_{\text{skin}} = 4$  wird für eine zylindrische Probe die sogenannte kritische Frequenz erreicht, bei der nur noch vergleichsweise geringe Effizienzgewinne erzielt werden.

Die hier erläuterten Größen werden in Abschnitt 5.1.2 verwendet, um das induktive Heizsystem für die dynamische Emissionsgradmessung zu dimensionieren und das Heizverhalten zu analysieren.

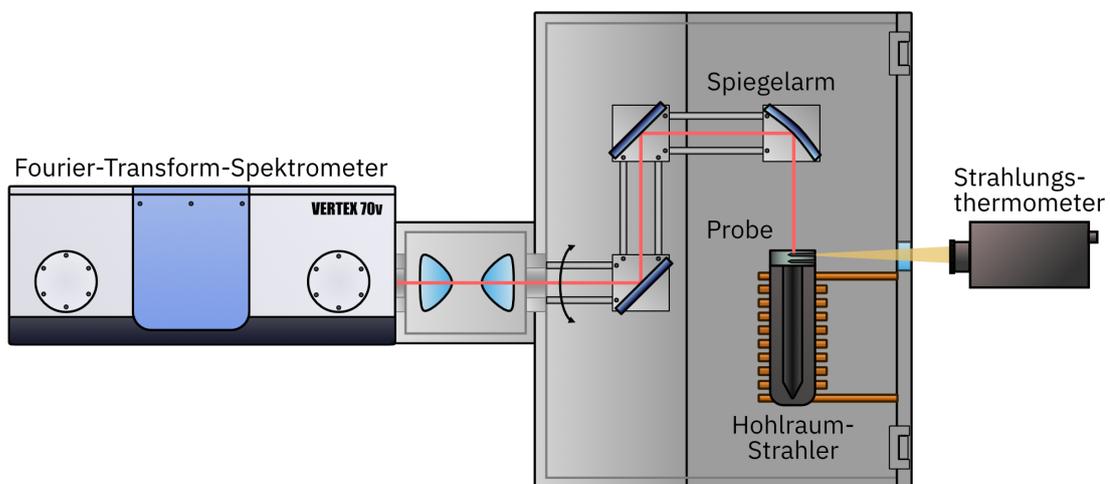
## 3.5 Stand der Technik

Die Bestimmung von thermophysikalischen Materialeigenschaften im Hochtemperaturbereich birgt viele zusätzliche Herausforderung, wie chemische Reaktionen der Proben mit der Umgebung, eine erschwerte Temperaturbestimmung und nicht zu vernachlässigenden Energietransport über Strahlung. So gibt es für den spektralen Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität weltweit nur wenige Messverfahren, die Messungen oberhalb von 1700 K ermöglichen.

Im Rahmen des Hi-Trace Projekts, in das diese Arbeit eingebettet ist, sollen neue rückführbare Messmethoden für den Temperaturbereich bis 3000 K aufgebaut bzw. weiterentwickelt werden, die somit als state-of-the-art angesehen werden können. In Abschnitt 3.5.1 werden zwei unterschiedliche Messprinzipien für den spektralen Emissionsgrad und in Abschnitt 3.5.2 werden zwei Methoden für die spezifische Wärmekapazität vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 8 mit Messergebnissen dieser Anlagen verglichen.

### 3.5.1 Emissionsgradmessung

#### 3.5.1.1 EMMA – Center for Applied Energy Research



**Abb. 3.3: Emissivity Measurement Apparatus** Schema des EMMA Messplatzes des Center for Applied Energy Research.

Der Emissivity Measurement Apparatus (EMMA) wurde am Center for Applied Energy Research (CAE) entwickelt, um den spektralen Emissionsgrad von opaken Proben bei hohen Temperaturen im Wellenlängenbereich von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $20\ \mu\text{m}$  zu messen [28, 29]. Er basiert dabei auf dem Vergleich der Strahldichte der zu

untersuchenden Probe mit der Strahldichte eines Referenz-Schwarzkörperstrahlers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge. Eine Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

Hierbei dient ein induktiv geheizter Graphit-Zylinder mit einem Durchmesser von 20 mm und Länge von 100 mm (Emissionsgrad größer als 0.99) als Referenz-Strahlungsquelle. Die spektrale Strahldichte wird mit einem Fourier-Transform-Spektrometer<sup>1</sup> (FTIR) über einen Spiegelarm in Goniometeranordnung gemessen, sodass winkelaufgelöste Messungen möglich sind. Die Messungen finden dabei in einer Vakuumkammer statt.

Um den Messablauf zu vereinfachen wird das System zunächst bei verschiedenen Temperaturen des Referenz-Hohlraumstrahlers kalibriert und eine Kalibrierfunktion bestimmt. So können Emissionsgradmessungen bei verschiedenen Proben-temperaturen, die sich auch von den Schwarzkörpertemperaturen unterscheiden können, durchgeführt werden.

Da bei der Messung der Strahldichte die Hintergrundstrahlung berücksichtigt werden muss, wurde die Vakuumkammer im inneren mit einer hoch-emittierenden Farbe (Nextel Velvet Coating 811–21) beschichtet und die Wandtemperatur wird aktiv und unabhängig geregelt.

Nach den Kalibriermessungen wird dann der Graphit-Zylinder oberseitig mit der Probe (Zylinderförmig mit Durchmesser von 40 mm und Dicke von 4 mm) verschlossen und die Probe wird für die Emissionsgradmessung, je nach Material und Beschaffenheit, entweder direkt induktiv erwärmt oder indirekt über den Hohlraumstrahler geheizt.

Um die Oberflächentemperatur der Probe zu bestimmen, wurde der Temperaturgradient innerhalb der Probe mit Hilfe einer Temperaturmessung in zwei verschiedenen Schichttiefen analysiert und zur Oberfläche hin extrapoliert. Hierzu wurden zwei Bohrungen in verschiedenen Abständen zur Oberfläche seitlich in die zylinderförmige Proben eingebracht und die Temperatur an diesen Stellen mittels strahlungsthermometrischer Messung bestimmt.

Die mit dem FTIR gemessene spektral gerichtete Strahldichte  $L_{\lambda,m}$  (siehe Gleichung 3.22) besteht einerseits aus der emittierten Strahldichte  $L_{\lambda,bb}(T_{sp})$  der Probe bei Proben-temperatur  $T_{sp}$ , abhängig von dem spektral gerichtetem Emissionsgrad der Probenoberfläche  $\varepsilon_{d,\lambda}(\vartheta, T_{sp})$ . Andererseits wird auch eine an der Probe reflektierte Strahldichte  $L_{\lambda,bb}(T_{amb})$  der Umgebung mit der Umgebungstemperatur  $T_{amb}$  gemessen, die wiederum mit dem spektralen hemisphärischen Reflektionsgrad  $\rho_{hd,\lambda}(\vartheta, T_{sp})$  der Probe zusammenhängt.

---

<sup>1</sup>Bruker Vertex 70v

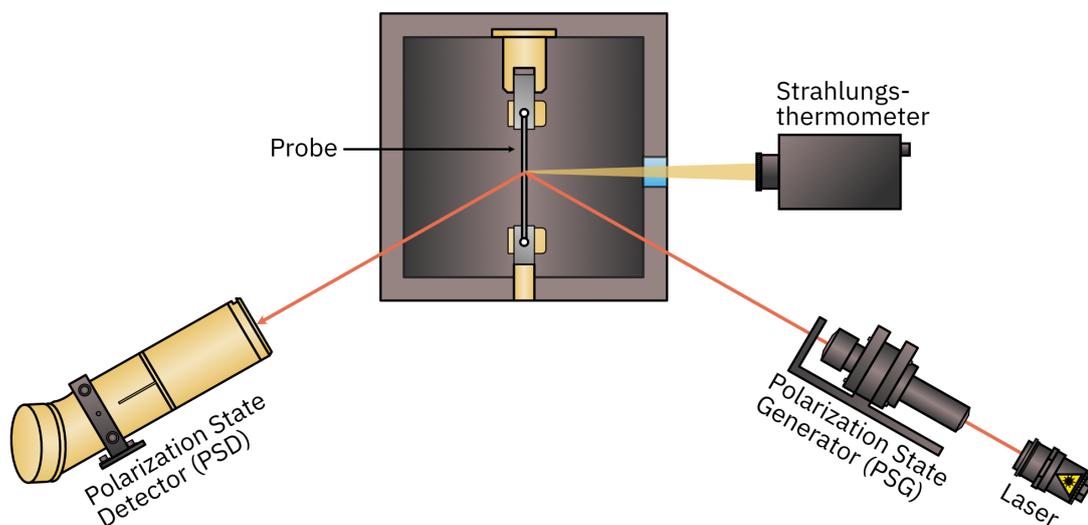
$$L_{\lambda,m}(\vartheta, T_{sp}, T_{amb}) = \varepsilon_{d,\lambda}(\vartheta, T_{sp}) L_{\lambda,bb}(T_{sp}) + \rho_{hd,\lambda}(\vartheta, T_{sp}) L_{\lambda,bb}(T_{amb}) \quad (3.22)$$

Gleichung 3.22 kann unter den Annahmen, dass der gerichtete hemisphärische gleich dem hemisphärisch gerichtetem Reflektionsgrad ist ( $\rho_{hd} = \rho_{dh}$ ), dem Kirchhoffschen Gesetz der Gleichheit von spektral gerichtetem Absorptionsgrad  $\alpha_{d,\lambda}$  und Emissionsgrad ( $\alpha_{d,\lambda} = \varepsilon_{d,\lambda}$ ) und der Energieerhaltung für nicht transparente Proben ( $\alpha_{d,\lambda} + \rho_{dh,\lambda} = 1$ ) aufgelöst werden.

$$\varepsilon_{d,\lambda}(\theta, T_{sp}) = \frac{L_{\lambda,m}(\theta, T_{sp}, T_{amb}) - L_{\lambda,bb}(T_{amb})}{L_{\lambda,bb}(T_{sp}) - L_{\lambda,bb}(T_{amb})} \quad (3.23)$$

Der spektral gerichtete Emissionsgrad kann somit über die Messung der Strahldichte der Probe und des Hohlraumstrahlers bei gleicher Temperatur und gleichzeitig genau bekannten Umgebungstemperaturen bestimmt werden.

### 3.5.1.2 Pulsheiz Verfahren – Technische Universität Graz



**Abb. 3.4: Pulsheizverfahren** Schema des Pulsheizverfahrens der Technischen Universität Graz.

An der Technischen Universität Graz (TUG) wird der normale spektrale Emissionsgrad von Festkörpern und Flüssigkeiten bei einer Wellenlänge von 684,5 nm [30] unter Verwendung eines Pulsheiz Verfahrens [31] und einem Mikrosekunden

division-of-amplitude Polarimeters [32] gemessen. Eine Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

In der ohmschen Pulsheizanlage wird eine dünne, drahtförmige Probe in einer Argon Schutzgas Umgebung mit einem hohen Strom Puls ( $> 1000$  A) beaufschlagt. Die Probe (Länge ca. 70 mm, Durchmesser von 0.5 mm) wird so über Joulesche Erwärmung innerhalb kürzester Zeit bis über den Schmelzpunkt erhitzt, bis sie nach Überschreitung des Siedepunktes schließlich explodiert. Der gesamte Heizprozess inklusive der beiden Phasenübergänge dauert zwischen 30  $\mu$ m und 50  $\mu$ m. Diese sehr kurze Versuchsdauer verhindert einerseits eine chemische Reaktionen mit der Umgebung und andererseits erlaubt es die Probe auch im geschmolzenen Zustand zu betrachten, ohne dass die Gravitationskraft diese in sich zusammenfallen lässt. Die Proben temperatur wird mit einem zeitlich hochauflösendem Pyrometer mit einer Messwellenlänge von 649,5 nm gemessen. Die Strahlungstemperatur kann nach Bestimmung des Emissionsgrads benutzt werden, um die Proben temperatur zu berechnen.

Zur Bestimmung des spektral gerichteten Emissionsgrads kommt ein sogenanntes Mikrosekunden division-of-amplitude Polarimeter ( $\mu$ s-DOAP) zum Einsatz. Hierbei wird ein linear polarisierter Laserstrahl mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{0, \text{DOAP}} = 684,5$  nm auf die Oberfläche des Probedrahts fokussiert. Der reflektierte Laserstrahl ändert seine Polarisationsrichtung, was mit dem  $\mu$ s-DOAP, unter der Verwendung des Stokes-Formalismus für polarisiertes Licht, analysiert werden kann [33]. Dieses ermöglicht die Bestimmung des komplexen Brechungsindex  $n$  und des Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  durch Aufspaltung der detektierten Laserleistung in vier Intensitäten. Durch Kenntnis dieser Größen kann zunächst der normale spektrale Reflektionsgrad  $\rho_d$  bei der Laserwellenlänge  $\lambda_{0, \text{DOAP}}$  berechnet werden

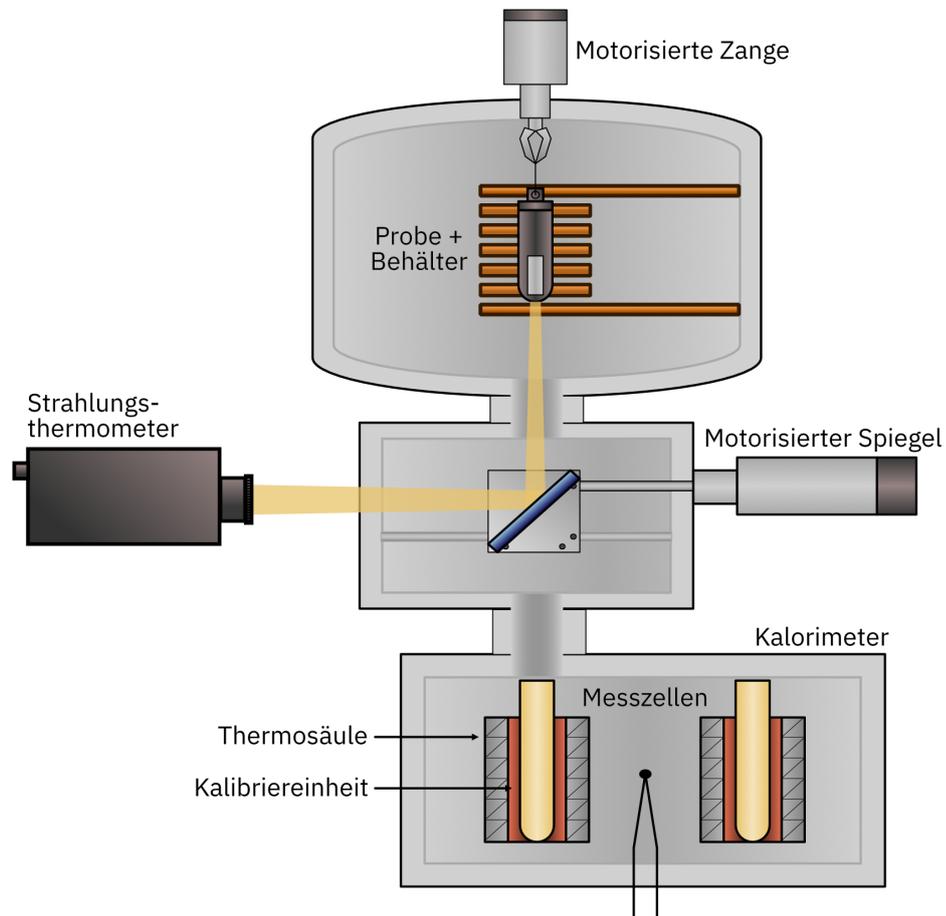
$$\rho(\lambda_{0, \text{DOAP}}) = \frac{(n - n_0)^2 + \kappa}{(n + n_0)^2 + \kappa}, \quad (3.24)$$

wobei  $n_0$  der Brechungsindex des Umgebungsmediums ist. Unter Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes kann schließlich der normale spektrale Emissionsgrad für opake berechnet werden:

$$\varepsilon(\lambda_{0, \text{DOAP}}) = 1 - \rho(\lambda_{0, \text{DOAP}}). \quad (3.25)$$

### 3.5.2 Wärmekapazitätsmessung

#### 3.5.2.1 Drop Kalorimeter - Laboratoire National de Metrologie et d'Essais



**Abb. 3.5: Dropkalorimeter** Schema des Dropkalorimeters des Laboratoire National de Metrologie et d'Essais.

Am Laboratoire National de Metrologie et d'Essais (LNE) kann die spezifische Wärmekapazität mit einem sogenannten Drop-Kalorimeter gemessen werden. Dieses wird durch eine Bestimmung der Enthalpieänderung, die sich aus dem Abkühlverhalten der Probe innerhalb des Kalorimeters ergibt, ermöglicht [34, 35]. Ein Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

Die zu untersuchende Probe (Durchmesser von 5 mm und Länge von 20 mm) befindet sich in einem Behälter (wahlweise aus Graphit, Wolfram oder Tantal), welcher von einer motorisierten Zange mit einem dünnen Draht (wahlweise aus Wolfram oder Tantal) ins Innere eines Induktionsofens gehängt und dort über

eine Graphitsuszeptor erhitzt wird. Die Temperatur des Probenbehälters wird mit einem Zwei-Farben-Pyrometer gemessen, wobei das Pyrometer die Unterseite des Behälters über einen motorisierten Spiegelarm betrachtet. Die Pyrometermessung wurde mit Hilfe von verschiedenen Fixpunktmaterialien im Probenbehälter separat kalibriert [36].

Nach der Messung der Gleichgewichtstemperatur  $T$  der Probe wird der Spiegel horizontal zur Seite gefahren und der Probenbehälter, durch Öffnen der motorisierten Zange, in ein Wärmeflusskalorimeter fallen gelassen.

Das Kalorimeter besteht aus zwei Calvet Thermosäulen innerhalb eines massiven Aluminiumzylinders, welcher durch einen umgebenen Wasserkreislauf auf 25 °C temperiert wird. Jede Thermosäule liefert ein Spannungssignal proportional zum Wärmefluss vom Innern der Messzelle zum Aluminiumblock. Das Integral des Messsignals geteilt durch den Sensitivitätskoeffizienten liefert dann die Enthalpieänderung  $\Delta H$ . Die beiden Thermosäulen sind dabei so verschaltet, dass sie parasitäre Wärmeströme innerhalb des Kalorimeters kompensieren. Die Probe wird in eine dieser Zellen fallen gelassen und dort der Wärmestrom bestimmt, während die zweite baugleiche Messzelle als Referenz dient. Zur in-situ Kalibrierung [37] der Wärmestrommessung (Sensitivität und Linearität) wurde zusätzlich in beiden Zellen ein Heizdraht verbaut, welcher eine definierte Heizleistung vorgeben kann.

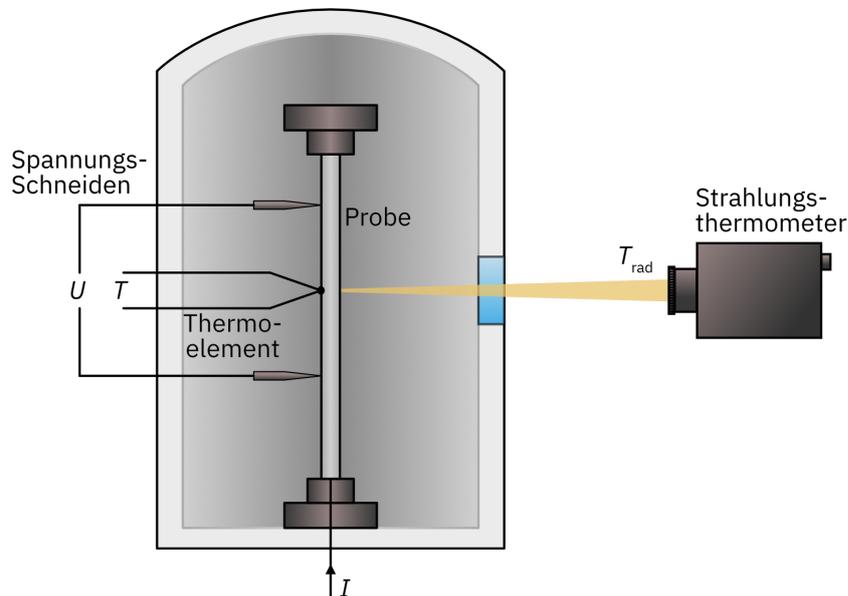
Für jede Messtemperatur werden zwei Messungen der Enthalpieänderung durchgeführt, eine mit einem leeren Behälter und eine mit Behälter und Probe gemeinsam. Die Messung mit leerem Behälter ermöglicht hierbei die Kompensation von Wärmeverlusten während des Fallens und des Einflusses des Behälters an sich. Mit zusätzlicher Wägung der Probenmasse  $m$  kann die Enthalpieänderung der beiden thermodynamischen Zustände bei Proben- und Kalorimeter-temperatur  $T_0$  mit

$$\Delta H(T) = n_{\text{mol}} \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad (3.26)$$

bestimmt werden. Die Stoffmenge  $n_{\text{mol}} = m M^{-1}$  ergibt sich unter Einbeziehung der molaren Masse  $M$  der Probe. Die gemessene Enthalpieänderung  $\Delta H(T)$  kann durch ein Polynom als Funktion der Temperatur beschrieben werden, sodass die Wärmekapazität folglich über dessen Ableitung bestimmt werden kann:

$$c_p(T) = \frac{1}{n_{\text{mol}}} \left( \frac{d\Delta H(T)}{dT} \right). \quad (3.27)$$

## 3.5.2.2 Subsekunden Kalorimetrie - Institute of Nuclear Sciences



**Abb. 3.6: Subsecond Calorimetry** Schema des subsekunden Pulsheiz Kalorimeters des Institute of Nuclear Sciences.

Das Institute of Nuclear Sciences (VINCA) verwendet ein Subsekunden Pulsheiz-Kalorimeter, welches eine gleichzeitige Messung der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ , sowie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und dem totalen hemisphärischen Emissionsgrad  $\varepsilon_h$  ermöglicht [38]. Ein Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

Hierfür wird eine stabförmige Probe (Durchmesser 3 mm und Länge 200 mm) innerhalb einer Vakuumprobenkammer mit Hilfe eines starken Strompulses (Dauer ca. 1 s) von Raumtemperatur auf eine vorgegebene maximale Temperatur geheizt. Über die Joulesche Erwärmung werden Heizraten von bis zu  $(dT/dt)_{\text{Heiz}} < 4000 \text{ K s}^{-1}$  erreicht. Die applizierte Stromstärke  $I$  sowie auch der Spannungsabfall  $U$  über die Probe wird mit Hilfe von zwei Spannungsschneiden gemessen.

Die Proben temperatur  $T$  kann sowohl mit auf die Probe gelöteten Thermoelementen, als auch mit einem schnellen Pyrometer (Messwellenlänge bei 900 nm) unter Kenntnis des spektralen normalen Emissionsgrads gemessen werden. Dieser wird iterativ aus den Messdaten abgeschätzt.

Die zugeführte elektrische Leistung ist nun die Summe aus gespeicherter Leistung (in Form einer Temperaturerhöhung) und Leistungsverlusten, die sich unter rapider Aufheizung auf Strahlungsverluste beschränken [39]:

$$U I = c_p m \left( \frac{dT}{dt} \right)_{\text{Heiz}} + \varepsilon_h \sigma_B A (T^4 - T_U^4) \quad (3.28)$$

mit Umgebungstemperatur  $T_U$  auf Raumtemperatur, Oberfläche der Probe  $A$  und Stefan-Boltzmann Konstante  $\sigma$ . Unter der Annahme, dass die anfängliche Abkühlphase maßgeblich durch die Strahlungsverluste beschrieben wird ergibt sich analog

$$-c_p m \left( \frac{dT}{dt} \right)_{\text{Abkühl}} = \varepsilon_h \sigma_B A (T^4 - T_U^4). \quad (3.29)$$

Die spezifische Wärmekapazität kann nach Umstellen der Gleichungen 3.28 und 3.29 aus dem Aufheiz- und Abkühlverhalten bestimmt werden. Bei ausgewählten Temperaturen kann der totale hemisphärische Emissionsgrad durch eine Kombination der beiden Gleichungen ermittelt werden:

$$\varepsilon_h = \frac{U I}{\sigma_B A (T^4 - T_U^4) [1 - (dT/dt)_{\text{Heiz}} / (dT/dt)_{\text{Abkühl}}]}. \quad (3.30)$$

Die so gemessenen Stützstellen für  $\varepsilon_h$  werden dann benutzt, um eine Funktion anzufitten, die den gesamten Temperaturbereich beschreibt. Bei gleichzeitiger Bestimmung der Proben temperatur  $T$  mit Thermoelementen und pyrometrischer Messung der Strahlungstemperatur  $T_{\text{rad}}$  kann auch der spektrale normale Emissionsgrad  $\varepsilon_\lambda$  bestimmt werden.

$$\varepsilon_\lambda = e^{\frac{c_2}{\lambda_0} \left( \frac{1}{T_{\text{rad}}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.31)$$

Für höhere Temperaturen, die oberhalb der maximalen Messtemperatur der Kontaktthermometer liegen, werden zunächst alle Messgrößen und Emissionsgrade bis zu dieser maximal Temperatur bestimmt. Der spektrale normale Emissionsgrad wird dann für höhere Temperaturen extrapoliert und die wahre Proben temperatur ausschließlich mit dem Pyrometer bestimmt.



# 4 Konzeption des neuen Messplatzes

Ausgehend vom Ausgangszustand des Messplatzes (Abschnitt 4.1) wird dieser mit dem Ziel der wesentlichen Erweiterungen seiner Messmöglichkeiten neu konzipiert. Zu Beginn wird in Abschnitt 4.2 der größte Unsicherheitsbeitrag und damit eine wesentliche Limitierung bei der bisherigen Emissionsgradmessung durch auf das Strahlungsthermometer auftreffende Hintergrundstrahlung mit der Einführung einer induktiven Probenerwärmung adressiert. Darauf aufbauend werden in den nachfolgenden Abschnitten die neuen Methoden zur spektral aufgelösten Hochtemperatur-Emissionsgrad- (Abschnitt 4.3) und Wärmekapazitätsmessung (Abschnitt 4.4) beschrieben. Abschließend wird das neue Messkonzept in Abschnitt 4.5 zusammengeführt und der Messablauf erläutert.

## 4.1 Status quo: $AD_{\epsilon}M$

Die dynamische Hochtemperatur-Emissionsgradmessung der PTB [4] basiert auf einer Weiterentwicklung des Laser-Flash-Verfahrens<sup>1</sup>, das ursprünglich für die Temperaturleitfähigkeitsmessung entwickelt wurde und in Abschnitt 3.3 beschrieben wird. Im Folgenden sollen die wesentlichen Bestandteile kurz erläutert werden. Eine detailliertere Beschreibung des Ausgangszustandes lässt sich in [4] finden.

**Ofen** Die Probe befindet sich während der Messung in einem Röhrenofen, der die Probe bei der Ausgangstemperatur  $T_0$  temperiert. Der Probenraum wird nach eingehender Evakuierung mit Inertgas gespült. Gaszuleitungen aus Kupfer und eine Gasreinigungskartusche sichern höchste Gasreinheit mit 99,999 %-igem Argon, sodass eine Oxidation der Proben bei hohen Temperaturen unterbunden wird.

Die Probe sitzt auf einem Probenhalter, der im wesentlichen aus einem Tragrohr mit abschließender Probenaufnahme besteht. Die Aufnahme kontaktiert dabei

---

<sup>1</sup>LFA 427 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH [40]

die Probe über drei Auflagepunkte. Eine unterhalb der Probe liegende Blende reduziert dabei den Laserdurchmesser, sodass dieser etwas geringer ausfällt als der Probendurchmesser. Somit trifft die einfallende Laserstrahlung vollständig auf die Probe und überstrahlt diese nicht. Die Proben­temperatur wird über ein seitlich angebrachtes Thermoelement gemessen und geregelt.

**Laser** Der Klasse 4 Nd:YAG Laser liefert Laserpulse bei der Laserwellenlänge 1064 nm, mit Pulsenergien bis zu 18 J und Pulslängen zwischen 0,3 ms und 1,1 ms. Eine 5 m lange Glasfaser homogenisiert das Strahlprofil und koppelt die Laserstrahlung über einen Kollimator unterhalb der Probenkammer aus.

Um den Laserschutz zu gewährleisten wurde die Messanlage von einer etwa 3 m hohen, lichtdichten Einhausung umhüllt. Das Türsystem dieser Einhausung wurde mit dem Sicherheitssystem des Laser gekoppelt, sodass Laserpulse nur bei kompletter Schließung abgegeben werden. Die Laserklasse wird so auf baulichem Wege auf Klasse 1 reduziert.

**Laserenergiemessung** Die in-situ Messung der Laserenergie an der Probenposition wird über eine Verhältnismessung realisiert. Den unteren Abschluss der Probenkammer bildet ein wassergekühlter Strahlteiler, der einen definierten Teil der Laserenergie Richtung Probe durchlässt und einen weiteren Teil zu einer fest installierten Thermosäule reflektiert. Eine zweite Thermosäule kann an die Probenposition gebracht werden um das Strahlteilverhältnis vor und nach jeder Messung zu untersuchen. Die Lasermessköpfe wurden zusammen mit den Anzeigegeräten bei der Arbeitsgruppe für Laserradiometrie an der PTB kalibriert und ein Kalibrier- bzw. Korrekturfaktor  $f_k$  bestimmt.

**Strahlungsthermometer** Ein speziell entwickeltes, schnelles Strahlungsthermometer, das Linearpyrometer 5 - High Speed (LP5-HS), misst die absolute Proben­temperatur an ihrer Oberseite. Mit einer hohen zeitlichen Auflösung von 1 ms kann die zeitliche Temperaturänderung der Probe präzise gemessen werden. Hochwertige optische und elektronische Komponenten befinden sich in einem thermostatisierten Gehäuse, sodass gute Signal-zu-Rausch Verhältnisse erreicht werden (rauschäquivalente Temperaturdifferenz ca. 10 mK oberhalb von 1200 K). Für die strahlungsthermometrische Kalibrierung wurde das LP5-HS über einen Hochtemperatur-Hohlraumstrahler [41, 42] mit einem kalibrierten Strahlungsthermometer LP3-8012 verglichen. Es ergibt sich eine Kalibrierfunktion

$$T(I_{\text{ph}}) = \frac{1}{a_{\text{LP5}}} \left( \frac{c_2}{\log(c_{\text{LP5}}/I_{\text{ph}} + 1)} - b_{\text{LP5}} \right), \quad (4.1)$$

mit den Kalibrierparametern  $a_{\text{LP5}}$ ,  $b_{\text{LP5}}$ ,  $c_{\text{LP5}}$ , der zweiten Strahlungskonstante  $c_2$  und dem Photostroms  $I_{\text{ph}}$ .

## 4.2 Weiterentwicklung der Probenerwärmung

Das wesentliche Messsignal bei der dynamischen Emissionsgradmessung ist der zur Strahldichte der Probe proportionale Photostrom des Strahlungsthermometers. In der Messsituation mit einer Probe im Röhrenofen wird jedoch zusätzliche Strahlung, die nicht unmittelbar von der Probe stammt, vom Strahlungsthermometer detektiert: Thermische Strahlung, die von der heißen Innenwand des Ofens aus Glaskohlenstoff ausgeht, wird an der Probe zum Strahlungsthermometer reflektiert. Die gemessene Strahldichte  $L_\lambda^M$  setzt sich also aus der Strahldichte der Probe (Strahldichte eines Schwarzen Strahlers  $L_{\lambda,S}$  verknüpft mit dem Emissionsgrad der Probe) und der reflektierten Strahldichte  $L_\lambda^{\text{refl.}}$  zusammen.

$$L_\lambda^M = \tau_{F,LP5} \left[ \varepsilon_\lambda(\lambda, T) L_{\lambda,S}(\lambda, T) + L_\lambda^{\text{refl.}} \right] \quad (4.2)$$

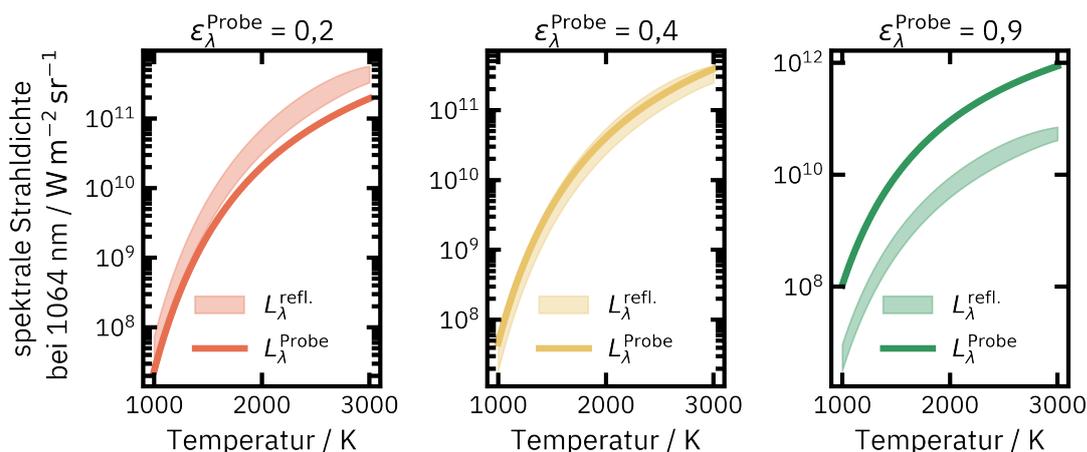
Die Probe wird dabei durch das Austrittsfenster beobachtet, sodass der gerichtete Transmissionsgrad des Fensters bei der Zentralwellenlänge des Strahlungsthermometers  $\tau_{F,LP5}$  ebenfalls berücksichtigt werden muss. Die Eigenstrahlung des Fensters kann aufgrund der niedrigen Temperatur und der hohen Transmission bei der Messwellenlänge des LP5 vernachlässigt werden.

Die an der Probe reflektierte Strahldichte kann unter vereinfachten Annahmen wie in [4] gezeigt berechnet werden (s. Gleichung 4.3). Es wird angenommen, dass sowohl die Probe als auch die Ofenwand ein Lambert-Strahler [43] sind und somit die reflektierte Strahldichte bzw. abgegebene Strahldichte an der Ofenwand unabhängig vom Raumwinkel sind. Der Emissionsgrad der Ofenwand  $\varepsilon_\lambda^{\text{Wand}}$  kann aus Literaturdaten für den gerichtet-hemisphärischen Reflexionsgrad von Glaskohlenstoff [44, 45] abgeschätzt werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die von der Ofenwand kommende Strahldichte konstant ist, da nur eine kleine zentrale Fläche beobachtet wird.

$$L_\lambda^{\text{refl.}}(T_{TE}) = (1 - \varepsilon_\lambda^{\text{Probe}}) \varepsilon_\lambda^{\text{Wand}} \mathcal{E}_{\text{Wand}}(T_{TE}) L_{\lambda,S}(\lambda_0, T_{TE}) \quad (4.3)$$

Der Faktor  $\mathcal{E}_{\text{Wand}}$  beschreibt hierbei die im Zentrum der Probe auftretende Bestrahlungsstärke auf Grund der heißen Ofenwände normiert auf den Spezialfall einer konstanten Strahldichte. Es beinhaltet die Berücksichtigung der geometrischen Faktoren, sowie das inhomogene Temperaturprofil der Ofenwände entlang der Sichtachse und hängt somit nur noch von der Temperatur des Regelthermometers  $T_{TE}$  ab. Es ergeben sich temperaturabhängige, relative Unsicherheiten für  $\mathcal{E}_{\text{Wand}}$  zwischen 15 % und 25 %.

Abbildung 4.1 zeigt die Strahldichte der Probe mit Emissionsgraden von 0,2 (*rot*), 0,4 (*gelb*) und 0,9 (*grün*) und die jeweils reflektierte Strahldichte (als farbiges



**Abb. 4.1: Reflektierte Hintergrundstrahlung** Die reflektierte Strahllichte der Umgebung ist für einen Probenemissionsgrad von  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{Probe}} = 0,9$  (grün, rechts) etwa eine Größenordnung kleiner als die Strahllichte der Probe, für  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{Probe}} = 0,4$  (gelb, mittig) bereits etwa gleich groß und für  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{Probe}} = 0,2$  (rot, links) der dominierende Teil des Messsignals.

Band für das  $k = 1$  Konfidenzintervall) in Abhängigkeit der Temperatur des Regelthermometers. Für einen hohen Probenemissionsgrad von 0,9 (z.B. für eine Graphitprobe) ist die reflektierte Strahllichte etwa eine Größenordnung kleiner als die Strahllichte der Probe und kann über die Korrektur der Ofenstrahlung nach Gleichung 4.2 bei der Berechnung des Emissionsgrads mit einem entsprechend kleinen Unsicherheitsbeitrag berücksichtigt werden. Bereits für Probenemissionsgrade von 0,7 dominiert dieser Unsicherheitsbeitrag jedoch das gesamte Unsicherheitsbudget für die Emissionsgradberechnung. Für noch kleineren Emissionsgrade unter 0,4 liegt die reflektierte Strahllichte im Bereich der Strahllichte der Probe oder übersteigt diese sogar, sodass die Gesamtmessunsicherheit für den Emissionsgrad stark ansteigt und keine sinnvolle Messung mehr möglich ist.

Um die Hintergrundstrahlung des Röhrenofens zu verringern bzw. gänzlich zu eliminieren, wird in Kapitel 5 eine induktive Probenerwärmung entwickelt. Diese ermöglicht es die Probe in einer kalten Umgebung zu heizen, sodass auf die Korrektur der Hintergrundstrahlung bei der Berechnung des Emissionsgrads verzichtet werden kann und so die Unsicherheit für mittlere und geringe Emissionsgrade deutlich reduziert wird. Die Realisierung der Induktionsheizung muss dabei an die Anforderungen des vorhandenen Aufbaus (Abschnitt 4.1) angepasst werden.

### 4.3 Spektral aufgelöste Emissionsgradmessung

Durch die Verwendung des induktiven Heizsystems (Kapitel 5) und der neu entwickelten Probenkammer wird die Umgebungsstrahlung bei der Messung unterdrückt, sodass eine spektral aufgelöste Emissionsgradmessung ermöglicht wird [6].

Zunächst wird nun die Probe in einem Temperaturgleichgewicht bei  $T_0$  gehalten und der dynamisch bestimmte Emissionsgrad  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  verwendet, um mit dem Strahlungsthermometer die absolute Temperatur der Probe zu bestimmen. Der korrigierte Photostrom  $\tilde{I}$

$$\tilde{I} = \frac{I_{\text{ph}}}{\varepsilon(\lambda_0, T_0) \tau_{\text{LP5, F}}} - I_0 \quad (4.4)$$

muss jedoch zunächst mit dem Transmissionsgrad des Fensters, dem Emissionsgrad der Probe und dem Dunkelstrom  $I_0$  korrigiert werden, ehe die Probentemperatur nach Gleichung 4.1 bestimmt werden kann.

Die spektrale Strahldichte der Probe  $L_\lambda(\lambda, T_0)$  wird mit einem kalibrierten Array-Spektrometer gemessen (s. Kapitel 6), wobei die gemessene Strahldichte mit dem spektralen Transmissionsgrad des Austrittsfensters  $\tau_\lambda(\lambda)$  korrigiert werden muss

$$L_\lambda(\lambda, T_0) = \frac{L_\lambda^{\text{Messung}}(\lambda, T_0)}{\tau_\lambda(\lambda)}. \quad (4.5)$$

Der spektrale Emissionsgrad ergibt sich dann auf klassische Weise durch einen Vergleich der gemessenen Strahldichte mit der theoretischen Strahldichte eines Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge:

$$\varepsilon(\lambda, T_0) = \frac{L_\lambda(\lambda, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T_0)}. \quad (4.6)$$

Hierzu muss jedoch die absolute spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers bekannt sein, um die absolute spektrale Strahldichte messen zu können. Es reicht jedoch auch eine relative Kalibrierung des Spektrometers aus, wenn man den spektralen Emissionsgrad auf den Emissionsgrad bei  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$  bezieht und dieser im Spektralbereich des Array-Spektrometers liegt:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\lambda, T_0) &= \frac{L_\lambda(\lambda, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T_0)} \cdot \frac{\varepsilon(\lambda_0, T_0)}{\varepsilon(\lambda_0, T_0)} \\
 &= \frac{L_\lambda(\lambda, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T_0)} \cdot \left( \frac{L_\lambda(\lambda_0, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_0)} \right)^{-1} \cdot \varepsilon(\lambda_0, T_0) \quad (4.7) \\
 \varepsilon(\lambda, T_0) &= \frac{L_\lambda(\lambda, T_0)}{L_\lambda(\lambda_0, T_0)} \cdot \frac{L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_0)}{L_{\lambda, S}(\lambda, T_0)} \cdot \varepsilon(\lambda_0, T_0).
 \end{aligned}$$

Bei dieser Betrachtung fungiert  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  quasi als bekannter Fixpunkt, sodass nur noch die relative Messgröße  $L_\lambda(\lambda, T_0)/L_\lambda(\lambda_0, T_0)$  normiert auf die spektrale Strahldichte bei 1064 nm zur Bestimmung des spektralen Emissionsgrads eingeht. Dieser Ansatz wird im späteren Verlauf der Arbeit verwendet.

## 4.4 Spezifische Wärmekapazitätsmessung

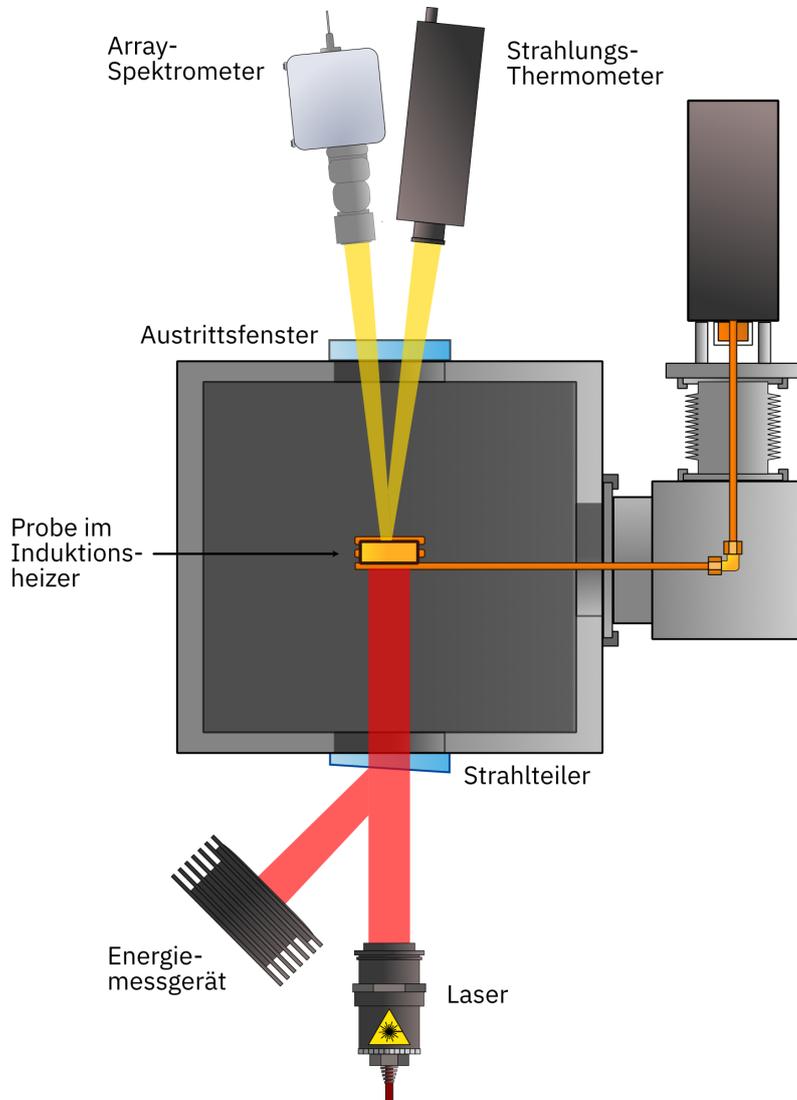
Bisher wurde bei der dynamischen Emissionsgradmessung die Wärmekapazität als bekannt vorausgesetzt. Das Messverfahren lässt sich jedoch auch umkehren: Untersucht man eine Probe mit bekanntem Emissionsgrad bei 1064 nm, so lässt sich die spezifische Wärmekapazität mit dem dynamischen Verfahren bestimmen [7].

Sowohl die Bestimmung der Wärmekapazität, als auch die Emissionsgradbestimmung bei sehr hohen Temperaturen ist messtechnisch sehr anspruchsvoll und nur durch wenige Messapparaturen weltweit realisiert. Prinzipiell ist es möglich, den Emissionsgrad eines Materials mit einer anderen Messapparatur zu bestimmen und diesen für die Wärmekapazitätsmessung zu verwenden. Auch die Verwendung einer Literaturangabe ist denkbar. Jedoch ist dabei zu beachten, dass, durch die starke Oberflächenabhängigkeit des Emissionsgrads, nicht zu vernachlässigende Probe zu Probe Variationen im Emissionsgrad auftreten können. Außerdem sind in der Literatur Oberflächenzustände oftmals nicht ausreichend beschrieben, sodass eine Vergleichbarkeit zu vorliegenden Proben oft nicht gewährleistet ist.

Für diese Arbeit wurde daher entschieden, die Probenoberflächen mit einer Graphitschicht zu beschichten, um dieser einen definierten Emissionsgrad zu verleihen. Die Annahme ist dabei, dass die sehr dünne Graphitschicht ausschließlich den Emissionsgrad der Probe verändert, die Wärmekapazität des entstehenden Probensystems selbst aber nicht wesentlich beeinflusst. Der Beschichtungsprozess wird detailliert in Abschnitt 8.1.3 beschrieben und dessen Einfluss auf die Gesamtwärmekapazität abgeschätzt.

Der Emissionsgrad der Graphitschicht und deren Stabilität werden in den Abschnitten 8.1.3 bzw. 8.1.5 untersucht. Das Messprinzip ist dann das selbe wie in Abschnitt 4.5 und die Wärmekapazität ergibt sich aus der Lösung des Gleichungssystems 4.11.

## 4.5 Experimentelle Konzeption des erweiterten Hochtemperatur-Emissionsgradmessplatzes



**Abb. 4.2: Messprinzip** Schema der dynamischen Emissionsgradmessung, der dynamischen Wärmekapazitätsmessung und der spektral aufgelösten Emissionsgradmessung

Eine schematische Darstellung des weiterentwickelten Messplatzes ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Eine zylindrische Probe (Durchmesser 10 mm und Dicke 1 – 3 mm) wird in einer Probenkammer unter Argon-Atmosphäre induktiv zur gewünschten Messtemperatur (zwischen 1000 K und 2500 K) geheizt. Wenn ein Temperaturgleichgewicht erreicht ist, wird die Unterseite der Probe von einem

kurzen, hochenergetischen Laserpuls mit einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$  bestrahlt. Über einen charakterisierten Strahlteiler kann in-situ auf die absolute Energie des Laserpulses  $E_L$  an der Probenposition geschlossen werden.

Die Laserenergie wird gemäß des spektralen Absorptionsgrads  $\alpha_\lambda$  der Oberfläche an der Probenunterseite absorbiert, sodass sich die Probentemperatur erhöht. Die Temperaturentwicklung an der Probenoberseite wird durch das Austrittsfenster der Probenkammer mit dem Strahlungsthermometer LP5 gemessen. Das Thermogramm besitzt eine charakteristische Form, die durch die Laser-Flash-Theorie beschrieben werden kann. Die radiometrische Messung der Temperatur der Probe mit dem Strahlungsthermometer erfolgt bei induktiver Probenerwärmung nach folgendem Zusammenhang (vgl. Gleichung 4.2):

$$L_\lambda^M = \tau_{\text{LP5, F}} \cdot \varepsilon_\lambda(\lambda, T) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda, T). \quad (4.8)$$

Durch Anwendung des mathematischen Modells aus Abschnitt 3.3 kann so das Thermogramm analysiert und die schwarze Basistemperatur  $T_{0, S}$  und die schwarze, absolute, adiabatische Temperaturänderung  $\Delta T_{0, S}$  berechnet werden.

Für die Bestimmung des spektralen Emissionsgrads wird die Definition der Wärmekapazität verwendet:

$$m c_p(T_0) = \alpha(\lambda_0, T_0) \frac{E_L}{\Delta T_{\text{adb}}}. \quad (4.9)$$

Die Probe besitzt eine Masse  $m$  (durch Wägung bestimmt) und eine spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und befindet sich bei  $T_0$  im Temperaturgleichgewicht. Ein durch den spektralen Absorptionsgrad  $\alpha_\lambda$  definierter Teil der auftreffenden Laserenergie  $E_L$  führt dann zur adiabatischen Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{adb}}$ .

Unter der Verwendung des Kirchhoffschen Gesetzes

$$\varepsilon(\varphi, \vartheta, \lambda, T) = \alpha_\lambda(\varphi, \vartheta, \lambda, T), \quad (4.10)$$

das die Gleichheit von spektralen, gerichteten Emissionsgrad und Absorptionsgrad bei gleicher Wellenlänge und Temperatur für opake Materialien fordert, und der Annahme, dass sich die temperaturabhängigen Materialparameter innerhalb der kleinen Temperaturänderung nicht ändern, ergibt sich das folgende transzendente Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
 L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_{0, S}) &= \tau_{LP5, F} \cdot \varepsilon(\lambda_0, T_0) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_0) \\
 L_{\lambda, S}(\lambda_0, (T_0 + \Delta T)_S) &= \tau_{LP5, F} \cdot \varepsilon(\lambda_0, T_0) \cdot L_{\lambda, S}(\lambda_0, T_0 + \Delta T) \\
 m c_p(T_0) &= \varepsilon(\lambda_0, T_0) \frac{E_L}{\Delta T}.
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Dieses Gleichungssystem vereint den kalorimetrischen Ansatz aus Gleichung 4.9, der sich aus der beobachteten Temperaturänderung der Probe ergibt, mit dem radiometrischen Ansatz aus Gleichung 4.8, der die Temperaturmessung mit dem Strahlungsthermometer beschreibt. Die einzigen Unbekannten sind, je nach Messaufgabe, der spektrale Emissionsgrad  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  bzw. die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und die wahren Probertemperaturen  $T_0$  und  $T_0 + \Delta T$ , die durch numerische Lösung des Gleichungssystems bestimmt werden können. Für die dynamische Emissionsgradmessung kann die Wärmekapazität z.B. aus Literaturdaten abgeschätzt werden. Soll die Wärmekapazität gemessen werden, wird die Probe zuvor mit Graphit beschichtet und dessen Emissionsgrad für  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  eingesetzt (Abschnitt 8.1.3).

Durch die Messung der spektralen Strahldichte mit dem Array-Spektrometer im Temperaturgleichgewicht bei  $T_0$  kann zusammen mit dem zuvor gewonnenem Emissionsgrad  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  nach Gleichung 4.7 der Emissionsgrad im erweiterten Spektralbereich bestimmt werden.



# 5 Aufbau einer induktiven Probenheizung

In diesem Kapitel wird der Aufbau eines induktiven Heizkonzeptes erläutert, welches den vorhandenen Röhrenofen ersetzt. Dadurch wird alleinig die Probe in einer kalten Umgebung aufgeheizt und die Hintergrundstrahlung minimiert. Der dafür notwendige Induktionsheizer wird in Abschnitt 5.1.2 dimensioniert, der Aufbau der Probenkammer in Abschnitt 5.1.3 und die Neugestaltung der Probenhalter in Abschnitt 5.1.4 erläutert. Das resultierende Heizverhalten wird in Abschnitt 5.3 untersucht.

Durch die Reduktion der Hintergrundstrahlung wird weiterhin der Einsatz eines Array-Spektrometers möglich, sodass der spektrale Emissionsgrad in einem erweiterten Spektralbereich gemessen werden kann (Kapitel 6).

## 5.1 Weiterentwicklung der Probenerwärmung

Im Folgenden werden die nötigen Bestandteile für die Umsetzung einer induktiven Probenerwärmung – der Induktionsheizer (Abschnitt 5.1.2), die neue Probenkammer (Abschnitt 5.1.1) und der dazugehörige modifizierte Probenhalter (Abschnitt 5.1.4) – beschrieben. Abschließend wird die Probertemperierung untersucht (Abschnitt 5.3).

### 5.1.1 Induktives Heizkonzept

Bei der Entwicklung des induktiven Heizkonzeptes müssen die wesentlichen Bestandteile - die Probenkammer, der Probenhalter und der Induktionsheizer - gemeinsam gedacht und dimensioniert werden. Es müssen dabei sowohl technische, als auch geometrische Anforderungen erfüllt und insbesondere eine Kompatibilität zum vorhandenen Messaufbau sichergestellt werden:

- Das Strahlungsthermometer hat einen Messabstand von 1000 mm und betrachtet die Probe unter einem kleinen Winkel von  $3^\circ$ . Diese Messanordnung muss durch ein entsprechendes Sichtfenster oberhalb des Probenhalters gewährleistet sein.
- Die zylindrische Probengeometrie mit einem Durchmesser von 10 mm und Dicke zwischen 1 mm und 3 mm wird beibehalten.
- Die in-situ Messung der Laserenergie an der Probenposition soll in der vorhandenen Messgeometrie, bestehend aus Kollimator, Strahlteiler an der Unterseite der Probenkammer und Thermosäule, erhalten bleiben. Dieser Aufbau bildet die Basis des Messplatzes und ist in einem separaten Schrank untergebracht.
- Um weiterhin den Laserschutz zu gewährleisten soll die lichtdichte Einhäusung des Messplatzes grundsätzlich bestehen bleiben und bietet so räumliche Einschränkungen.
- Nach Möglichkeit wird vorhandene Infrastruktur bezüglich der Kühlwasserversorgung weiterverwendet und erweitert. Die Bereitstellung von Inertgas soll über die vorhandene Gasreinigungskartusche und angeschlossene Kupferleitungen erfolgen um weiterhin bestmögliche Gasreinheit sicherzustellen.
- Es soll die Möglichkeit bestehen innerhalb kurzer Zeit auf das alte Heizkonzept umbauen zu können, um z.B. Messungen an nicht induktiv heizbaren Proben oder auch Temperaturleitfähigkeitsmessungen mit dem konventionellen Laser-Flash Aufbau durchführen zu können. Alle Umbaumaßnahmen müssen also reversibel angelegt sein, um einen unkomplizierten Rückbau zu ermöglichen.

### 5.1.2 Induktionsheizung

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Grundvoraussetzungen an den Induktionsheizer erläutert und auf die konkrete Dimensionierung eingegangen werden. Die Berechnungen beziehen sich dabei auf die in Abschnitt 3.4 eingeführten Größen. Für die Berechnungen wird als Ausgangspunkt eine zylindrische Probe mit Standardmaßen von Durchmesser  $a = 10$  mm und Höhe  $d = 3$  mm betrachtet.

Bei dem Design von Spulengeometrien wird im Allgemeinen auf Erfahrungswerte und empirische Daten zurückgegriffen, die sich an simplen Geometrien orientieren [25, 46, 47]. Anhand von Abschnitt 3.4 lassen sich folgende Prinzipien ableiten, die für die Spulengeometrie berücksichtigt werden:

- Für einen optimalen Leistungseintrag sollte die Spule möglichst dicht am Werkstück liegen, da so möglichst viele magnetische Flusslinien das Werkstück durchdringen.
- Die Probe sollte für eine gleichmäßige Erwärmung im Zentrum der Spule liegen (für zylindrische Spule), da dort der magnetische Fluss am homogensten ist. Befindet sich die Probe außenzentrisch, durchdringen mehr Flusslinien die Probe an der Seite, die näher an der Spule liegt und es kommt zu einer inhomogenen Erwärmung
- Das magnetische Feld ist an der Stelle wo die Zuleitungen auf die Spule stoßen geringer. Der geometrische Mittelpunkt der Spule ist also nicht notwendiger Weise der magnetische Mittelpunkt.

Für die vorliegende Probengeometrie und Sichtachsen des Aufbaus kommen nur Spulenformen in Frage, die entlang der Zylinderachse verlaufen. Daher wurde sich für eine zylindrische Bauweise mit zwei Windungen ( $N_c = 2$ ) entschieden. Prinzipiell wäre auch eine einzige Windung möglich, um die Erwärmung noch stärker auf die Probe zu konzentrieren. Die zusätzliche Windung erlaubt es aber den Einfluss der Zuleitungen abzuschwächen und das magnetische Feld zu homogenisieren. Weitere Windungen wären ebenfalls denkbar, würden jedoch möglicherweise zur stärkeren Erwärmung anderer Bauteile, bzw der Spule selbst führen.



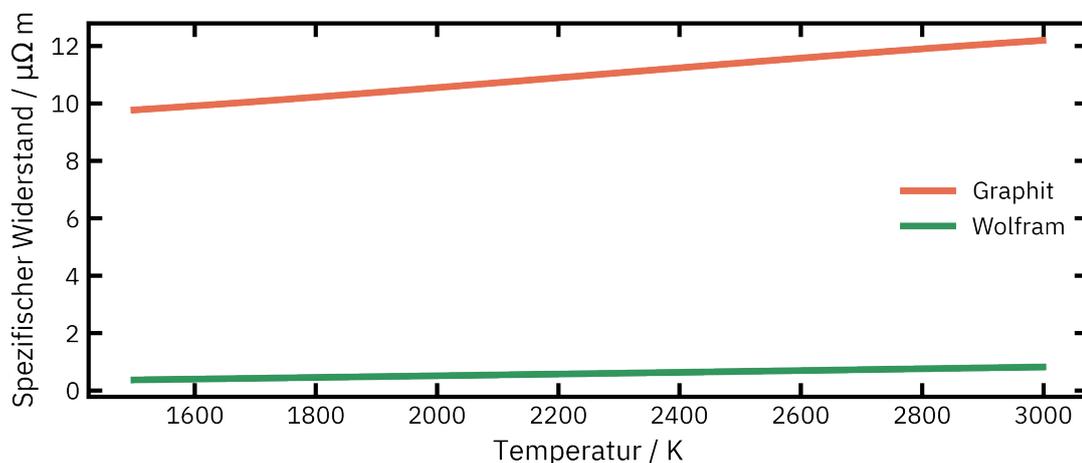
**Abb. 5.1: Induktionsheizer** Die Form der Spule aus sauerstofffreiem Kupferrohr wurde so gewählt, dass sie möglichst dicht an der Probe verläuft und Zuleitungen stets nahe beieinander liegen, um Leistungsverluste zu vermeiden und eine gute Probenerwärmung zu gewährleisten.

Der Spulenaufbau ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Spule besteht aus einem gebogenen Rohr (6 mm Außendurchmesser, 4 mm Innendurchmesser) aus sauerstofffreiem Kupfer – einem Material mit sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit [48, 49]. Die Spulenwindungen haben einen Radius von 18 mm (innen), wobei sich dieser für die oben liegende Windung etwas verkleinert, damit die Spule noch dichter an der Probe geführt werden kann. Die Höhe der Spule beträgt etwa 18 mm.

Die Zuleitungen sind so gebogen, dass sie möglichst dicht parallel nebeneinander verlaufen, um möglichst geringe Leistungsverluste zu erzielen.

Um die Wärme, die innerhalb der Kupferspule durch den hochfrequenten Wechselstrom entsteht, abzuleiten, werden die Spulenrohre im Innern von Wasser durchflossen.

Der Induktionsheizer soll für eine breite Auswahl an leitfähigen Materialien angewendet werden können. Die in Wärme umgesetzte Leistung  $P = I_c^2 R$  in der Probe lässt sich durch die Joulesche Erwärmung beschreiben und hängt dabei maßgeblich von der induzierten Stromstärke  $I_c$  und dem elektrischen Widerstand  $R$  bzw. dem spezifischen Widerstand  $\rho_{el}$  der Probe ab. Im Folgenden soll die Heizeffizienz des Induktionsheizers für die Materialien Graphit (C) und Wolfram (W) bestimmt werden. Diese Materialien wurden ausgewählt, da sie zum einen zwei klassische Materialien für Hochtemperaturanwendungen sind und sich zum anderen um etwa eine Größenordnung in ihrem spezifischen Widerstand unterscheiden. Abbildung 5.2 zeigt den spezifischen Widerstand für Graphit [50] (*rot*) und Wolfram [51] (*grün*) in Abhängigkeit der Temperatur. Im Allgemeinen ist der spezifische Widerstand temperaturabhängig, sodass dieser für reine Metalle mit steigender Temperatur wächst. Grund dafür ist die Streuung der bewegten Elektronen an den Gitterschwingungen und an anderen Elektronen. Beide Streuprozesse sind temperaturabhängig.



**Abb. 5.2: Spezifischer Widerstand** Der spezifische Widerstand  $\rho_{el}$  der Probe spielt eine entscheidende Rolle für die Leistungsübertragung bei der induktiven Erwärmung. Für Graphit (*rot*) und Wolfram (*grün*) liegen die spezifischen Widerstände etwa eine Größenordnung auseinander. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich durch einfache Polynome beschreiben [50, 51].

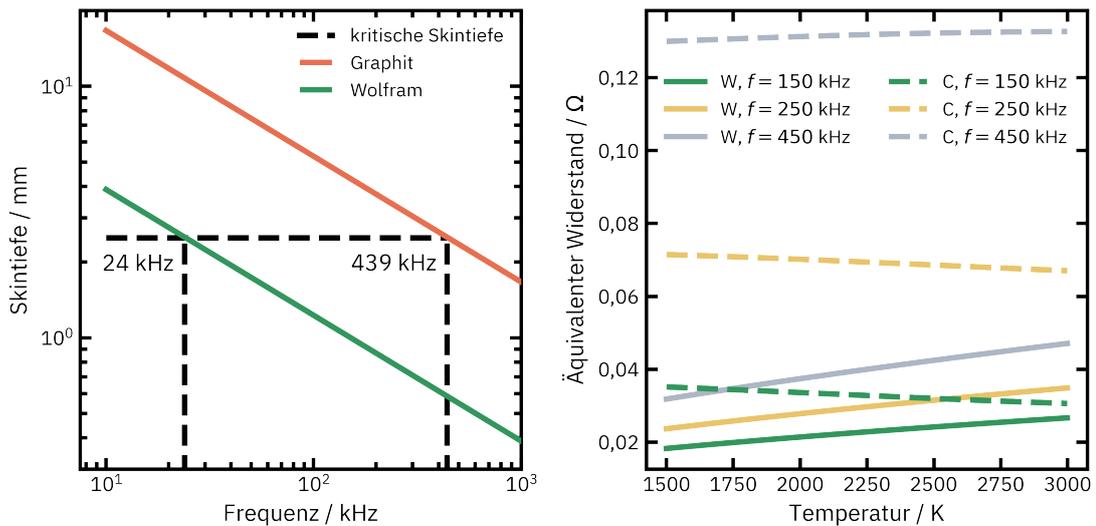
Der elektrische Widerstand eines drahtförmigen Leiters lässt sich mit

$$R = \rho_{\text{el}}(T) \frac{l}{A} \quad (5.1)$$

berechnen, wobei  $l$  die Länge und  $A$  die Querschnittsfläche des Leiters ist. Da es sich bei der Induktion um Ringströme handelt und die Stromdichten nach dem Skineneffekt nahe der Oberfläche verlaufen, lässt sich die Querschnittsfläche  $A = \delta_{\text{skin}} \cdot d$  als Produkt der Skintiefe und der Probenhöhe berechnen. Die Länge  $l$  ergibt sich dann als Umlaufweg des Ringstroms, der bei geringer Skintiefe näherungsweise dem Umfang  $a$  der zylindrischen Probe entspricht. Beides fließt in die Gleichung für den äquivalenten Widerstand nach Gleichung 3.20 ein.

Die Skintiefe lässt sich nach Gleichung 3.19 berechnen und ist abhängig von dem spezifischen Widerstand und der Arbeitsfrequenz des Induktionssystems. Für Graphit (*rot*) und Wolfram (*grün*) ist die Skintiefe in Abhängigkeit der Induktionsfrequenz bei einem jeweils gemittelten spezifischen Widerstand in Abbildung 5.3 links dargestellt. Bei höheren Induktionsfrequenzen verringert sich die Skintiefe, was dazu führt, dass sich der elektrische Widerstand der Probe nach Formel 5.1 erhöht. Für kleine Werkstücke, was hier der Fall ist, spielt die Skintiefe eine entscheidende Rolle für eine gute Leistungsübertragung (s. auch Abbildung 3.2). Eine gute Leistungsübertragung wird ab einem Verhältnis von 1 : 4 von Skintiefe zu Probendurchmesser erreicht, was für kleine Probendurchmesser üblicherweise im Hochfrequenzbereich oberhalb von 10 kHz gilt. So lassen sich mit der kritischen Skintiefe von 2,5 mm die kritischen Induktionsfrequenzen für eine Graphitprobe  $f_{\text{krit.,C}} = 439$  kHz und eine Wolframprobe  $f_{\text{krit.,W}} = 24$  kHz aus Abbildung 5.3 bestimmen.

Abbildung 5.3 rechts zeigt den äquivalenten Widerstand  $R_{\text{eq}}$  (nach Gleichung 3.20 berechnet) für ausgewählte Frequenzen von  $f = \{150, 250, 450\}$  kHz (*grün, gelb, grau*) einer Wolframprobe (durchgezogen) bzw. Graphitprobe (gestrichelt) und ihrem jeweiligem temperaturabhängigen spezifischen Widerstand. Für die Wolframprobe ist für alle Frequenzen ein etwa linearer Anstieg des äquivalenten Widerstands mit der Temperatur zu erkennen, da die Frequenzen weit oberhalb der kritischen Frequenz liegen. Mit steigender Frequenz wird  $R_{\text{eq}}$  ebenfalls größer, in etwa in gleichem Maße wie durch den temperaturabhängigen spezifischen Widerstand zwischen 1600 K und 3000 K. Dieser Trend lässt sich auch für die Graphitprobe beobachten, jedoch in deutlich größerem Ausmaß, da erst  $f = 450$  kHz über der kritischen Frequenz für die Graphitprobe liegt. Für die geringeren Frequenzen zeigt sich sogar ein leicht sinkender  $R_{\text{eq}}$  für höhere Temperaturen, da zwar der spezifische Widerstand mit der Temperatur wächst, aber auch die



**Abb. 5.3: Skintiefe und äquivalenter Widerstand**

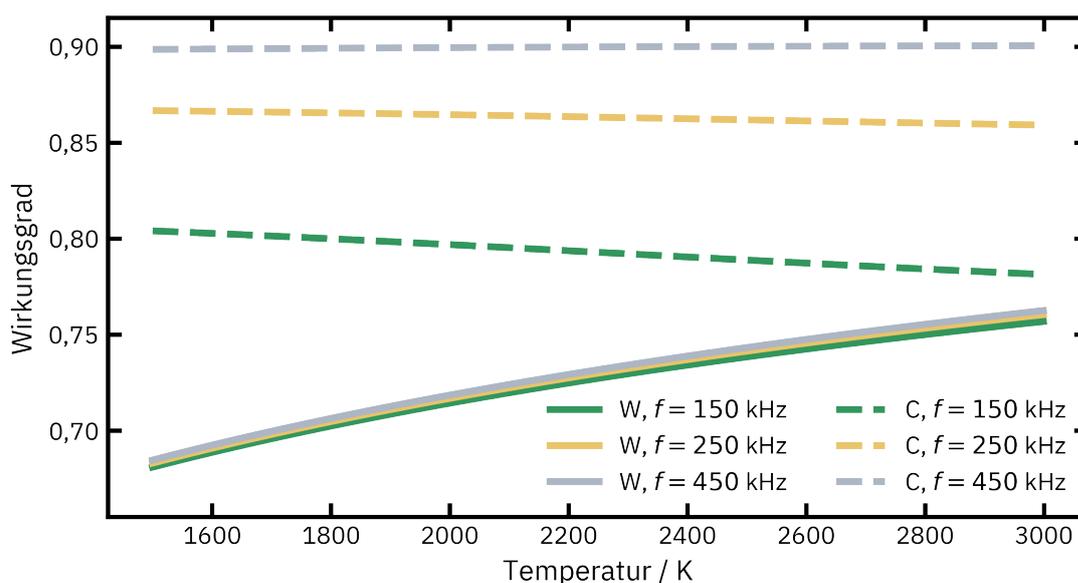
(links) Skintiefe in Abhängigkeit der Induktionsfrequenz für eine Probe aus Graphit (*rot*) und Wolfram (*grün*). Eine optimale Heizeffizienz wird bei der gestrichelt markierten kritischen Frequenz  $f_{\text{krit}}$  erreicht.

(rechts) Der äquivalente Widerstand ist als Funktion der Temperatur für die beiden Probenmaterialien (durchgezogen bzw. gestrichelt) aufgetragen. Über die Verknüpfung mit der Skintiefe ergeben sich für die drei ausgewählten Frequenzen (*grün*, *gelb*, *grau*) insbesondere für Graphit deutliche Unterschiede.

Skintiefe entsprechend größer wird und dadurch  $K_{R_2}$  deutlich abnimmt. Für  $f = 150$  kHz ist der äquivalente Widerstand für die Wolframprobe etwa gleich dem der Graphitprobe, trotz deutlich geringeren spezifischen Widerstand.

Um letztlich den Wirkungsgrad des Induktionssystems nach Gleichung 3.21 berechnen zu können, muss der Spulenwiderstand  $R_c$  bestimmt werden. Dieser ergibt sich nach Gleichung 5.1 über den spezifischen Widerstand von Kupfer bei Raumtemperatur (Spule wird wassergekühlt) [48] von  $\rho_{\text{Cu}} = 1.68 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ , der Gesamtlänge des Kupferrohres der Spule  $l = 1.57$  m und der Querschnittsfläche  $A$ . Die Querschnittsfläche ist wiederum frequenzabhängig durch den Skineffekt im Kupferrohr begrenzt und muss entsprechend berücksichtigt werden.

Der Wirkungsgrad ist für die Frequenzen  $f = \{150, 250, 450\}$  kHz (*grün*, *gelb*, *grau*) für eine Wolframprobe (durchgezogen) bzw. Graphitprobe (gestrichelt) als Funktion der Temperatur in Abbildung 5.4 gezeigt. Für die Wolframprobe ist der Wirkungsgrad annähernd gleich für alle Frequenzen, da die betrachteten Frequenzen deutlich über der kritischen Frequenz für die Wolframprobe liegen, und steigt von 0.7 auf etwa 0.75 an zwischen 1600 K und 3000 K. Der Wirkungsgrad ist für eine Graphitprobe überwiegend frequenzabhängig und wie schon der äquivalen-



**Abb. 5.4: Wirkungsgrad** Der Wirkungsgrad der induktiven Erwärmung ist sowohl abhängig von der Temperatur aufgetragen, als auch für verschiedene Materialien (Graphit - durchgezogen bzw. Wolfram - gestrichelt) und Frequenzen (*grün, gelb, grau*). Im Zusammenspiel vom temperaturabhängigen elektrischen Widerstand, der Skintiefe, Material und Frequenz ergeben sich Wirkungsgrade zwischen 70 % bis 90 %.

te Widerstand annähernd konstant über den Temperaturbereich. Er steigt mit zunehmender Frequenz von 0.8 auf 0.9, wobei auch hier für größere Frequenzen  $f > 450$  kHz kaum ein Zugewinn für den Wirkungsgrad zu erwarten ist, da diese oberhalb der kritischen Frequenz für eine Graphitprobe liegen.

Für den hier verwendeten Induktionsheizer wurde eine Betriebsfrequenz von ca. 250 kHz angestrebt, da sich so, wie gezeigt, eine Vielzahl von leitfähigen Materialien mit sehr unterschiedlichen spezifischen Widerständen effektiv heizen lassen mit Wirkungsgraden zwischen  $70\% < \eta < 90\%$ .

Für die hier vorliegenden Anforderungen wurde der Easyheat 5060 der Firma Ambrell ausgewählt. Das Induktionserwärmungssystem setzt sich aus einem Hochfrequenz-Generator und einem dezentralen Außenschwingkreis zusammen, der sich über eine Kabelanbindung bis zu 6 m entfernt befinden kann. Die Nennleistung des Induktionssystem liegt bei 6 kW und erlaubt einen maximalen Spulenstrom von 750 A.

Der Generator (Abmessungen: 60 cm x 44 cm x 18 cm) wird rückseitig mit 32 A Drehstrom versorgt und gibt die erzeugte Energie an den Arbeitskopf weiter. Es befinden sich dort ebenfalls Anschlüsse für das Kühlwasser, Terminals für

weitere Hardware-Ansteuerungen (wie einen Not-Ausschalter) und eine Verbindungsmöglichkeit mit einem PC über RS485. Das Induktionssystem kann über ein frontseitiges Touchpanel bedient, eingestellt und die Betriebsparameter abgelesen werden.

Der Arbeitskopf (Abmessungen: 29 cm x 13 cm x 15 cm) macht die vom Generator bereit gestellte Energie nutzbar. Er besteht aus einem Transformator und einem seriellen Schwingkreis bestehend aus zwei Kondensatoren und der Induktionsspule. Der Schwingkreis wurde entsprechend des Spulendesigns mit zwei seriellen Kondensatoren mit einer Kapazität von 150  $\mu\text{F}$  bestückt, um eine Resonanzfrequenz nahe der des Generators zu erreichen. Über die Anzapfjustierung des Transformators kann eine Impedanzanpassung zwischen dem Generator und dem Schwingkreis inkl. der zu heizenden Probe vorgenommen werden, um eine möglichst gute Leistungsübertragung zu garantieren.

Die kompaktere Bauform des Arbeitskopfes erlaubt eine variable und einfache Positionierung innerhalb des Messaufbaus und somit der Induktionsspule nahe der Probe. Der Generator wird außerhalb der Laserschutzeinhausung des Messplatzes positioniert, sodass nur die Zuleitungen durch die Einhausungen zum innenliegenden Arbeitskopf geführt werden müssen (s. Abbildung 5.5a).

Zum Schutz der inneren Komponenten des Generators, des Schwingkreises und der Induktionsheizer werden diese mit Umlaufwasser gekühlt, sodass die durch die Energieerzeugung und induktive Erwärmung entstehende Wärme abgeführt werden kann. Der Arbeitskopf ist über zwei Kunststoffleitungen mit dem Kühlkreislauf des Generator verbunden, sodass die Spule und die Kondensatoren getrennt voneinander gekühlt werden können. Der gesamte Durchfluss durch das System beträgt etwa 6 Liter pro Minute. Ist die Kühlrate nicht ausreichend, reduziert der Generator automatisch die Heizleistung. Ein Durchflusswächter überwacht weiterhin den Kühlkreislauf, sodass die Heizleistung abgeschaltet wird, wenn der Durchsatz ungenügend oder unterbrochen ist.

Die Ansteuerung des Induktionsheizers erfolgt über einen PC, der über die RS485 Schnittstelle mit dem Generator verbunden ist. Die Programmierung der Steuerungssoftware erfolgte mit der Programmiersprache LabVIEW von National Instruments. Da auch bereits die übrigen Messgeräte und der Laser mit LabVIEW Routinen bedient werden, lässt sich so der Induktionsofen in die Steuerung des gesamten Messplatzes eingliedern. Die selbst geschriebene Software ermöglicht es unter anderem

- den Induktionsstrom zu setzen und lineare Stromrampen zu fahren, um die Probe schrittweise aufzuheizen und abzukühlen,

- die Temperatur der Probe mit dem Strahlungsthermometer LP5 zu messen ( $T_{\text{Probe}} > 700 \text{ K}$ ) und daraus Kriterien für die Stabilität der Proben temperatur abzuleiten. Der Emissionsgrad der Probe kann dabei eingestellt werden und wird zumeist über Literaturdaten abgeschätzt, sofern er unbekannt ist,
- über softwareseitige Integration eines PID-Reglers die Proben temperatur durch Anpassung des Induktionsstrom auf eine gezielte Solltemperatur zu regeln. Es können außerdem Temperaturrampen gefahren werden. Die PID-Parameter wurden anhand von [52] optimiert und müssen gegebenenfalls je nach Messsituation angepasst werden,
- Anzeigewerte des Generators, wie Betriebstemperatur, Heizleistung, Spulenstrom und Betriebsfrequenz, auszulesen und darzustellen,
- die Darstellung und Speicherung der relevanten Heizdaten, wie Proben temperatur und Spulenstrom.

### 5.1.3 Probenkammer

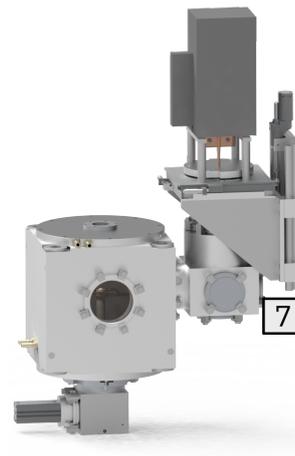
Die Probenkammer für den Induktionsofen wurde in Zusammenarbeit mit dem wissenschaftlichen Gerätebau der PTB in Berlin anhand der oben genannten Anforderungen im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und gefertigt.

**Allgemeiner Aufbau** Der Aufbau der Probenkammer ist in Abbildung 5.5 gezeigt, zum Einen im eingebauten Zustand im Messaufbau und zum Anderen als 3D-Modell der konstruierten Bauteile. Der Probenraum besteht aus einem monolithischen Würfel aus Aluminium (1) mit Kantenlänge von 31 cm, aus dem ein durchgehender Zylinder mit Durchmesser von 25,6 cm herausgeschnitten wurde. Um diesen massiven Aluminiumblock zu bearbeiten kam vor allem Drahterodieren als Fertigungsverfahren zum Einsatz. Es basiert auf dem Prinzip des Funkenerodierens, bei dem es durch angelegte Spannungspulse zwischen Schneiddraht und Werkstück zur Funkenbildung kommt und so Material abgetragen wird. Das Fertigungsverfahren zeichnet sich durch hohe Präzision aus, wobei es trotzdem große Materialdicken bearbeiten kann.

Der Probenraum wird von zwei zylindrischen Platten abgeschlossen - oben mit einem abnehmbaren Deckel (2), der einen Zugang zum Probenraum ermöglicht, und unten mit einer Bodenplatte. Auf der Frontseite der Kammer ist ein Sichtfenster (3) eingebracht, sodass der Probenraum während des Heizvorgangs beobachtet werden kann. Die gesamte Induktionskammer wird gasdicht ausgeführt. Unterhalb der Bodenplatte befindet sich ein Verbindungsstück, das mit jeweils



(a) Foto des Gesamtaufbaus



(b) 3D-Modell der Induktionskammer

**Abb. 5.5: Messaufbau mit Induktionskammer**

(a) Foto des oberen Teils des AD $\epsilon$ M Messplatzes mit neuer Induktionskammer und Induktionsheizer, der über den rechten Anbau in die Kammer geleitet wird. Im Hintergrund befindet sich der alte Aufbau mit Röhrenofen, der zur linken Seite geschwenkt ist und zurückgebaut werden kann.

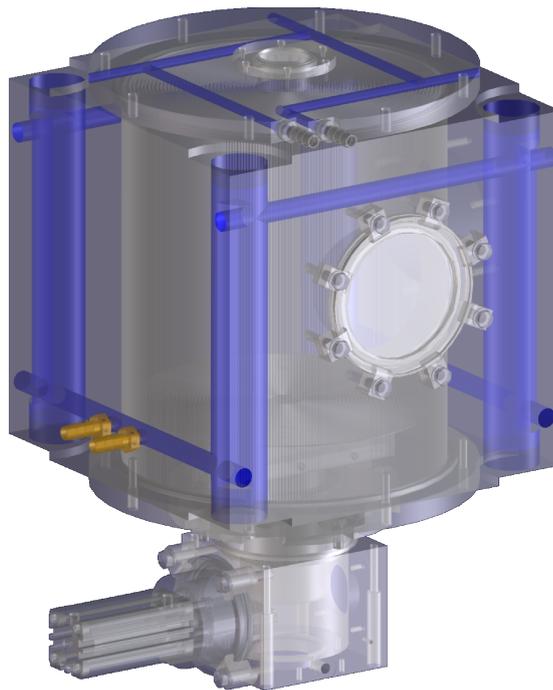
(b) 3D-Modell der Induktionskammer, Positioniersystem des Induktionsheizers und Shutter im Strahlteilerwürfel.

vier M8 Schrauben sowohl mit der Bodenplatte der Induktionskammer, als auch mit der Einhausung des unteren Schanks der Versuchseinhausung, die auf dem Laborboden steht, verschraubt ist. Damit ist die Probenkammer fest verankert und hat einen sicheren Stand. Dieses Verbindungsstück dichtet ebenfalls über eine zylindrische Verlängerung gegen den Strahlteilerwürfel.

Der Außenschwingkreis (4) des Induktionssystems ist an der rechten Seite über einen 90°-Verbindungswinkel (5) und einen anschließenden Faltenbalg aus Edelstahl (6) angeschlossen. Der Verbindungswinkel und der Faltenbalg sind als ISO-K Bauteile ausgelegt und werden über entsprechende Dichtelemente mit Zentrierringen verbunden. Das Verbindungsstück ist mit vier weiteren Bildflanschen ausgestattet, die einen Zugang zum Innenraum ermöglichen. Die obere Aufhängung des Faltenbalgs ist über zwei massive Aluminiumwinkel mit einem Schlitten (7) verbunden, der an der Außenseite der Laserschutzeinhausung befestigt ist, welche hierfür aus Platzgründen zur Seite erweitert werden musste. Diese Aufhängung entlastet den seitlichen Arm der Probenkammer und den Faltenbalg und stellt eine schwingungsfreie Aufhängung für den Außenschwingkreis sicher, der über vier Stützen mit einer Plattform verbunden ist. Den oberen Abschluss des Faltenbalgs bildet ein Deckel aus POM, der durch zwei halbkreisförmige Ringe aus Aluminium an die Plattform angedrückt und verschraubt wird.

Der Induktionsheizer wird über diesen Seitenarm mit zwei Schottverschraubungen aus Messing durch den POM Deckel und schließlich zur Probe geführt. An dem 90°-Verbindungswinkel wird der Induktionsheizer durch zwei weitere Rohrverbinder aus Messing aufgeteilt, sodass er insgesamt aus 4 Teilen besteht: Der Spule mit horizontaler Verlängerung, zwei geraden, vertikalen Verlängerungen und einem Verbindungsstück von Seitenarm der Kammer zum Außenschwingkreis. Die Verbindung vom Seitenarm zum Außenschwingkreis erfolgt über zwei symmetrische Kupferwinkel, die an das Gehäuse des Schwingkreises geschraubt werden und mit den Rohrstücken verlötet sind. So kann der interne Wasserkreislauf abgedichtet und zusätzliche mechanische Stabilität gegeben werden. Die Winkel sind mit einer Kunststoffplatte elektrisch isoliert und werden mit Nylonschrauben verbunden.

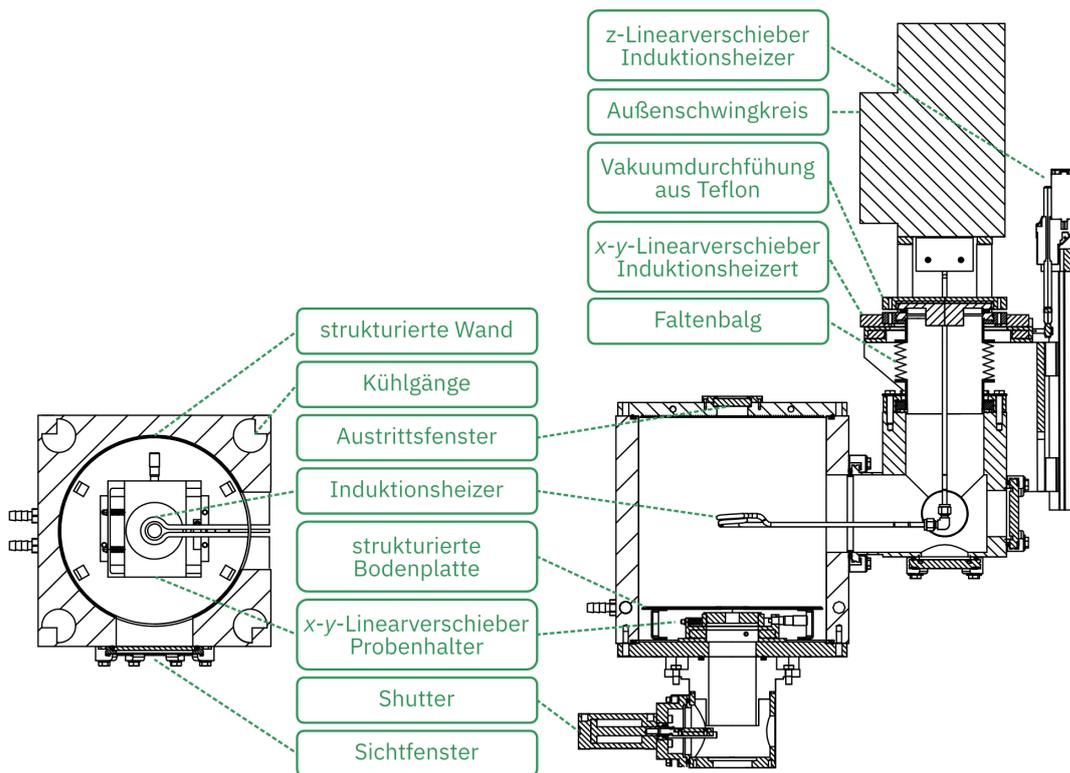
**Wasserkühlung** Ziel ist es, die Probe in einer kalten Umgebung zu heizen, um Hintergrundstrahlung zu unterdrücken. Wärmeenergie, die durch Strahlung von der Probe abgegeben wird, soll an den Kammerinnenwänden aufgenommen und abgeleitet werden. Daher ist die Probenkammer mit einer Wasserkühlung versehen. Die eingebrachten Kühlgänge sind blau eingefärbt in Abbildung 5.6 zu sehen. Durch die monolithische Bauform werden dabei unnötige Materialübergänge vermieden und die Wärmeleitung verbessert. Durch Drahterodieren wurde in den vier vertikalen und vier der horizontalen Kanten Material entnommen und ein



**Abb. 5.6: Kühlgänge der Induktionskammer** In der halbtransparenten Darstellung der Probenkammer sind die Kühlgänge in Blau gefärbt. Zwei getrennte Kreisläufe kühlen den Deckel bzw. die Kammer mit insgesamt ca. 30 Liter pro Minute Durchsatz. Die Kühlgänge wurden durchgehend mittels Drahterosion gefertigt und wurden anschließend mit Stopfen verschlossen und getrennt.

umlaufender Kühlwassergang geschaffen. Kühlwasser Ein- und Auslass befinden sich nebeneinander an der unteren linken Seite der Kammer und werden durch einen eingebrachten Stopfen voneinander getrennt. Die außenliegenden Löcher werden ebenfalls mit Stopfen aus Aluminium verschlossen und abgedichtet. Ein weiterer, separater Kühlkreislauf befindet sich im Deckel der Kammer. Es wurden vier lange Bohrungen gesetzt, die einen umlaufenden Kühlgang bilden. Der Wasserdurchlauf durch Kammer und Deckel liegt bei etwa 30 l/min (ca. 18°C).

**Positioniersystem für den Induktionsheizer** Wie in Abschnitt 3.4 erläutert ist es für eine möglichst homogene Probenerwärmung von kritischer Bedeutung die Probe präzise innerhalb der Spule und damit mittig im magnetischen Feld zu positionieren. Auf Grund der Spulenform, der Zuleitungen, der Probenhalterkonstruktion und weiteren Bauteilen, die Einfluss auf die Ausbreitung der magnetischen Feldlinien haben, muss diese Position nicht in der geometrischen Mitte der Spule liegen, sondern kann sich außenzentrisch befinden.



**Abb. 5.7: Schnittbilder der Probenkammer** Die Schnittansichten (links Draufsicht, rechts Frontsicht) zeigen die kritischen Elemente des Designs der Induktionskammer, wie die Positioniersysteme für den Induktionsheizer über drei Linearverschieber (inkl. Aufhängung an der Wand mit Schlitten), der strukturierten Innenwände und den Shutter.

Daher wurde der Außenschwingkreis, an dem die Spule und ihre Zuleitungen fixiert sind, mit einem Positioniersystem gekoppelt. Die Linearverschieber (und weitere kritische Bauteile) sind in Abbildung 5.7 gekennzeichnet. Die Plattform, auf der der Außenschwingkreis befestigt ist, ist über Winkel mit einem Schlitten verbunden. Dieser Schlitten kann über einen elektrischen Spindeltrieb gezogen werden, sodass die Spule sich im Innern der Kammer auf- und absenken lässt (vertikale  $z$ -Orientierung). Die Spindel kann über eine externe Stromversorgung betätigt werden. Die Plattform selbst beinhaltet zwei weitere, im rechten Winkel angeordnete Linearverschieber für die Bewegung in der horizontalen Ebene ( $x$ - $y$ -Orientierung). Die beiden Linearverschieber sind gestapelt angeordnet, wobei der Faltenbalg in der oberen Einheit eingehängt ist. Für eine genaue und reproduzierbare Einstellung, lassen sich diese Verschiebeeinheiten manuell über je eine Mikrometerschraube positionieren. Alle Achsen können auch während des Heizvorgangs bewegt werden, um eine optimale Probenposition zu ermitteln.

Der Faltenbalg gewährleistet einen großen Bewegungsspielraum in Z-Richtung, sodass die Spule auf- und abgesenkt werden kann, um einen Ein- und Ausbau von Probenhaltern und Proben zu vereinfachen. Die Bewegung in der horizontalen ist auf etwa 1,5 cm in jede Richtung begrenzt, da sonst der Faltenbalg Gefahr läuft zu stark verdreht und beschädigt zu werden. Dieser Verfahrensweg ist aber ausreichend, da die Spule so konstruiert wurde, dass sie etwa zentrisch im Probenraum und ihr innerer Radius nah am Durchmesser des Probenhalters liegt.

**Ausrichtung des Probenhalter** Damit der Laserpuls die Mitte der Probe trifft, muss die Probe auch im Bezug auf die optische Achse des Aufbaus ausgerichtet werden. Diese verläuft von der Auskopplungs- und Kollimieroptik des Lasers durch den Strahlteiler bis zur Mitte der Probenunterseite. Der Messfleck des Strahlungsthermometers und des Array-Spektrometers sollen dann in der Mitte der Probenoberseite liegen. Um die Positionierbarkeit zu gewährleisten, wurden zwei weitere Linearverschieber mit Mikrometerschrauben in der Mitte der Bodenplatte der Induktionskammer befestigt (s. Abbildung 5.7), in die die Grundplatte des Probenhalters eingelassen wird. Damit kann die Probenposition in der  $x$ - und  $y$ -Richtung verändert werden.



**Abb. 5.8: Innenraum der Probenkammer** Die Innenwände der Probenkammer sind mit einer V-förmigen Nutenstruktur versehen. Um die Absorption von Strahlung innerhalb der Kammer zu erhöhen, wurden zusätzlich eine Beschichtung aus NEXTEL Velvet Coating 811-21 aufgetragen.

**Reduzierung der Umgebungsstrahlung** Ein wichtiger Aspekt bei der Gestaltung der Probenkammer war die Unterdrückung von Hintergrundstrahlung. Zum einen werden durch das induktive Heizkonzept und aktive Kühlung heiße Innenwände vermieden. Zum anderen müssen allerdings auch Reflektionen der von der Probe ausgehenden Strahlung im Innenraum minimiert werden, da diese zu höheren Temperaturen stark ansteigt ( $P \propto T^4$ ). Abbildung 5.8 zeigt einen Einblick in den Innenraum der Probenkammer.

Die Seitenwände der Kammer wurden in z-Richtung umlaufend mit einer V-förmigen Nutenstruktur versehen, die aus gleichschenkligen Dreiecken mit einer Seitenlänge von 2,31 mm besteht. Diese Struktur setzt sich auf einer über den Linearverschiebern des Probenhalters liegenden, herausnehmbaren, zweiteiligen Bodenplatte in Form von konzentrischen Kreisen fort. Die Innenseite des Kammerdeckels ist ebenfalls konzentrisch strukturiert, sodass die komplette Innenfläche abgedeckt ist.

Die gesamte Innenfläche der Probenkammer ist zusätzlich mit einer hoch absorbierenden Farbe, NEXTEL Velvet Coating 811-21 [53], beschichtet. Die speziellen Pigmente in der Farbe erzeugen eine unebene Oberflächenstruktur, die zu einer diffusen Streuung der einfallenden Strahlung führt. Der Reflektionsgrad liegt dabei stets unter 3% für den Spektralbereich zwischen 400 nm und 1600 nm laut Herstellerangaben [54], was für den Bereich von 5 µm bis 20 µm auch durch die PTB mit Emissionsgradmessungen bestätigt werden konnte [55]. Der Einsatzbereich der Farbe liegt zwischen  $-10\text{ °C}$  und  $80\text{ °C}$ . Es kann die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Oberseite der Farbschicht und der gekühlten Probenkammer abgeschätzt werden über die abgestrahlte Strahlungsleistung der Probe  $P$  (Gleichung 8.2) und das Fouriersche Gesetz

$$P = \kappa A \frac{\Delta T}{d} \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = \frac{P d}{\kappa A}. \quad (5.2)$$

Für die Farbschicht wird eine Dicke  $d = 0.1\text{ mm}$  angenommen bei einer Wärmeleitfähigkeit von  $\kappa = 0.2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [56]. Mit der zylindrischen Innenfläche  $A$  der Probenkammer ergibt sich bei einer Probentemperatur von 3300 K eine Temperaturdifferenz von etwa  $\Delta T = 2.5\text{ K}$  über die Farbdicke. Durch die Kühlung der Probenkammer ist gewährleistet, dass die maximale Einsatztemperatur der Farbe nicht überschritten wird.

Durch die Beschichtung der Kammerwände und die Nutenstruktur, die durch ihre geometrischen Eigenschaften zusätzlich den Emissionsgrad der Oberfläche erhöht, wird die von der Probe abgegebene Strahlung optimal absorbiert und die Wärme kann über die Wasserkühlung der Kammer abgeleitet werden. Die geringe

Menge an reflektierter Strahlung wird durch die Oberflächenstruktur diffus in den Halbraum abgegeben und spekulare Reflexe werden vermieden, sodass eine kontrollierte Probenumgebung gegeben ist. Diese deutliche Reduzierung der Hintergrundstrahlung erlaubt so den Einsatz eines Array-Spektrometers (s. Abschnitt 6), welches andernfalls zu sehr durch die Umgebungsstrahlung beeinträchtigt wäre.

**Austrittsfenster** Das Strahlungsthermometer und auch das Spektrometer betrachten die Probe durch das im Deckel der Probenkammer befindliche Austrittsfenster aus Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Dicke von 6 mm. Das Fenster ist in den Deckel eingelassen und wird von oben mit einer ringförmigen Abdeckung abgedichtet. Bei den hier angestrebten hohen Probentemperaturen kann es leicht zu Probenumwandlungen, Ausgasen oder Oxidation von Bauteilen kommen. Zusätzlich beginnt Graphit ab Temperaturen von ca 1450 K zu sublimieren, sodass Graphitpartikel am Probenhalter im Innenraum frei werden können. Um das Fenster vor Verschmutzungen, die dessen Transmissionsgrad beeinträchtigen können, zu schützen, kann es, zusätzlich zur Kammer mit Argon gespült werden. Hierfür wurde ein weiterer Gaseinlass an der Abdeckung des Fensters geschaffen und ein spezieller Zentrierring für das Fenster konstruiert, der in Abbildung 5.9 zu sehen ist. Abbildung 5.9a zeigt eine Explosionsansicht des gesamten oberen Fensterflansches. Das Gas kann die obere Kante des Fensters umspülen und gelangt über 12 Kanäle, die radial verteilt in den Zentrierring eingebracht wurden, zur innen-liegenden Unterseite des Fensters. Dort tritt das Inertgas aus und strömt Richtung Mitte des Fensters, sodass sich dort kaum Ablagerungen bilden können.



(a) Explosionsansicht des Fensterflansches

(b) Zentrierring

**Abb. 5.9: Gasgespültes Austrittsfenster** (a) zeigt den Aufbau des gasgespülten Austrittsfensters als Explosionsansicht. Gas strömt durch den Einlass am oberen Rand des Fensters entlang und wird durch die Nuten im Zentrierring (b) zur unteren Seite des Fensters geleitet.

**Energiemessung an Probenposition** Für das dynamische Messverfahren ist es von zentraler Bedeutung die Laserenergie an der Probenposition zu bestimmen. Hierzu wird vor und nach jeder Messung das Strahlteilverhältnis neu bestimmt, um auch mögliche Verunreinigungen die während der Messung entstehen zu berücksichtigen. Hierzu wird eine zweite Thermosäule an die Probenposition gebracht und mehrfach die Laserenergie an der Probenposition und an der Thermosäule unterhalb des Strahlteilers für die in-situ Laserenergiemessung bestimmt. Damit die Thermosäule an der Probenposition reproduzierbar aufgestellt werden kann, wurde ein Klapphalter konstruiert, sodass die Thermosäule aus einer Ruheposition zur Probenposition herabgesenkt werden kann. In Abbildung 5.5a ist die Ruheposition oberhalb des Kammerdeckels zu sehen. Der Halter ist an dem starren Standsäule der Drehachse des Röhrenofens befestigt. Der Klapp-Halter hat dabei durch Justierschrauben mehrere Einstellmöglichkeiten um die Thermosäule mittig über dem Probenhalter zu positionieren. Für die Strahlteilmessung kann die Spule über den z-Antrieb herabgesenkt werden.

**Shutter** Zuletzt wurde zum Schutz des Strahlteilers ein massiver Shutter eingebaut, der den Strahlengang abdecken kann. Er verhindert, dass Proben durch den Probenhalter auf den Strahlteiler fallen. Dieses kann bereits beim unvorsichtigen Einbauen der Probe geschehen, aber auch durch Turbulenzen im Gasstrom beim Befüllen der Kammer, sodass die Probe vom Probenhalter gedrückt wird. Es ist außerdem ein punktuell Aufschmelzen der Probe möglich, da der Probenhalter mit seiner teils dünnen, scharfkantigen Geometrie durch das Induktionsfeld stärker aufgeheizt wird und deutlich heißer werden kann als die Probe selbst. Die Probe schmilzt dann an den Kontaktpunkten mit dem Probenhalter und rutscht durch diesen hindurch.

Der in Abbildung 5.7 gekennzeichnete Shutter basiert auf einem pneumatischen Kompaktzylinder, an dessen Kolbenstange eine 60 mm x 52 mm x 5 mm Aluminium Platte verankert ist. Druckluft betrieben kann diese Platte über dem Strahlteiler in den Strahlengang geschoben und während der Messungen herausgezogen werden. Die Druckluft wird über ein elektrisch betätigtes 5/2-Wege Ventil zugeführt, sodass die Flussrichtung umgekehrt werden kann. Durch einen, im Kolben eingefassten Dauermagneten, können zwei Magnetfeldsensoren (Zylinderschalter mit Reed-Kontakt) genutzt werden, um die Kolbenposition auszulesen. Die Sensoren und das elektrische Ventil mit angepasster Transistorschaltung werden über einen Arduino UNO ausgelesen bzw. angesteuert und mit dem PC verbunden.

#### 5.1.4 Probenhalter

Für die Emissionsgrad- und Wärmekapazitätsmessung ist eine scharf begrenzte Abbildung des Laserprofils an der Probenunterseite notwendig, um die Laserenergie an der Probenposition korrekt zu bestimmen. Der Laserpuls soll dabei die Probe leicht unterstrahlen, sodass sichergestellt wird, dass die gesamte Laserenergie die Probe trifft. Andernfalls kann die Laserenergie an der Probenposition über die in-situ Lasermessung nicht korrekt bestimmt werden.

Für die Laser-Flash Anlage waren dabei in der Vergangenheit zwei Standardprobenhalter aus Graphit und Aluminiumoxid im Einsatz. Die Probe sitzt dabei mit drei Kontaktpunkten in einer filigranen Probenaufnahme. Die Probenaufnahme wird in ein Tragrohr gesetzt, die wiederum mit der Probenkammer verbunden ist. Um eine scharfe Begrenzung des Laserprofils an der Probenposition zu gewährleisten wurde die Probenaufnahme durch eine Blende ergänzt, die unterhalb der Probe liegt. Für den Graphithalter ist diese aus Graphit, für den Aluminiumoxidhalter aus einer dünnen Molybdänfolie gefertigt. Über die Messung der Proben temperatur mittels eines Thermoelements kann so auch die Temperatur der Blende abgeschätzt werden, da die Bauteile innerhalb des Röhrenofens etwa im Temperaturgleichgewicht sind. Die thermische Ausdehnung der Blenden kann dann in der Laserenergiemessung berücksichtigt werden.

Bei Benutzung des Induktionsofen kann jedoch nicht mehr von der Proben temperatur auf die Temperatur der Blende geschlossen werden. Durch unterschiedliche Position von Bauteilen im magnetischen Wechselfeld, dem Material und Geometrie des Bauteils kommen so deutlich unterschiedliche Heizverhalten zu Stande, was zu Temperaturunterschieden größer als 100 K führen kann (Abschnitte 5.2 und 5.3). Eine Strahlformung nahe der Probenposition kommt für das induktive Heizkonzept daher nicht in Frage. Daher wurden, angelehnt an das vorangehende Design, neue Probenhalter für die Induktionskammer konstruiert.

##### 5.1.4.1 Aluminiumoxid Probenhalter für Proben temperaturen bis ca. 1850 K

Bei den auftretenden hohen Temperaturen kann es insbesondere bei der Untersuchung metallischer Proben in Graphitumgebung zur Bildung von Carbiden kommen. Diese können die Oberflächen der Probe verunreinigen und damit die Messergebnisse für den Emissionsgrad verfälschen. Weiterhin liegt der Schmelzpunkt dieser Carbide oftmals deutlich unterhalb des Schmelzpunkts des Basismaterials, sodass es zur Beschädigung der Messanlage kommen kann. Daher wird zunächst ein Probenhalter aus Aluminiumoxid gefertigt, der sich reaktionsärmer verhält.



**Abb. 5.10: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenhalter** Der Probenhalter ist aus hochreinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefertigt und daher besonders reaktionsarm. Die Probenaufnahme ist über drei Stützen mit der Basis verbunden, an der eine Blende zur Laserstrahlformung sitzt. Die Ringe oberhalb der Blende unterstützen die Strahlformung und dienen außerdem als Kühlrippen.

Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenhalter ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Er verwendet die Standard-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenaufnahme, die die Probe an drei Stellen kontaktiert, um einen geringen Wärmeübergang zu schaffen. Die Probenaufnahme wird wiederum durch drei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stäbe, die in einer Grundplatte aus Aluminium verankert sind, mit einer passenden Einkerbung fixiert. Dadurch werden auch hier der Wärmeübertrag minimiert und die Bauteile zentriert bei gleichzeitig guter mechanischer Stabilität. Die radial verteilten Bohrungen in der Grundplatte sorgen für eine gute Gasdurchlässigkeit, da der Innenraum unterhalb des Probenhalters gespült wird.

Oberhalb der Grundplatte befindet sich eine Blende aus Aluminium mit einem Durchmesser von 9 mm, die den Laserstrahl begrenzt und auf die Probe abbildet. Da Aluminiumoxid ein elektrischer Isolator ist, wird es nicht aktiv durch den Induktionsheizer erwärmt. Die Blende kann also ausschließlich durch Wärmeleitung innerhalb der Tragkonstruktion erwärmt werden. Durch die geringen Kontaktflächen zwischen der Probe, Probenaufnahme und Stützstäben wird die Wärmeleitung gering gehalten. An den Stützstäben reihen sich acht weitere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Blenden mit einem Innendurchmesser von 9,5 mm auf, die durch Abstandshalter voneinander getrennt sind. Die für die Laserstrahlung teiltransparenten Scheiben unterdrücken zum einen die sich ab der Aluminiumblende aufweitende Laserstrah-

lung und verbessern so die Abbildung auf der Probenunterseite. Zum anderen dienen sie als Kühlrippen, sodass über die vergrößerte Oberfläche die Wärme des Probenhalters gut an die Umgebung abgegeben werden kann und die Blende vor zu hohen Temperaturen geschützt ist.

Die Bauteile aus Aluminiumoxid sind aus hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> mit einer Reinheit > 99,5 % [57] hergestellt. Die hohe Sintertemperatur bei der Herstellung garantiert im gesamten Einsatzbereich bis maximal 2000 K nur geringe Gefügeveränderungen. Durch den geringen Anteil von Verunreinigungen werden Kontaktreaktionen bei hohen Temperaturen weitestgehend verhindert. Der Probenhalter aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommt vor allem bei Messung metallischer Proben im Temperaturbereich bis ca. 1850 K zum Einsatz, wenn die Bildung von Carbiden beim Einsatz des Hochtemperaturprobenhalters, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird, unterbunden werden soll.

### 5.1.4.2 Graphit-Probenhalter für Probertemperaturen bis ca. 3000 K

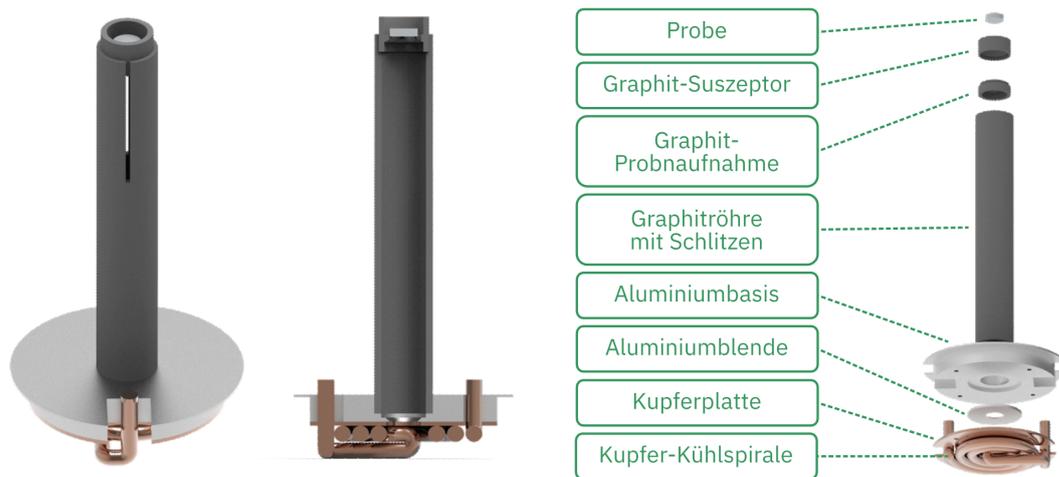
Insbesondere für Hochtemperaturanwendungen oberhalb von 1750 K wurde ein weiterer Probenhalter aus Graphit gefertigt. Das hochreine, isostatisch gepresste Graphit<sup>2</sup> weist Verunreinigungen kleiner als 200 ppm auf [58] und kann bis zu Temperaturen von 3000 K eingesetzt werden. Es zeichnet sich durch gute und schnelle Bearbeitbarkeit aus, sodass Bauteile kostengünstig gefertigt werden können. Der Hochtemperaturprobenhalter ist in Abbildung 5.11 zu sehen.

Die Probe sitzt in einer Probenaufnahme aus Graphit, die in Abbildung 5.12 links gezeigt ist. Diese wurde vom Design angepasst, sodass sie mit einfachen, zerspanenden Fertigungsverfahren, wie Drehen und Fräsen in der Feinwerkstatt des Fachbereichs, hergestellt werden kann. Da die Temperaturverteilung innerhalb des Probenhalters stark inhomogen sein kann (hohe Stromdichten an dünnen und scharfkantigen Geometrien), kann es so gerade an den fragilen Kontaktpunkten zur Probe zu hohen Temperaturen und Belastungen und damit leicht zu Beschädigungen kommen. Daher wurde die Anzahl der Kontaktpunkte auf fünf erhöht, sodass selbst bei Beschädigung einer der Auflagepunkte während eines Heizvorgangs die Probe gehalten werden kann. Da Graphit bei Temperaturen oberhalb von 2200 K zunehmend hohe Sublimationsraten aufweist, was einen messbaren Massenverlust der Probenaufnahme bzw. des Suszeptors von ca. 0,003 g bis 0,015 g pro typischen Heizvorgang auslöst, müssen die Graphitteile als Verschleißteile betrachtet werden.

---

<sup>1</sup>DEGUSSIT AL23 der Firma Friatec

<sup>2</sup>SGL Sigrafine R 8650



**Abb. 5.11: Graphit-Probenthalter** Der Hochtemperatur-Probenthalter ist aus hochreinem, isostatisch gepresstem Graphit gefertigt. Die Schlitze unterhalb der Probenaufnahme verhindern, dass die Graphitröhre vom Induktionsheizer aufgeheizt wird. Die Blende zur Laserstrahlformung wird zusätzlich über eine Kupferspirale wassergekühlt.



**Abb. 5.12: Probenaufnahme und Suszeptor** Das Design der Probenaufnahme (links) wurde angepasst, um sie mit den Geräten in der Feinwerkstatt des Fachbereiches zu fertigen. Der Suszeptor (rechts) kann auf eine angepasste Probenaufnahme über eine Überblattung aufgesetzt und zentriert werden.

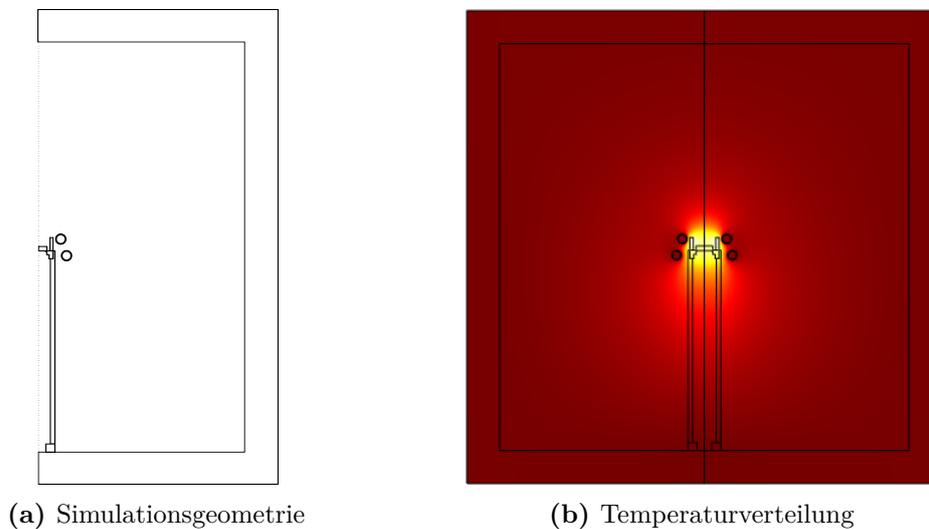
Beim Hochtemperaturprobenthalter kann weiterhin ein Suszeptorring in Form einer Zylinderhülle mit einer Wandstärke von 2 mm und Außendurchmesser von 18 mm (wie Probenthalter) eingesetzt werden, um die Heizleistung insgesamt zu erhöhen. Der Suszeptor kann über eine eingefügte Überblattung auf den Probenthalter aufgesetzt und zentriert werden (siehe Abbildung 5.12 Mitte und rechts). Für den Energietransport wird dabei der Strahlungsaustausch zwischen Suszeptor und Probe ausgenutzt. Da der Suszeptor näher an der Spule liegt, wird er deutlich

stärker als die Probe aufgeheizt und ein Teil der ausgesandten Strahlung wird von der Probe absorbiert. Je größer der Absorptionsgrad der Probe, desto mehr Energie wird übertragen. Es ist außerdem so prinzipiell möglich Proben indirekt zu heizen, die andernfalls auf Grund ihrer elektrischen Eigenschaften nicht oder nur schlecht induktiv erwärmt werden können. Eine Untersuchung der Heizleistungen findet sich im folgenden Abschnitt 5.3.

Auch beim Hochtemperaturprobenhalter ist die Laserstrahlformung an der Probenunterseite von zentraler Bedeutung. Hierfür wurde eine Aluminiumblende mit einem Innendurchmesser von 9,5 mm in die Unterseite der Grundplatte des Probenhalters eingelassen. Damit die Blende vor den hohen Temperaturen geschützt ist, sind in den oberen Teil des Graphitrohrs, das Probenaufnahme und Grundplatte miteinander verbindet, gegenüberliegende, 1,5 mm breite und 50 mm tiefe Schlitzte eingebracht. Diese Schlitzte unterbinden die Bildung von umlaufenden Ringströmen, die durch das Induktionsheizen entstehen, sodass der obere Teil des Tragrohres nahe der Spule nicht aktiv aufgeheizt wird. Die Wärmeübertragung erfolgt also ausschließlich über den Kontakt mit dem heißen Probenhalter.

Die Blende wird zusätzlich mit einer aktiven Wasserkühlung gekühlt. An der Unterseite der Grundplatte kann eine Kupferplatte in direktem Kontakt mit der Blende angeschraubt werden, die wiederum durch eine wasserdurchflossene Spirale aus Kupferrohr temperiert wird. Die Kühlspirale wurde an die Kupferplatte angelötet, um eine möglichst gute Wärmeleitung zu erreichen. Das Kühlwasser wird über Kunststoffschläuche mit einer Durchföhrung an dem rechten Arm der Probenkammer realisiert.

## 5.2 Simulation des Heizkonzeptes



**Abb. 5.13: Simulation des Heizkonzeptes**

(a) zeigt die vereinfachte, rotationsymmetrische Simulationsgeometrie der Kammer mit Probenhalter, Suszeptor, Probe und Induktor.

(b) Beispielhaftes Simulationsergebnis für die Temperaturverteilung in der Probe und Kammer.

Um das Heizkonzept und die Kühlung der Blende vorab zu simulieren wurde in COMSOL eine finite Elemente Simulation eines vereinfachten, rotationsymmetrischen Aufbaus von Probenkammer, Induktor und Probenhalter durchgeführt. Die Simulationsgeometrie ist in Abbildung 5.13a zu sehen und orientiert sich an den tatsächlichen Abmessungen und Materialien der Bauteile. Als Probematerial wurde wahlweise Graphit oder Wolfram ausgewählt und der Innenraum der Kammer ist mit Argon gefüllt.

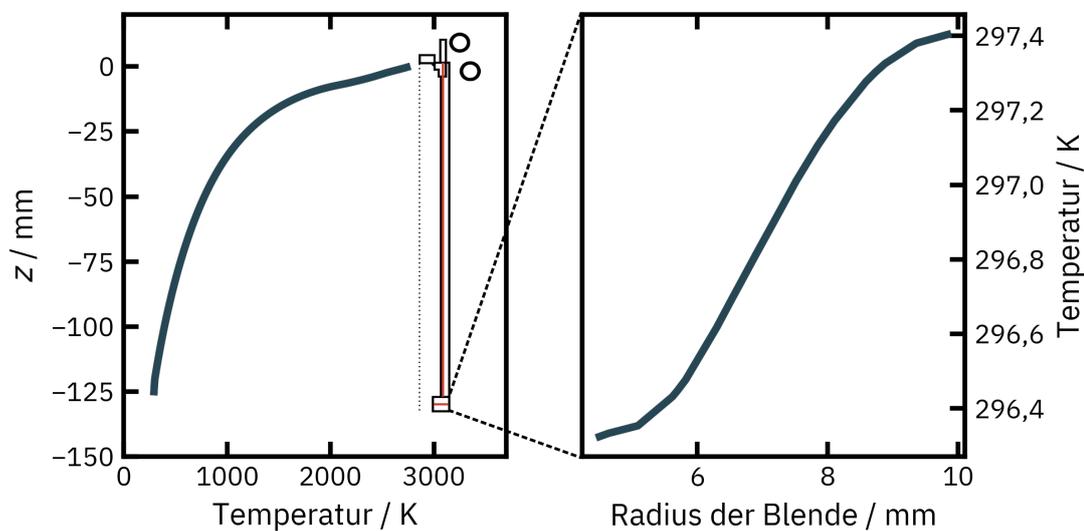
Die Simulation wurde für drei verschiedene Spulenpositionen durchgeführt, so dass sie mittig zur Probenposition in z-Richtung liegt bzw. 2,5 mm nach oben oder unten verschoben wurde. Durch die Spule fließt ein Strom mit einer Stromstärke zwischen 100 A und 750 A. Die Spule wird zur Kühlung bei einer konstanten Massenflussrate mit Wasser durchflossen.

Alle Bauteile haben eine Anfangstemperatur von 293 K, wobei als Randbedingung die Außenwand der Probenkammer auf dieser Temperatur konstant gehalten wird.

Bei der Simulation der physikalischen Effekte wird auf vorgefertigte Module innerhalb der Software zurückgegriffen. Vorrangig werden die induzierten magnetischen Felder durch die stromdurchflossene Spule und damit verbundene induzierte

Wirbelströme betrachtet. Die dadurch entstehende Wärme breitet sich durch den Wärmetransport in Feststoffen und Fluiden und durch Oberfläche-zu-Oberfläche Strahlungstransport in den Bauteilen aus. Für das Probenrohr zeigt sich, dass es aufgrund der eingebrachten Schlitze nicht zu einer induktiven Aufheizung kommt.

Für die notwendigen physikalischen Materialeigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit oder Dichte, wurde auf die Materialdatenbank von COMSOL zurückgegriffen. Für die Probenmaterialien Graphit und Wolfram wurden die elektrische Leitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität temperaturabhängig anhand von Kurvenanpassungen aus der Literatur [50, 51] berechnet. Auch der spezifische Widerstand der Kupferspule wurde temperaturabhängig linearisiert ausgewertet.



**Abb. 5.14: Temperaturverteilung in Tragrohr und Blende**

(links) Die Temperatur im Tragrohr nimmt bei einer Proben­temperatur von 2700 K entlang des Tragerohrs (rote Linie im Inlay) innerhalb der ersten 50 mm deutlich ab und liegt im Bereich der Blende bei 125 mm nahe Raumtemperatur.

(rechts) Die Temperaturverteilung entlang des Radius der gekühlten Blende liegt daher nahe der Raumtemperatur, sodass ihre thermische Ausdehnung vernachlässigbar klein ist.

Abbildung 5.14 zeigt links die Temperaturverteilung entlang der Längsachse des Tragrohrs für eine Proben­temperatur von ca. 2700 K. Die Achse ist in der eingebetteten Skizze der Simulations­geometrie rot markiert. Die Temperatur nimmt insbesondere in den ersten 50 mm stark ab, sodass die Temperatur an der Oberkante der Blende nur noch bei ca. 300 K liegt. Die rechte Abbildung zeigt die Temperatur in der mittleren Schicht der Blende in Abhängigkeit des Radius. Es ist

auch hier nur ein sehr geringer Temperaturgradient über den Blendendurchmesser zu erkennen, leicht oberhalb der Umgebungstemperatur von 293 K. Es ist also keine relevante Ausdehnung der Blende zu erwarten, selbst wenn die Simulation die Wärmeleitung gegebenenfalls unterschätzt.

Somit muss die Laserenergie an der Probenposition zukünftig nicht mehr im Bezug auf die thermische Ausdehnung der Blende korrigiert werden. Bei einer typischen relativen Gesamtunsicherheit der Laserenergie an der Probenposition zwischen 0,4 % und 0,8 %, trug diese Korrektur zuvor (bei Verwendung des Röhrenofens), je nach Ofentemperatur, bis zu 0,3 % dazu bei.

### 5.3 Untersuchung der Probenerwärmung

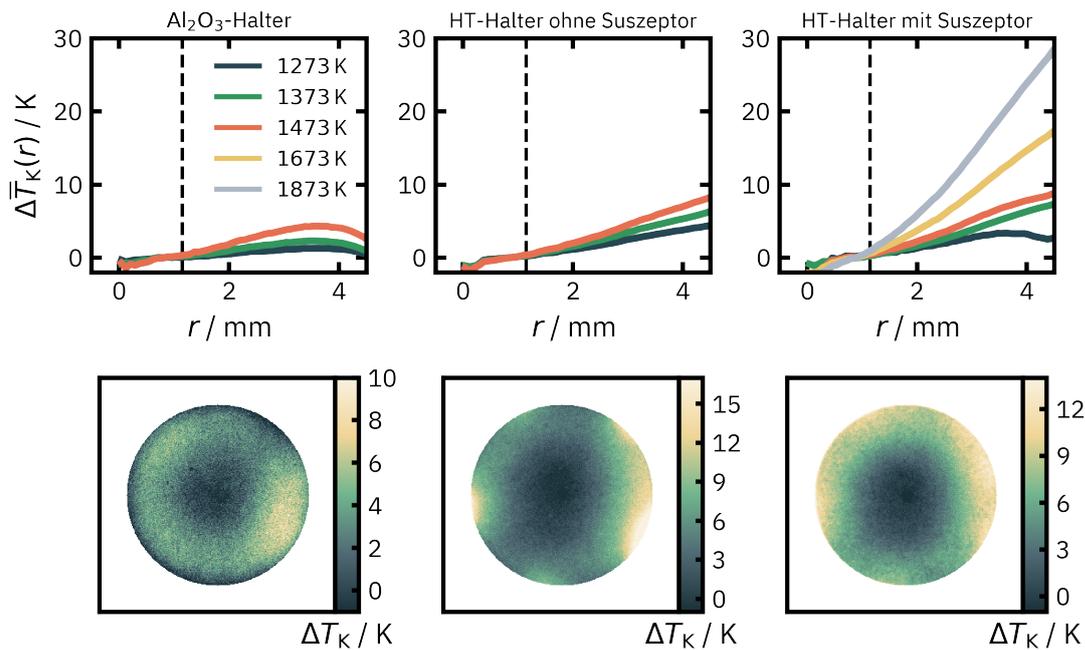
Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die Heizleistung des Induktionsgenerators ausreicht, um Proben aus z.B. Graphit oder Wolfram, die deutlich unterschiedliche spezifische Widerstände besitzen (s. Abbildung 5.2), auf Temperaturen oberhalb von 2500 K zu heizen. Dabei lassen sich bei gleicher Heizleistung unter der Verwendung des Suszeptors für eine Graphitprobe etwa 200 K höhere Temperaturen erreichen.

Für moderate Temperaturen bis etwa 1600 K ergibt sich über einen typischen Messzeitraum eines Thermogramms von 4 s eine Temperaturstabilität mit einer Standardabweichung von  $< 40$  mK um den Mittelwert bei einer Spitze-zu-Spitze Abweichung  $< 50$  mK, was ausreichend stabil ist. Verbleibende Temperaturdrifts können bei der Auswertung des Thermogramms über eine lineare Basislinien-Anpassung berücksichtigt werden. Bei höheren Temperaturen nimmt die mit dem Strahlungsthermometer gemessene Stabilität aufgrund von Gasflimmern in der Kammer scheinbar deutlich ab, was in Abschnitt 7.1 ausführlich besprochen wird.

Für die Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung sollte die Probe im Optimalfall eine homogene Temperaturverteilung aufweisen, insbesondere innerhalb des Messflecks des Strahlungsthermometers (Radius von  $r_M = 2,25$  mm) in der Mitte der Probe. Aufgrund des Skin-Effekts bei der induktiven Erwärmung, ist jedoch eine nach außen radial ansteigende Temperaturverteilung zu erwarten. Um diese zu untersuchen, wurde eine Graphitprobe im Temperaturgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen zusätzlich mit einer kalibrierten Strahldichtekamera [59] betrachtet. Diese verwendet einen Bandpassfilter bei  $\lambda_K = 649,7$  nm und misst für jeden Pixel des Sensorarrays ein zur Strahldichte proportionales Signal  $S_K$ . Das Strahlungsthermometer misst gleichzeitig die mittlere Temperatur in der Probenmitte  $T_{0,LP5}$ . Aus dem Kamerasignal lässt sich dann mit der Wienschen Näherung eine Temperaturdifferenz zur Mitte  $\Delta T_K(r, \phi)$  abschätzen:

$$\Delta T_K(r, \phi) = \frac{\lambda_K T_{0,LP5}^2}{c_2} \cdot \frac{S_K(r, \phi) - \bar{S}_{K,r_M}}{\bar{S}_{K,r_M}}. \quad (5.3)$$

Dabei ist  $\bar{S}_{K,r_M}$  das über die Messfeldfläche des LP5 gemittelte Signal der Kamera. Es wird angenommen, dass der spektrale Emissionsgrad wellenlängenunabhängig ist und über die gesamte Probenoberfläche konstant bei 0,97 liegt. Die resultierende Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche ist in Abbildung 5.15 unten als Falschfarbendiagramm bei einer Temperatur von ca.  $T_{0,LP5} = 1473$  K für verschiedene Probenhalter Konfigurationen gezeigt.



**Abb. 5.15: Temperaturprofil einer Graphitprobe**

(oben) Über schmale Kreisringe gemittelt Temperaturprofil an der Probenoberseite in Abhängigkeit des Radius bei verschiedenen Temperaturen und Probenhalter Konfigurationen

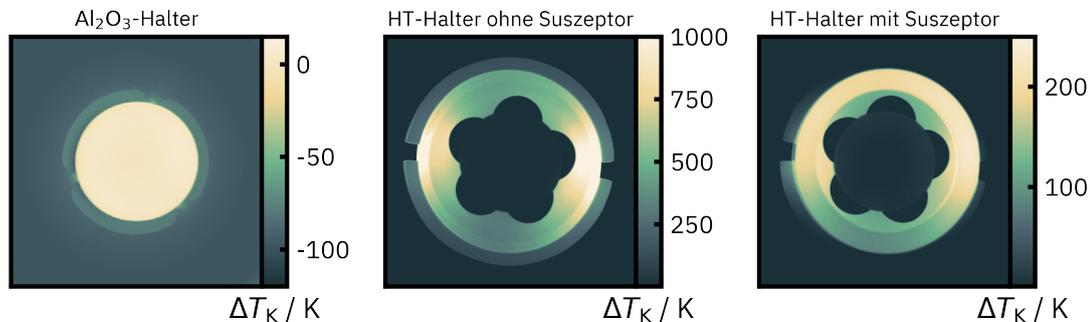
(unten) Falschfarbendarstellung der Temperaturinhomogenität als Differenz zur Probenmitte bei 1473 K

Für den oberen Teil der Abbildung wurde die Temperaturverteilung für verschiedene Temperaturen zwischen 1273 K und 1873 K über konzentrische Kreisringe mit einer breite von 2 Pixeln ( $\approx 0,16$  mm) gemittelt ( $\overline{\Delta T_K}(r)$ ) und in Abhängigkeit des Radius  $r$  aufgetragen.

Zunächst lässt sich für alle Probenhalter eine zum Rand der Probe ansteigende Temperatur erkennen, was sich mit der Theorie und den qualitativen Ergebnissen der Simulation des Heizsystems deckt. Mit zunehmender Probentemperatur steigt dabei auch die Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Rand. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Probenhalter bildet die geringsten Temperaturgradienten aus. Bei dem Hochtemperaturhalter bilden sich etwas stärkere Gradienten aus, wobei die maximale Temperaturdifferenz bei einer Probentemperatur in der Mitte von 1873 K etwa 30 K beträgt.

Innerhalb des Messflecks des Strahlungsthermometers (Fläche links von der gestrichelten Linie) ist die Temperaturabweichung jedoch für alle Temperaturen und Probenhalter kleiner als 1 K. Unter der Annahme, dass die Wärmeleitung innerhalb der Probe nach Eintrag der Laserenergie vorrangig in  $z$ -Richtung entlang

ihrer Dicke dominiert, wird im späteren Verlauf der Arbeit das in Abschnitt 3.3 verwendete Modell für die Temperaturänderung unverändert verwendet. Für nachfolgende Arbeiten könnte auch eine gemessene radiale Temperaturverteilung in das Modell eingepflegt werden, um es ggf. zu verbessern.



**Abb. 5.16: Temperaturprofil der Probenhalter** Falschfarbendarstellung der Temperaturinhomogenität für verschiedene Probenhalter Konfigurationen als Differenz zur Temperatur in der Probenmitte (Graphit), gemessen bei 1473 K.

Besonders bei die Probe im Hochtemperaturhalter ohne Suszeptor (Abbildung 5.15 unten in der Mitte) sind am äußeren Rand deutliche Hotspots zu erkennen. In Abbildung 5.16 ist das Temperaturprofil in einem vergrößerten Bereich, der die Probenaufnahme einschließt dargestellt. Bei der Verwendung des Hochtemperaturhalters ohne Suszeptor zeigen sich besonders in der Probenaufnahme starke Temperaturgradienten. Da das geschlitzte Rohr nicht aktiv geheizt wird, die Probenaufnahme jedoch schon, entstehen im Bereich des Schlitzes, wo die Wärme in der Probenaufnahme nicht abfließen kann, lokal stark erhöhte Temperaturen ( $> 700$  K). An den Spitzen, wo die Probe den Probenhalter berührt, lassen sich daher auch an der Probenoberfläche lokale Maxima in der Temperaturverteilung erkennen.

Das beste Ergebnis erzielt hier der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenhalter: Die Probe wird mit einer guten Temperaturhomogenität an der Oberfläche geheizt, während der Probenhalter sich nur durch Kontakt zur Probe aufheizt. Für den Hochtemperatur-Probenhalter mit Suszeptor lässt sich die beste Heizeffizienz erreichen und gleichzeitig im Vergleich zur Verwendung ohne Suszeptor, die Temperaturgradienten deutlich reduzieren. Dennoch hat auch hier die Probenaufnahme (besonders an den Spitzen) eine deutlich höhere Temperatur ( $\approx 100$  K) als die Probe selbst. Insbesondere bei Untersuchungen nahe des Schmelzpunkts eines Probenmaterials muss diese Temperaturdifferenz berücksichtigt werden, da es sonst zu lokalen Aufschmelzungen an der Probe kommt, sodass diese durch den Halter durchfällt und beschädigt wird.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit wird aufgrund der notwendigen hohen Messtemperaturen der Hochtemperatur-Probenhalter mit Suszeptor verwendet.



# 6 Strahldichtemessung mit einem Array-Spektrometer

Der Einsatz des Induktionsofens ermöglicht es selektiv nur die Probe zu erwärmen, während die wassergekühlte Probenkammer bei niedrigen Temperaturen gehalten wird. Durch die Reduktion der Hintergrundstrahlung kann ein neu eingeführtes Array-Spektrometer verwendet werden, um die Strahldichte der Probe zu analysieren und so den spektralen Emissionsgrad in einem deutlich erweiterten Spektralbereich zu bestimmen (Abschnitt 8.3).

Im folgenden Abschnitt 6.1 werden die Charakteristika des Spektrometers dargestellt und in Abschnitt 6.2 die vorangegangenen Schritte zur Kalibrierung des Gerätes erläutert. Es wurde eine Streulichtkorrektur für die Messung mit dem Array-Spektrometer bestimmt (Abschnitt 6.3.1) und mit einem Unsicherheitsbudget (Abschnitt 6.3.2) versehen. Abschließend wird das Gesamtunsicherheitsbudget für die Messung der spektralen Strahldichte betrachtet (Abschnitt 6.4).

## 6.1 Aufbau des Spektrometers

Bei dem Array-Spektrometer handelt es sich um ein kommerzielles Gerät [60] der Firma Instrument Systems GmbH, das aus einer Teleskop-Optik (TOP200) zum Einkoppeln der Strahlung und einer Detektoreinheit mit Gitterspektrometer (CAS140 CT) besteht. Beide Teile sind mit einer Lichtleitfaser gekoppelt. Eine Übersicht der praxisrelevanten Größen findet sich in Tabelle 6.1.

Das CAS140 CT ist ein Gitterspektrometer mit einer gekreuzten Czerny-Turner-Anordnung im Wellenlängenbereich von 370 nm bis 1100 nm. Die durch die Glasfaser einfallende Strahlung wird durch eine Linse auf den 100  $\mu\text{m}$  Eintrittsspalt fokussiert und anschließend durch einen Kollimierspiegel in einem parallelen Strahlengang auf das Gitter gelenkt. Die Strahlung wird von einem mechanisch geritzten Blazegitter mit einer Gitterkonstante von  $300 \text{ nm}^{-1}$  und einem Blazewellenlänge

**Tab. 6.1: Eigenschaften des Array-Spektrometers** Wesentliche Eigenschaften und Einstellungen des Array-Spektrometers für den Betrieb im dynamischen Emissionsgrad Messplatz.

Eigenschaft	Wert
Spektralbereich / nm	370 ... 1100
Anzahl der Pixel	1044 × 128
Messabstand / m	1
Messfleckgröße / mm	1,7 und 2,5
Integrationszeit / s	$9 \cdot 10^{-3} \dots 60$
Optische Dichte der Filter	10 ... 10000

von 500 nm gebeugt und von einem Fokussierspiegel auf den CCD-Array Detektor abgebildet.

Das CCD-Array ist ein backilluminated CCD Detektor mit  $1044 \times 128$  Pixeln aus Silizium. Diese Bauart ermöglicht die Reduktion der sensitiven Fläche auf die Dicke einer Membran, die von hinten durchleuchtet wird und dadurch hohe Quantenausbeuten von bis zu 90 % bzw. hohe spektrale Empfindlichkeiten erreichen kann. Nach Ende der Integrationszeit werden die induzierten Ladungsträger durch Line-Binning über 122 Zeilen spaltenweise summiert und anschließend gemittelt, um das Rauschen des Detektors zu reduzieren. Über einen Ausleseverstärker und einen 15-bit Analog-Digital-Wandler wird das digitalisierte Messsignal in counts ausgegeben. Der Detektor wird durch ein Peltier-Element auf  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, sodass das thermische Rauschen des Detektors weiter reduziert und die Stabilität verbessert wird.

Um die Signalstärke anzupassen kann die Integrationszeit zwischen 9 ms und 60 s variiert werden. Mit steigender Integrationszeit steigt das Signal, jedoch auch das Dunkelsignal, was das Signal-Rausch-Verhältnis beeinträchtigt. Das Dunkelsignal wird daher für jede Messung einzeln bestimmt und korrigiert. Weiterhin muss die betrachtete Quelle stabil über die Integrationszeit sein (inklusive Mehrfachmessungen).

Die Signalthöhe kann zusätzlich durch integrierte Neutraldichtefilter, die über ein Filterrad ausgewählt werden können, um einen Faktor 10 - 10000 dekadisch abgeschwächt werden.

Die Teleskop-Optik ist mit einem kommerziellen Makroobjektiv (Brennweite 100 mm) ausgestattet welches für den vorliegenden Spektralbereich geeignet ist. Es wird bei größtmöglicher Blendenzahl von  $f/2,8$  betrieben, was den größtmöglichen Strahlungsdurchsatz sicherstellt. Der Messabstand beträgt dabei 1 m, wie beim LP5.

Vor der Einkopplung in die Glasfaser befindet sich in einer Bildebene ein verspiegeltes Blendenrad mit sechs verschieden großen, runden Blenden, die den Messfleck-Durchmesser definieren. Im Messabstand von 1 m sind Messfleckgrößen von bis zu 1,7 mm bis 28 mm möglich. Es werden jedoch in der Praxis nur die beiden kleinsten Blendengrößen mit den nominellen Durchmessern von 0,125 mm und 0,25 mm bzw. Messfleckgrößen von 1,7 mm und 3 mm verwendet, da diese ähnlich groß sind, wie der Messfleck des Strahlungsthermometers. Die am Blendenrad reflektierte Strahlung fällt über einen Spiegel in eine Kamera, die zur Ausrichtung des Spektrometers verwendet werden kann.

## 6.2 Kalibrierung des Spektrometers

Das Verfahren zur Kalibrierung des Spektrometers (abgesehen von der Streulichtkorrektur) ist in einer vorangegangenen Masterarbeit beschrieben [61]. Es wurden verschiedene Effekte und Korrekturen berücksichtigt, die im Folgenden kurz aufgelistet sind. Die Messgröße der spektralen Strahldichte kann unter Berücksichtigung aller Korrekturen nach Gleichung 6.1 berechnet werden:

$$L_M(\lambda) = \frac{S_{\text{kor}}(\lambda, t_{\text{int}}) \cdot A_{\text{SSE}}(\lambda) \cdot A_{\text{NL}}}{R_{\text{Kal}}(\lambda) \cdot t_{\text{int}} \cdot \tau_{\text{OD}}(\lambda) \cdot \tau_{\text{F}}(\lambda)} \quad (6.1)$$

$$\text{mit } \mathbf{S}_{\text{kor}}(t_{\text{int}}) = \mathbf{C} \times (\mathbf{S}_M(t_{\text{int}}) - \mathbf{S}_{\text{dark}}(t_{\text{int}})), \quad (6.2)$$

wobei  $S_{\text{kor}}(\lambda, t_{\text{int}})$  das Element  $i$  aus Vektor  $\mathbf{S}_{\text{kor}}(t_{\text{int}})$  ist (analog für  $S_M$  und  $S_{\text{dark}}$ ). Die einzelnen Faktoren werden im folgenden kurz beschrieben.

**Messsignal  $S$ :** Die Messgröße  $S(x, t_{\text{int}})$  des Spektrometers ist der ausgegebene digitale Wert des 15-bit Analog-Digitalwandlers und ist in  $S_{\text{max}} = 2^{15} - 1 = 32767$  Digitalisierungsstufen unterteilt. Jedes Pixel  $x$  erzeugt dabei einen Wert (Element  $i$  im Vektor  $\mathbf{S}$ ). Um statistisches Rauschen zu verbessern, wird über  $N$  Messungen intern gemittelt.

Es wird vor jeder Messung ein pixelabhängiges Dunkelsignal  $S_{\text{dark}}(x, t_{\text{int}})$  aufgezeichnet, welches unter den selben Messbedingungen für  $t_{\text{int}}$  und  $N$  gemessen wird. Das Messsignal  $S_M(x, t_{\text{int}}) - S_{\text{dark}}(x, t_{\text{int}})$  ist die Dunkelsignal korrigierte Größe, wobei sich die einzelnen Unsicherheiten aus der Standardabweichung bei der Mittelwertbildung ergibt.

**Streulichtkorrekturmatrix  $\mathbf{C}$ :** Die verwendete Streulichtkorrektur wird ausführlich in Abschnitt 6.3 besprochen. Das Streulicht korrigierte Messsignal  $\mathbf{S}_{\text{kor}}$  ergibt sich aus Gleichung 6.2 durch Matrizenmultiplikation des Messsignals mit der Streulichtmatrix  $\mathbf{C}$ .

**Wellenlängenkalibrierung  $\lambda(x)$ :** Durch die Wellenlängenkalibrierung wird jedem Pixel  $x$  des CCD-Arrays eine Wellenlänge  $\lambda$  zugeordnet. Hierzu wurden die Spektrallinien verschiedener Spektrallampen (Niederdruck-Entladungslampen) untersucht und über eine Gaußsche Linienformanpassung der Zentralpixel der charakteristischen Peak-Wellenlängen zugeordnet [62].

Die Kalibrierung wird durch ein Polynom 2. Grades (Gleichung 6.3) auf den gesamten Pixelbereich inter- und extrapoliert.

$$\lambda(x) = (287,6 + 0,8270 x + -4,004 \cdot 10^{-5} x^2) \text{ nm} \quad (6.3)$$

Die Standardunsicherheit der Wellenlängenkalibrierung beträgt  $u(\lambda) = 0,5 \text{ nm}$  und ergibt sich aus der quadratischen Addition der Unsicherheit der Bestimmung des Zentralpixels und den Residuen der Fitfunktion für  $\lambda(x)$  und kann über den gesamten Wellenlängenbereich als konstant betrachtet werden.

Die Pixelabhängigkeit der Größen aus Gleichung 6.1 sind bereits durch die entsprechende Wellenlängenabhängigkeit ausgedrückt.

**Size of Source Effekt  $A_{\text{SSE}}(\lambda)$ :** Der Umfeldfaktor oder Size-of-Source Effekt (SSE) beschreibt, wie das Messgerät auf Streustrahlung beim Betrachten verschieden großer (oder auch inhomogener) Strahlungsquellen reagiert [63–65]. Unterschiedliche optische Effekte, wie interne Streuung, Beugungen oder Aberrationen, haben zur Folge, dass der Messfleck nicht eindeutig definiert ist. Strahlung aus dem inneren des Messflecks können heraus gebeugt und Strahlung von außerhalb hinein gestreut werden. Der SSE beschreibt somit die Abweichung des tatsächlichen Messfeldes von dem durch die geometrische Optik bestimmten idealen Messfeld.

Dieser Effekt ist bei Array-Spektrometern nicht zu vernachlässigen. Der SSE wurde mit einer indirekten Methode [66] unter Verwendung einer auf Strahldichte stabilisierten Ulbrichtkugel und unterschiedlich großen, kreisrunden Blenden gemessen. Als breitbandige Strahlungsquelle wurde eine 20 W Halogenlampe verwendet und der SSE wellenlängenabhängig für Quellgrößen zwischen 3 mm und 70 mm bestimmt [61].

Es wird in diesem Fall eine Korrektur von der Messsituation bei der Strahldichtekalibrierung des Spektrometers mit einem Quellen Durchmesser von 20 mm auf die Messung von Proben von 10 mm Durchmesser bei der dynamischen Emissionsgradmessung vorgenommen. Dieses wird durch den wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor  $A_{\text{SSE}}(\lambda)$  mit entsprechender Unsicherheit berücksichtigt (etwa 0,5 %).

**Integrationszeit  $t_{\text{int}}$ :** Das Messsignal wird während der Integrationszeit  $t_{\text{int}}$  integriert bzw. die induzierten Ladungsträger aufsummiert, bevor es ausgelesen wird. Damit die Messgröße unabhängig von der Integrationszeit ist, wird in Gleichung 6.1 das Messsignal  $S/t_{\text{int}}$  betrachtet. Die Standardunsicherheit der Integrationszeit

wurde im Rahmen der Nichtlinearitäts-Untersuchungen als  $u_{\text{rel}}(t_{\text{int}}) = 0,001$  bestimmt.

**Nichtlinearitätskorrektur  $A_{\text{NL}}$ :** Abweichungen von einer idealen Proportionalität zwischen einfallender Strahlungsenergie und resultierendem Spektrometer-Signal werden im allgemeinen als Nichtlinearitäten (NL) bezeichnet. Diese können an verschiedenen Stellen im System entstehen, können unter anderem mit der Verstärkerelektronik, Sättigungs- und Übersprechverhalten des CCD-Detektors oder Ungenauigkeiten in der Messung der Integrationszeit zusammenhängen.

Die Nichtlinearitäten bezüglich der Integrationszeit und der Strahlungsenergie wurden mit einer additiven Messmethode mit dem Superpositionsprinzip untersucht [67]. Es zeigt sich, dass bei Aussteuerung des Messsignals von mindestens  $0,005 \cdot S_{\text{max}}$  eine Nichtlinearität von maximal  $1 \pm 0,005$  auftritt. Zu höheren Aussteuerungen verringert sich diese auf maximal  $1 \pm 0,001$ . Der Nichtlinearitätskorrekturfaktor wird daher auf  $A_{\text{NL}} = 1$  gesetzt und dessen Standardunsicherheit durch einen funktionalen Zusammenhang beschreiben:

$$u(A_{\text{NL}}, \lambda) = 4,134 \cdot 10^{-3} e^{-5,623 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{S(\lambda)}{S_{\text{max}}}} + 7,141 \cdot 10^{-4} \quad (6.4)$$

Messsignale mit zu geringer oder zu hoher Aussteuerung werden aufgrund der stark ansteigenden Nichtlinearität im Weiteren von den Messergebnissen ausgeschlossen .

**Transmissionsgrad der internen Filter  $\tau_{\text{OD}}(\lambda)$ :** Mit den internen Neutraldichtefiltern kann das Messsignal um bis zu vier Größenordnungen abgeschwächt werden. Der Transmissionsgrad  $\tau(\lambda)$  dieser Filter wurde mit Hilfe eines Hochtemperatur-Hohlraumstrahlers bei 1300 K als stabile Quelle bestimmt.

**Transmissionsgrad des Austrittsfensters  $\tau_{\text{F}}(\lambda)$ :** Bei der Emissionsgradmessung wird die Probe in der Probenkammer durch ein Austrittsfenster betrachtet, sodass dessen spektraler Transmissionsgrad  $\tau_{\text{F}}(\lambda)$  ebenfalls berücksichtigt werden muss.

**Spektrale Strahldichteempfindlichkeit  $R_{\text{Kal}}(\lambda)$ :** Für die Bestimmung der spektralen Strahldichteempfindlichkeit wurde ebenfalls ein Hochtemperatur-Hohlraumstrahler (HTBB) mit bekanntem Emissionsgrad bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1300 K und 3000 K betrachtet. Zur Messung der Temperatur des

HTBBs wird ein gemäß ITS-90 kalibriertes Strahlungsthermometer als Transfernormal verwendet. Die spektrale Strahldichteempfindlichkeit ergibt sich dann aus dem Verhältnis des auf die Integrationszeit normierten und Streulicht korrigierten Messsignals des Spektrometers und der berechenbaren Strahldichte des HTBBs.

## 6.3 Streulichtmatrix

Array-Spektrometer bieten im Gegensatz zu mechanisch scannenden Spektrometern oder Monochromatoren die Möglichkeit eine spektrale Verteilung in sehr kurzer Zeit aufzuzeichnen. Dies gelingt durch simultane, wellenlängenabhängige Abbildung des Eintrittsspalts über ein dispersives Element auf benachbarte Pixel des Detektor-Arrays.

Idealerweise würde nur die spektrale Information der eingehenden Strahlung über einen bestimmten Raumwinkelanteil wellenlängenaufgelöst auf je ein Element des Detektors abgebildet werden. Durch das Bandpass-Verhalten des Spektrometers wird selbst monochromatische Strahlung durch die Beugung am Gitter aufgeweitet und örtlich verschmiert auf das Detektor Array abgebildet. Diese Strahlung wird dann als Gauß-Kurve spektral verbreitert gemessen (Punktspreizfunktion, PSF).

In der Praxis wird jedoch zusätzlich spektrale Streustrahlung detektiert. Diese kann von der Größe und spektralen Verteilung der betrachteten Quelle abhängen, die ungewollt durch die optischen Komponenten eingebracht und gestreut wird. Hierzu zählen Reflektionen an Oberflächen innerhalb des Spektrometers und Abbildungsfehler, aber auch Beugungen höherer Ordnung am Gitter oder Fluoreszenz. Die Streustrahlung kann hierbei auch von außerhalb des Field-of-VIEWS des Gerätes eintreten und auch Strahlung außerhalb des sensitiven spektralen Bereichs beinhalten [68–70].

Unterscheidet sich die spektrale Verteilung der Referenzquelle, die zur Kalibrierung der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers verwendet wurde stark von der spektralen Verteilung der zu untersuchenden Quelle, kann die Streustrahlung zu besonders großen Abweichung führen.

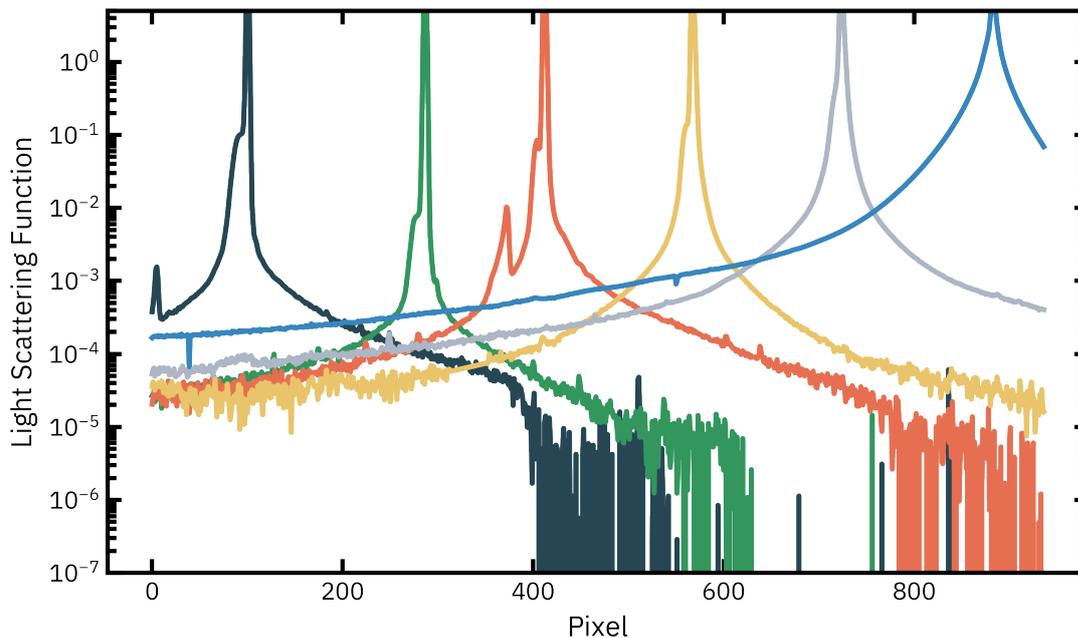
Das hier verwendete Array-Spektrometer wurde hinsichtlich der spektralen Streustrahlung mit der Methode von Zong et al. [71] untersucht und entsprechend korrigiert. Diese verwendet einen simplen Ansatz, der sich in der Anwendung der Korrektur auf eine Matrizenmultiplikation reduzieren lässt und somit schnell und einfach in der Handhabung funktioniert. Im Folgenden ist das Verfahren für die Bestimmung dieser sogenannten Streulichtmatrix im Detail erläutert.

### 6.3.1 Bestimmung der Streulichtmatrix

Der Einfluss der spektralen Streustrahlung auf das Spektrometer kann durch Messung vieler monochromatischer Spektrallinien erfolgen. Dabei tritt spektrale Streustrahlung nur außerhalb des spektralen Bandpasses für diese Wellenlänge auf,

der das gewünschte Messsignal beinhaltet. Der Bandpassbereich wird im folgenden als in-band (IB) bezeichnet.

Die relative Signalantwort des Spektrometers für Pixel  $i$  auf monochromatische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_j$ , die auf den zentralen Pixel  $j = J$  fällt, wird Light Scattering Function (LSF) genannt und mit  $f_{\text{LSF},i,J}$  gekennzeichnet. Die LSF ist vergleichbar mit der PSF für die Bandpassfunktion. Eine Auswahl an LSF für monochromatischer Strahlung verschiedener Wellenlänge ist in Abbildung 6.1 zu sehen.



**Abb. 6.1: Linienspreizfunktion** Die Linienspreizfunktionen sind auf ihr Maximum normiert und für verschiedene monochromatische Eingangstrahlung in Abhängigkeit der detektierenden Pixel des CCD-Sensors aufgetragen. Besonders für Eingangstrahlung mit hohen Wellenlängen fällt ein großer Teil der detektierten Strahlung in den out-of-band Bereich.

Diese Messungen wurden in der PTB Braunschweig mit PLACOS [68, 69, 72, 73], tuneable Pulsed Laser for Advanced Characterisation of Spectroradiometers, durchgeführt. Dieser Messplatz nutzt einen Nd:YAG Laser unter Frequenzverdrehung bei einer Wellenlänge von 355 nm als Pumplaser (Repetitionsrate von 20 Hz und Pulsdauer von 5 ns) für einen optisch parametrischen Oszillator, welcher die Einstellung der ausgegebenen Wellenlänge zwischen 410 nm – 2200 nm erlaubt.

Die Laserstrahlung wird über dichroitische Spiegel, die die restliche Pumpstrahlung entfernen, in eine Ulbrichtkugel reflektiert. Diese dient als homogener Lam-

bertscher Strahler, der mit dem Array-Spektrometer betrachtet wird.

Insgesamt wurden so 150 LSFs aufgenommen, die gleichmäßig über den Bereich zwischen Pixel 15 und Pixel 910 verteilt sind. Das entspricht einem Wellenlängenbereich von etwa 380 nm bis 1080 nm. Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Integrationszeiten durchgeführt, um den großen Dynamikbereich zwischen den Peaks und der Streustrahlung angemessen aufzulösen. So können auch Streustrahlungsanteile berücksichtigt werden, die andernfalls unter der 1 count Grenze liegen würden.

Die gemessene Streustrahlung liegt typischerweise im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  (siehe Abbildung 6.1). Für größere Wellenlängen (Spektren in *grau* und *hellblau*) ist ein Anstieg bis in den Bereich von  $10^{-1}$  erkennbar, was die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Streustrahlung zeigt. Die LFSs zeigen oftmals eine links vom IB-Bereich ausgeprägte Schulter, die typischerweise durch Interreflektionen innerhalb des Spektrometers verursacht wird. Das dunkelblaue bzw. rote Spektrum zeigt auch einen Nebenpeak, der vermutlich durch Irregularitäten des Gitters verursacht wird.

Die Streulichtverteilung (SDF), als  $d_{i,J}$  gekennzeichnet, kann aus der LSF unter Berücksichtigung des IB-Bereiches nach Gleichung 6.5 berechnet werden. Die LSF wird über die Fläche des IB-Bereiches normiert und der IB-Bereich anschließend null gesetzt. Der IB-Bereich erstreckt sich hierbei um  $\pm 6$  Pixel um den Zentralpixel  $J$  (empirisch bestimmt).

$$d_{i,J} = \begin{cases} \frac{f_{\text{LSF},i,J}}{\sum_{i \in \text{IB}} f_{\text{LSF},i,J}} & i \in \text{IB} \\ 0 & i \notin \text{IB} \end{cases} \quad (6.5)$$

Aus den SDF kann im Anschluss eine  $n \times n$  Streulichtverteilungsmatrix  $\mathbf{D}$  erstellt werden, deren Spalten mit den einzelnen SDFs gefüllt wird (siehe Gleichung 6.6). Dabei ist  $n = 937$  die Anzahl an nutzbaren Pixeln. Jede Spalte wird mit der SDF des jeweiligen Zentralpixels der LSF besetzt, sodass der Zentralpixel bzw. IB-Bereich in der Diagonalen der Matrix verläuft. Zwischen den 150 gemessenen Spalten der Streulichtverteilungsmatrix werden die fehlenden Spalten entlang der Diagonalen interpoliert bzw. die äußeren Spalten extrapoliert, da die Streulichtverteilungen im Abhängigkeit vom Zentralpixel einen erfahrungsgemäß stetigen Verlauf aufweisen.

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} d_{1,1} & d_{1,2} & \dots & d_{1,n} \\ d_{2,1} & d_{2,2} & \dots & d_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{n,1} & d_{n,2} & \dots & d_{n,n} \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

Betrachtet man nun eine breitbandige Strahlungsquelle, kann der Streulichtanteil  $y_{\text{Streu},i}$  am Pixel  $i$  mit Gleichung 6.7 ausgedrückt werden. Hierbei werden die eigentlichen Strahlungsleistungen  $y_{\text{IB},j}$  im IB-Bereich um den jeweiligen Zentralpixel  $j$  mit der entsprechenden Streulichtverteilung multipliziert und aufsummiert. Ein weiterer Streulichtanteil  $\delta_{\text{Streu},i}$  kann durch Streustrahlung außerhalb des spektralen Messbereiches des Spektrometers resultieren. Dieser kann für das verwendete Array-Spektrometer jedoch ignoriert werden, da der aufgelöste Spektralbereich den kompletten sensitiven Bereiches des Siliziumdetektors umfasst.

$$y_{\text{Streu},i} = \sum_{j=1}^n (d_{i,j} y_{\text{IB},j}) + \delta_{\text{Streu},i} \quad (6.7)$$

Das gemessene Signal  $\mathbf{Y}_M$  kann nun in vektorieller Form mit  $n$  Zeilen ausgedrückt werden und ist die Summe der wahren IB-Strahlung  $\mathbf{Y}_{\text{IB}}$  und der Streustrahlung  $\mathbf{Y}_{\text{Streu}}$  (siehe Gleichung 6.8). Dieser Zusammenhang kann mit der Streulichtverteilungsmatrix  $\mathbf{D}$  und einer  $n \times n$  Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$  beschreiben werden.

$$\mathbf{Y}_M = \mathbf{Y}_{\text{IB}} + \mathbf{Y}_{\text{Streu}} = [\mathbf{I} + \mathbf{D}] \mathbf{Y}_{\text{IB}} \quad (6.8)$$

Die Streulichtmatrix  $\mathbf{C}$  ist dann das Inverse dieser zusammengesetzten Matrix. Das streulichtkorrigierte Spektrum  $\mathbf{Y}_{\text{IB}}$  kann also durch eine simple Matrizenmultiplikation aus dem gemessenen Spektrum berechnet werden.

$$\mathbf{Y}_{\text{IB}} = [\mathbf{I} + \mathbf{D}]^{-1} \mathbf{Y}_M = \mathbf{C} \mathbf{Y}_M \quad (6.9)$$

### 6.3.2 Unsicherheit der Streulichtkorrektur

Die Betrachtung der Unsicherheit der Streulichtmatrix wird anhand einer Veröffentlichung von Schinke et al [74] durchgeführt, die sich auf die hier verwendete Methode zur Streulichtkorrektur bezieht. Es wird ein Monte-Carlo-Ansatz zur Bestimmung der Unsicherheit der Streulichtmatrix verfolgt, in welchem diverse

Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Unsicherheitskomponenten kurz besprochen.

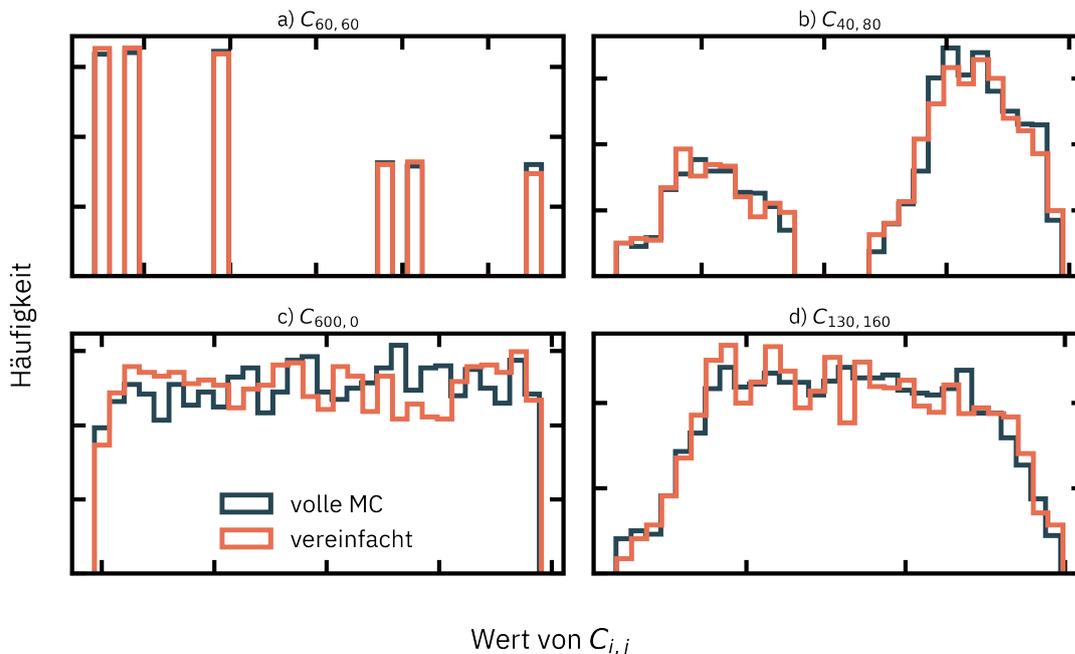
**Detektorrauschen und Dunkelstrom-Drift** Da der Detektor des verwendeten Spektrometers aktiv gekühlt ist, weist er ein geringes Rauschen auf. Ein Unsicherheit der Streulichtmatrix durch eine Drift im Dunkelsignal (wird für jede Messung erneut bestimmt) wird daher als vernachlässigbar angesehen. Nach der Dunkelstromkorrektur kann es bei den LSFs jedoch zu negativen Werten kommen, da das gemessene Signal abseits der Laserpeaks sehr nahe bei dem Dunkelstromsignal liegt. Daher wird ein rechteckverteilter Unsicherheitsbeitrag  $u_{\text{Rausch}}$  berücksichtigt, indem ein zufälliger Offset  $\Delta f_{\text{LSF}}$  im Bereich von  $-u_{\text{Rausch}} < \Delta f_{\text{LSF}} < u_{\text{Rausch}}$  bei jedem Monte-Carlo Durchgang auf die Basislinie der LSFs addiert wird. Der Unsicherheitsbeitrag wurde aus den normierten LSFs (s. Abbildung 6.1) mit  $u_{\text{Rausch}} = 5 \cdot 10^{-7}$  (counts) abgeschätzt.

**Definition des In-Band-Bereichs** Aus Abbildung 6.1 wird ebenfalls die Bedeutung der Wahl des IB-Bereichs deutlich. Während die LSFs bei Zentralpixeln unterhalb von 800 sehr steile abfallende Flanken aufweisen (seitlich des Peaks ca. 1 % des maximalen Signals), weisen LSFs oberhalb davon (*blaue*) deutlich verbreiterte Flanken auf (ca. 10 % des maximalen Signals), sodass der IB-Bereich nicht mehr eindeutig zu identifizieren ist. Nach einer Analyse der Peakbreite (FWHM) aller 150 LSFs liegt der mittlere IB-Bereich innerhalb von 5 Pixeln um den Zentralpixel und wird daher auch für die LSFs mit hohem Zentralpixel so angenommen. Für die Monte-Carlo Methode wird der IB-Bereich entweder als mittlerer IB-Bereich gewählt oder zusätzlich zufällig auf der linken oder rechten Seite um 1 Pixel vergrößert.

**Out-of-Range-Streulicht** Der Messbereich des Spektrometers umfasst nahezu den gesamten sensitiven Bereich des Detektors, wie sich in der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit durch steil abfallenden Flanken an den Rändern des Spektralbereichs zeigt [61]. Daher wird der Einfluss von Out-of-Range Streulicht vernachlässigt.

**Anzahl der LSFs** Die Anzahl und die Verteilung der LSFs ist maßgeblich für die Berechnung der Streulichtkorrektur. Werden zu wenig LSFs für die Berechnung herangezogen können wichtige spektrale Strukturen (z.B. Schultern, Nebenpeaks) nicht erfasst werden. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, werden für die Monte-Carlo Berechnung entweder alle 150 LSFs einbezogen oder jede 4. (= 113 LSFs) bzw. jede 3. (= 100 LSFs) LSFs vorab ausgeschlossen

Bei der Monte-Carlo Berechnung der Streulichtmatrix werden nun Gleichungen 6.5 bis 6.9 herangezogen und die oben genannten Unsicherheitskomponenten berücksichtigt, sodass sich für jedes Element der Streulichtmatrix eine Verteilung ergibt. Die 4 wesentlichen Verteilungsarten sind in Abbildung 6.2 dargestellt (*blaues Histogramm*).



**Abb. 6.2: Verteilungen der einzelnen SLM Elemente** Bei der Monte-Carlo Berechnung ergeben sich überwiegend 4 verschiedene diskrete Verteilungsformen a) - d) für die einzelnen Elemente  $C_{i,j}$  der Streulichtmatrix. Dargestellt sind sowohl die Ergebnisse der vollen Monte-Carlo Berechnung (*blau*) als auch die vereinfachte Berechnung (*rot*).

Für die Elemente  $C_{i,j}$  entlang der Diagonalen der Streulichtmatrix ergibt sich eine sehr scharfe Verteilung mit mehreren schmalen Bändern (a), die auf die Variation des IB-Bereiches und der Anzahl der LSFs zurückzuführen sind. Nahe der Diagonalen zeigen sich häufig 2 oder mehr verbreiterte Peaks (b), die sich auch überlappen können, was durch den zunehmend relevanten Rauschbetrag zu erklären ist. Dieser Beitrag wird dominant für weiter abseitsgelegene Elemente der Streulichtmatrix (c und d).

Da die Berechnung der Streulichtmatrix rechenintensiv ist, wird für die spätere Streulichtkorrektur eines Messsignals zur Berechnung der Strahldichte nach Gleichung 6.1 (ebenfalls via Monte-Carlo, Abschnitt.6.4) eine vereinfachte Darstellung der Verteilungen der einzelnen Streulichtmatrix Elemente verwendet. Dadurch

**Tab. 6.2: Variation des IB-Bereichs und der Anzahl der verwendeten LSFs bei der Streulichtmatrix Berechnung**

	IB-Bereich linksseitig vergrößert	IB-Bereich normal	IB-Bereich rechtsseitig vergrößert
150 LSFs	$C^{\text{LSF, IB, 1}}$	$C^{\text{LSF, IB, 2}}$	$C^{\text{LSF, IB, 3}}$
113 LSFs	$C^{\text{LSF, IB, 4}}$	$C^{\text{LSF, IB, 5}}$	$C^{\text{LSF, IB, 6}}$
100 LSFs	$C^{\text{LSF, IB, 7}}$	$C^{\text{LSF, IB, 8}}$	$C^{\text{LSF, IB, 9}}$

kann auf eine volle Monte-Carlo Berechnung der Streulichtkorrektur verzichtet werden.

Die volle Monte-Carlo Verteilung wird dabei durch die Summe der Verteilungen beschrieben, die sich ergeben, wenn man jeden Unsicherheitsbeitrag in seiner statistischen Verteilung unabhängig betrachtet. Zunächst wird die Unsicherheitskomponente der Streulichtmatrix durch die rauschabhängige Unsicherheit in den LSFs betrachtet. Die Monte-Carlo Berechnungen von oben werden nun wiederholt unter ausschließlicher Berücksichtigung des rechteckverteilten Offsets in den LSFs. In der Monte-Carlo Verteilung ergibt sich für jedes Element  $C_{i,j}$  der Streulichtkorrektur ebenso eine Rechteckverteilung, die anhand ihres Mittelwerts und halben Breite  $a_{i,j}^{\text{Rausch}}$  vollständig beschrieben wird. Da die Variation der IB-Bereichs und die Anzahl der verwendeten LSFs keine statistische Unsicherheit mit sich führen, ergeben sich hier bei der Berechnung der Streulichtmatrix stets die gleichen Werte. Daher werden, wie in Tabelle 6.2 gezeigt, 9 Streulichtmatrizen  $C^{\text{LSF, IB, }k}$  (mit  $k = 1, \dots, 9$ ) berechnet, die jeweils eine Kombination aus einer Variation der beiden Größen beinhalten.

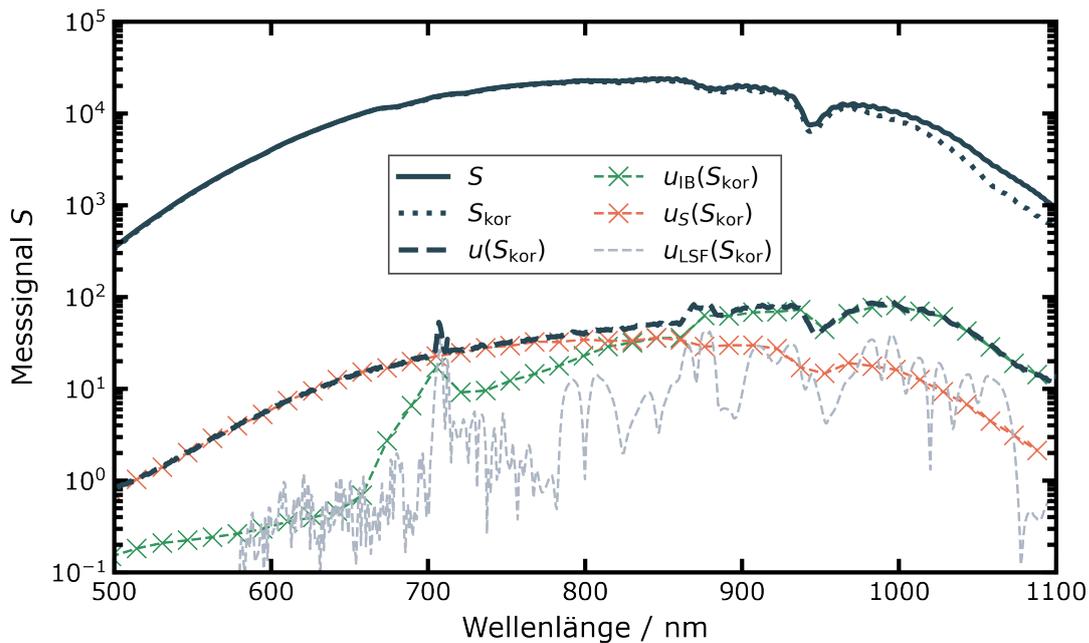
Randomisierte Elemente der Streulichtmatrix  $C_{i,j}^{\text{MC}}$  lassen sich dann nach

$$C_{i,j}^{\text{MC}} = C_{i,j}^{\text{LSF, IB, }k} + h_{i,j} \cdot a_{i,j}^{\text{Rausch}} \quad (6.10)$$

mit zufälligem, ganzzahligem  $k = 1, \dots, 9$  und einer gleichverteilten reellen Zufallszahl  $h_{i,j}$  auf dem Intervall  $-1 < h_{i,j} < 1$  in vereinfachter Weise unter geringerem Rechenaufwand bestimmen.

Die sich ergebenden Verteilungen einzelner  $C_{i,j}$  sind ebenfalls in Abbildung 6.2 (rotes Histogramm) zu sehen. Um die augenscheinliche Übereinstimmung der zu Grunde liegenden Verteilungsform zu bestätigen wurde ein Anderson-Darling Test [75] durchgeführt. Dieser prüft die Nullhypothese, ob zwei Stichproben aus der selben Grundgesamtheit gezogen wurden. Betrachtet man die diskreten Verteilungen der Matrixelemente  $C_{i,j}$ , zeigt sich, dass in 95 % der Fälle der  $p$ -Wert

größer als 0.05 ist und somit die Nullhypothese bestätigt wird. Somit kann für die spätere Monte-Carlo Berechnung der Strahldichte die vereinfachte Form der Streulichtkorrektur verwendet werden. Die Ergebnisse der Streulichtkorrektur und Unsicherheitsberechnung wurden exemplarisch mit voller Monte-Carlo Methode und vereinfachter Berechnung durchgeführt und verglichen, wobei kein signifikanter Unterschied erkennbar war.

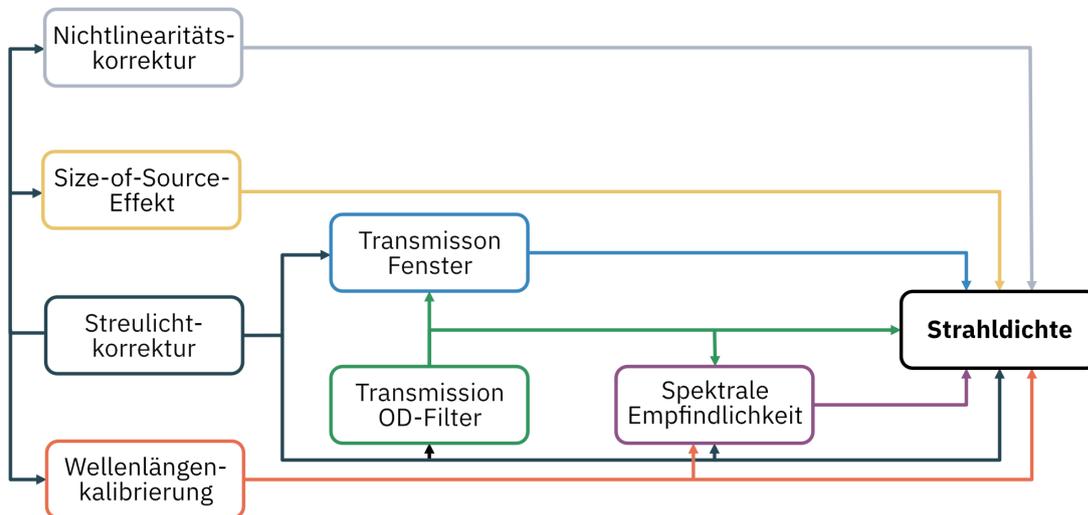


**Abb. 6.3: Unsicherheit der Streulichtkorrektur** Gemessenes Signal  $S$  (blau, durchgezogen) und Streulicht korrigiertes Signal  $S_{\text{kor}}$  (blau, gepunktet) einer Wolfram Probe bei 1500 K. Die absolute Unsicherheit  $u(S_{\text{kor}})$  (blau, gestrichelt) setzt sich aus den Beiträgen bzgl. der Wahl des IB-Bereiches  $u_{\text{IB}}(S_{\text{kor}})$  (grün), der Anzahl der LSFs  $u_{\text{LSF}}(S_{\text{kor}})$  (grau) und der statistischen Unsicherheit des Messsignals selbst  $u_S(S_{\text{kor}})$  (rot) zusammen.

Exemplarisch ist für das Messsignal (blau, durchgezogen) beim Vermessen einer sandgestrahlten Wolframprobe bei 1500 K in Abbildung 6.3 das Streulicht korrigierte Signal (blau, gepunktet) und dessen Unsicherheit (blau, gestrichelt) gezeigt. Die relative Unsicherheit liegt für Wellenlängen kleiner als 850 nm bei unter 0,5 % und steigt dann zu 1100 nm auf ca 2 % an. Die Unsicherheit der Streulichtkorrektur wird bei hohen Wellenlängen, wie erwartet, durch die Wahl des IB-Bereiches dominiert ( $u_{\text{IB}}(S_{\text{kor}})$ ). Zu niedrigeren Wellenlängen dominiert die Unsicherheit des Messsignals selbst ( $u_S(S_{\text{kor}})$ ), da dort typischer Weise aufgrund des spektralen Gangs der Planckschen Strahlung und der geringeren Empfindlichkeit des Sensors

geringe Detektorsignale resultieren. Die Anzahl der LSFs ( $u_{\text{LSF}}(S_{\text{kor}})$ ) und die statistische Unsicherheit der einzelnen LSF (im Diagramm ausgespart, liegt im Bereich von  $1 \cdot 10^{-2}$ ) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

## 6.4 Unsicherheit bei der Bestimmung der spektralen Strahldichte



**Abb. 6.4: Korrelationen bei der Spektrometer-Messung** Schematische Darstellung, wie die charakterisierten Effekte bei der Strahldichtemessung verknüpft sind. Die Korrelationen werden in der Monte-Carlo Methode zur Unsicherheitsbestimmung berücksichtigt.

Bei der Berechnung der spektralen Strahldichte aus den Messdaten des Array-Spektrometers wird ebenfalls auf ein angepasstes adaptives Monte-Carlo Verfahren, wie später auch in Abschnitt 7.2, zurückgegriffen.

Eine Besonderheit ist dabei, dass bei der Bestimmung der Strahldichte viele eingehende Messungen zur Charakterisierung (s. Auflistung in Abschnitt 6.2) des Systems und der Kalibrierschritte stark mit einander korreliert sind. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

Da die Streulichtkorrektur auf jedes gemessene Signal angewandt werden muss, ist sie auch mit allen untersuchten Größen korreliert und muss auch auf das Signal zur Bestimmung der spektralen Strahldichte angewandt werden. Die Wellenlängenkalibrierung z.B. ist nur mit der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit (Berechnung der Planckschen Strahlung) verknüpft und dient als Wellenlängenskala für die Strahldichte. Außerdem hat sie auch einen Einfluss auf die spätere Emissionsgradberechnung. Da z.B. die Transmissionsgradmessungen oder Size-of-Source Messungen pixelweise erfolgen können, besteht hier keine Korrelation. Der Transmissionsgrad der optischen Dichtefilter beeinflusst, je nach Verwendung, jedoch gleich mehrere Zwischenschritte.

Um alle Verknüpfungen zu berücksichtigen, wird bei der Monte-Carlo Methode jeweils auf die Rohdaten der verschiedenen Charakterisierungsschritte zurückgegriffen. Ein Monte-Carlo Durchlauf läuft wie folgt ab:

1. Erzeugung einer randomisierten Streulichtmatrix  $\mathbf{C}^{\text{MC}}$  (s. Gleichung 6.10).
2. Erzeugung pixelweise randomisierter Rohdatensätze  $S^{\text{MC}}(\lambda)$  anhand der Mittelwerte und ihrer Standardabweichung unter Annahme einer Normalverteilung.
3. Streulichtkorrektur der Datensätze (s. Gleichung 6.2)
4. Neuberechnung des Size-of-Source Effekts  $A_{\text{SSE}}^{\text{MC}}(\lambda)$ , der Transmissionsgrade  $\tau_{\text{OD}}^{\text{MC}}(\lambda)$  der internen Dichtefilter und  $\tau_{\text{OD}}^{\text{MC}}(\lambda)$  des Austrittsfensters und der spektralen Empfindlichkeit  $R_{\text{Kal}}^{\text{MC}}(\lambda)$ .
5. Randomisierung des Nichtlinearitätsfaktors  $A_{\text{NL}}$  anhand dessen signalabhängigen Unsicherheit (s. Gleichung 6.4)
6. Berechnung der spektralen Strahldichte  $L_{\text{M},i}^{\text{MC}}(\lambda)$  (s. Gleichung 6.1).

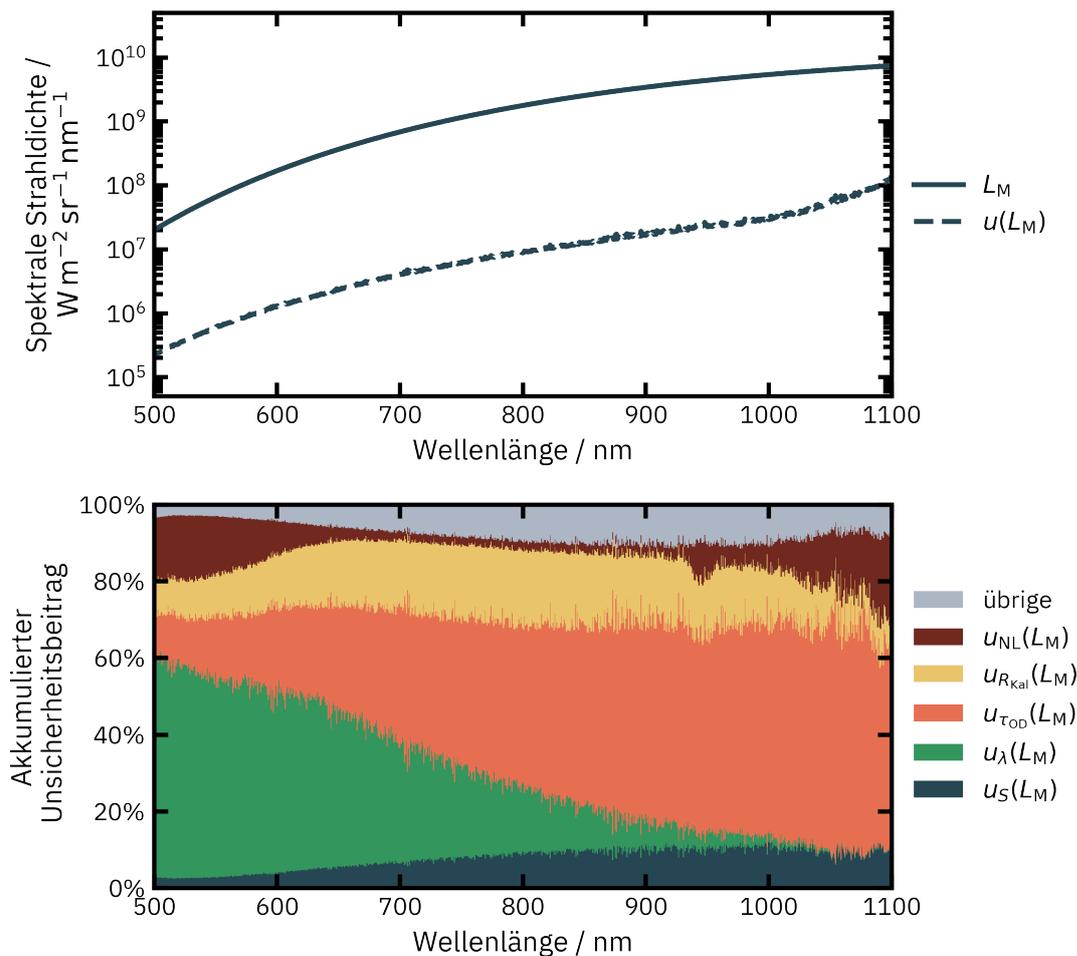
Die Wellenlängenkalibrierung muss nicht erneut bestimmt werden, da bei der Streulichtkorrektur die ausgewerteten Spektrallinien lediglich abgeschwächt werden bzw. der Untergrund der Messung reduziert wird, die Peaklage aber die gleiche bleibt. Daher wird  $\lambda(x)$  für jeden Pixel anhand der zugehörigen Unsicherheit randomisiert.

Die spektrale Strahldichte  $L_{\text{M}}$  und die zugehörige Unsicherheit  $u(L_{\text{M}})$  ergibt sich schließlich durch Mittelwertbildung bzw. der Standardabweichung über alle  $N$  Monte-Carlo Durchläufe.

$$L_{\text{M}}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_{\text{M},i}^{\text{MC}}(\lambda) \tag{6.11}$$

$$u^2(L_{\text{M}}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( L_{\text{M}}(\lambda) - L_{\text{M},i}^{\text{MC}}(\lambda) \right)^2$$

Variiert man bei der Strahldichteberechnung in Schritt 2 nur die Datensätze einer der Eingangsgrößen  $z$  und hält die restlichen Einflussgrößen konstant, kann man auch auf den Einfluss einzelner Unsicherheitsbeiträge  $u_X^2(L_{\text{M}})$  auf die Gesamtunsicherheit schließen. Für eine Strahldichtemessung einer Wolframprobe bei 1550 K (Mittlung aus 200 Einzelmessungen,  $t_{\text{int}} = 15$  ms, kein optischer Dichtefilter verwendet) ist die Gesamtunsicherheit in Abbildung 6.5 in ihre Bestandteile aufgeschlüsselt.



**Abb. 6.5: Unsicherheit bei der Strahllichtemessung**

(oben) Gemessene spektrale Strahllichte und absolute Unsicherheit in Abhängigkeit der Wellenlänge.

(unten) Prozentuale Aufschlüsselung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge zur Gesamtunsicherheit der Strahllichte (NL: Nichtlinearitätsverhalten,  $R_{Kal}$ : Spektrale Empfindlichkeit,  $\tau_{OD}$  Transmissionsgrad der Dichtefilter,  $\lambda$ : Wellenlängenkalibrierung,  $S$ : Messsignal).

Die obere Hälfte der Abbildung zeigt die gemessene Strahllichte (durchgezogen) und die dazugehörige absolute Unsicherheit (gestrichelt). Relativ betrachtet liegt die Unsicherheit überwiegend unterhalb von 1 % und steigt lediglich oberhalb von 1050 nm auf fast 2 % an.

Der Unsicherheitsbeitrag der Wellenlängenkalibrierung  $u_\lambda^2(L_M)$  (grün) sowie der Bestimmung des Transmissionsgrads  $u_{\tau_{OD}}^2(L_M)$  (rot) der Dichtefilter liefern einen großen Beitrag zur Gesamtunsicherheit. Diese nehmen jedoch nicht direkt Einfluss auf das Ergebnis (es wird kein Dichtefilter verwendet), sondern indirekt

über die Verknüpfung mit der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit. Fasst man diese zusammen wird klar, dass der Einfluss der Unsicherheit der spektralen Empfindlichkeit  $u_{R_{\text{Kal}}}^2(L_M)$  (*gelb*) erwartungsgemäß die Gesamtunsicherheit der Strahldichte dominiert. Das Nichtlinearitätsverhalten ( $u_{\text{NL}}^2(L_M)$ ) spielt vor allem in Bereichen mit geringen Messsignal (Ränder des Spektralbereichs, wo spektrale Empfindlichkeit gering ist) eine Rolle. Die übrigen Unsicherheitsfaktoren bzgl. der Streulichtkorrektur, Integrationszeit, Transmissionsgrads des Austrittsfensters und Size-of-Source-Effekts sind zusammengefasst (*grau*) und haben nur einen untergeordneten Einfluss.

# 7 Auswertung und Unsicherheitsbestimmung

Eine grundlegende Unsicherheitsbetrachtung für die dynamische Emissionsgradmessung wurde bereits in der vorangegangenen Arbeit von Krenek [4] durchgeführt. Eine kritische Komponente ist dabei die Bestimmung des adiabatischen Temperaturanstiegs, die sich bei sehr hohen Temperaturen als besonders herausfordernd darstellt. Hierfür wird in Abschnitt 7.1 eine neue Herangehensweise für die Auswertung der Thermogramme entwickelt.

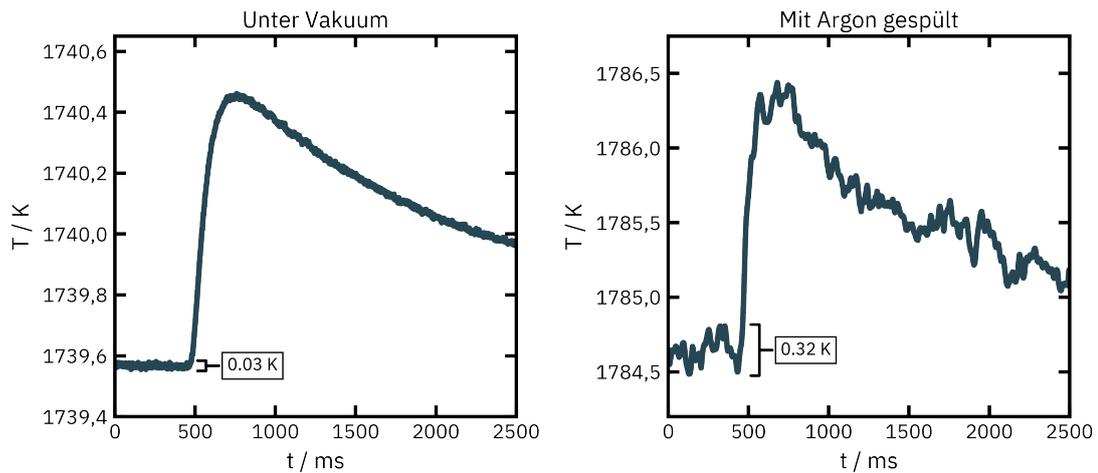
Weiterhin wird die Unsicherheitsbestimmung für den spektralen Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität auf eine adaptive Monte-Carlo-Methode umgestellt. Das Verfahren wird in Abschnitt 7.2 beschrieben und schließlich das Unsicherheitsbudget für die beiden Messgrößen in Abschnitt 7.3 betrachtet.

## 7.1 Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung

In [4] wurde bereits ein Fit-Modell für die adiabatische Temperaturänderung vorgestellt, das auf den Arbeiten Cape und Lehmann [76] beruht. Es beinhaltet Korrekturen für den zeitlichen Verlauf [19] und die örtliche Verteilung des Laserpulses [23], die Startzeit des Messsignals, sowie eine Berücksichtigung radialer Wärmeverluste und der Messfleckgröße. Das physikalische Modell wurde ausführlich in Abschnitt 3.3 beschrieben.

Diese Anpassungsmethode nach Krenek liefert robuste Ergebnisse für die adiabatische Temperaturänderung bei Anwendung auf nahezu ideale Thermogramme. Die Unsicherheitsberechnung erfolgt dabei über eine Maximalabschätzung: Die Anpassung wird zum einen für verschieden lange Messzeiten durchgeführt und zum anderen mit den Unsicherheiten der Parameter der Modellanpassung mit einem Least-Square-Fit verknüpft.

Bei der Temperaturmessung im Induktionsofen unter hohen Temperaturen ergeben sich jedoch Thermogramme, die teilweise stark von der Idealform abweichen. Abbildung 7.1 zeigt zwei Thermogramme die bei ca. 1750 K für die selbe Probe aus isostatisch gepresstem Graphit aufgenommen wurden - *links* unter evakuierter Umgebung, *rechts* unter Inertgas Spülung. Unter Vakuum Bedingungen ergeben sich glatte Temperaturkurven, die sich durch die fehlende Konvektion lediglich durch ein Temperaturrauschen von wenigen 10 mK auszeichnen. Hier kommen vorrangig konstante Wärmeverluste über Strahlung zum tragen.



**Abb. 7.1: Schwingungen in der gemessenen Temperaturänderung der Probe** Gemessene Temperaturänderung auf der Probenoberseite für zwei gleichartige Proben aus isostatisch gepresstem Graphit - links unter Vakuum und rechts in Inertgas Umgebung. Unter Vakuum Bedingungen erhält man auch bei kleineren Temperaturanstiegen ausreichend gute Messdaten mit geringem Rauschanteil. Wird die Probenkammer mit Argon gespült, lassen sich bei hohen Temperaturen Schwankungen beobachten, die um einen Faktor 10 – 15 größer ausfallen.

Wird die Probenkammer mit Argon gespült, ergeben sich bei hohen Temperaturen teils starke Temperaturschwankungen, die sich deutlich vom geringen Temperaturrauschen im Vakuum abheben. Diese Temperaturschwankungen fallen bis zu 15 mal größer aus und verzerren das Thermogramm. Hervorgerufen werden diese Schwankungen einerseits durch Konvektion, welche die Probe in der kalten Umgebung bei auftreffendem Gasstrom erfährt. Andererseits besitzt das aufgebaute induktive Heizkonzept eine weniger feine Temperaturregelung als der konventionelle Röhrenofen, da ausschließlich die geringe thermische Masse der Probe und Teile des Probenhalters geheizt werden. Geringe Änderungen in der Heizleistung führen hier unmittelbar zu weniger gedämpften Temperaturänderungen der Probe. Weiterhin lassen sich in der Induktionskammer bei hohen

Temperaturen Gasverwirbelungen und Flimmern erkennen, die den Strahlengang des Strahlungsthermometers verzerren können und sich so dessen Messfleck verformt oder verschiebt. Da die Probe inhomogen geheizt wird (Abschnitt 5.3) können so weitere Temperaturschwankungen entstehen.

In dieser Arbeit ergab sich damit die Fragestellung, in wie weit die Fit-Methode nach Krenek diese Temperaturschwankungen bei der Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung ausgleichen kann und zu korrekten Ergebnissen führt. In Abschnitt 7.1.3 wird sich zeigen, dass dies nicht bzw. nur teilweise der Fall ist. In den folgenden Abschnitten, sollen zunächst die beobachteten Temperaturschwankungen genauer betrachtet (Abschnitt 7.1.1) werden, um anschließend auf Basis dieser Erkenntnisse eine neue Fitmethode, die sogenannte Bootstrap-Methode, zu entwickeln (Abschnitt 7.1.2). Abschließend werden in Abschnitt 7.1.3 die beiden Fitmethoden unter Verwendung eines simulierten Datensatzes im Bezug auf die Ermittlung der adiabatischen Temperaturänderung miteinander verglichen.

### 7.1.1 Analyse der Temperaturschwankungen

Um die charakteristischen Temperaturschwankungen besser zu verstehen, werden sie einer Fourieranalyse unterzogen. Da es sich bei den zu untersuchenden Messdaten um zeitlich diskrete Signale in 1 ms-Schritten handelt, bietet sich eine diskrete Fouriertransformation an. Diese spaltet das eingehende Signal in ihre hauptsächlich vorkommenden Frequenzen, den zugehörigen Amplituden und Phaseninformationen auf.

Das Signal  $\mathbf{s} = (s_0, \dots, s_{N-1})$  wird so in eine Summe von einzelnen harmonischen Schwingungen zerlegt (in komplexer Schreibweise mit  $e^{i\phi} = \cos(\phi) + i \sin(\phi)$ ), wobei  $N$  die Anzahl der äquidistanten Messpunkte des Thermometersignals ist.

$$\hat{a}_k = \sum_{j=0}^{N-1} s_j \cdot e^{-2\pi i \cdot \frac{jk}{N}} \quad \text{für } k = 0, \dots, N-1 \quad (7.1)$$

Die Fourierkoeffizienten  $\hat{a}_k$  beschreiben die Amplituden der einzelnen Anteile und  $\hat{a}_0$  den Gleichanteil. Die zugehörigen Frequenzen können aus

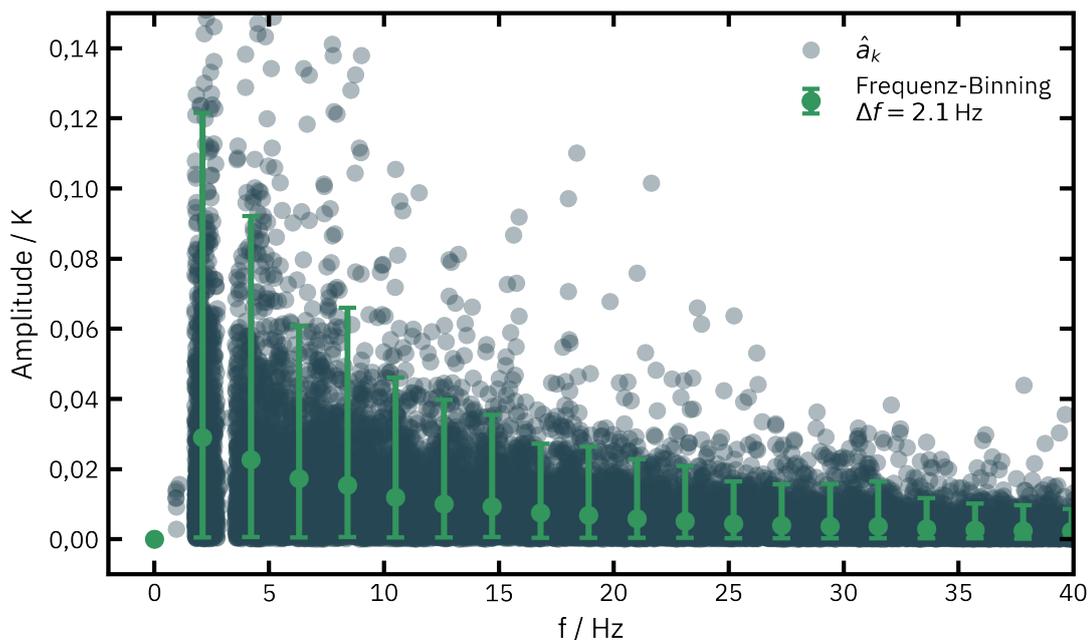
$$f = \frac{k}{N} \quad (7.2)$$

gewonnen werden.

Aus der Summe der Schwingungsanteile ergibt sich dann wiederum die ursprüngliche Signalfolge  $\mathbf{s}$ .

$$s_k = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \hat{a}_j \cdot e^{-2\pi i \cdot \frac{jk}{N}} \quad \text{für } k = 0, \dots, N-1 \quad (7.3)$$

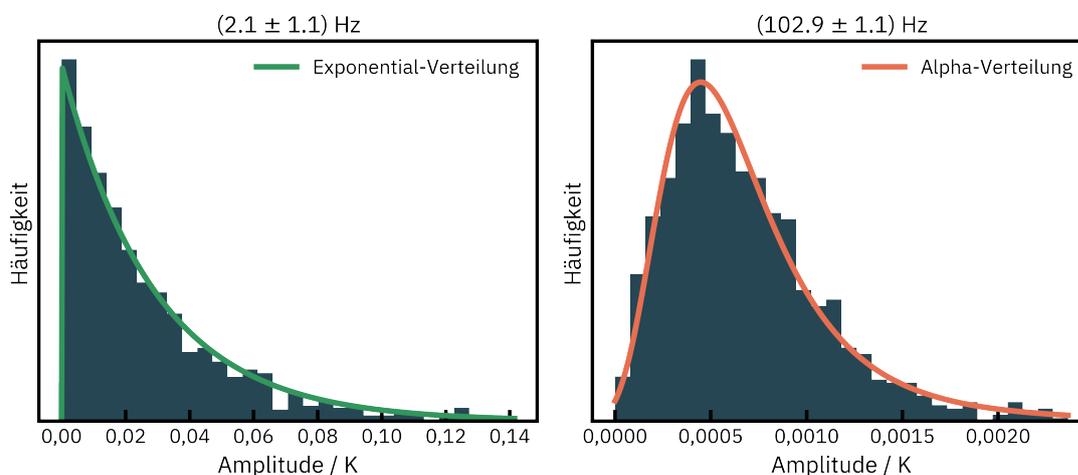
Im Folgenden werden über 1100 Thermogramme untersucht, die bei Proben-temperaturen zwischen 1000 K und 2800 K aufgenommen wurden. Es handelt sich dabei vorrangig um Proben aus isostatisch gepresstem Graphit, sandgestrahltem Wolfram und Molybdän, wobei letztere Materialien auch mit Graphitbeschichtungen vorliegen. Für Messwerte vor dem Laserpuls wird jeweils eine diskrete Fourieranalyse nach Gleichung 7.1 durchgeführt, wobei die durchschnittliche Signallänge dabei  $N = 450$  ms die mit einer Samplingrate von  $f_s = 1$  kHz aufgenommen wurde. Nach dem Nyquist-Theorem [77] liegt die damit maximal auflösbare Frequenz bei 500 Hz was mehr als ausreichend ist, da bei der Untersuchung der Temperaturschwankungen ohnehin niedrige Frequenzen von größerer Bedeutung sind. Nach Gleichung 7.2 ergibt sich damit eine durchschnittliche Frequenzweite von  $\overline{\Delta f} = 2,1$  Hz.



**Abb. 7.2: Fourierkoeffizienten  $\hat{a}_k$**  Die Fourieranalyse aller 1100 untersuchten Temperaturschwankungen liefert die Amplituden (*blau*) in Abhängigkeit der auftretenden Frequenzen (Ausschnitt). In *grün* sind Mittelwerte und 95 %-Konfidenzintervall für je 2,1 Hz breite Frequenzintervalle aufgetragen, was der durchschnittlichen Frequenzauflösung der diskreten Fourieranalyse entspricht. Mit großer Streuung dominieren die Schwingungsanteile mit geringen Frequenzen die Form der Temperaturschwankungen.

Die Fourierkoeffizienten für alle untersuchten Temperaturschwankungen  $\hat{a}_k$  (*blau*)

sind in Abhängigkeit der zugehörigen Frequenz  $f$  in Abbildung 7.2 dargestellt. Betrachtet man die Amplituden über Frequenzintervalle der Breite  $\overline{\Delta f}$  (Frequenz-Binning), können Mittelwerte und 95 %-Konfidenzintervalle (*grün*) berechnet werden. Da von den Eingangssignalen vorher die Basislinie subtrahiert wird, ist der Gleichanteil  $\hat{a}_0$  vernachlässigbar klein. Die Amplitudenwerte bestätigen, dass vorrangig Schwingungsanteile mit Frequenzen  $f < 25$  Hz einen großen Anteil an den vorliegenden Temperaturschwingungen haben. Besonders der Bereich unter 5 Hz weist eine deutliche Streuung der Amplituden auf, wie auch in den Thermogrammen durch die langwelligen Temperaturschwingungen erkennbar ist. Insgesamt sinken die Amplituden der Frequenz-Bins stetig bis zur maximalen Frequenz von 500 Hz. Die höheren Frequenzanteile beschreiben das in den Thermogrammen sichtbare Grundrauschen.



**Abb. 7.3: Verteilung der Fourierkoeffizienten** Die beiden Histogramme zeigen die Häufigkeitsverteilungen der Amplitudenwerte (*blau*) für zwei verschiedene Frequenzbereiche mit Mittenfrequenzen von 2,1 Hz (links) und 102,9 Hz (rechts). Für Frequenzbänder unterhalb von 17,9 Hz lässt sich die Verteilung durch eine exponentielle Wahrscheinlichkeitsdichte (*grün*) beschreiben (s. Gleichung 7.4). Für höhere Frequenzen kann das Histogramm durch eine alpha-stabile Verteilungsfunktion (*rot*) beschrieben werden (s. Gleichung 7.5).

Im Weiteren soll nun genauer die Verteilung der Amplitudenwerte innerhalb eines Frequenzintervalls betrachtet werden. Ziel ist es, mit statistischen Methoden abschließend diese Art von Temperaturschwankung simulieren zu können.

In den 238 Frequenzintervallen mit einer Breite von  $\overline{\Delta f}$  lassen sich grundsätzlich zwei verschiedenartige Verteilungen erkennen. Diese sind exemplarisch für die Intervalle  $\Delta f_1 \in [1,0; 3,2]$  Hz und  $\Delta f_2 \in [101,8; 104,0]$  Hz in Abbildung 7.3 dargestellt. Es sind jeweils die Häufigkeitshistogramme (*blau*) für die Amplituden

$\hat{a}$  im entsprechenden Frequenzintervall und die passende Verteilungsfunktion (*grün* und *rot*) dargestellt.

Für Frequenzintervalle unterhalb von 17,9 Hz liefert eine exponentielle Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $\gamma_{\text{exp}}$  nach Gleichung 7.4 eine gute Näherung für die Amplitudenverteilung. Hierbei steht  $x$  für die Verteilungsgröße, in diesem Fall  $\hat{a}$ ,  $x_0$  für einen Verschiebungs- und  $A_0$  für einen Skalierungsfaktor.

$$\gamma_{\text{exp}}(x) = A_0 \cdot e^{-\frac{x-x_0}{A_0}} \quad (7.4)$$

Für Frequenzintervalle oberhalb von 17.9 Hz lässt sich eine deutlichere Verteilung um einen Mittelwert beobachten. Allerdings ist die Verteilung nicht symmetrisch um den Mittelwert, sondern asymmetrisch mit einer Schiefe mit einer zu hohen Amplituden länger auslaufenden Flanke. Hier bietet sich eine alpha-stabile Verteilungsfunktion  $\gamma_{\text{alpha}}$  nach Gleichung 7.5 an.

$$\gamma_{\text{alpha}}(x, \beta) = \frac{A_0}{x'^2 \Phi(\beta) \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(\beta - \frac{1}{x'})^2} \quad \text{mit } x' = \frac{x - x_0}{A_0}. \quad (7.5)$$

$\Phi$  ist hier die kumulative Verteilungsfunktion für eine Normalverteilung und  $\beta$  der Asymmetrieparameter. Bei den Anpassungen der Verteilungsfunktionen<sup>1</sup> an die Amplitudendaten wurden jeweils nur Werte bis zu einem Maximum  $\hat{a}_{\Delta f}^{\text{max}} = \overline{\hat{a}_{\Delta f}} + 3 \cdot \sigma(\hat{a}_{\Delta f})$  berücksichtigt, um Ausreißer zu unterdrücken.

Mit Hilfe der so gewonnenen Parametersätze der Verteilungsfunktionen  $\gamma_{\text{exp}}(x)$  und  $\gamma_{\text{alpha}}(x, \beta)$  und den zugehörigen Frequenzintervallen  $\Delta f$  lassen sich umgekehrt simulierte Temperaturschwankungen erzeugen, wie im nächsten Abschnitt unter Schritt 4 beschrieben. Diese simulierten Temperaturschwankungen werden im Folgenden zum einen verwendet, um eine Bootstrap-basierte Fit-Methode zu entwickeln (Abschnitt 7.1.2). Zum anderen wird ein Satz an simulierten Thermogrammen erzeugt, der als Referenz verwendet werden kann, um verschiedene Fitmethoden auf ihre Genauigkeit zu untersuchen (Abschnitt 7.1.3).

### 7.1.2 Bootstrappmethode zur Anpassung der Messdaten

Unter Bootstrap-Verfahren werden in der Statistik Methoden bezeichnet, welche Datensätze resampeln und daraus viele simulierte Einzelziehungen erstellen. Hier-

---

<sup>1</sup>Für die Implementierung der Verteilungsfunktionen wurde auf das Pythonpaket Scipy zurückgegriffen.

durch können, unter anderem, Unsicherheiten und Konfidenzintervalle gewonnen sowie Hypothesen getestet werden.

Die hier vorgeschlagene Bootstrapmethode orientiert sich an diesem Ansatz und versucht aus gezielter Modulation der Thermogramme über einen Monte-Carlo Ansatz die adiabatische Temperaturänderung über statistische Methoden zu bestimmen. Dabei werden die Erkenntnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt über die fourieranalytisierte Form der Temperaturschwankungen genutzt um gleichartige, simulierte Temperaturschwankungen zu berechnen und auf das Thermogramm zu legen. Die Auswertung dieses modulierten Thermogramms mit dem physikalischen Fit-Modell liefert dann Werte für die adiabatische Temperaturänderung. Wiederholt man diesen Vorgang für viele Durchläufe, können sich die real vorliegende Temperaturschwankung und die simulierte jeweils an verschiedenen Stellen quasi eliminieren und zu besseren Ergebnissen führen. Über eine statistische Betrachtung aller Anpassungswerte kann dann eine Unsicherheit gewonnen werden, welche den wahren Wert für die adiabatische Temperaturänderung einschließt und die teils großen Schwankungen im Messsignal berücksichtigt.

Die Auswertung der Temperaturänderung mit der Bootstrapmethode basiert auf der in [4] vorgeschlagenen Prozedur, sodass einige Schritte analog ablaufen. Folgende Schritte werden zur Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung mit der Bootstrapmethode mit  $N$  Durchläufen durchgeführt:

0. Einlesen der Messwerte  $T_{\text{HS}}(t^*)$
1. Erkennung des Laserpulses und Verschiebung der Zeitskala
2. Lineare Korrektur der Basislinie anhand der Messdaten vor dem Laserpuls
3. Initialer Fit der Temperaturänderung mit einer Fitlänge von  $12 \cdot t_{0,5}$  um Startwerte für die Kurvenanpassung zu generieren
4. Kürzen der Messdaten auf eine Fitlänge von  $k_t \cdot t_{0,5}$ . Der Faktor  $k_t$  wird anhand einer Gleichverteilung auf dem Intervall  $[k_t^{\min}, k_t^{\max}]$  gezogen.
5. Berechnung der Standardabweichung der Messdaten vor dem Laserpuls  $\sigma_{\text{noise}}$  als Maß für die Größe der Temperaturschwankungen und Rauschen
6. Erstellen einer simulierten Temperaturschwankung  $T_{\text{FFT}}(t)$  mit Hilfe der Verteilungsfunktionen für die Fourier-Amplituden
7. Erzeugung der simulierten Messdaten  $\Delta T_{\text{SM}}(t) = \Delta T_{\text{HS}}(t) + T_{\text{FFT}}(t)$
8. Kurvenanpassung der Temperaturänderung  $\Delta T^{\text{M}}(t)$  der simulierten Messdaten  $\Delta T_{\text{SM}}(t)$

9. Wiederholen der Schritte 5 – 8 für insgesamt  $N$  Durchläufe

10. Statistische Auswertung aller  $N$  Fitergebnisse

**Schritt 1: Anpassung der Zeitskala** Bei der Lösung der Wärmeleitungsgleichung 3.6 wird von einem kurzen, hochenergetischen Laserpuls zum Zeitpunkt  $t = 0$  ausgegangen. Der Beginn des Laserpulses kann aus den Temperaturmessdaten des LP5-HS  $T_{\text{HS}}(t^*)$  aufgrund von auftretender Streustrahlung extrahiert werden. Über die Analyse der Ableitung der Messwerte kann der sprunghafte Anstieg im Messsignal, ausgelöst durch die Laserstreustrahlung, detektiert und somit die Startzeit  $t_0$  bestimmt werden. Die Zeit  $t$  nach dem Beginn des Laserpulses ergibt sich aus

$$t = t^* - t_0. \quad (7.6)$$

Da die Messung mit dem LP5-HS eine Einstellzeit von ca. 2 ms aufweist, wird in diesem Schritt auch eine Zeitmarke festgelegt, bei dem die Störung der Temperaturmessung beendet ist und eine Kurvenanpassung sinnvoll möglich ist.

**Schritt 2: Korrektur der Basislinie** Bei der Laser-Flash Messung wird versucht, abgesehen von der durch den Laserpuls ausgelösten adiabatischen Temperaturänderung, die Proben temperatur über den gesamten Messzeitraum bestmöglich auf der Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  konstant zu halten. Dies wird dadurch realisiert, dass Messungen nur dann ausgelöst werden, wenn sich die Proben temperatur nur innerhalb vorher gesetzten Schranken zeitlich verändert. Da eine zeitliche Drift der Proben temperatur jedoch nicht gänzlich unterbunden werden kann, muss diese berücksichtigt werden, um sie von thermischen Verlusten an der Probe zu unterscheiden. Das Modell für die Proben temperatur  $T^{\text{M}}(t)$  wird daher aus einer Kombination von einem sich langsam ändernden, linearisierten, quasi statischen Anteil  $T_0^{\text{M}}(t)$  und der dynamischen Temperaturänderung  $\Delta T^{\text{M}}(t)$  dargestellt.

$$\begin{aligned} T^{\text{M}}(t) &= T_0^{\text{M}}(t) + \Delta T^{\text{M}}(t), \\ \text{mit } T_0^{\text{M}}(t) &:= m_{T_0} \cdot t + T_0 \\ \text{und } \Delta T^{\text{M}}(t) &= 0 \text{ für } t \leq 0. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Durch lineare Kurvenanpassung von  $T_{\text{HS}}(t)$  für  $t < 0$  werden die Koeffizienten  $m_{T_0}$  und  $T_0$  gewonnen. Bei dieser Basislinienkorrektur wird davon ausgegangen,

dass sich diese Drift über die gesamte Messdauer bei  $t > 0$  ebenfalls fortsetzt. Die gemessene Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{HS}}(t)$  ergibt sich dann wie folgt:

$$\Delta T_{\text{HS}}(t) = T_{\text{HS}}(t^* - t_0) - T_0^{\text{M}}(t^* - t_0) . \quad (7.8)$$

**Schritt 3: Initialer Fit** Da die komplexe Kurvenanpassung mit ihren sechs Parametern  $\Delta T^{\text{M}}[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, t'_0, T'_0](t)$  sehr rechenintensiv ist, sollte die Wahl der Startwerte möglichst präzise geschehen. So werden zum einen unnötige Rechendurchläufe vermieden und zum anderen besser ermöglicht, dass bei der Kurvenanpassung das globale Minimum der Optimierung gefunden wird.

In [4] wird eine Methode beschrieben, mit der die Startwerte abgeschätzt werden können. Um die Startwerte  $\Delta T_{\text{adb.}}^{\text{Start}}$ ,  $\alpha^{\text{Start}}$ ,  $Y_r^{\text{Start}}$  und  $Y_z^{\text{Start}}$  weiter zu verbessern wird für jedes Fit-Modell (siehe Schritt 8) ein initialer Fit (mit den abgeschätzten Startwerten und  $t'_0 = T'_0 = 0$ ) und einer Fitlänge von  $12 \cdot t_{0,5}$  durchgeführt. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung werden dann als Startwerte für die folgenden Anpassungen in Schritt 8 und 9 verwendet.

**Schritt 4: Kürzen der Messdaten** Das Ergebnis der Kurvenanpassung wird durch den charakteristischen Verlauf der Temperaturänderung von der Länge des betrachteten Zeitintervalls beeinflusst. Gerade hohe Schwingungs- und Rauschanteile im Messsignal können so zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen für die Parameter der Kurvenanpassung führen. Bei der Temperaturleitfähigkeitsmessung hat sich eine Dauer von  $12 \cdot t_{0,5}$  etabliert [78], die auch hier für den initialen Fit für die Bestimmung der Startwerte verwendet wird.

In Voruntersuchungen hat sich jedoch gezeigt, dass bei hohen Schwingungsanteilen im Messsignal, Zeitintervalle mit einer Dauer größer als  $15 \cdot t_{0,5}$  und kleiner als  $9 \cdot t_{0,5}$  zu deutlich abweichenden Ergebnissen führen können. Um die Unsicherheit der Kurvenanpassung in Abhängigkeit der Dauer des Messsignals zu berücksichtigen, wird bei jedem der  $N$  Durchgänge eine neue Dauer mit  $k_t \cdot t_{0,5}$  ausgewählt, wobei  $k_t \in [9,15]$  anhand einer Gleichverteilung gezogen wird.

**Schritt 5 - 7: Erzeugung simulierter Temperaturschwankungen und Messsignale** Aus Messwerten mit  $t < 0$ , die auch für die Basislinienkorrektur verwendet wurden, kann im nächsten Schritt die Standardabweichung  $\sigma_{\text{noise}}$  berechnet werden. Sie dient als Maß für die Größe der Oszillationen die auf der Temperaturänderung liegen.

In Abschnitt 7.1.1 wurden anhand einer diskreten Fourier-Transformation die Schwingungsanteile für über 1100 Thermogramme anhand ihrer Frequenz und

Amplitude aufgespalten und analysiert. Aus den daraus entstehenden Verteilungen der Amplituden für ein bestimmtes Frequenzintervall, die jeweils mit einer Exponentiellen- bzw. Alpha-stabilen-Verteilung abgeschätzt wurden, können nun zufällig neue Fourierkoeffizienten gezogen werden, um eine simulierte Temperaturschwingung  $T_{\text{FFT}}(t)$  zu erzeugen:

1. Ziehen der Amplituden  $\hat{a}_i$  für jedes Frequenzintervall mittels der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen.
2. Randomisierung der Frequenzwerte durch ziehen einer Frequenz  $f_i$  aus den 238 Frequenzintervallen  $\Delta f_j$  anhand einer gleichverteilten Wahrscheinlichkeitsdichte.
3. Ziehen von Phasenversätzen  $\phi_i$  aus dem Intervall  $[0, 2\pi]$  anhand einer gleichverteilten Wahrscheinlichkeitsdichte.

Unter diesen Bedingungen kann die inverse Fourier-Transformation aus Gleichung 7.9 zu einer Summe aus Sinuswellen vereinfacht werden und eine simulierte Schwingung wie folgt berechnet werden:

$$T_{\text{FFT}}^*(t) = \sum_{i=1}^n \hat{a}_i \sin(2\pi f_i t + \phi_i) \quad (7.9)$$

Da ein Phasenversatz  $\phi_i$  für alle  $n$  Frequenzanteile generiert wird, kann auf eine nicht komplexe Rechnung zurückgegriffen werden. Es wird dabei der konstante Anteil mit  $\hat{a}_0 = 0$  gesetzt, um einen zusätzlichen Offset zu vermeiden. Die Zeit  $t$  in ms bezieht sich auf die Zeit des Messsignals  $\Delta T_{\text{HS}}$ .

Anschließend wird die simulierte Schwingung zentriert und skaliert, sodass sie auf die Messwerte bei  $t < 0$  angepasst wird. Hierzu werden Mittelwert und  $\mu_{\text{FFT}}^*$  und Standardabweichung  $\sigma_{\text{FFT}}^*$  über das gesamte Signal  $T_{\text{FFT}}^*(t)$  herangezogen und die simulierte Schwingung  $T_{\text{FFT}}(t)$  wie folgt normiert:

$$T_{\text{FFT}}(t) = \frac{(T_{\text{FFT}}^*(t) - \mu_{\text{FFT}}^*) \cdot \sigma_{\text{noise}}}{\sigma_{\text{FFT}}^*}. \quad (7.10)$$

Abschließend wird die simulierte Schwingung auf die Messdaten addiert, um die simulierte Messdaten  $\Delta T_{\text{SM}}(t)$  zu erhalten.

$$\Delta T_{\text{SM}}(t) = \Delta T_{\text{HS}}(t) + T_{\text{FFT}}(t). \quad (7.11)$$

**Schritt 8 - 9: Kurvenanpassung der Temperaturänderung** Schon in der vorangegangenen Arbeit [4] wurde gezeigt, dass das verwendete physikalische Modell für die Kurvenanpassung alle wesentlichen Aspekte der Realität beschreibt und nur vernachlässigbare systematische Abweichung zu nahezu idealen Messdaten zeigt.

Für den Fall der ausgeprägteren Temperaturschwingungen wurde das Modell zusätzlich um einen Temperatur-Offset  $T'_0$  erweitert. Diese erlaubt es die Schwingungen auf der Basislinie auszugleichen und den Nullpunkt der Temperaturänderung festzulegen.

$$\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, t'_0, T'_0](t) = \Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, t'_0](t) + T'_0 \quad (7.12)$$

$$\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, T'_0](t) = \Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r](t) + T'_0 \quad (7.13)$$

Da sowohl die Wahl des Nullpunktes  $t'_0$  als auch des Temperatur-Offsets  $T'_0$  einen Einfluss auf das Ergebnis der Kurvenanpassung haben, müssen sie bei der Modellunsicherheit berücksichtigt werden. Daher wird bei jedem Durchlauf  $N$  zusätzlich das verwendete mathematische Modell gewechselt, sodass diese Korrekturen jeweils aktiv oder inaktiv sind:

1.  $\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r](t)$ , berücksichtigt u.A. die räumliche und zeitliche Verteilung des Laserpulses und radiale Energieverluste
2.  $\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, t'_0](t)$ , mit zusätzlicher Verschiebung der Startzeit  $t'_0 \in [-2 \text{ ms}, 2 \text{ ms}]$
3.  $\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, T'_0](t)$ , mit zusätzlichem Temperatur-Offset  $T'_0 \in [-2 \cdot \sigma_{\text{noise}}, 2 \cdot \sigma_{\text{noise}}]$
4.  $\Delta T^M[\Delta T_{\text{adb.}}, \alpha, Y_z, Y_r, t'_0, T'_0](t)$ , mit Startzeitverschiebung und Temperatur-Offset

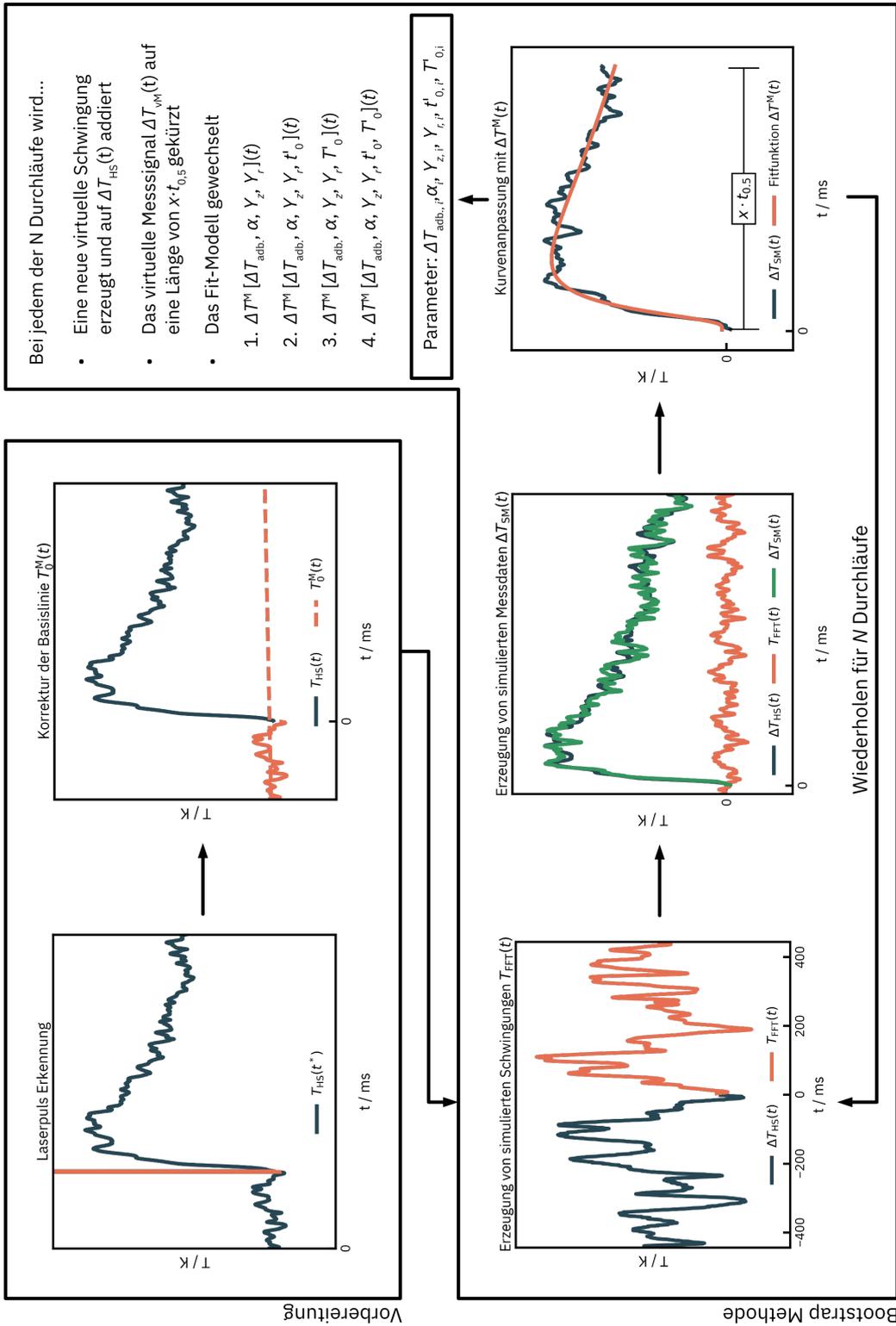
Schritte 4–8 werden nun für jeden Durchlauf wiederholt. Bei jeder Wiederholung stellt sich also eine andere Messsignal-Länge und aufaddierte simulierte Temperaturschwankung ein, die abwechselnd mit einer der 4 Fitfunktionen ausgewertet wird.

**Statistische Auswertung** Die adiabatische Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{adb.}}$  lässt sich nun als arithmetischer Mittelwert und dessen Unsicherheit bezüglich des Fitmodells  $u_{\text{Modell}}(\Delta T_{\text{adb.}})$  als Standardabweichung über alle  $N$  Durchläufe berechnen. Die Unsicherheit des Fitmodells beinhaltet dabei die Komponenten im

Bezug auf die gewählte Fitlänge und die Verwendung der Korrekturen von  $t'_0$  und  $T'_0$ . Die einzelnen Fit-Ergebnisse  $(\Delta T_{\text{adb.}})_i$  liegen dabei etwa normalverteilt um den Mittelwert  $\Delta T_{\text{adb.}}$ .

$$\Delta T_{\text{adb.}} = \overline{(\Delta T_{\text{adb.}})_i}, \quad (7.14)$$

$$u_{\text{Modell}}(\Delta T_{\text{adb.}}) = \sigma((\Delta T_{\text{adb.}})_i), \quad i = \{0, \dots, N\} \quad (7.15)$$



**Abb. 7.4: Ablauf des Temperaturfits** Zunächst werden die Messdaten einmalig vorbereitet indem der Laserpuls erkannt und damit der Zeitpunkt  $t = 0$  festgelegt wird. Nach der Korrektur der Basislinie wird für jedes Fitmodell durch einen initialen Fit ein Satz an Startwerten für die Parameter der Kurvenanpassung berechnet. Mit dem Bootstrap Verfahren werden dann simulierte Messdaten durch aufaddieren einer simulierte Temperaturschwingung auf die vorbereiteten Messdaten erzeugt und diese anschließend auf eine Länge von  $x \cdot t_{0,5}$  gekürzt. Bei jedem Durchgang wird dann ein anderes Fitmodell verwendet, welches Korrekturen für  $t_0$  und  $T_0$  entweder beinhaltet oder nicht. Der Satz an Parametern wird für jeden der  $N$  Durchgänge gespeichert und abschließend werden alle Durchgänge ausgewertet.

### 7.1.3 Vergleich der Anpassungsmethoden

Um die Bootstrap-Methode zu testen und mit der simpleren Anpassungsmethode nach [4] zu vergleichen, wurde ein Satz von 750 simulierten Messdaten erzeugt. Hierfür wurde der Anpassungsprozess aus 7.1.2 mit ausgewählten Funktionsparametern quasi Rückwärts durchlaufen. Die Parameter der Referenz Temperaturänderung, die über die Anpassungsfunktion bestimmt werden sollen, wurden jeweils anhand einer Rechteckverteilung mit den in Tabelle 7.1 genannten Grenzen zufällig gezogen.

Bei den Grenzen für die Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{adb}}$  und den Verlustparametern  $Y_z$  und  $Y_r$  wurde sich an empirischen Erfahrungswerten orientiert. Die Untergrenze für die Temperaturänderung stellt dabei eher eine kritische Minimalgröße dar, ab der eine Auswertung erfahrungsgemäß sinnvoll ist. Die Grenzen für die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  wurden mit Hilfe von Literaturdaten für Graphit [79], Wolfram [80] und Molybdän [81] im Temperaturbereich von ca 1200 K und 2500 K gesetzt und bilden somit eine breite Auswahl an Materialien ab.

Die simulierten Messdaten  $\Delta T_{\text{sim}}(t)$  wurden wie folgt erzeugt:

1. Ziehen der Simulationsparameter  $\Delta T_{\text{adb.,sim}}$ ,  $\alpha_{\text{sim}}$ ,  $Y_{z,\text{sim}}$  und  $Y_{r,\text{sim}}$  anhand einer Rechteckverteilung auf einem Intervall nach Tabelle 7.1. Die Parameter  $t'_{0,\text{sim}}$  und  $T'_{0,\text{sim}}$  werden auf Null gesetzt.
2. Berechnung der grundlegenden Temperaturänderung  $\Delta T_0(t)$  durch die Funktion  $\Delta T^{\text{M}}[\Delta T_{\text{adb.,sim}}, \alpha_{\text{sim}}, Y_{z,\text{sim}}, Y_{r,\text{sim}}, t'_{0,\text{sim}}, T'_{0,\text{sim}}](t)$  für Zeiten  $0 < t < 20 \cdot t_{0,5}$  in 1 ms-Schritten. Zur Bestimmung der Basislinie wurde  $\Delta T_0(t) = 0$  für  $-450 < t < 0$  gesetzt.
3. Das Signal  $\Delta T_0(t)$  wird mit einem Rauschen  $\delta_{\text{noise}}$  versehen. Hierfür wird für jeden Datenpunkt ein zufälliger Wert aus einer Normalverteilung mit  $\sigma = 0,01$  gezogen und mit  $\Delta T_0(t)$  multipliziert:  

$$\Delta T_{0,\text{noise}}(t) = \Delta T_0(t) \cdot \delta_{\text{noise}}$$
4. Anschließend wird eine simulierte Temperaturschwankung  $T_{\text{FFT}}(t)$  für  $-450 < t < 20 \cdot t_{0,5}$  wie in Schritt 6 in Abschnitt 7.1.2 berechnet auf das Signal  $\Delta T_{\text{sim}}(t) = \Delta T_{0,\text{noise}}(t) + T_{\text{FFT}}(t)$  addiert.

Die simulierten Messdaten  $\Delta T_{\text{sim}}(t)$  werden dann mit dem Bootstrap-Modell und dem Krenek-Modell ausgewertet. Das Bootstrap-Modell arbeitet dabei mit  $N = 600$  Durchläufen und ausgewerteten Signallängen zwischen  $9 \cdot t_{0,5} < t < 15 \cdot t_{0,5}$ .

Um die Genauigkeit der Modelle beurteilen zu können, wurde zunächst die relative Abweichung  $\xi$  der Simulationsparameter zu den Anpassungsparametern

**Tab. 7.1: Parameter zur Erzeugung von simulierten Messdaten**

Die Grenzen der Parameter wurden anhand von Erfahrungswerten für die Laser-Flash-Messungen gewählt. Für die Temperaturleitfähigkeit wurde sich an Literaturdaten für die Materialien Graphit, Wolfram und Molybdän orientiert.

Eigenschaft	Untergrenze	Obergrenze
$\Delta T_{\text{adb.}} / \text{K}$	0,6	2,0
$\alpha / \text{mm}^2 \text{ms}^{-1}$	0,01	0,04
$Y_z$	0,001	1,000
$Y_r$	0,001	3,000

**Tab. 7.2: Vergleich der Anpassungsmodelle** Dargestellt sind jeweils die mittlere relative Abweichung der adiabatischen Temperaturänderung zum verwendeten Simulationsparameter  $\overline{\xi(\Delta T_{\text{adb.}})}$ , die gemittelte relative Unsicherheit der Temperaturänderung  $\overline{u_{\text{rel}}(\Delta T_{\text{adb.}})}$  sowie der Anteil der Simulationsparameter, die im ( $k = 2$ ) Unsicherheitsintervall liegen.

Modell	$\overline{\xi(\Delta T_{\text{adb.}})}$	$\overline{u_{\text{rel}}(\Delta T_{\text{adb.}})}$	Anteil im $k = 2$ Intervall
Krenek	20 %	17 %	82 %
Bootstrap	15 %	15 %	94 %
rel. Verbesserung	26 %	9 %	11 %

berechnet. Für die positive, relative Abweichung der adiabatischen Temperaturänderung  $\xi(\Delta T_{\text{adb.}})$  gilt

$$\xi(\Delta T_{\text{adb.}}) = \frac{|\Delta T_{\text{adb.}} - \Delta T_{\text{adb.,sim}}|}{\Delta T_{\text{adb.,sim}}} \quad (7.16)$$

und kann analog für die anderen Parameter  $\alpha$ ,  $Y_z$  und  $Y_r$  berechnet werden. Als weitere Vergleichsgröße wird die relative Unsicherheit der Anpassungsparameter herangezogen. Abschließend wird betrachtet, ob der Simulationsparameter innerhalb der erweiterten ( $k = 2$ ) Unsicherheit des Anpassungsparameters liegt. Die Ergebnisse sind für die adiabatische Temperaturänderung in Tabelle 7.2 gezeigt. Es werden die Mittelwerte für  $\overline{\xi(\Delta T_{\text{adb.}})}$  und  $\overline{u_{\text{rel}}(\Delta T_{\text{adb.}})}$  über alle 750 simulierten Messsignale betrachtet.

Zunächst ist zu erkennen, dass die durchschnittliche relative Abweichung für  $\overline{\xi(\Delta T_{\text{adb.}})}$  für die adiabatische Temperaturänderung von 20 % beim Krenek-Modell auf 15 % beim Bootstrap-Modell deutlich sinkt. Ein ähnlicher Trend ist für die mittlere relative Unsicherheit  $\overline{u_{\text{rel}}(\Delta T_{\text{adb.}})}$  zu erkennen, die sich bei Verwendung

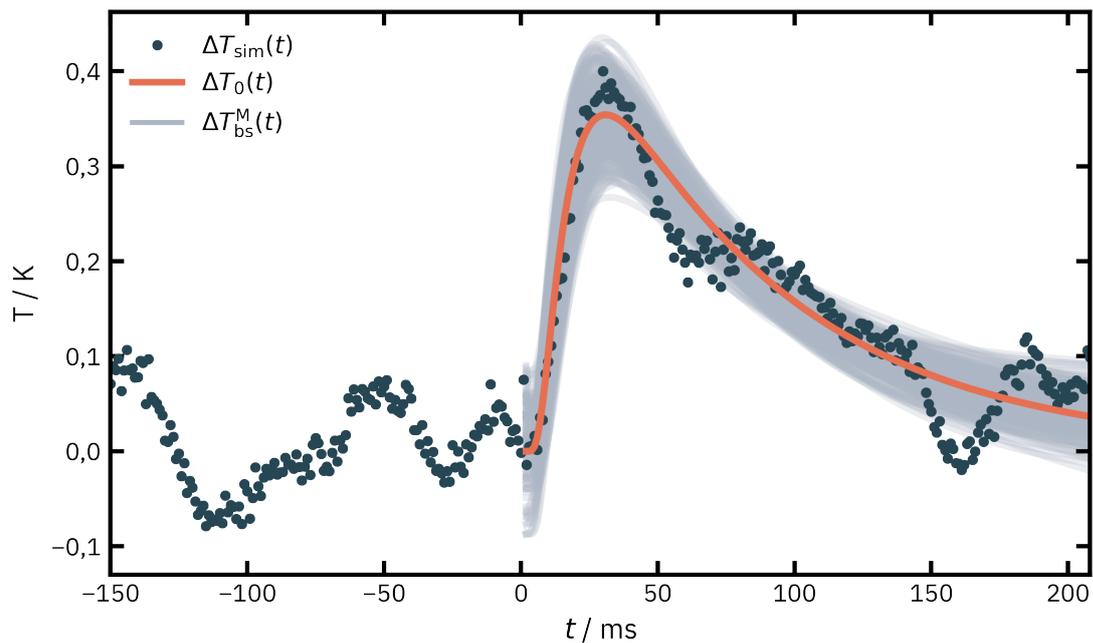
der Bootstrap-Methode von 17 % auf 15 % leicht verkleinert.

Der Anteil der Fit-Werte für die adiabatische Temperaturänderung für die  $\Delta T_{\text{adb., sim}} - 2 \cdot u(\Delta T_{\text{adb.}}) < \Delta T_{\text{adb.}} < \Delta T_{\text{adb., sim}} + 2 \cdot u(\Delta T_{\text{adb.}})$  gilt sollte für eine angenommene Normalverteilung der Fit-Ergebnisse bei 95 % liegen. Für die Methode nach Krenek werden jedoch in diesem  $k = 2$  Intervall nur 82 % der Fitergebnisse erfasst, was bedeutet, dass diese Methode tendenziell die Unsicherheit des Fitmodells unterschätzt. Unter Verwendung der Bootstrap-Methode lässt sich dieser Wert auf 94 % steigern, was der geforderten Abdeckungsrate sehr nahe kommt. Hierbei handelt es sich potenziell um eine statistische Abweichung, die sich bei einer größeren Stichprobe weiter verringern würde.

Abbildung 7.5 zeigt einen Extremfall für ein schwer auswertbares Thermogramm, das jedoch trotzdem von der Bootstrap-Methode korrekt ausgewertet wird. Dem simulierten Thermogramm  $\Delta T_{\text{sim}}(t)$  (*blau*) ist eine starke Temperaturschwankung auferlegt und gleichzeitig ist die absolute Temperaturänderung mit ca. 0,4 K sehr gering. Die Bootstrap-Methode liefert hier jedoch trotzdem ein korrektes Ergebnis für die adiabatische Temperaturänderung im Rahmen des 95 %-Konfidenzintervalls. Die  $N$  Fitdurchläufe  $\Delta T_{\text{bs}}^{\text{M}}(t)$  (*grau*) umschließen dabei die ursprüngliche Temperaturänderung (*rot*) auf welche die Schwankungen gelegt wurde und die simulierten Messdaten. Deutlich erkennbar ist auch der Einfluss des zusätzlich eingeführten  $T_0'$ , sodass die verschiedenen Bootstrap-Durchläufe bei Werten um die Nulllage starten.

**Fazit** Abschließend lässt sich sagen, dass das Bootstrap-Modell für Temperaturänderungen mit auftretenden Schwingungen geeigneter ist, als das Vorgänger-Modell nach Krenek. Es liefert kleinere und konstantere Unsicherheiten mit der geforderten 95 % Abdeckung der Ergebnisse für die adiabatische Temperaturänderung im  $k = 2$  Intervall, wenn man viele Auswertedurchgänge betrachtet.

Für nahezu ideale Temperaturhübe bei denen ausschließlich das statistische Temperaturrauschen eine untergeordnete Rolle spielt, liefern beide Modelle ähnlich gute Ergebnisse. Die durchschnittliche relative Abweichung für die adiabatische Temperaturänderung der simulierten Messdaten liegt bei 1,4 % und die mittlere relative Unsicherheit bei 4 % (Krenek) bzw. 5 % (Bootstrap) und die  $k = 2$  Abdeckung bei 100 %. Beide Modelle überschätzen hier also leicht die Unsicherheit. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird zur Auswertung der Temperaturänderung das bei problematischen Thermogrammen robustere Bootstrap-Modell verwendet, da dieses selbst in Extremfällen gute Ergebnisse liefert. Für optimale Messdaten wird dabei die leicht erhöhte Unsicherheit in Kauf genommen.



**Abb. 7.5: Bootstrap-Fit** Die Bootstrap-Methode wurde auf ein simuliertes Thermogramm  $\Delta T_{\text{sim}}(t)$  (*blau*) angewendet. Es sind alle 600 Anpassungsdurchläufe  $\Delta T_{\text{bs}}^{\text{M}}(t)$  (*grau*) gezeigt. Dieser Satz an Fit-Kurven umschließt sowohl die originale Temperaturkurve  $\Delta T_0(t)$  (*rot*) als auch den Großteil der simulierten Messwerte inkl. der aufgelegten Temperaturschwankungen.

## 7.2 Adaptives Monte-Carlo-Verfahren für die Bestimmung der Unsicherheit

Zur Berechnung der Unsicherheit für die Emissionsgrad- bzw. Wärmekapazitätsbestimmung wird ein adaptives Monte-Carlo (MC) Verfahren nach Wübbeler et al [82] verwendet, das auf dem GUM S1 [83, 84] basiert. Adaptiv bedeutet dabei, dass die Anzahl der MC-Durchläufe nicht vorab festgesetzt wird, sondern anhand von statistischen Kriterien während der Berechnungen geprüft wird, ob das Ergebnis vorgegebenen numerischen Ansprüchen genügt. Dies wirkt der stochastischen Natur von MC-Methoden entgegen, sodass sichergestellt wird, dass für eine wiederholte Auswertung stets ähnliche Ergebnisse entstehen. Das Verfahren wird zunächst für die dynamische Wärmekapazitätsbestimmung aufgeschlüsselt und im Anschluss die Anpassungen für die dynamische und die spektral aufgelöste Emissionsgradmessung beschrieben.

**Dynamische Wärmekapazitätsmessung** Das adaptive MC-Verfahren wird auf die Lösung des Gleichungssystems 4.11 angewandt. Die Eingangsgrößen sind die adiabatische Temperaturänderung  $\Delta T_S$  und die Basistemperatur  $T_{0,S}$  (Strahlungstemperaturen mit  $\varepsilon_S = 1$ ), die Laserenergie  $E_L$ , der Kalibrierfaktor des Energiemessgerätes  $f_k$ , das Strahlteilverhältnis  $b$ , die Masse der Probe  $m$ , die Messwellenlänge des Strahlungsthermometers  $\lambda_0$  und der Transmissionsgrad des Austrittsfensters  $\tau_{LP5,F}$ . Für die Bestimmung der Wärmekapazität kommt als weitere Eingangsgröße der Emissionsgrad der Graphitschicht  $\varepsilon_{\lambda,C}$  hinzu.

Die Ausgangsgrößen sind die Proben Temperaturen  $T_L = T_0$  und  $T_H = T_0 + \Delta T$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$ . Die Ein- und Ausgangsgrößen für eine Messung an einer Graphit beschichteten Wolframprobe bei 1100 K sind in Tabelle 7.3 mit ihren zugehörigen Unsicherheiten dargestellt. Für einen MC-Durchlauf wird ein Satz aus Eingangsgrößen zufällig und unabhängig voneinander anhand ihrer jeweiligen Verteilungsfunktion (meistens Gaußverteilung, charakterisiert durch den Erwartungswert und Standardabweichung) gewählt und das Gleichungssystem gelöst.

Das adaptive MC-Verfahren gruppiert dabei mehrere Durchläufe in sogenannten Batches festgeschriebener Größe. Es werden jeweils  $N_B$  Durchläufe in einem Batch zusammengefasst, wobei  $y_i$  den Mittelwert des  $i$ -ten Batches für die betrachtete Messgröße  $Y = c_p$  beschreibt.

Das statistische Kriterium für eine ausreichende Anzahl an MC-Durchläufen wird wie folgt definiert: Zugrunde liegt der unbekannte Erwartungswert  $\mu_y$  mit unbekannter Standardabweichung  $\sigma_y$  für die betrachtete Messgröße. Für eine

**Tab. 7.3:** Ein- und Ausgangsparameter für das adaptive MC-Verfahren zur Bestimmung der Wärmekapazität einer mit Graphit beschichteten Wolframprobe

Eingangsparameter	Wert	Unsicherheit ( $k = 1$ )	Verteilung
$\Delta T_S / \text{K}$	2,31	0,03	Gauß
$T_{0,S} / \text{K}$	793,2	0,4	Gauß
$E_L / \text{J}$	0,2950	0,0005	Gauß
$f_k$	1,016	0,003	Rechteck
$b$	0,2002	0,0007	Gauß
$m / \text{g}$	4,330	0,005	Gauß
$\lambda_0 / \text{nm}$	1064	10	Gauß
$\tau_{\text{LP5,F}}$	0,957	0,001	Gauß
$\varepsilon_{\lambda,C}$	0,945	0,023	Gauß
Ausgangsparameter			
$c_p / \text{JKg}^{-1} \text{K}^{-1}$	143,49	5,50	Gauß
$T_L / \text{K}$	1072,76	2,66	Gauß
$T_H / \text{K}$	1075,10	2,67	Gauß

ausreichende Anzahl von  $h$  Batches wird ein Konfidenzintervall  $[\bar{y}(h) - \delta, \bar{y}(h) + \delta]$  gefunden, sodass  $\mu_y$  mit einer Wahrscheinlichkeit von  $1 - \alpha$  in diesem Bereich liegt. Hierbei ist  $\bar{y}(h)$  der Mittelwert aller Batch-Mittelwerte  $y_i$  und  $\delta$  die vorgegebene numerische Genauigkeit des MC-Verfahrens.

Nun kommt ein zweistufiges Stein-Schema zum Einsatz [85]. Zunächst werden  $h_1$  MC-Batches und die Varianz  $\sigma_y^2(h_1)$  der Batch-Mittelwerte  $y_i$  berechnet:

$$\sigma_y^2(h_1) = \frac{1}{h_1 - 1} \sum_{i=1}^{h_1} (y_i - \bar{y}(h_1))^2. \quad (7.17)$$

Anschließend kann eine Anzahl  $h_2$  zusätzlich benötigter Batches gefunden werden, sodass das geforderte statistische Kriterium erfüllt ist:

$$h_2 = \max \left( \left\lfloor \frac{\sigma_y^2(h_1) (t_{h_1-1, 1-\alpha/2})^2}{\delta^2} \right\rfloor - h_1 + 1, 0 \right), \quad (7.18)$$

wobei  $t_{h_1-1, 1-\alpha/2}$  das  $1 - \alpha/2$  Quantil einer Student- $t$ -Verteilung mit  $h_1 - 1$  Freiheitsgraden ist. Diese Berechnungen (Gleichungen 7.17 und 7.18) werden

auch für die Verteilung der Batch-Varianzen für  $T_L$  und  $T_H$  wiederholt und ein entsprechendes  $h_2$  bestimmt. Anschließend werden mit dem größten  $h_2$  weitere Batches berechnet.

Abschließend wird der Schätzwert für  $\hat{y}$  für die betrachtete Messgröße  $Y$  als Mittelwert  $\bar{y}(h_1 + h_2)$  über alle MC-Durchläufe in  $h_1 + h_2$  Batches mit zugehöriger Standardabweichung  $\sigma_{\hat{y}}(h_1 + h_2)$  berechnet.

Ein Ablaufschema des adaptiven MC-Verfahrens ist zur Verdeutlichung in Abbildung 7.6 dargestellt. Für die dynamische Wärmekapazitätsmessung werden zunächst  $h_1 = 15$  Batches mit je  $N_B = 5000$  gebildet. Die numerische Genauigkeit wird mit  $\delta = 0,001$  und das Konfidenzniveau  $1 - \alpha = 95\%$  vorgegeben. Damit ergeben sich typischer Weise Werte für  $h_2$  zwischen 1 und 10, sodass durchschnittlich etwa 100000 MC-Durchläufe benötigt werden.

**Dynamische Emissionsgradmessung** Es wird das selbe Verfahren angewandt, jedoch ist die betrachtete Messgröße nun  $Y = \varepsilon_\lambda$ . Die spezifische Wärmekapazität wird nun über einen  $T_L$  temperaturabhängigen, funktionalen Zusammenhang direkt in das Gleichungssystem 4.11 eingefügt.

Die gewählten Funktionen und ihre Anpassungsparameter ergeben sich aus den Referenzdaten, die in Abschnitt 8.2 gezeigt werden. Für einen MC-Durchgang werden hierbei jeweils die Funktionsparameter anhand ihrer Unsicherheiten zufällig gewählt, um die Unsicherheit der Wärmekapazität zu berücksichtigen. Alle weiteren Eingangsparameter werden wie bei der Wärmekapazitätsmessung generiert und die Ausgangsparameter  $T_L$ ,  $T_H$  und  $\varepsilon_\lambda$  mit ihren Unsicherheiten als Mittelwert und Standardabweichung über alle MC-Durchläufe bestimmt.

**Spektral aufgelöste Emissionsgradmessung** Zur Bestimmung des spektral aufgelösten Emissionsgrads wird das MC-Verfahren auf Gleichung 4.7 angewandt.

Für die Bestimmung der Proben temperatur nach den Gleichungen 4.4 und 4.1 werden der Transmissionsgrad des Austrittsfensters bezogen auf die Messung mit dem LP5  $\tau_{LP5,F}$ , der dynamische bestimmte Probenemissionsgrad  $\varepsilon(\lambda_0, T_0)$  und der Photostrom  $I_{ph}$  als Eingangsparameter für das MC-Verfahren benötigt. Die gemessene spektrale Strahldichte wird, wie in Abschnitt 6.4 exemplarisch gezeigt, für jeden MC-Durchgang berechnet, sodass die Rohdatensätze der verschiedenen Charakterisierung (Streulichtkorrektur, spektrale Empfindlichkeit ...) auch hier als Eingangsparameter benötigt werden. Die Wellenlängenkalibrierung wird ebenfalls für die Berechnung der Schwarzkörperstrahlung nach 3.3 verwendet.

In Tabelle 7.4 sind die Eingangs und Ausgangsparameter dargestellt und mit welcher Methode diese für die MC-Durchläufe randomisiert werden. Da es sich überwiegend um spektral aufgelöste Werte handelt, werden hier keine konkreten

**Tab. 7.4:** Ein- und Ausgangsparameter für die spektral aufgelöste Emissionsgradmessung

Eingangsparameter	Bemerkung zum Wert und Unsicherheit ( $k = 1$ )	Verteilung
$\varepsilon(\lambda_0, T_0)$	dynamisch gemessen z.B. $0.45 \pm 0.02$	Gauß
$\tau_{LP5, F}$	gemessen z.B. $0.957 \pm 0.001$	Gauß
$I_{ph}$	Mittelwert und Standardabweichung aus Messung	Gauß
$S(x)$	Mittelwert und Standardabweichung aus Messung (pixelweise)	pixelweise Gauß
$C$	aus Gleichung 6.10	elementweise verschieden
$\lambda(x)$	Wert aus Gleichung 6.3, $u(\lambda) = 0,5 \text{ nm}$	pixelweise Rechteck
$A_{NL}$	$A_{NL} = 1$ , Unsicherheit aus Gleichung 6.4	pixelweise Gauß
$t_{int}$	nomineller Wert, $u(t_{int}) = 0,001$	Rechteck
$R_{Kal}(\lambda)$	aus Rohdaten neu berechnet	pixelweise Gauß
$A_{SSE}(\lambda)$	aus Rohdaten neu berechnet	pixelweise Gauß
$\tau_{OD}$	aus Rohdaten neu berechnet	pixelweise Gauß
$\tau_\lambda$	aus Rohdaten neu berechnet	pixelweise Gauß
Ausgangsparameter		
$T_0$		Gauß
$\varepsilon(\lambda, T_0)$		pixelweise Gauß

Werte angegeben. Die Rohdatensätze für die Spektrometerkalibrierungen werden wie in Abschnitt 6.4 pixelweise randomisiert und dann den jeweils weiteren Berechnungsschritten zugeführt.

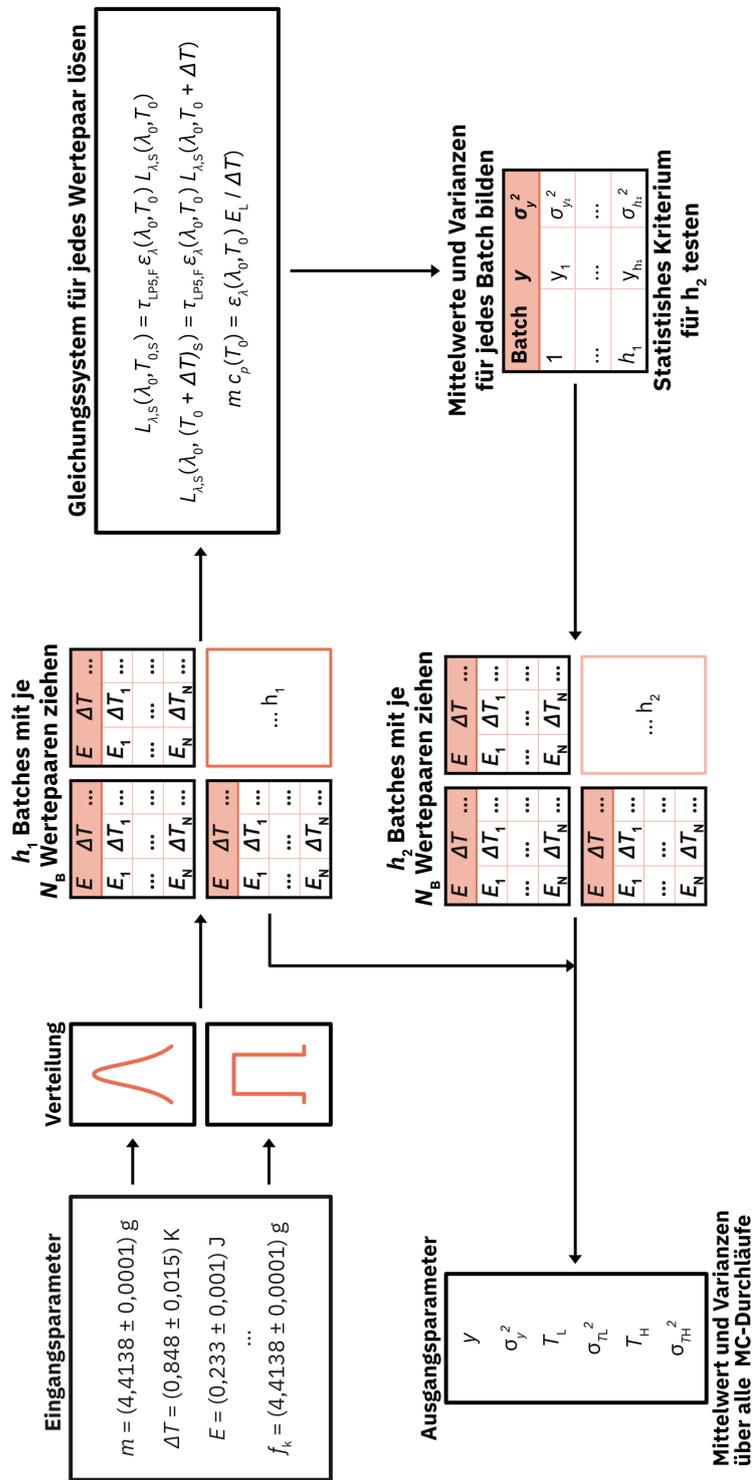
Bei der Berechnung von  $h_2$  mit Gleichung 7.18 wird nun die Varianz  $\sigma_y^2(h_1)$  pixelweise betrachtet, wobei das Konfidenzniveau der Student- $t$ -Verteilung und die numerische Genauigkeit wie zuvor gewählt werden. Es wird das maximale  $h_2$  gewählt, um die Anzahl zusätzlicher Batches zu bestimmen.

**Verteilung der Ergebnisse** Für die Verteilung des dynamischen Emissionsgrads (analog für die Wärmekapazität) ergibt sich für einen Messwert eine, wie in Abbildung 7.7 rechts dargestellte, Normalverteilung (*grün*) der MC-Durchgänge. Trägt man die Ergebnisse einzelner MC-Durchläufe für eine Emissionsgradmessung

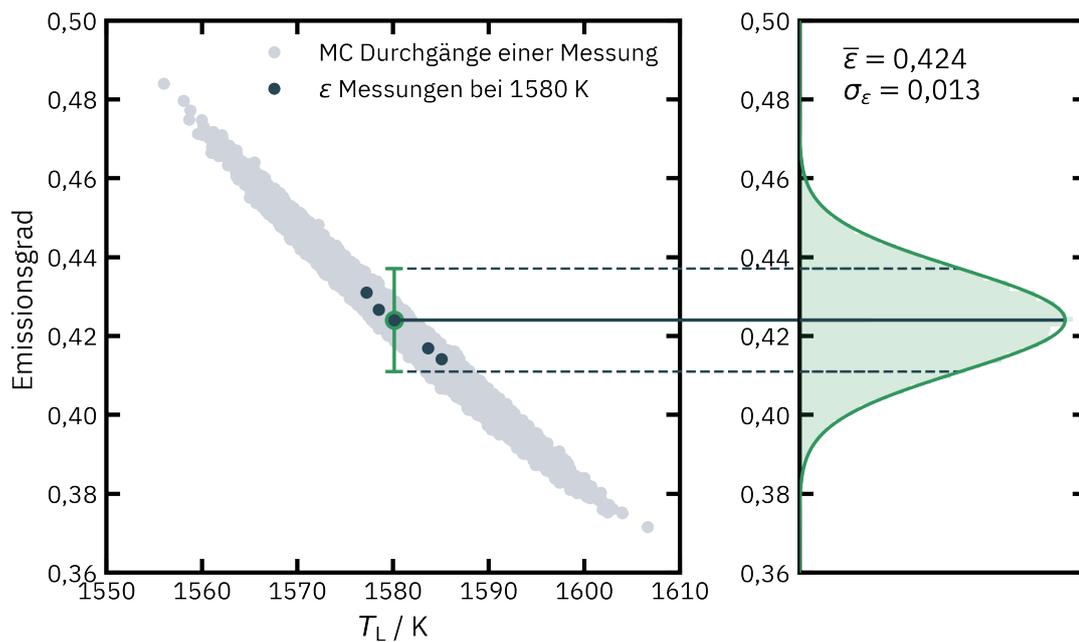
(*grau*) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_L$  auf, ergibt sich der links gezeigte, annähernd lineare Zusammenhang.

Dieser Verlauf der MC-Ergebnisse lässt sich mit den internen Zusammenhängen des Gleichungssystems 4.11 bzw. der Korrelation zwischen den Ausgangsgrößen erklären. Da sowohl der Emissionsgrad, als auch die Temperaturen  $T_L$  und  $T_H$  freie Parameter sind, ergibt sich ein Lösungsraum für die Minimierung des Problems. Verändert man wie im MC-Verfahren leicht die Eingangsparameter, ergeben sich so verbreiterte Linien, auf denen sich die jeweilige Lösung befindet. Diese Annahme wird unterstützt durch die Lage der Ergebnisse der unterschiedlichen Emissionsgradmessungen bei gleicher Temperatur (*blau*), die sich alle auf der selben Linie befinden. Weiterhin wird dadurch bestätigt, dass keine wesentliche Korrelationen zwischen den Eingangsdaten ausgelassen wurde.

Der fallende Verlauf der Abhängigkeit wird durch die dominierenden Unsicherheitsbeiträge bestimmt, welche die adiabatische Temperaturänderung und die Wärmekapazität (wiederum selbst von  $T_L$  abhängig) sind und in die gleiche Richtung wirken. Untergeordnete Unsicherheitsbeiträge des Transmissionsgrads des Austrittsfensters, der Basis-Temperatur und der Zentralwellenlänge wirken senkrecht zu dieser Richtung und führen zu einer Verbreiterung der Linie.



**Abb. 7.6: Adaptives Monte-Carlo-Schema** Ablaufschema für das adaptive MC-Verfahren. Zunächst wird für  $h_1$  Batches mit je  $N$  Durchläufen das Gleichungssystem gelöst. Anhand der Verteilung der Batch Mittelwerte für den Emissionsgrad bzw. der Wärmekapazität, kann berechnet werden, wie viele weitere MC-Durchläufe für ein numerisch stabiles Ergebnis benötigt werden.



**Abb. 7.7: Verteilung der Monte-Carlo-Durchläufe**

(links) Berechneter Emissionsgrad aller MC-Durchläufe (*grau*) für eine Emissionsgradmessung (*grün*) in Abhängigkeit der Temperatur. In *blau* sind mehrere Emissionsgradmessung bei gleicher Temperatur von 1580 K aufgetragen.

(rechts) Histogrammdarstellung der MC-Durchläufe für den *grün* markierten Punkt.

## 7.3 Betrachtung der Gesamtunsicherheit

Wird, wie in Abschnitt 6.4, jeweils nur eine der Eingangsgrößen in der MC-Methode zufällig variiert, während die anderen fest mit ihrem Mittelwert eingehen, können die jeweiligen Unsicherheitsbeiträge zur Gesamtunsicherheit abgeschätzt werden. Es wird für jede Eingangsgröße ein solches Batch mit 5000 Wertepaaren generiert und das Gleichungssystem 4.11 gelöst, wobei die Standardabweichung der resultierenden Wärmekapazität bzw. des Emissionsgrads den Unsicherheitsbeitrag darstellt, den die betreffende Eingangsgröße einbringt. Die Wurzel der quadratischen Summe dieser Beiträge ergibt dann die Gesamtunsicherheit für die Wärmekapazität bzw. den Emissionsgrad (hier werden mögliche Korrelationen vernachlässigt):

$$u_x(Y) = \sqrt{\sum u_x^2}, \quad (7.19)$$

wobei  $x$  die Unsicherheitskomponenten aus Tabelle 7.3 sind.

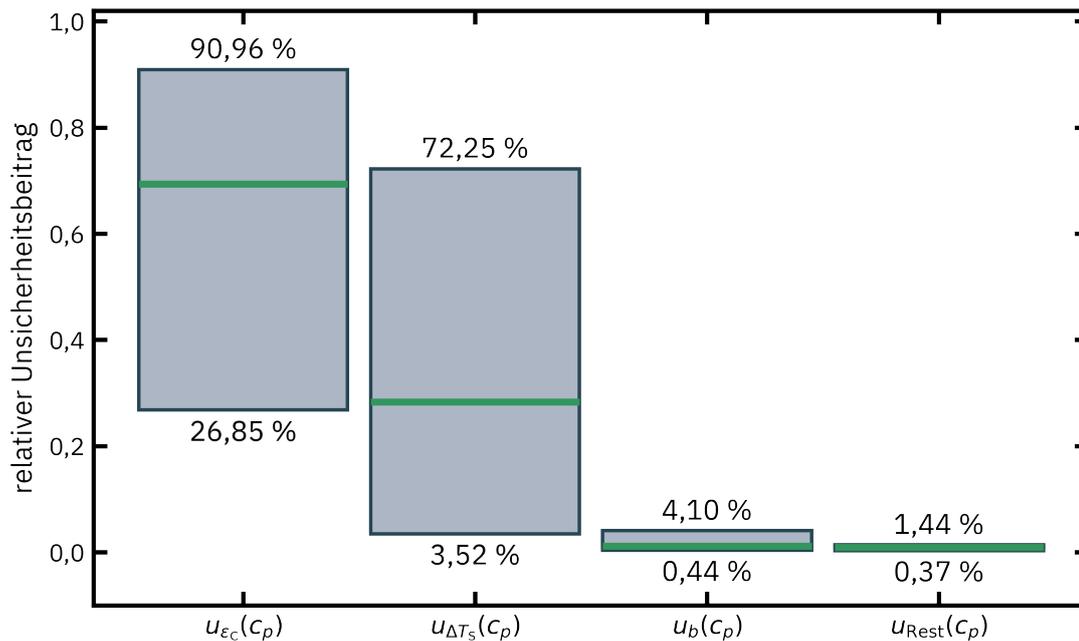
In Abbildung 7.8 und 7.9 sind die relativen Unsicherheitsbeiträge  $u_x^2/u^2$  gezeigt. Es wurden dafür alle Messergebnisse aus Abschnitt 8 für die Wärmekapazitäts- bzw. Emissionsgradmessung von Graphit, sandgestrahltem Wolfram und Molybdän betrachtet. Die verschiedenen untersuchten Materialien zeigen dabei keine signifikanten Unterschiede, was die Unsicherheitsbeiträge angeht. Die *grünen* Linien markieren jeweils den durchschnittlichen relativen Beitrag zur Gesamtunsicherheit. Die gefüllten Bereiche und die Prozentzahlen an deren oberen und unteren Ende spannen das Minimum–Maximum Intervall auf.

Die hier gezeigte Unsicherheitszusammenstellung gilt jeweils für eine Einzelmessung der Wärmekapazität bzw. des Emissionsgrads. Für die Zusammenfassung mehrerer Einzelmessungen bei dem selben Temperaturschritt muss zusätzlich die Standardabweichung der Einzelmessungen quadratisch aufaddiert werden.

### 7.3.1 Unsicherheitsbudget der Wärmekapazitätsmessung

Die relevanten, relativen Beiträge zur Gesamtunsicherheit der dynamisch bestimmten Wärmekapazität sind in Abbildung 7.8 gezeigt.

Da die Unsicherheit des Emissionsgrads der Graphitschicht sehr vorsichtig abgeschätzt wurde (s. Abschnitt 8.1.4) nimmt sie erwartungsgemäß mit durchschnittlich etwa 70 % den dominierenden Unsicherheitsbeitrag  $u_{\varepsilon_C}(c_p)$  zur Gesamtunsicherheit der Wärmekapazitätsbestimmung ein. Infolge der stark variierenden Qualität der Thermogramme, trägt die Unsicherheit bei der Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung  $u_{\Delta T_S}(c_p)$  zwischen ca. 3,5 % und 72 % zur Gesamtunsicherheit



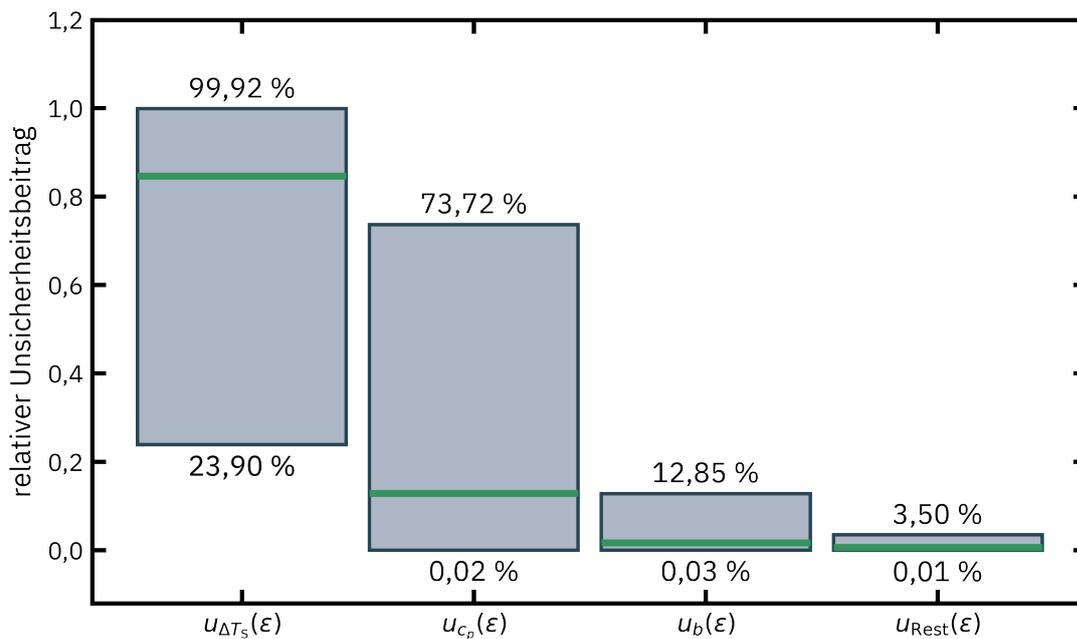
**Abb. 7.8: Unsicherheitsbudget der dynamischen Wärmekapazitätsmessung** Gezeigt sind die relevanten Beiträge zur Gesamtunsicherheit bei der Wärmekapazitätsmessung als relativer Beitrag. Es wurden alle Einzelmessergebnisse aus Abschnitt 8.2 betrachtet. Die *grüne* Linie markiert den durchschnittlichen, der *schraffierte* Bereich den minimalen bzw. maximalen Beitrag.

bei. Da die Messtemperaturen niedriger sind als bei der Emissionsgradmessung und die Temperaturschwankungen daher kleiner ausfallen, fällt auch der durchschnittliche Beitrag mit etwa 30 % geringer aus. Die Unsicherheit im Strahlteilverhältnis  $u_b(c_p)$ , sowie die Summe aller restlichen Unsicherheitsbeiträge  $u_{Rest}(c_p)$  tragen weniger als 5 % zur Gesamtunsicherheit bei und können daher als vernachlässigbar betrachtet werden.

### 7.3.2 Unsicherheitsbudget der Emissionsgradmessung

Analog sind in Abbildung 7.9 die relativen Unsicherheitsbeiträge bei der dynamischen Emissionsgradmessung gezeigt.

Erwartungsgemäß nimmt der Unsicherheitsbeitrag für die Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung  $u_{\Delta T_s}(\epsilon)$  auf Grund der Form der Thermogramme mit durchschnittlich über 80 % den größten Anteil zur Gesamtunsicherheit des Emissionsgrads ein. Wenn das Thermogramm nur gering durch Oszillationen verzerrt ist und die adiabatische Temperaturänderung mit geringerer Unsicherheit bestimmt werden kann, wird der Beitrag durch die Unsicherheit der Wärmeka-



**Abb. 7.9: Unsicherheitsbudget der dynamischen Emissionsgradmessung** Gezeigt sind die relevanten Beiträge zur Gesamtunsicherheit bei der dynamischen Emissionsgradmessung als relativer Beitrag. Es wurden alle Einzelmessergebnisse aus Abschnitt 8.3 betrachtet. Die grüne Linie markiert den durchschnittlichen, der schraffierte Bereich den minimalen bzw. maximalen Beitrag

pazität  $u_{c_p}(\epsilon)$  dominant. Durch die Vergleichsmessungen (s. Abschnitt 8.2) und die entsprechend gute Datenlage liegt dieser Beitrag aber durchschnittlich nur bei etwa 15 %. Für unbekannte Materialien, bei denen auf Literaturdaten oder eigene Messungen zurückgegriffen werden muss, kann dieser Unsicherheitsbeitrag aber durchaus ansteigen. Ein untergeordneter Beitrag ergibt sich aus der Bestimmung des Strahlteilverhältnisses  $u_b(\epsilon)$ . Überwiegend ist dieser aber zusammen mit der Summe aller restlichen Beiträgen  $u_{Rest}(\epsilon)$  vernachlässigbar klein.

Bei der spektral aufgelösten Emissionsgradmessung wird die Gesamtunsicherheit nahezu vollständig durch die Unsicherheit des Emissionsgrads  $\epsilon(\lambda_0, T_0)$  bei 1064 nm dominiert. Die weiteren Unsicherheitsbeiträge aus Tabelle 7.4 sind dagegen vernachlässigbar klein, sodass hier keine Aufschlüsselung erfolgt.



# 8 Messergebnisse

Um die im Rahmen des Hi-Trace Projekts neu aufgebauten Messmethoden für Materialeigenschaften im Hochtemperaturbereich zu validieren, wurden Vergleichsmessungen für den spektralen Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität an drei verschiedenen Materialien durchgeführt. In diesem Kapitel werden zunächst in Abschnitt 8.1 die Probenmaterialien und deren Präparation beschrieben und in Abschnitt 8.1.4 der Emissionsgrad der Graphitbeschichtung für die Wärmekapazitätsmessung untersucht. Die Ergebnisse der Vergleichsmessung zwischen der PTB, dem LNE und VINCA für die Wärmekapazität sind in Abschnitt 8.2 dargestellt. Abschließend werden in Abschnitt 8.3 die Vergleichsmessungen für den spektralen Emissionsgrad zwischen der PTB, dem CAE und der TUG gezeigt.

## 8.1 Probenbeschreibung

Im Rahmen des Hi-Trace Projekts wurden verschiedene Probenmaterialien betrachtet und bezüglich ihrer spezifischen Wärmekapazität und des spektralen Emissionsgrads charakterisiert. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Messapparaturen zu gewährleisten, wurde zunächst auf bewährte Hochtemperaturmaterialien zurückgegriffen. Die verwendeten Materialien, deren Temperaturbeständigkeit, weitere Voruntersuchungen und die Probengeometrien für die verschiedenen Versuchsaufbauten werden im Folgenden beschrieben.

### 8.1.1 Probenmaterialien und Geometrien

Die Materialien Wolfram, Molybdän und isostatisch gepresstes Graphit wurden als mögliche Referenzmaterialien für die Messung der Wärmekapazität und des spektralen Emissionsgrads identifiziert. Sie zeichnen sich in ihrer Herstellung durch besonders hohe erzielbare Reinheit und Homogenität, hohe Schmelzpunkte und gute Bearbeitungsfähigkeit aus.

**Tab. 8.1: Probengeometrien für die Messmethoden zur Bestimmung der Wärmekapazität und des Emissionsgrads**

Institut	Messgröße	Probengeometrie	Abmessungen
PTB	$\varepsilon_\lambda, c_p$	Scheibe	$\varnothing$ 10 mm, Dicke (2 – 3) mm
CAE	$\varepsilon_\lambda$	Scheibe	$\varnothing$ 20 mm, Dicke 4 mm
TUG	$\varepsilon_\lambda$	Draht	$\varnothing$ 0,5 mm, Dicke 70 mm
LNE	$c_p$	Zylinder	$\varnothing$ 5 mm, Dicke 10 mm
VINCA	$c_p$	Stab	$\varnothing$ 3 mm, Dicke 200 mm

1. Wolfram mit einer Reinheit von 99,95 % und einem Schmelzpunkt von ca. 3683 K, bezogen von Goodfellow [86].
2. Molybdän mit einer Reinheit von 99,9 % und einem Schmelzpunkt von ca. 2896 K, bezogen von Goodfellow [86].
3. Graphit IG210 mit Verunreinigungen kleiner als 5 ppm und einem Schmelzpunkt von ca. 4773 K, bezogen von Toyo Tanso [87].

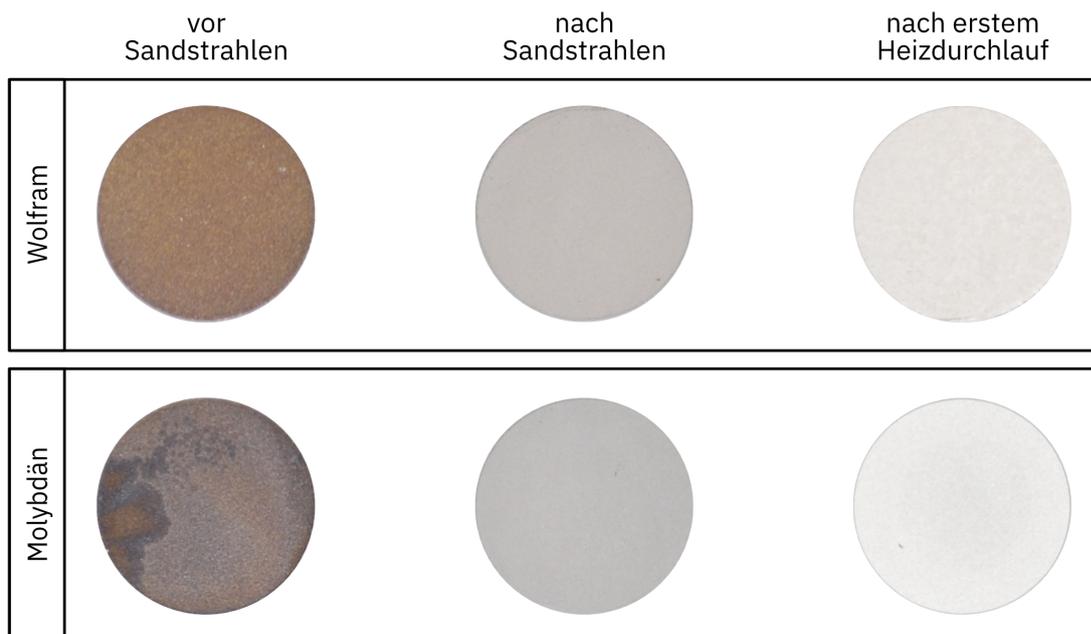
Da die spezifische Wärmekapazität von der Materialzusammensetzung abhängt und der spektrale Emissionsgrad sowohl von der Materialzusammensetzung als auch von der Struktur der Oberfläche abhängt, muss insbesondere für Vergleichsmessungen eine hohe und reproduzierbare Probenqualität gewährleistet sein. Ein detaillierte Darstellung der chemischen Zusammensetzung ist in [88] zu finden.

Für die internationalen Vergleichsmessungen wurden die Proben zentral aus einer Produktionscharge von den Herstellern über das LNE bezogen und die benötigten Probengeometrien hergestellt, ehe sie zu den Partnerinstituten verschickt wurden. Lediglich die Probendrähte für die TUG wurden direkt von Goodfellow bezogen. Die Probengeometrien für die unterschiedlichen Messmethoden sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. An der TUG und am VINCA wurden die Proben nachträglich noch mit feinem Sandpapier (1000er Körnung) von Hand poliert.

### 8.1.2 Probenpräparation für die Emissionsgradmessung

Nach der Bearbeitung und Fügung am LNE wiesen die metallischen Wolfram und Molybdän Proben für die PTB und das CAE deutliche Inhomogenitäten bzgl. ihrer Oberflächen auf. Zum einen können Verfärbungen durch eine Oxidation bei der Bearbeitung entstehen. Zum anderen waren teilweise auch Verformungen und Sägekanten erkennbar die durch das Ablängen des stabförmigen Grundmaterials entstanden sind.

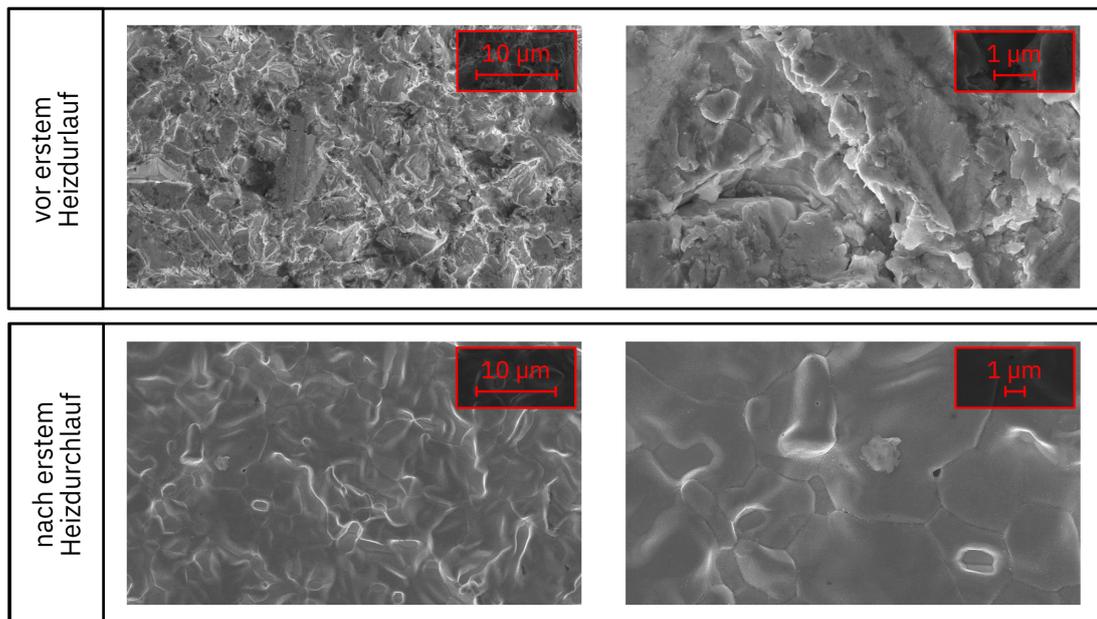
Da der Emissionsgrad stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängt, wurde entschieden, die metallischen Proben an der PTB eingehend zu sandstrahlen, sodass die Homogenität und Probe-zu-Probe Variabilität verbessert wird. Hierfür wurde als Strahlmittel Edelkorund EKW 30 mit einer mittleren Korngröße zwischen  $21\ \mu\text{m}$  und  $25\ \mu\text{m}$  verwendet. Nach dem Sandstrahlen wurden die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt, um verbleibende Rückstände des Strahlmittels zu entfernen.



**Abb. 8.1: Veränderung der Probenoberfläche** Die Oberflächen der Proben wurden durch eingehendes Sandstrahlen homogenisiert, sodass Oxide und Bearbeitungsspuren abgetragen werden. Es tritt jedoch nach dem ersten Heizdurchlauf auf  $2250\ \text{K}$  eine Alterung der Probenoberfläche auf.

In Abbildung 8.1 ist der optische Eindruck der Proben vor (links) und nach (mittig) dem Sandstrahlen zu sehen. Durch das Sandstrahlen wurden die gelblich-bräunlichen Verfärbungen auf der Oberfläche der Wolframprobe sowie die dunklen, fleckigen Verfärbungen bei der Molybdänprobe restlos abgetragen, sodass eine für das Auge homogene Probenoberfläche entsteht. Ebenso werden vorhandene Bearbeitungsspuren deutlich in ihrem Eindruck reduziert. Untersuchungen mehrerer Proben nach dem Sandstrahl Prozess mittels optischer Mikroskopie haben eine reproduzierbare Rauigkeit von  $1\ \mu\text{m}$  ergeben.

Es zeigt sich jedoch, dass die sandgestrahlte Oberflächenstruktur nicht temperaturstabil ist, was bereits an dem optisch hellerem Eindruck nach dem ersten

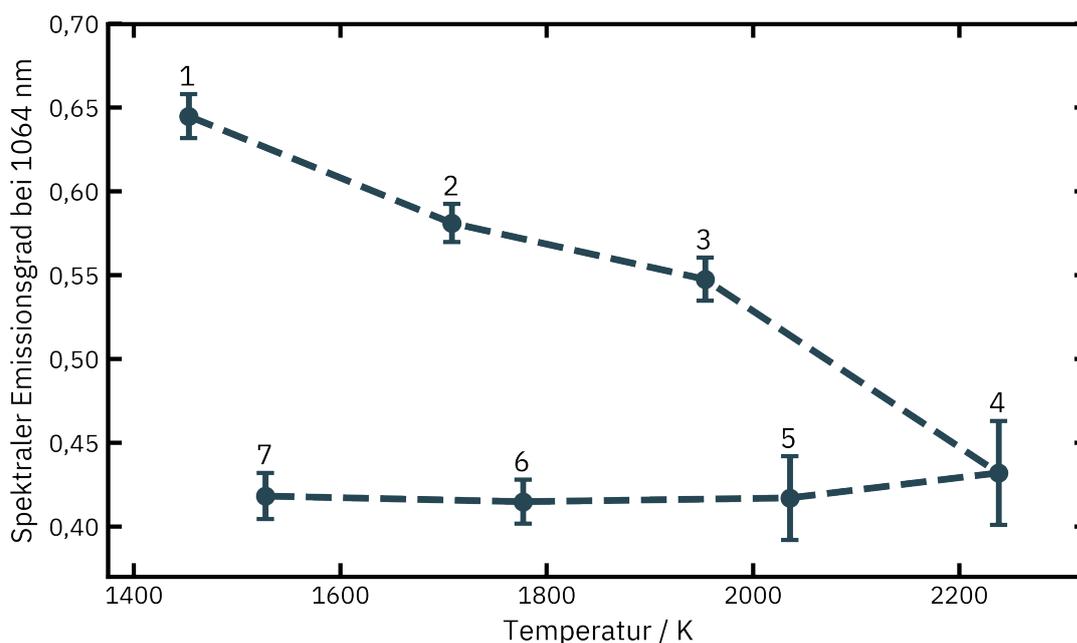


**Abb. 8.2: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche** Gezeigt sind in zwei verschiedenen Vergrößerungen von REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Wolframprobe vor und nach dem ersten Heizdurchgang auf 2250 K. Die scharfen Kanten, die durch das Sandstrahlen entstehen runden sich beim initialen Heizvorgang ab und tiefere Furchen verschmelzen.

Heizvorgang auf 2250 K (Abbildung 8.1 rechts) zu erkennen ist. Detailaufnahmen einer Wolframprobenoberfläche, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen wurden, sind in Abbildung 8.2 zu sehen. Vor dem Ausheizen (oben) zeigen sich feine, scharfkantige Strukturen, die mit teils tieferen Furchen durchzogen sind. Diese runden sich nach dem ersten Heizvorgang (unten) deutlich ab. Tieferliegende Strukturen und Furchen verbinden sich und schmelzen zusammen. Ebenso durchgeführte Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) legt nahe, dass sich die materielle Zusammensetzung nicht verändert hat. Ein ähnliches Verhalten ist für die Molybdänproben zu beobachten.

Heizt man eine nicht sandgestrahlte Molybdänprobe (wie in Abbildung 8.1 links) aus zeigt die EDX-Analyse, dass vorhandene Spuren von Kupfer, Tantal, und Zinn geläutert werden. Auch der optische Eindruck wirkt dann deutlich homogener, mikroskopische Aufnahmen zeigen jedoch im Vergleich zu Abbildung 8.2 (unten) eine unregelmäßigere Struktur mit teils tiefen Furchen.

Der optische bzw. mikroskopische Eindruck der Oberflächenumwandlung wird durch eine initiale dynamische Emissionsgradmessung bei 1064 nm bestätigt. Abbildung 8.3 zeigt eine Emissionsgradmessung an einer sandgestrahlten Wolframprobe im Verlauf des ersten Heizdurchgangs. Die Nummern beziehen sich hierbei auf die



**Abb. 8.3: Veränderung des Emissionsgrads beim Ausheizen** Dargestellt ist der spektrale Emissionsgrad einer sandgestrahlten Wolframprobe beim ersten Heizdurchlauf auf etwa 2250 K, wobei die Zahlen die Reihenfolge der Temperaturschritte kennzeichnet. Nach anfänglichem Absinken des Emissionsgrads, stellt sich im Abkühlprozess ein nahezu konstanter Emissionsgrad im Rahmen der Messunsicherheit ein.

Reihenfolge der Temperaturschritte. Beginnend bei einem Emissionsgrad von ca. 0,65 fällt dieser dann annähernd linear bis zur maximalen Messtemperatur von 2250 K auf etwa 0,43 ab. Beim Abkühlen bleibt der Emissionsgrad im Rahmen der Unsicherheiten konstant, sodass ein stabiler Zustand erreicht wird. Weitere Tests, ebenfalls gestützt durch zusätzliche Messungen am CAE, haben ergeben, dass sich in weiteren Heizzyklen der Emissionsgrad bzw. die Oberflächenstruktur nicht weiter signifikant verändern. Die sandgestrahlten Molybdänproben zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. So fällt der Emissionsgrad bei 1064 nm von anfänglich etwa 0,85 in der Aufheizphase auf etwa 0,5 ab und bleibt dann bei diesem Wert stabil.

Für die Vergleichsmessungen wurde entschieden, dass die Proben vor der ersten Messung an der PTB und am CAE auf mindestens 50 K oberhalb der maximalen Messtemperatur geheizt und bei dieser Temperatur für mindestens 20 min gehalten werden, um eine Veränderung der Oberflächenstruktur während und zwischen den Messungen zu reduzieren.

### 8.1.3 Probenpräparation für die Wärmekapazitätsmessung

Soll die Wärmekapazität einer Probe gemessen werden [7], wird ein bekannter Emissionsgrad der Probenoberflächen bei 1064 nm benötigt, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Ist der Emissionsgrad bereits bekannt, z.B. durch separate Messung, kann die Probe direkt verwendet werden.

Wird eine Probe mit unbekanntem Emissionsgrad untersucht, kann diese zuvor mit einer dünnen Graphitschicht überzogen werden, sodass für die Wärmekapazitätsmessung ein definierter Emissionsgrad angenommen werden kann. Diese Methode kommt standardmäßig bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit zur Erhöhung des Emissionsgrads, und damit des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, zum Einsatz. Die Beschichtung der Proben wird wie folgt durchgeführt und für die Wolfram- und Molybdänproben verwendet:

1. Aufrauen der Oberflächen entweder mittels Sandstrahlen oder Sandpapier, um die Haftung der Graphitschicht zu verbessern.
2. Reinigung der Probe im Ultraschallbad, um Materialreste zu entfernen. Vor dem Beschichten werden die Proben mit Aceton benetzt und erneut gereinigt, um eine fett- und staubfreie Oberfläche zu gewährleisten.
3. Beschichtung der Probenoberfläche mittels Graphitspray<sup>1</sup> mit einem kurzen Puls aus der Sprühdose.
4. Aushärtung der Graphitschicht für 1 Stunde bei 120 °C in einem Ofen unter Luft, sodass die Lösemittelreste aus der Farbschicht restlos abdampfen.
5. Probe mindesten 3 Stunden abkühlen und ruhen lassen.
6. Für mehrlagigen Auftrag von Graphit zur Erhöhung der Schichtdicke wird Schritt 2 bis 5 wiederholt.

Es wurde ein ofenfester Halter konstruiert, in welchem bis zu vier Proben gleichzeitig für die Beschichtung und den Aushärteprozess fixiert werden können.

Bei der Bestimmung der Wärmekapazität wird angenommen, dass die Graphitschicht nur den Emissionsgrad der Probe beeinflusst, jedoch die Wärmekapazität des Probensystems nicht signifikant verändert wird. Der Einfluss der Graphitschicht lässt sich grob abschätzen [4]: Die Masse einer Wolframprobe ist  $m_W = 4,370$  g. Durch Wägung mehrerer Proben vor und nach der Beschichtung lässt sich die Masse einer einlagigen, einseitigen Graphitschicht mit  $m_C = 0,0005$  g

---

<sup>1</sup>Kontakt Chemie Graphit 33 von CRC Industries Deutschland GmbH [89]

bemessen. Unter Betrachtung von Literaturdaten für die Wärmekapazität von Graphit [90] und Wolfram (s. Abschnitt 8.2.2) lässt sich der Effekt entsprechend berechnen:

$$\begin{aligned}(m c_p)_W &= (m_W + 2 m_C) c_p(W) \\ (m c_p)_{W+C} &= 2 m_C c_p(C) + m_W c_p(W) \\ \Delta(m c_p) &< 0,3 \%. \end{aligned} \quad (8.1)$$

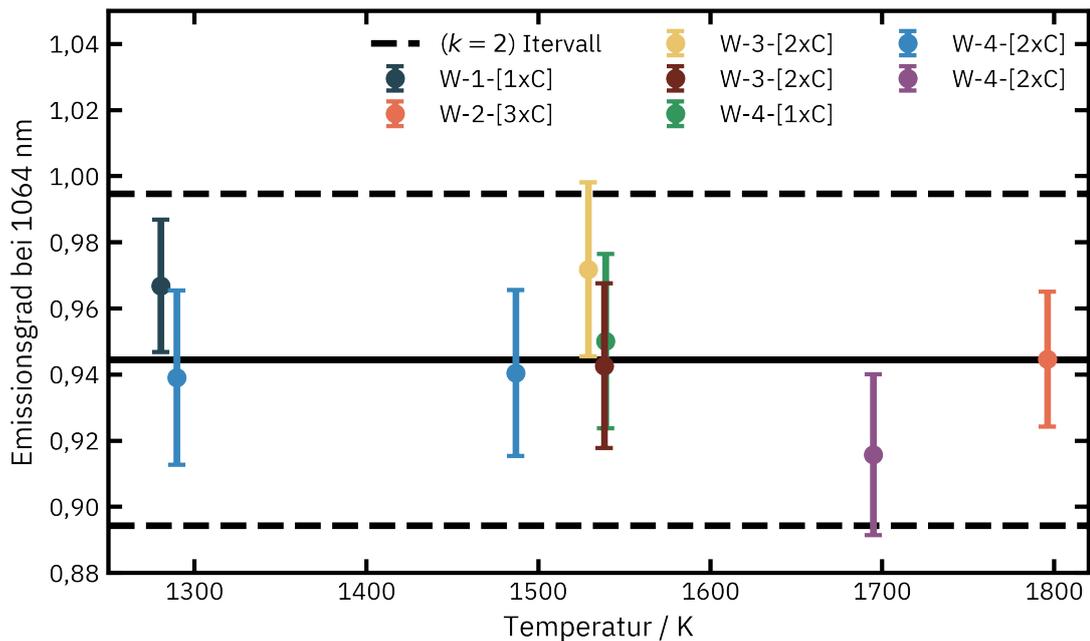
Trotz einer über 10 mal höheren Wärmekapazität von Graphit gegenüber Wolfram kommt es auf Grund der sehr geringen Masse der Graphitschicht zu Abweichungen von kleiner als 0,3%. Dieser Einfluss ist somit um mehr als einen Faktor 10 kleiner als die erwartete Unsicherheit bei der Bestimmung der Wärmekapazität und wird vernachlässigt.

#### 8.1.4 Emissionsgrad der Graphitbeschichtung

Der Emissionsgrad der Graphitschicht wurde eingehend mit der dynamischen Messmethode bei 1064 nm untersucht. Hierfür wurden vier verschiedene Wolframproben zunächst sandgestrahlt und wie in Abschnitt 8.1.3 beschrieben mit Graphitspray beschichtet. Es wurden zwischen ein und drei Lagen Graphit aufgetragen. Wurde eine Probe mehrfach untersucht, wurde sie entweder mit Ethanol gereinigt oder, sofern die Graphitbeschichtung nicht restlos entfernt werden konnte, erneut sandgestrahlt.

Die Messergebnisse für den Emissionsgrad graphitbeschichteter Wolframproben sind in Abbildung 8.4 gezeigt. Die Wärmekapazitätswerte für die Emissionsgradauswertung wurden aus den Referenzdaten bezogen, die am LNE und VINCA im Rahmen der Vergleichsmessungen bestimmt wurden (Abschnitt 8.2.2). Die Bezeichnung in der Legende gibt neben dem Probenmaterial (W) Auskunft, um welche Probennummer es sich handelt (1 – 4) und wie viele Lagen Graphit auf beiden Seiten aufgetragen wurden (z.B. [2xC]).

Jeder gezeigte Messpunkt ergibt sich aus einer Mittelwertbildung mehrerer Ergebnisse für den Emissionsgrad über einen längeren Zeitraum und die Unsicherheit aus entsprechender Unsicherheitsfortpflanzung. Der betrachtete Zeitraum wurde so gewählt, dass keine signifikante Änderung im Emissionsgrad durch Degradation der Graphitschicht (s. Abschnitt 8.1.5) auftritt oder das Ende der Messreihe erreicht war. Während der Emissionsgrad bei der Probe mit dreilagiger Graphitschicht (*rot*) über den gesamten Messzeitraum von 30 Minuten konstant bleibt, ist bei einlagiger (*grün*) Graphitschicht schon nach 5 Minuten nach Erhöhung



**Abb. 8.4: Emissionsgrad der Graphitschicht** Der Emissionsgrad der Graphitschicht  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{C-Schicht}} = 0,945 \pm 0,023$  wurde als Mittelwert aus Emissionsgradmessungen an Proben mit unterschiedlicher Anzahl von Graphitlagen bestimmt.

der Messtemperatur ein deutlich Abfall im Emissionsgrad erkennbar. Generell zeigt sich, dass die einlagige Graphitschicht empfindlich für Alterungsprozesse ist, besonders bei höheren Temperaturen oberhalb von 1300 K.

Über alle Messwerte ergibt sich ein Mittelwert von  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{C-Schicht}} = 0,945 \pm 0,023$  für den Emissionsgrad der Graphitschicht. Während viele Messergebnisse bereits in guter Übereinstimmung im Rahmen der  $k = 1$  Unsicherheit sind, liegen einige Emissionsgrad signifikant darunter (*lila*). Bei beiden Messungen wurde die Probe W-4 verwendet, sie zeigen jedoch eine deutliche Abweichung im Emissionsgrad zur ersten Messung an dieser Probe (*grün*). Es ist bei diesen Ergebnissen also nicht auszuschließen, dass bereits vor der ersten Messung die Graphitschicht gealtert ist. Da gleiches auch bei der Messung der Wärmekapazität einer unbekannt Probe gilt, wurde die  $k = 2$  Unsicherheit des Mittelwerts für den Emissionsgrad der Graphitschicht (*schwarz gestrichelt*) gewählt, sodass auch diese Ergebnisse eingeschlossen sind.

### 8.1.5 Degradation der Graphitschicht

Graphit beginnt ab einer Temperatur von ca. 1000 K langsam zu sublimieren, wobei der Effekt mit steigender Temperatur zunimmt. Daher ist zu erwarten, dass die Graphitschicht mit fortlaufender Heizdauer graduell altert bzw. degradiert. Die (mechanische) Stabilität der Graphitbeschichtung hängt somit nicht nur von der Schichtdicke selbst, sondern auch von der maximalen Messtemperatur, dem zeitlichen Verlauf der Heizphase und der Messdauer ab.

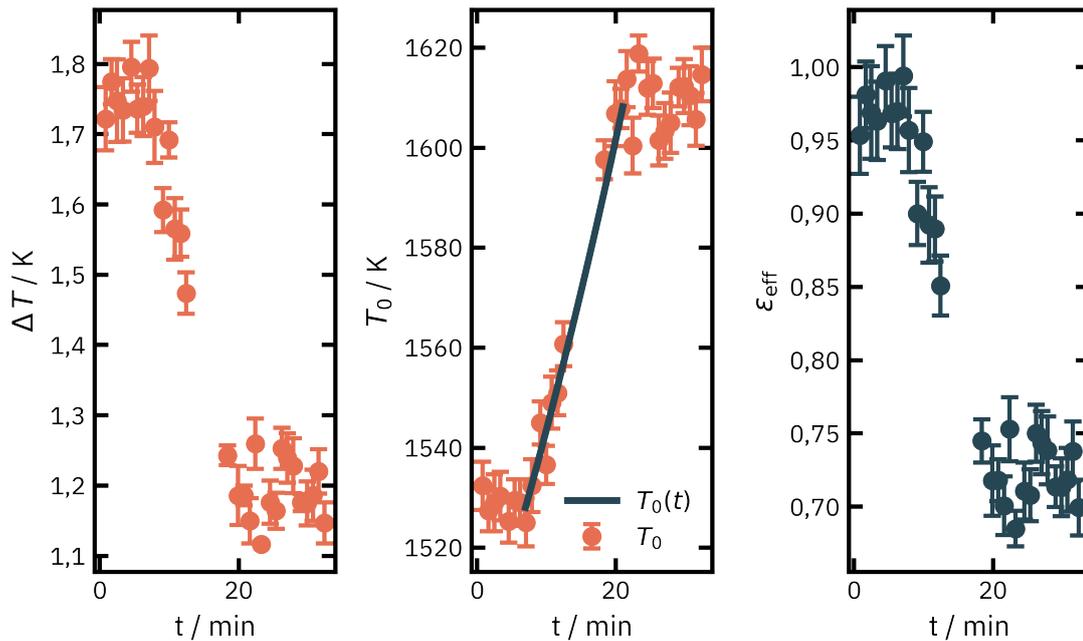
Einerseits kann sich der effektive Emissionsgrad der Probe langsam verringern, wenn die Graphitschicht über die Zeit stetig dünner und teilweise das darunterliegende Probenmaterial sichtbar wird. Da typischerweise mehrere Messungen bei gleicher Temperatur und Lasereinstellung durchgeführt werden, lässt sich eine solche Entwicklung an einer stetig ansteigenden gemessenen Wärmekapazität erkennen. Diese Annahme wird durch Messdaten bestätigt bei der die Graphitschicht der Probenober- und/oder Unterseite nach der Messung beschädigt war. Für den Fall, dass der Emissionsgrad der Probenunterseite, an der die Laserenergie absorbiert wird, sinkt, lässt sich dieser Effekt auch mit Gleichung 4.9 ( $c_p \propto \varepsilon_\lambda / \Delta T$ ) leicht erklären: Nimmt man irrtümlich einen konstant hohen Emissionsgrad  $\varepsilon_\lambda$  an, während die Temperaturänderung  $\Delta T$  real sinkt (durch die geringere Laserabsorption), steigt die berechnete Wärmekapazität.

Andererseits kann es auch zu einer kompletten Delamination einer Graphitschicht kommen – sowohl an einer oder auch an beiden Stirnseiten der Probe. Hervorgerufen wird dies durch eine schlechte Haftung, mögliche Lufteinschlüsse unter der Graphitschicht oder ein stark unterschiedliches Ausdehnungsverhalten der Probe und der Graphitschicht. Kommt es zu einer Delamination an der dem Strahlungsthermometer zugewandten Seite, liegt die Graphitschicht lose auf der Probe, teilweise sogar bis nach dem Abkühlen. Da der Wärmefluss von der Probe zur Oberfläche so deutlich reduziert ist, lässt sich dann keine oder nur sehr kleine Temperaturänderung auf der Probenoberseite detektieren, sodass die Messreihe abgebrochen werden muss.

Da typischerweise die gleichen Lasereinstellungen für einen Temperaturschritt verwendet werden, ist die Entwicklung der adiabatischen Temperaturänderung über die Zeit ein weiterer guter Indikator für den Zustand der Graphitschicht. Es kann weiterhin hilfreich sein, die Messung, unter Annahme der Wärmekapazität eines ähnlichen Materials, auf den Emissionsgrad auszuwerten, da für diesen in einem kleinen Temperaturbereich keine Veränderung zu erwarten ist. Eine Änderung im Emissionsgrad wirkt sich dann auf die gemessene Basistemperatur der Probe aus.

Beispielhaft ist in Abbildung 8.5 die zeitliche Entwicklung der adiabatischen

Temperaturänderung  $\Delta T$  (links), der berechneten Probentemperatur  $T_0$  (mittig) und des berechneten effektiven Emissionsgrads bei 1064 nm  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (rechts) einer Graphit beschichteten Wolframprobe bei 1550 K und gleichbleibender Laserenergie gezeigt. Der effektive Emissionsgrad kann hier als Mittelwert des Emissionsgrads Ober- und Unterseite verstanden werden. Für die Auswertung des Emissionsgrads wurde auf eine Literaturangabe der Wärmekapazität von Wolfram zurückgegriffen [91].



**Abb. 8.5: Degradation der Graphitschicht** Zeitliche Entwicklung der adiabatischen Temperaturänderung (links), der Probentemperatur (mittig) und des effektiven Emissionsgrads (rechts) während einer Degradation der Graphitschicht einer Wolframprobe bei 1550 K und gleichbleibender Laserpulsenergie. Das Verhalten kann durch eine vollständige Degradation der Graphitschicht der Probenunterseite erklärt und der zeitliche Verlauf der Probentemperatur mit Hilfe von Gleichungen 8.4 und 8.5 beschrieben werden.

Nach dieser Messung war die Graphitschicht an der dem Laser zugewandten Unterseite der Probe vollständig abgetragen, während die Schicht an der Oberseite noch intakt war. Zunächst ist ein stetiger Abfall der adiabatischen Temperaturänderung  $\Delta T$  von ca 1,75 K auf 1,2 K zu erkennen, was ein deutliches Zeichen für eine schlechtere Absorption der Laserenergie ist. Gleichzeitig steigt die gemessene Basistemperatur von etwa  $T_0^{\text{Start}} = 1510$  K auf  $T_0^{\text{Ende}} = 1610$  K an, was zunächst, bei gleichbleibendem Emissionsgrad der Probenoberseite kontraintuitiv erscheint.

Der effektive Emissionsgrad startet bei etwa  $\varepsilon_{\text{eff}}^{\text{Start}} = 0,97$  und landet schließlich bei etwa  $\varepsilon_{\text{eff}}^{\text{Ende}} = 0,73$ . Unter der Annahme, dass sich der Emissionsgrad der Probenoberseite (OS) nicht ändert ergibt sich dann ein Emissionsgrad der Unterseite (US)  $\varepsilon_{\text{US}}^{\text{Ende}} \approx 0,5$ .

Die gesamte abgestrahlte Leistung  $P$ , die von der Probe abgegeben wird, kann mit dem Stefan-Boltzmann Gesetz berechnet werden und ist im Temperaturgleichgewicht etwa so groß wie die eingekoppelte Heizleistung des Induktionsheizers  $P_{\text{heiz}}$ :

$$P = P_{\text{heiz}} = \varepsilon_{\text{eff}}^{\text{Start}} \sigma_{\text{B}} A \left(T_0^{\text{Start}}\right)^4. \quad (8.2)$$

Die Oberfläche  $A$  ist die Summe der Unterseite, Oberseite und Mantelfläche (M) der Probe und  $\sigma_{\text{B}}$  die Stefan-Boltzmann Konstante. Die Messdaten für den Emissionsgrad suggerieren, dass dieser etwa linear, beginnend bei  $t_1 = 7$  min hin zu  $t_2 = 21$  min, abnimmt, sodass für den Emissionsgrad der Unterseite folgende Funktion angenommen werden kann:

$$\varepsilon_{\text{US}}(t) = \frac{\varepsilon_{\text{US}}^{\text{Ende}} - \varepsilon_{\text{US}}^{\text{Start}}}{t_2 - t_1} \cdot (t - t_1) + \varepsilon_{\text{US}}^{\text{Start}}. \quad (8.3)$$

Durch auflösen von Gleichung 8.2 nach der Temperatur und aufspalten des Emissionsgrads bzgl. der entsprechenden Flächen ergibt sich bei stets gleichbleibender Heizleistung zusammen mit Gleichung 8.3:

$$T_0(t) = \left(\frac{P_{\text{heiz}}}{\varepsilon_{\text{eff}} \sigma_{\text{B}} A}\right)^{1/4} = \left(\frac{P_{\text{heiz}}}{\sigma_{\text{B}} \varepsilon_{\text{OS}} A_{\text{OS}} + \varepsilon_{\text{M}} A_{\text{M}} + \varepsilon_{\text{US}}(t) A_{\text{US}}}\right)^{1/4}. \quad (8.4)$$

Setzt man den Emissionsgrad der unbeschichteten Mantelfläche  $\varepsilon_{\text{M}} = \varepsilon_{\text{US}}^{\text{Ende}}$ , ergibt sich der Verlauf der Probertemperatur, wie in Abbildung 8.5 gezeigt (mittig, *blaue* Linie). Die stark steigende Probertemperatur ist also vollständig durch den sinkenden Emissionsgrad der Probenunterseite zu erklären.

Wie an diesem drastischen Beispiel gezeigt, können die Messgrößen bei der Wärmekapazitätsmessung auf Unregelmäßigkeiten untersucht werden, um so einen Einblick in den Zustand der Graphitbeschichtung zu erhalten. Messergebnisse, die auf eine beschädigte Graphitschicht hinweisen, werden bei den Wärmekapazitätsmessungen in Abschnitt 8.2 bei der Auswertung aussortiert.

## 8.2 Spezifische Wärmekapazitätsmessung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Vergleichsmessungen für die spezifische Wärmekapazität von isotropem Graphit IG210, Wolfram und Molybdän dargestellt, die im Rahmen des Hi-Trace Projektes durchgeführt wurden. Die vollen Datensätze wurden bereits veröffentlicht [92–94].

Für die eigenen Arbeiten wurden die Proben (Wolfram und Molybdän) wie in Abschnitt 8.1.3 präpariert, sodass erstmalig mit dem Messaufbau der PTB die Wärmekapazität bestimmt werden konnte. Die Messergebnisse des LNE und VINCA (Messmethoden aus Abschnitt 3.5.2) dienen dabei als Vergleichsgröße zur gegenseitigen Validierung der Messmethoden.

Darüber hinaus wird für jedes Material ein funktionaler Zusammenhang für die Wärmekapazität von der Temperatur abgeleitet, welcher für die Auswertung des spektralen Emissionsgrads der gleichen Materialien in Abschnitt 8.3 verwendet wird. Um eine Verknüpfung der Emissionsgradmessung mit den eigenen Ergebnissen für die Wärmekapazität zu vermeiden, werden hierfür stets nur die Wärmekapazitätsbestimmungen des LNE und VINCA betrachtet. So können sowohl die Wärmekapazitäts- als auch die Emissionsgradmessung separat voneinander evaluiert werden.

### 8.2.1 Graphit

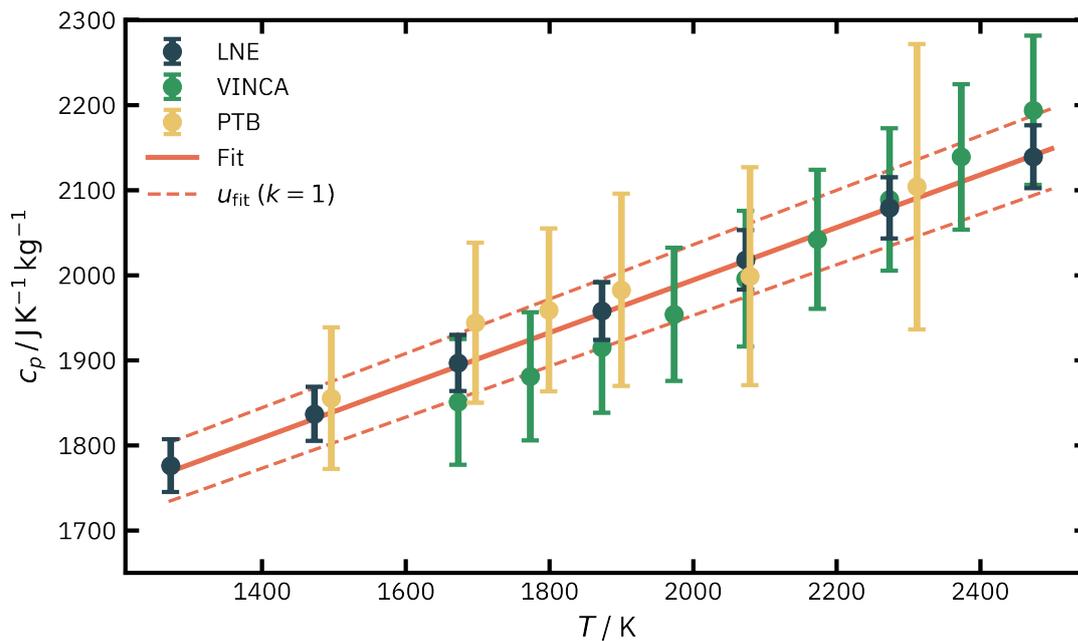
Die Messergebnisse der PTB (*gelb*), des LNE (*blau*) und des VINCA (*grün*) für die spezifische Wärmekapazität von isotropem Graphit IG210 sind in Abbildung 8.6 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist darüber hinaus ein Auszug der Messdaten [92] in Tabelle 8.2 gezeigt.

Die Messungen an Graphit sind für die eigene Messmethode quasi eine Machbarkeitsstudie. Die Proben wurden hierbei nicht zusätzlich mit Graphitspray besprüht, sondern der spektrale Emissionsgrad von Graphit bei 1064 nm zunächst mit Hilfe der Ergebnisse der Projektpartner für die Wärmekapazität bestimmt. Es wurde eine lineare Anpassung verwendet, um die Wärmekapazität  $c_p^C(T)$  als Funktion der Temperatur zu beschreiben (*rot*, durchgezogen).

$$c_p^C(T) = (0,309 \pm 0,015) \frac{\text{J}}{\text{kg K}^2} \cdot T + (1375 \pm 28) \frac{\text{J}}{\text{kg K}}, \quad (8.5)$$

für  $1250 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$

Es ergibt sich eine relative Unsicherheit für die Anpassung von ca 2 % (*rot*, gestrichelt), die sich an den kleinen Unsicherheiten des LNE orientiert. Diese



**Abb. 8.6: Spezifische Wärmekapazität von Graphit IG210** Dargestellt sind die Messergebnisse der PTB (*gelb*), des LNE (*blau*) und VINCA (*grün*) in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine lineare Anpassung (*rot*, siehe auch Formel 8.5) der LNE und VINCA Daten beschreibt die temperaturabhängige Wärmekapazität zur Verwendung bei der Emissionsgradbestimmung an der PTB.

**Tab. 8.2: Spezifische Wärmekapazität von Graphit** Auszug aus den Messergebnissen der verschiedenen Messmethoden der PTB, LNE und VINCA mit den erreichten Unsicherheiten ( $k = 1$ ).

$T / K$	PTB		LNE		VINCA	
	$c_p / \text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p) / \text{J kg K}^{-1}$	$c_p / \text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p) / \text{J kg K}^{-1}$	$c_p / \text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p) / \text{J kg K}^{-1}$
$\approx 1500$	1856	83	1837	32		
$\approx 1900$	1983	113	1958	34	1915	77
$\approx 2300$	2104	168	2079	36	2089	84

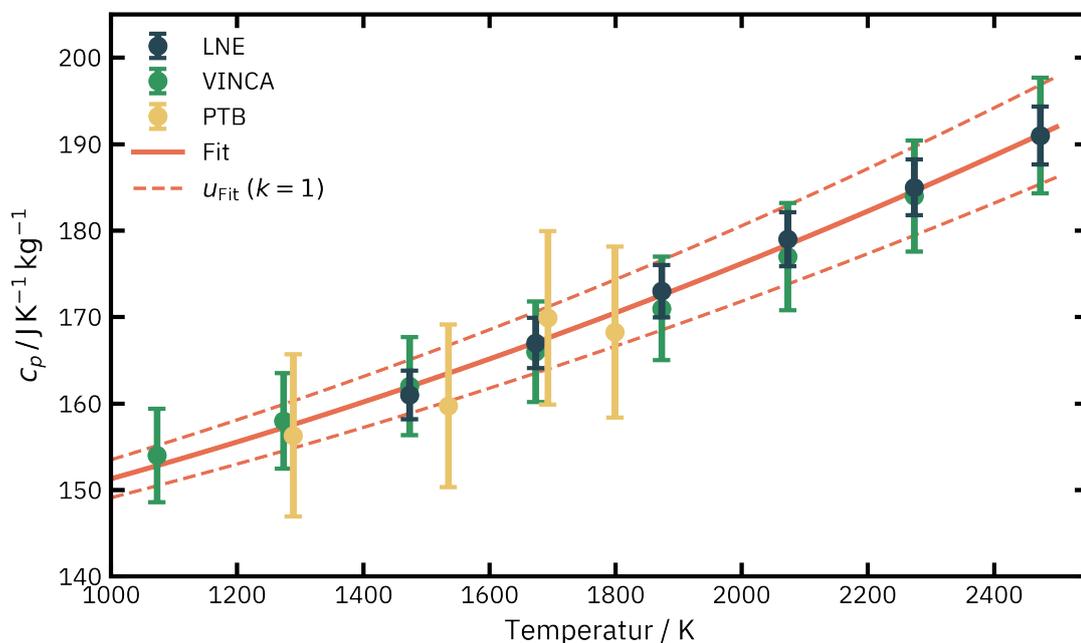
Anpassung wird auch zur Berechnung des spektralen Emissionsgrads in Abschnitt 8.3.1 verwendet. Für die Wärmekapazitätsbestimmung wurde ein Emissionsgrad bei 1064 nm von  $0,921 \pm 0,031$  angenommen, der sich aus dem Mittelwert über alle Temperaturen ergibt.

Die Messergebnisse für die Wärmekapazität an der PTB setzten sich aus jeweils drei Messungen an zwei unterschiedlichen Proben zusammen. Betrachtet wird

der Mittelwert über den jeweiligen Temperaturschritt, wobei die Streuung der einzelnen Messergebnisse zusätzlich in der Unsicherheit einbezogen wird. So wird sowohl eine Wiederholbarkeit der Messung, als auch eine Probe-zu-Probe Variation der Wärmekapazität berücksichtigt.

Alle drei Messverfahren liegen im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten in guter Übereinstimmung. Die Wärmekapazität nimmt dabei erwartungsgemäß kontinuierlich für steigende Temperaturen zu, beginnend bei  $1776 \text{ J kg K}^{-1}$  bei  $1273 \text{ K}$  bis zu etwa  $2139 \text{ J kg K}^{-1}$  bei  $2473 \text{ K}$ . Die PTB erreicht dabei relative Unsicherheiten ( $k = 1$ ) zwischen 4,5 % und 8 % (steigend mit höherer Temperatur), das LNE 1,7 % und das VINCA 4 %.

### 8.2.2 Wolfram



**Abb. 8.7: Spezifische Wärmekapazität von Wolfram** Dargestellt sind die Messergebnisse der PTB (*gelb*), des LNE (*blau*) und VINCA (*grün*) in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine quadratische Anpassung (*rot*, siehe auch Formel 8.6) der LNE und VINCA Daten beschreibt die temperaturabhängige Wärmekapazität zur Verwendung bei der Emissionsgradbestimmung an der PTB.

Die Messergebnisse für die spezifische Wärmekapazität von Wolfram sind in Abbildung 8.7 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (analog zu Abbildung 8.6) und darüber hinaus ist ein Ausschnitt der Messdaten [93] in Tabelle 8.3 aufgeführt.

**Tab. 8.3: Spezifische Wärmekapazität von Wolfram** Auszug aus den Messergebnissen der verschiedenen Messmethoden der PTB, LNE und VINCA mit den realisierten Unsicherheiten ( $k = 1$ ).

$T / \text{K}$	PTB		LNE		VINCA	
	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$
$\approx 1300$	157	8			158	6
1473			161	3	162	6
1532	162	8				
1673	170	10	167	3	166	6
1787	168	10				
1873			173	3	171	6

Bei den eigenen Ergebnissen sind wiederum mehrere Messreihen zusammengefasst, wobei Wiederholungsmessungen an verschiedenen Proben bei etwa 1300 K und 1500 K stattfanden. Da die Graphitschicht besonders bei höheren Temperaturen nicht beständig ist, mussten anhand der Messdaten die entsprechenden Messungen aussortiert werden. Für die beiden oberen Temperaturpunkte wurde daher eine jeweils separate Messreihe durchgeführt, um eine starke Abnutzung der Graphitschicht durch lange Heizzeiten zu reduzieren.

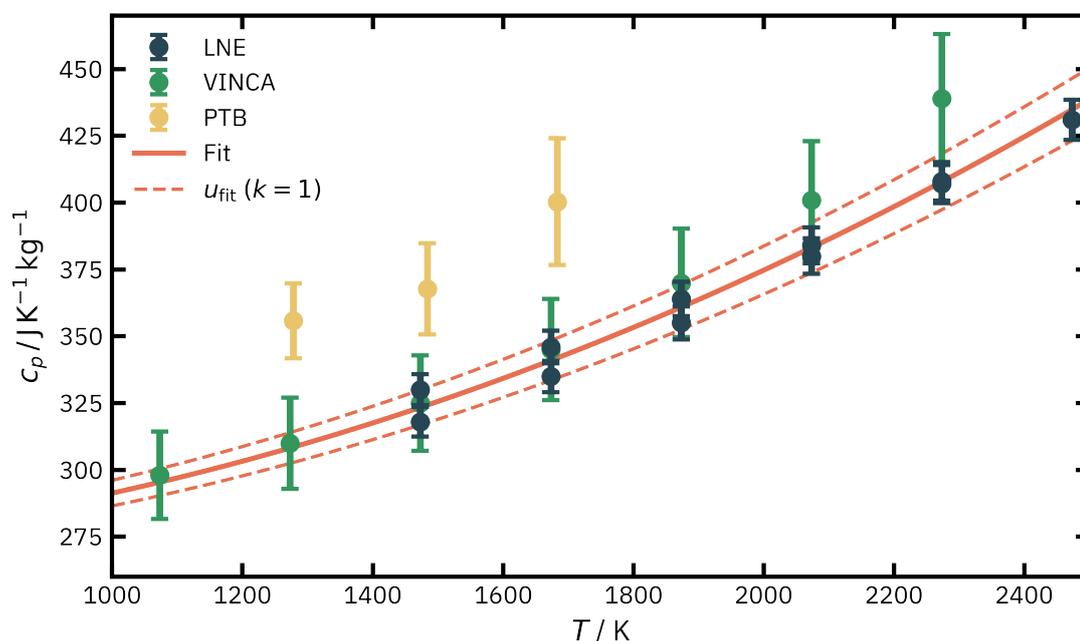
Es zeigt sich erneut ein konsistentes Ergebnis für die Wärmekapazität von Wolfram, die von etwa  $154 \text{ J kg K}^{-1}$  bei 1100 K auf  $191 \text{ J kg K}^{-1}$  bei 2500 K stetig ansteigt. Die PTB realisiert dabei relative Unsicherheiten ( $k = 1$ ) von etwa 5,9%, das LNE 1,8% und das VINCA 3,5%, sodass eine sehr gute Übereinstimmung der unterschiedlichen Messmethoden im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten besteht.

Für die Bestimmung des spektralen Emissionsgrads bei 1064 nm wurde eine quadratische Anpassung gewählt, um die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur darzustellen.

$$\begin{aligned}
 c_p^{\text{W}}(T) = & (45,1 \pm 5,8) \cdot 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{kg K}^3} \cdot T^2 + (11,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{kg K}^2} \cdot T \\
 & + (135,4 \pm 1,2) \frac{\text{J}}{\text{kg K}}, \text{ für } 1000 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{8.6}$$

Es wurden erneut die Messergebnisse des LNE und VINCA verwendet. Im Mittel hat die Anpassung  $c_p^{\text{W}}(T)$  eine relative Unsicherheit von 2,2%.

## 8.2.3 Molybdän



**Abb. 8.8: Spezifische Wärmekapazität von Molybdän** Dargestellt sind die Messergebnisse der PTB (*gelb*), des LNE (*blau*) und VINCA (*grün*) in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine quadratische Anpassung (*rot*, siehe auch Formel 8.7) der LNE und VINCA Daten beschreibt die temperaturabhängige Wärmekapazität zur Verwendung bei der Emissionsgradbestimmung an der PTB.

Die Messergebnisse für die spezifische Wärmekapazität von Molybdän sind analog zu den vorherigen Ergebnissen in Abbildung 8.8 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt und ein Ausschnitt der Messdaten [94] in Tabelle 8.3 aufgeführt.

Da sich die Graphitschicht auf den Molybdänproben als besonders unbeständig und instabil herausgestellt hat, mussten viele Messergebnisse bzw. -reihen aussortiert werden. Daher sind für die Messergebnisse nur zwei Messreihen zusammengeführt worden, die keinen Überlapp in den Temperaturpunkten aufweisen. Beide Messreihen wurden an der selben Probe durchgeführt, es wird also keine Probe-zu-Probe Variation betrachtet.

Die Ergebnisse des LNE (zwei Messreihen) und VINCA liegen, insbesondere für den Temperaturbereich bis etwa 1900 K in sehr guter Übereinstimmung mit einer steigenden Wärmekapazität beginnend bei 298 J kg K<sup>-1</sup> bei 1100 K auf 431 J kg K<sup>-1</sup> bei etwa 2500 K. Die Abweichung wird jedoch zu höheren Temperaturen zuneh-

**Tab. 8.4: Spezifische Wärmekapazität von Molybdän** Auszug aus den Messergebnissen der verschiedenen Messmethoden der PTB, LNE und VINCA mit den realisierten Unsicherheiten ( $k = 1$ ).

$T / \text{K}$	PTB		LNE		VINCA	
	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$	$c_p$ $\text{J kg K}^{-1}$	$u(c_p)$ $\text{J kg K}^{-1}$
$\approx 1300$	356	14			310	17
$\approx 1500$	368	17	330	6	325	18
$\approx 1700$	400	24	346	6	345	19

ment größer. Die Werte der PTB liegen jedoch deutlich über denen der anderen Partner, wobei sich unter Betrachtung der erweiterten Messunsicherheit trotzdem eine Übereinstimmung ergibt (gezeigt für  $k = 1$ ). Die relativen Messunsicherheiten ( $k = 1$ ) betragen 3,9 % bis 5,9 % für die PTB, 1,7 % für das LNE und 5,5 % für das VINCA.

Die Abweichung der PTB Ergebnisse zu denen der anderen Partner lässt sich möglicherweise durch eine initiale Degradation der Graphitschicht vor Beginn der ersten Messung erklären. Dieser lässt sich jedoch kaum während des Heizprozesses detektieren. Wird bei der Auswertung ein zu hoher Emissionsgrad für die Graphitschicht angenommen, steigt so auch die berechnete Wärmekapazität.

Die Messergebnisse des LNE und VINCA werden erneut verwendet, um eine temperaturabhängige, quadratische Funktion  $c_p^{\text{Mo}}(T)$  für die Wärmekapazität aufzustellen. Die mittlere Unsicherheit der Anpassung liegt bei 2,2 % und orientiert sich an den Wärmekapazitätswerten des LNE.

$$\begin{aligned}
 c_p^{\text{Mo}}(T) = & (29,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-6} \frac{\text{J}}{\text{kg K}^3} \cdot T^2 - (5,5 \pm 3,6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{kg K}^2} \cdot T \\
 & + (267,1 \pm 2,9) \frac{\text{J}}{\text{kg K}}, \text{ für } 1000 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{8.7}$$

### 8.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Für die drei sehr unterschiedlichen Messmethoden der PTB, des CAE und VINCA zeigen sich bei der Wärmekapazitätsmessungen an den drei Materialien Graphit, Wolfram und Molybdän jeweils sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Unsicherheiten. Es wurden demnach erfolgreich neue Messmöglichkeiten für den Hochtemperaturbereich oberhalb von 1000 K aufgebaut, die anhand der Ergebnisse validiert werden konnten. Die PTB lieferte dabei Messergebnisse für die

Wärmekapazität bis ca. 2300 K, das LNE bis 3000 K und das VINCA sogar bis 3500 K (siehe volle Datensätze [92–94]).

Aufgrund der guten Übereinstimmungen können die drei Materialien bestätigt und erfolgreich als potentielle Referenzmaterialien für die spezifische Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich in Betracht gezogen werden, sodass in Zukunft erstmalig auch kommerzielle Messapparaturen in diesem Bereich charakterisiert werden könnten. Die Materialien zeichnen sich dabei auch durch ihre gute Verfügbarkeit, hohe Reinheit und maschinelle Bearbeitbarkeit aus, sodass auch eine Vielzahl verschiedener Probindimensionen realisiert werden kann.

Für die eigene Messmethode der PTB konnte zum einen an Graphit, als Überprüfung der internen Konsistenz, gezeigt werden, dass die Wärmekapazität erfolgreich bei Proben mit bekanntem Emissionsgrad bestimmt werden kann. Zum anderen zeigen die Ergebnisse für Wolfram und Molybdän, dass eine Beschichtung der Proben, unter vorheriger Bestimmung des Emissionsgrads der Deckschicht, die Wärmekapazitätsbestimmung für unbekannte Materialien ermöglicht.

Allerdings wird auch klar, dass eine einfache Beschichtung mit Graphit zwar ausreicht, aber die Messmethode dadurch insbesondere zu hohen Temperaturen begrenzt ist. Die Ergebnisse für Molybdän zeigen deutlich, wie die Degradation der Graphitschicht eine entscheidende Rolle bei der Wärmekapazitätsbestimmung spielt, deren Degradierungsgrad jedoch während der laufenden Messung nur schwer zu beurteilen ist. Weiterhin konnte dadurch auch der Emissionsgrad der Beschichtung nur mit einer großen Unsicherheit bestimmt werden, was wiederum zu hohen Unsicherheiten bei der Wärmekapazität führt. Für zukünftige Messungen sollen daher auch aufwändigere Beschichtungsverfahren in den Blick genommen werden, die eine reproduzierbarere und temperaturstabilere Deckschicht erzeugen.

## 8.3 Spektral aufgelöste Emissionsgradmessung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse für den spektralen Emissionsgrad von isotropem Graphit IG210, sandgestrahltem (bzw. aufgerautem) Wolfram und Molybdän gezeigt, die im Rahmen des Hi-Trace Projektes gemessen wurden. Diese dienen dazu, die eigenen Messergebnisse mit denen des CAE und der TUG zu vergleichen und die Messmethoden für den Hochtemperaturbereich zu validieren.

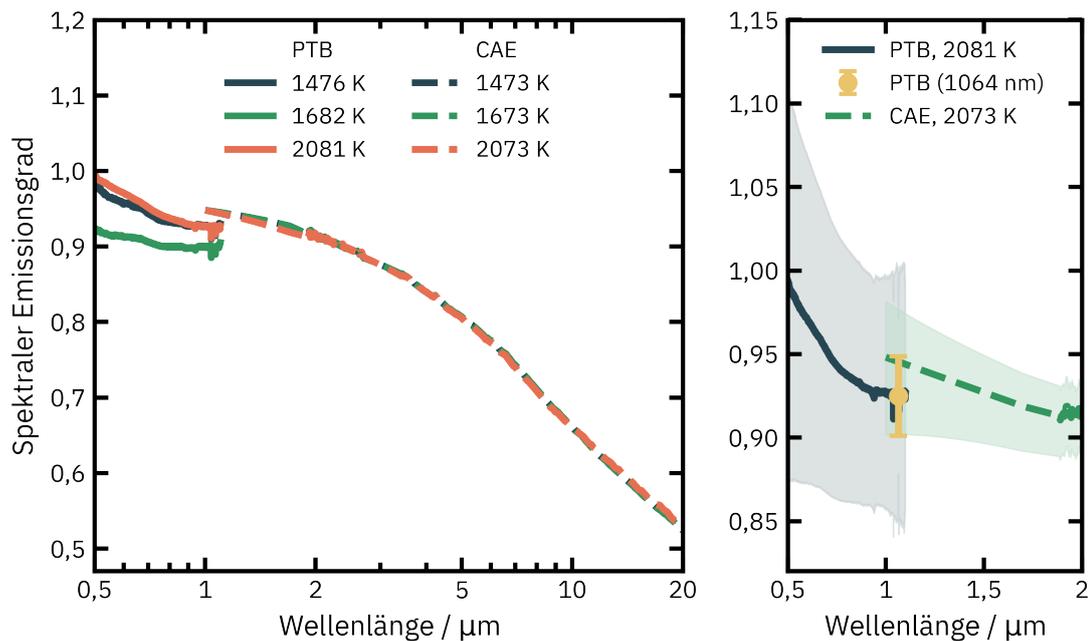
Die Ergebnisse sind bereits als Artikel [95] und vollem Datensatz veröffentlicht [96–98]. An der PTB wurde der spektrale Emissionsgrad in einem Wellenlängen Bereich von 500 nm bis 1100 nm gemessen, die Messungen am CAE umfassen ein größeres Intervall von 1  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  und die Untersuchungen an der TUG fanden bei einer Wellenlänge von 684,5 nm, sowohl in fester als auch flüssiger Phase, bei Temperaturen bis 4000 K statt. Die Messungen an der PTB und am CAE fanden bei festgelegten Temperaturen statt, wobei die Messtemperaturen auf Grund der Art der Temperaturbestimmung (s. Abschnitt 3.5.1) leicht von einander abweichen. Die TUG hingegen stellte eine lineare Interpolation für den spektralen Emissionsgrad bei 684,5 nm in Abhängigkeit der Temperatur zur Verfügung, Um die Ergebnisse zu vergleichen, wurde die Messtemperatur der PTB als Referenz gewählt.

### 8.3.1 Graphit

Eine Übersicht der Ergebnisse der PTB und des CAE für den spektralen Emissionsgrad von Graphit IG210 sind in Abbildung 8.9 links gezeigt. Dargestellt ist der spektrale Emissionsgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  bei drei Temperaturen zwischen etwa 1470 K und 2080 K (*blau, grün, rot*). Die Ergebnisse der PTB sind mit einer durchgezogenen Linie markiert, die des CAE gestrichelt. Da Graphit sich nicht als dünner Draht herstellen lässt, lieferte die TUG keine Messergebnisse. Der volle Datensatz ist auf Zenodo veröffentlicht. [96]

Im sichtbaren Spektralbereich liegt der spektrale Emissionsgrad zwischen nahe 1 und 0,9, wobei er zu höheren Wellenlängen leicht sinkt. Dieser Trend setzt sich bis etwa 4  $\mu\text{m}$  fort, wobei darauf ein stärker Abfall auf 0,53 bei 20  $\mu\text{m}$  folgt.

Während die Ergebnisse des CAE sich über den gemessenen Spektralbereich bei allen Temperaturen nahezu vollständig überlappen, tritt zu der PTB Messung bei 1682 K (*grün*) ein leichter Versatz auf. Die etwas niedrigeren Werte und der flachere spektrale Verlauf ergeben sich aus dem bei 1064 nm dynamisch gemessenen Emissionsgrad, der ebenfalls bei dieser Temperatur geringer ausfällt.



**Abb. 8.9: Spektraler Emissionsgrad von Graphit IG210 in Abhängigkeit der Wellenlänge**

(links) Messergebnisse der PTB (durchgezogen) und des CAE (gestrichelt) für verschiedene Temperaturen zwischen 1470 K und 2080 K (*rot, grün, blau*).

(rechts) Detailansicht für den Überlappenden Wellenlängenbereich mit den realisierten Unsicherheiten ( $k = 1$ ; PTB: *gelb bzw. blau*, CAE: *grün*)

Für die Temperaturen 1476 K (*blau*) und 2081 K (*rot*) ergibt sich auch für die PTB Messung ein sehr ähnlicher spektraler Verlauf.

Der spektrale Überlappungsbereich zwischen den Messmethoden der PTB (dynamisch: *gelber* Punkt, mit Spektrometer: *blau* durchgezogen) und des CAE (*grün* gestrichelt) ist in Abbildung 8.9 rechts für die höchste Messtemperatur bei etwa 2080 K dargestellt. Die realisierten relativen  $k = 1$  Unsicherheiten sind für die drei Messtemperaturen ebenfalls in Tabelle 8.5 aufgelistet. Die relativen Unsicherheiten liegen dabei für die dynamische Messmethode der PTB zwischen 2,6 % und 5,1 %, im erweiterten Spektralbereich zwischen 6,3 % und 11,8 % und bei den Ergebnissen des CAE zwischen 0,8 % und 4,9 %. Die Unsicherheiten der spektral aufgelösten Messungen sinken dabei im Allgemeinen für höhere Wellenlängen. Bereits im Rahmen der Standardmessunsicherheit lässt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden im Spektralbereich zwischen 1000 nm und 1100 nm bestätigen. Selbst die Abweichung der PTB Messdaten bei 1682 K zeigt unter Berücksichtigung der Unsicherheiten einen Überlapp, sodass sich

**Tab. 8.5: Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Graphit IG210** Gegenüberstellung der Messunsicherheiten der verschiedenen Messmethoden zugehörig zu den Messdaten in Abbildung 8.9.

$T / \text{K}$	Rel. Unsicherheit ( $k = 1$ ) des spek. Emissionsgrads / %		
	PTB 1064 nm	PTB (500...1100) nm	CAE (1...20) $\mu\text{m}$
$\approx 1470$	2,6	8,0...6,3	4,9...0,9
$\approx 1680$	2,7	8,3...6,5	4,3...0,8
$\approx 2080$	5,1	11,8...7,6	3,5...0,8

für Graphit über den gesamten Spektral- und Temperaturbereich ein konsistentes Ergebnis ergibt.

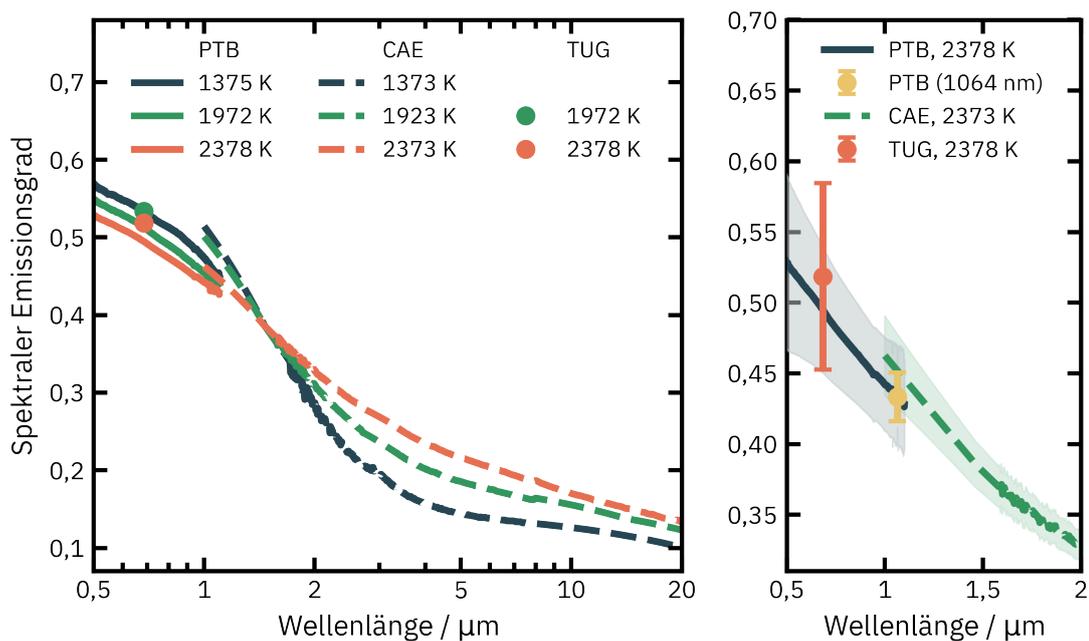
### 8.3.2 Wolfram

Die Messergebnisse für den spektralen Emissionsgrad von sandgestrahlten (PTB, CAE) bzw. aufgerautem Wolfram (TUG) sind in Abbildung 8.10 (links) bei Temperaturen zwischen 1370 K und 2380 K gezeigt. Die Darstellung ist analog zum vorherigen Diagramm, jedoch wurden die Ergebnisse der TUG ergänzt (Punkte).

An der PTB und dem CAE wurden die Proben, wie in Abschnitt 8.1.2 beschrieben, aufgrund der Strukturänderungen der Probenoberfläche zunächst oberhalb der maximalen Messtemperatur temperiert und anschließend die Messungen bei Temperaturschritten in fallender Reihenfolge durchgeführt. Das Pulsheiz-Verfahren der TUG startet hingegen bei Raumtemperatur und heizt die Probe bis in die flüssige Phase zur Maximaltemperatur auf. Diese Methode liefert einen funktionalen Zusammenhang für den spektralen Emissionsgrad bei 684,5 nm in fester Phase zwischen 1950 K und 3180 K und für flüssige Phase zwischen 3240 K und 4100 K. [97]

Das sandgestrahlte Wolfram zeigt typisches infrarot-optisches Verhalten metallischer Oberflächen bzgl. ihres spektralen Emissionsgrads. Grundsätzlich fällt der spektrale Emissionsgrad von etwa 0,55 bei 0,5  $\mu\text{m}$  auf 0,12 bei 20  $\mu\text{m}$ . Es konnte ebenfalls ein sogenannter X-Punkt bei  $\lambda_X = 1,47 \mu\text{m}$  bestätigt werden [99], an dem der spektrale Emissionsgrad temperaturunabhängig bei 0,39 liegt. Allgemein nimmt der spektrale Emissionsgrad für Wellenlängen oberhalb von  $\lambda_X$  mit steigender Temperatur zu und sinkt für Wellenlängen kleiner als  $\lambda_X$ . Dieses Verhalten wird von allen drei Messverfahren bestätigt.

Die Standardmessunsicherheiten bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 8.6 angegeben. Die PTB realisiert dabei ähnliche relative Unsicherheiten wie



**Abb. 8.10: Spektraler Emissionsgrad von sandgestrahltem bzw. aufgerautem Wolfram in Abhängigkeit der Wellenlänge** (links) Messergebnisse der PTB (durchgezogen), des CAE (gestrichelt) und der TUG (Punkte) für verschiedene Temperaturen zwischen 1370 K und 2380 K (rot, grün, blau). (rechts) Detailansicht für den überlappenden Wellenlängenbereich mit den realisierten Unsicherheiten ( $k = 1$ ; PTB: gelb bzw. blau, CAE: grün, TUG: rot)

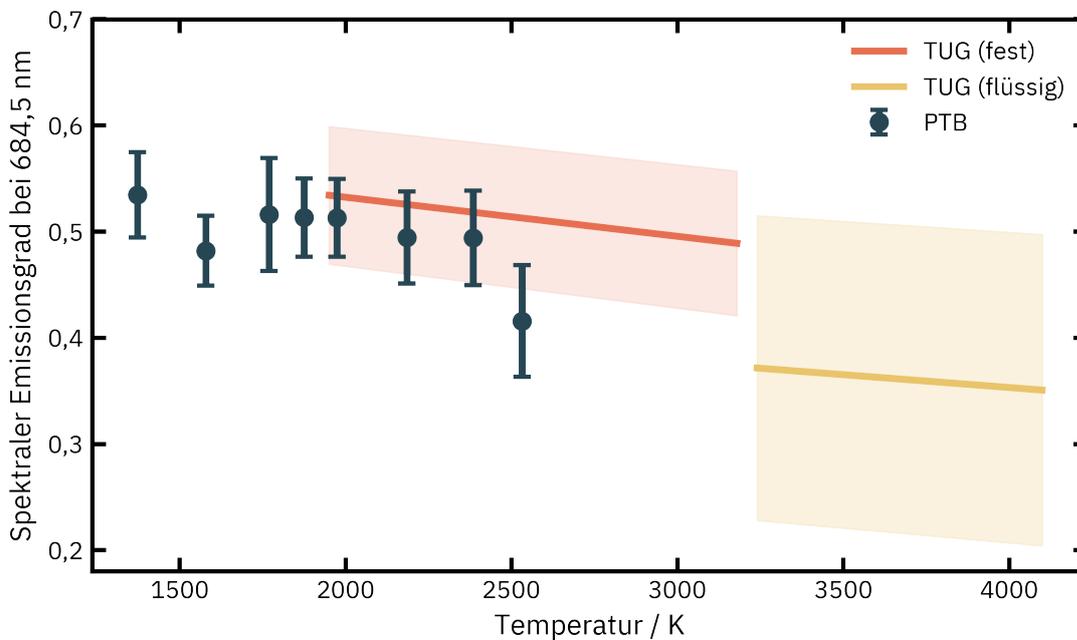
bei Graphit zwischen 3,5 % und 5 % bei 1064 nm und spektral aufgelöst zwischen 6,7 % und 11,6 %. Für das CAE fallen sie vergleichsweise etwas größer aus, zwischen 1,3 % und 10,5 %, wobei bei beiden Messverfahren die Unsicherheiten zu kürzeren Wellenlängen zunehmen. Die Messungen der TUG erzielen etwas höhere Unsicherheiten von ca. 12,5 % in der festen und 40,6 % in der flüssigen Phase.

Wie in Abbildung 8.10 (rechts) in der Detailansicht für die höchste Messtemperatur von etwa 2375 K gezeigt, liegen die drei Messverfahren bereits innerhalb der  $k = 1$  Unsicherheit in sehr guter Übereinstimmung – sowohl für den wellenlängenabhängigen Trend des spektralen Emissionsgrads als auch in den konkreten Werten im Überlappungsbereich.

Eine temperaturabhängige Darstellung für den spektralen Emissionsgrad bei 684,5 nm ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Auch hier liegt der an der PTB mit dem Spektrometer gemessene spektrale Emissionsgrad (blau) mit der linearen Anpassungen der TUG in fester Phase (rot) in guter Übereinstimmung. Wie erwartet sinkt der spektrale Emissionsgrad unterhalb von  $\lambda_x$  für steigende Temperaturen.

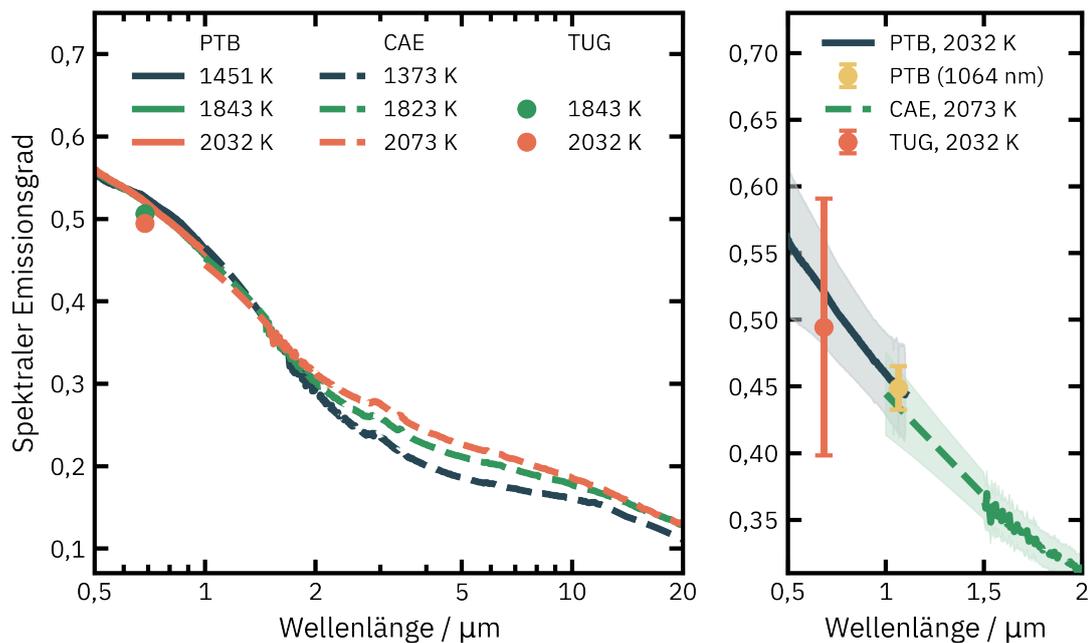
**Tab. 8.6: Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Wolfram** Gegenüberstellung der Messunsicherheiten der verschiedenen Messmethoden zugehörig zu den Messdaten in Abbildung 8.10.

$T / K$	Rel. Unsicherheit ( $k = 1$ ) des spek. Emissionsgrads / %				
	PTB 1064 nm	PTB (500 – 1100) nm	CAE (1 – 20) $\mu\text{m}$	TUG, fest 648,5 nm	TUG, fl. 648,5 nm
$\approx 1375$	3,8	9,9 ... 6,8	10,5 ... 1,6		
$\approx 1974$	3,5	9,0 ... 6,7	7,5 ... 1,4	12,1	
$\approx 2381$	5,0	11,6 ... 7,5	6,1 ... 1,3	12,7	
$\approx 3800$					40,6



**Abb. 8.11: Spektraler Emissionsgrad von Wolfram in Abhängigkeit der Temperatur** Messergebnisse der PTB (*blau*) und TUG in fester (*rot*) und flüssiger Phase (*gelb*).

Nach einem Minimum des spektralen Emissionsgrads in fester Phase mit 0,49 bei 3180 K zeigt sich ein Sprung auf etwa 0,37 in flüssiger Phase (*gelb*), der sich durch die sich ändernden Oberflächeneigenschaften (erhöhte Reflexion) erklären lässt.



**Abb. 8.12: Spektraler Emissionsgrad von sandgestrahltem bzw. aufgerautem Molybdän in Abhängigkeit der Wellenlänge**  
 (links) Messergebnisse der PTB (durchgezogen), des CAE (gestrichelt) und der TUG (Punkte) für verschiedene Temperaturen zwischen 1370 K und 2380 K (*rot, grün, blau*).  
 (rechts) Detailansicht für den überlappenden Wellenlängenbereich mit den realisierten Unsicherheiten ( $k = 1$ ; PTB: *gelb* bzw. *blau*, CAE: *grün*, TUG: *rot*)

### 8.3.3 Molybdän

Der spektrale Emissionsgrad von sandgestrahltem bzw. aufgerautem Molybdän im Temperaturbereich von 1370 K bis 2070 K ist in Abbildung 8.12 konform zu den Ergebnissen für Wolfram dargestellt. Die Heizzyklen wurden ebenso analog gewählt. Die Ergebnisse der TUG lassen sich erneut durch lineare Funktionen für die feste Phase zwischen 1650 K bis 2490 K und flüssige Phase zwischen 2550 K bis 3190 K beschreiben.

Insgesamt verläuft der spektrale Emissionsgrad ähnlich zu dem von Wolfram mit höheren Werten von 0,56 bei 0,5  $\mu\text{m}$  abnehmend zu etwa 0,13 bei 20  $\mu\text{m}$ . Es lässt sich ebenfalls ein X-Punkt erkennen, wobei die Temperaturabhängigkeit im infraroten Spektralbereich weniger stark ausgeprägt ist. Die fast deckungsgleichen Messergebnisse der PTB zeigen für den sichtbaren Bereich keine signifikante Temperaturabhängigkeit, während die Ergebnisse der TUG (siehe auch Abbildung

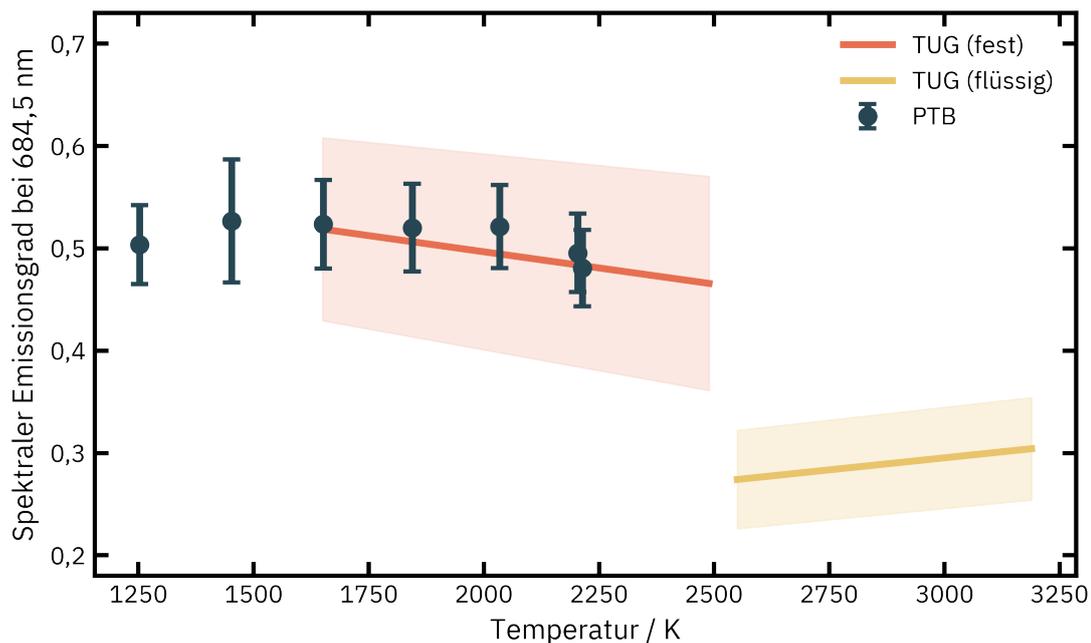
**Tab. 8.7: Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Molybdän** Gegenüberstellung der Messunsicherheiten der verschiedenen Messmethoden zugehörig zu den Messdaten in Abbildung 8.12.

$T / \text{K}$	Rel. Unsicherheit ( $k = 1$ ) des spek. Emissionsgrads / %				
	PTB 1064 nm	PTB (500 – 1100) nm	CAE (1 – 20) $\mu\text{m}$	TUG, fest 648,5 nm	TUG, fl. 648,5 nm
$\approx 1375$	3,8	15,2 ... 8,7	10,5 ... 1,7		
$\approx 1825$	6,7	10,7 ... 7,2	7,9 ... 1,4	18,1	
$\approx 2073$	4,1	10,0 ... 7,0	7,0 ... 1,4	19,9	
$\approx 3000$					16,7

8.13) diese nahelegen. Aufgrund der hohen Unsicherheiten (fast 20 % für die TUG) lässt sich diese aber nur schwer bestätigen.

Die relativen Unsicherheiten ( $k = 1$ ) für den spektralen Emissionsgrad von Molybdän, sind in Tabelle 8.7 aufgeführt und fallen ähnlich wie bei den Messungen an Wolfram aus. Die Unsicherheit der TUG Messungen in flüssiger Phase liegen dieses mal jedoch lediglich bei 16,7 %. Auch bei diesen Messungen lässt sich, wie in Abbildung 8.12 (rechts) gezeigt eine sehr gute Übereinstimmung des spektralen Emissionsgrads im überlappenden Wellenlängenbereich für die verschiedenen Messmethoden feststellen.

Ebenfalls wird dies durch die Betrachtung des spektralen Emissionsgrads bei 684,5 nm in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 8.13 bestätigt, wobei die Messungen der PTB und TUG ein konsistentes Ergebnis für die feste Phase liefern. Der Sprung im Emissionsgrad beim Aggregatübergang zur flüssigen Phase fällt etwas stärker als bei Wolfram aus, wobei dieser von etwa 0,27 bei 2550 K auf 0,3 bei 3190 K ansteigt.



**Abb. 8.13: Spektraler Emissionsgrad von Molybdän in Abhängigkeit der Temperatur** Messergebnisse der PTB (*blau*) und TUG in fester (*rot*) und flüssiger Phase (*gelb*).

### 8.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Der spektrale Emissionsgrad für Graphit, sandgestrahltes Wolfram und Molybdän wurde erfolgreich in einem großen Spektralbereich von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die PTB realisierte dabei Messungen bei Temperaturen (je nach Material) bis 2500 K, das CAE bis 2400 K und die TUG bis 4100 K (in flüssiger Phase). In dem überlappenden Wellenlängenbereich zwischen 1000 nm und 1100 nm (PTB und CAE) bzw. bei 684,5 nm (PTB und TUG) liegen die drei Messmethoden, die auf fundamental unterschiedlichen Prinzipien beruhen, in sehr guter Übereinstimmung im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten. Somit können die Messmethoden auch für den Hochtemperaturbereich als validiert angesehen werden.

Im Vergleich zur Wärmekapazitätsmessung eignen sich die Materialien jedoch weniger für den Einsatz als Referenzmaterial, da ihre Oberflächeneigenschaften nicht ausreichend temperaturstabil sind. So konnte nur unter identischen Bedingungen beim Sandstrahlen der Proben und genau festgelegter Temperierung bzw. Alterung der Oberflächen ein konsistentes Ergebnis für den spektralen Emissionsgrad erzielt werden. Für beliebige Vorbehandlungen und Heizverhalten jedoch können aus den vorliegenden Ergebnissen keine Rückschlüsse gezogen werden.

Für die eigenen Messmethode und die realisierbaren Unsicherheiten wird deut-

lich, dass die spektral aufgelöste Emissionsgradbestimmung stark abhängig ist von der dynamischen Emissionsgradmessung, die wiederum vorrangig durch die Qualität der Thermogramme beeinflusst wird. Dies wird besonders deutlich bei der Emissionsgradmessung an Graphit (s. Abbildung 8.9). Für die mittlere Temperatur bei 1682 K wird ein geringerer Emissionsgrad bei 1064 nm bestimmt, sodass der gesamte spektrale Verlauf zwischen 500 nm und 1100 nm ebenfalls geringer ausfällt. Die übrigen Messdaten lassen jedoch hier keinen Sprung erwarten.

Für zukünftige Messungen soll daher die Temperaturstabilität und die Messung der Thermogramme verbessert werden, um die Unsicherheiten bei der dynamischen Messung bei 1064 nm und damit im gesamten Spektralbereich weiter zu reduzieren.



# 9 Diskussion und Zusammenfassung

Abschließend sollen die neu geschaffenen Möglichkeiten und die verbleibenden Herausforderungen Abschnitt 9.1 mit möglichen Lösungsansätzen für den Hochtemperatur-Emissionsgradmessplatz der PTB zusammengefasst werden. In Abschnitt 9.2 ist die Zusammenfassung dieser Arbeit zu finden.

## 9.1 Herausforderungen und Lösungsansätze

Die Vergleichsmessungen in Abschnitt 8 haben demonstriert, dass die Messmethoden, sowohl für den spektralen Emissionsgrad als auch die spezifische Wärmekapazität, mit dieser Arbeit erfolgreich für den Hochtemperaturbereich ausgebaut und validiert wurden. Im Folgenden werden weitere, noch bleibende Herausforderungen bei der Messung und einige Lösungsansätze diskutiert.

**Bestimmung der Thermogramme** Wie in Abschnitt 7.1.1 gezeigt, sind die aufgezeichneten Thermogramme unter den aktuellen Bedingungen bei hohen Temperaturen zunehmend mit Oszillationen behaftet, die die Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung deutlich erschweren bzw. auch mit dem angepassten Auswertemodell zu erhöhten Unsicherheiten führen.

Um diese Temperaturschwankungen zu reduzieren, und damit auch die Unsicherheit der Emissionsgradmessung, könnte einerseits das Vakuum in der Probenkammer verbessert werden. Hierzu müssten einige Dichtungen angepasst werden (z.B. an der Durchführung des Induktionsheizers) und zusätzlich zur vorhandenen Drehschieberpumpe eine Turbomolekularpumpe zum Einsatz kommen. Ließe sich so der Restdruck in der Kammer auf etwa  $< 10^{-6}$  mbar reduzieren, würden auch die Oxidationsprozesse besser unterdrückt werden.

Andererseits wäre ein Gasvorhang in der Probennähe vorstellbar. Wird das Inertgas in Probennähe (ggf. mit höherem Durchfluss) in die Kammer gelassen, sodass die Probe direkt umspült wird, könnte ein starkes Aufheizen des Gases und somit das Flimmern in den Thermogrammen reduziert werden.

**Probenumwandlungen** Die sandgestrahlten Wolfram- und Molybdänproben zeigen deutlich, dass behandelte Oberflächen bei sehr hohen Temperaturen auch ohne chemische Reaktionen einen Alterungsprozess durchlaufen können, welcher den Emissionsgrad stark beeinflusst. Dieser fällt wahrscheinlich bei gedrehten oder polierten Oberflächen deutlich geringer aus, aber auch hier sollten mikroskopische und spektroskopische Messmethoden, wie REM und EDX, oder auch Rauigkeitsanalysen zur Hilfe genommen werden, um mögliche mechanische oder kristallographische Veränderungen im initialen Heizprozess zu detektieren.

Auch ein direkter mechanischer Kontakt der Probe mit dem Probenhalter, kann zu Umwandlungsprozessen führen. Der hier vorgestellte Hochtemperatur-Probenhalter (s. Abschnitt 5.1.4) kann mit Probenaufnahmen aus anderen Materialien (z.B. Wolfram, Edelstahl) versehen werden, um diese Effekte im direkten Kontakt mit der Probe zu reduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch ein Probenhalter aus Aluminiumoxid aufgebaut, der für Messungen bis etwa 1800 K verwendet werden kann.

**Heizverhalten** Die in Abschnitt 5.3 gezeigten räumlichen Heizprofile der Probe und des Probenhalters, können zu lokal deutlich höheren Temperaturen als im Kern der Probe führen. Dadurch kann die Wärmeleitung in der Probe beeinflusst werden und es kann zu lokalen Aufschmelzungen der Probe kommen, wenn man nahe dessen Schmelzpunkts agiert. Durch die Wahl des Materials (z.B. weniger stark aktiv induktiv geheizt) und einer Anpassung der Form der Probenaufnahme (andere Form der Kontaktpunkte) könnte dem entgegen gewirkt werden.

**Probenbeschichtung** Durch die Beschichtung der Proben mit Graphitspray ließen sich für Temperaturen bis zu 1800 K sehr gute Ergebnisse für die Bestimmung Wärmekapazität erzielen. Graphitspray scheint jedoch für Temperaturen deutlich oberhalb von 1800 K aufgrund von Degradation ungeeignet und kann potenziell für andere zu untersuchende Materialien auch zu chemischen Reaktionen führen.

In Zukunft könnten auch aufwendigere Beschichtungsverfahren wie Sputtern oder chemische Gasphasenabscheidung zum Einsatz kommen, um temperaturstabile Deckschichten mit hohem und bekanntem Emissionsgrad zu erzeugen. Ebenso ist die Anwendung spezieller Hochtemperaturlacke denkbar oder auch die gezielte Oxidierung bei metallischen Proben. Reproduzierbare Beschichtungen können auch zu geringen Unsicherheiten bei der Bestimmung ihres Emissionsgrads führen. Temperaturstabilere Beschichtungen würden Messungen bei höheren Temperaturen erlauben.

**Unsicherheitsfaktoren** Momentan ist die Gesamtunsicherheit der dynamischen Emissionsgradmessung bei hohen Temperaturen vorrangig durch die Unsicherheit bei der Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung dominiert. Lässt sich diese durch die oben genannten Maßnahmen genauer bestimmen, sinkt auch die Unsicherheit des spektralen Emissionsgrads deutlich. Somit ließe sich auch der Emissionsgrad von Beschichtungen bei der Wärmekapazitätsmessung mit geringeren Unsicherheiten ermitteln und damit die Gesamtunsicherheit deutlich verringern (Reduzierung der beiden größten Unsicherheitsbeiträge). Auch die Unsicherheit der spektral aufgelösten Emissionsgradmessung lässt sich durch genauere Messungen bei 1064 nm deutlich verbessern.

Für die Emissionsgradmessung (sowohl bei 1064 nm als auch mit dem Spektrometer) wäre dann die Unsicherheit der Wärmekapazität der beschränkende Faktor, sodass sich voraussichtlich relative Unsicherheiten ( $k = 1$ ) zwischen 1 % und 4 % (je nach Wellenlänge) erreichen lassen. Da die Berücksichtigung des Emissionsgrads von Beschichtungen stets herausfordernd bleiben wird ist die relative Unsicherheit der Wärmekapazitätsmessung wahrscheinlich bei ca. 2 % nach unten begrenzt.

## 9.2 Zusammenfassung

Verschiedene Industriezweige, wie Luft- und Raumfahrt, Kernenergie oder Materialherstellung, nutzen Hochtemperaturanwendungen weit oberhalb von 1500 K. Zur Steigerung der Effizienz und Wettbewerbsfähigkeit werden stetig neue Materialien entwickelt, um bei immer höheren Temperaturen arbeiten zu können. Um optimale Energieeffizienz und Betriebssicherheit zu gewährleisten ist jedoch eine genaue Kenntnis der thermophysikalischen Materialeigenschaften besonders im Hochtemperaturbereich notwendig.

Im Rahmen des europäischen Hi-Trace Projektes wurden in dieser Arbeit metrologisch rückführbare Messmöglichkeiten für den spektralen Emissionsgrad und die spezifische Wärmekapazität aus- und aufgebaut, um diese physikalischen Größen auch bei sehr hohen Temperaturen bis etwa 2500 K mit sehr kleinen Unsicherheiten zu bestimmen. Der Emissionsgrad spielt insbesondere bei der berührungslosen Temperaturmessung eine entscheidende Rolle, sodass dessen Kenntnis mit geringen Unsicherheiten eine genaue Überwachung von Anlagen und Prozessen bei hohen Temperaturen erlaubt. Gemeinsam mit der Wärmekapazität spielt er aber auch bei der thermischen Simulation von Hochtemperaturprozessen und Energieaustausch eine zentrale Rolle.

**Erweiterung des Messaufbaus** Um die vorhandenen Messmöglichkeiten zu verbessern wurde die dynamische Emissionsgradmessung der PTB zunächst in Abschnitt 5.1.2 mit einer induktiven Probenerwärmung, neuer Probenkammer und Probenhalterung ausgestattet und das resultierende Heizverhalten der Probe untersucht. Die Anpassung des Heizkonzeptes erlaubt es sowohl zu Temperaturen bis 3000 K vorzudringen, als auch unter Verwendung eines Array-Spektrometers, bei einer Reduzierung der Hintergrundstrahlung, den spektralen Emissionsgrad im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1100 nm aufzulösen. Hierzu wurde für den Messplatz eine neue Steuersoftware entwickelt.

Das Array-Spektrometer wurde für diese Aufgabe in Kapitel 6 umfassend radiometrisch charakterisiert und mit einer Streulichtkorrektur versehen. Wesentliche Einflussfaktoren der Messung der spektralen Strahldichte wurden betrachtet und im Unsicherheitsbudget der Spektrometermessung berücksichtigt.

**Verbesserung der Auswertemethoden** Die hohen Probertemperaturen in kühler Umgebung erzeugen ein Gasflimmern in der Probenkammer, sodass die Messung der Temperaturänderung mit starken Störsignalen behaftet ist. Um diese Herausforderung zu bewältigen, wurde in Abschnitt 7.1.2 das sogenannte Bootstrap-Verfahren zur Auswertung der adiabatischen Temperaturänderung

entwickelt und an einem Testdatensatz erfolgreich validiert. Weiterhin wurde für die Berechnung des Emissionsgrads (bzw. der Wärmekapazität) ein adaptives Monte-Carlo-Verfahren eingeführt, worüber auch die Unsicherheitsbestimmung, ohne Annahme einer Linearisierbarkeit der zu lösenden Gleichungen, erfolgt. Dieses Vorgehen erlaubt auch den Einfluss von Streulichtkorrektur, Kalibrierung und Strahldichtemessung im Unsicherheitsbudget zu berücksichtigen.

**Spezifische Wärmekapazitätsmessung** Unter Anwendung des dynamischen Messprinzips wurde erstmalig mit dem erweiterten Messaufbau auch die spezifische Wärmekapazität ausgesuchter Proben bestimmt. Hierzu wurden die Proben zunächst in Abschnitt 8.1.3 mit einer dünnen Graphitschicht überzogen, der Emissionsgrad dieser Schicht bestimmt und die Stabilität der Beschichtung untersucht. Unter Kenntnis des Emissionsgrads der beschichteten Proben konnte dann die Wärmekapazität berechnet werden.

**Validierung der Ergebnisse** Im Rahmen des Hi-Trace Projektes fanden Vergleichsmessungen des spektralen Emissionsgrads und der spezifischen Wärmekapazität (Kapitel 8) an den Materialien Graphit IG210, hochreinem Wolfram und Molybdän statt.

Für den Vergleich der Wärmekapazität kamen drei unterschiedliche Messprinzipien zum Einsatz, die an der PTB, dem LNE und VINCA realisiert wurden. Für alle drei Materialien ließ sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse im Rahmen der erzielten Messunsicherheiten feststellen, sodass sich die Messmethoden gegenseitig validieren und die untersuchten Materialien zukünftig als potentielle Referenzmaterialien für die Wärmekapazität im Hochtemperaturbereich zur Anwendung kommen können.

In Abschnitt 8.1.2 wurden zunächst Oberflächenveränderungen durch den Einfluss der hohen Temperaturen für sandgestrahltes Molybdän und Wolfram untersucht und eine geeignete Messvorschrift für die Vergleichsmessungen des spektralen Emissionsgrads gefunden. Die drei unterschiedlichen und unabhängigen Messansätze der PTB, des CAE und der TUG liefern dabei im Rahmen der Unsicherheiten im überlappenden Wellenlängenbereich zwischen 1000 nm und 1100 nm und bei 684,5 nm für alle drei Materialien eine sehr gute Übereinstimmung des Emissionsgrads über den gesamten untersuchten Temperaturbereich.

Die dynamische Messmethode ließ sich sowohl für die Emissionsgrad- als auch die Wärmekapazitätsmessung im Hochtemperaturbereich validieren und erfüllt die Zielsetzung des Hi-Trace Projekts als neue metrologische Infrastruktur für thermophysikalische Materialeigenschaften im Hochtemperaturbereich.

**Perspektive** Die hier vorgestellten Messmöglichkeiten erlauben die Bestimmung der Wärmekapazität und des Emissionsgrads bei vergleichsweise geringem Messaufwand. Das induktive Heizkonzept ermöglicht hohe Heizraten, sodass Messungen in einem großen Temperaturbereich bis etwa 2500 K mit geringem Zeitaufwand geschehen können. Die simple Probengeometrie, die modulare Probenhalterung und Reduktion der Umgebungsstrahlung lassen dabei eine Vielzahl von Probenmaterialien und Oberflächen zu.

Zukünftig könnten so beispielsweise auch additiv gefertigte Proben, die eine gewisse Porosität ausweisen, oder gewebte Gitter aus Legierungen, wie sie in chemischen Katalysatoren zum Einsatz kommen, untersucht werden. Erste Versuche zeigen, dass das dynamische Verfahren hierfür geeignet ist, jedoch das physikalische Modell zur Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung angepasst werden muss, um auch den Strahlungstransport innerhalb der Probe zu berücksichtigen.

Der messbare Temperaturbereich ließe sich mit geringem Aufwand durch einen leistungsstärkeren Induktionsgenerator erweitern (z.B. von aktuell 6 kW auf 10 kW Variante des gleichen Herstellers) oder auch ggf. durch Anpassung der Spulengeometrie realisieren, was vor allem für nicht aktiv induktiv heizbare Proben von Bedeutung ist. Ebenfalls ließe sich der Spektralbereich für die Messung des spektralen Emissionsgrads durch zusätzliche Spektrometer vergrößern. Ein weiteres Array-Spektrometer des gleichen Herstellers ließe Messungen bis ca 2,7  $\mu\text{m}$  zu, langfristig wäre auch der Einsatz eines Fourier-Transform-Spektrometers für Messungen bis 20  $\mu\text{m}$  denkbar.

Wie in Abschnitt 9.1 beschrieben, werden zukünftig auch die erreichbaren Unsicherheiten für den spektralen Emissionsgrad und die Wärmekapazität verbessert werden können. Der nächste Schritt wird allerdings die Überführung des bisher auf Forschung ausgerichteten Messplatzes in ein Dienstleistungsangebot sein, da die Messmethode erfolgreich durch die Vergleichsmessungen für den Hochtemperaturbereich bestätigt wurde. So können für die Wärmekapazitätsmessung ein neues Angebot geschaffen und die bereits etablierten Messmöglichkeiten der PTB für den spektralen Emissionsgrad, sowohl im Temperaturbereich, als auch im Spektralbereich erweitert werden.

# Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 3.1	Messprinzip . . . . .	27
Abb. 3.2	Widerstands-Korrekturfaktor . . . . .	34
Abb. 3.3	Emissivity Measurement Apparatus . . . . .	36
Abb. 3.4	Pulsheizverfahren . . . . .	38
Abb. 3.5	Dropkalorimeter . . . . .	40
Abb. 3.6	Subsecond Calorimetry . . . . .	42
Abb. 4.1	Reflektierte Hintergrundstrahlung . . . . .	49
Abb. 4.2	Messprinzip . . . . .	53
Abb. 5.1	Induktionsheizer . . . . .	59
Abb. 5.2	Spezifischer Widerstand . . . . .	60
Abb. 5.3	Skintiefe und äquivalenter Widerstand . . . . .	62
Abb. 5.4	Wirkungsgrad . . . . .	63
Abb. 5.5	Messaufbau mit Induktionskammer . . . . .	66
Abb. 5.6	Kühlgänge der Induktionskammer . . . . .	68
Abb. 5.7	Schnittbilder der Probenkammer . . . . .	69
Abb. 5.8	Innenraum der Probenkammer . . . . .	70
Abb. 5.9	Gasgespültes Austrittsfenster . . . . .	72
Abb. 5.10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Probenhalter . . . . .	75
Abb. 5.11	Graphit-Probenhalter . . . . .	77
Abb. 5.12	Probenaufnahme und Suszeptor . . . . .	77
Abb. 5.13	Simulation des Heizkonzeptes . . . . .	79
Abb. 5.14	Temperaturverteilung in Tragrohr und Blende . . . . .	80
Abb. 5.15	Temperaturprofil einer Graphitprobe . . . . .	83
Abb. 5.16	Temperaturprofil der Probenhalter . . . . .	84
Tab. 6.1	Eigenschaften des Array-Spektrometers . . . . .	88
Abb. 6.1	Linienspreizfunktion . . . . .	95
Abb. 6.2	Verteilungen der einzelnen SLM Elemente . . . . .	99
Tab. 6.2	Variation des IB-Bereichs und der Anzahl der verwendeten LSFs bei der Streulichtmatrix Berechnung . . . . .	100
Abb. 6.3	Unsicherheit der Streulichtkorrektur . . . . .	101
Abb. 6.4	Korrelationen bei der Spektrometer-Messung . . . . .	103
Abb. 6.5	Unsicherheit bei der Strahldichtemessung . . . . .	105

Abb. 7.1	Schwingungen in der gemessenen Temperaturänderung der Probe . . .	108
Abb. 7.2	Fourierkoeffizienten $\hat{a}_k$ . . . . .	110
Abb. 7.3	Verteilung der Fourierkoeffizienten . . . . .	111
Abb. 7.4	Ablauf des Temperaturfits . . . . .	119
Tab. 7.1	Parameter zur Erzeugung von simulierten Messdaten . . . . .	121
Tab. 7.2	Vergleich der Anpassungsmodelle . . . . .	121
Abb. 7.5	Bootstrap-Fit . . . . .	123
Tab. 7.3	Ein- und Ausgangsparameter für das adaptive MC-Verfahren zur Bestimmung der Wärmekapazität einer mit Graphit beschichteten Wolframprobe . . . . .	125
Tab. 7.4	Ein- und Ausgangsparameter für die spektral aufgelöste Emissionsgradmessung . . . . .	127
Abb. 7.6	Adaptives Monte-Carlo-Schema . . . . .	129
Abb. 7.7	Verteilung der Monte-Carlo-Durchläufe . . . . .	130
Abb. 7.8	Unsicherheitsbudget der dynamischen Wärmekapazitätsmessung . . .	132
Abb. 7.9	Unsicherheitsbudget der dynamischen Emissionsgradmessung . . . .	133
Tab. 8.1	Probengeometrien für die Messmethoden zur Bestimmung der Wärmekapazität und des Emissionsgrads . . . . .	136
Abb. 8.1	Veränderung der Probenoberfläche . . . . .	137
Abb. 8.2	Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche . . . . .	138
Abb. 8.3	Veränderung des Emissionsgrads beim Ausheizen . . . . .	139
Abb. 8.4	Emissionsgrad der Graphitschicht . . . . .	142
Abb. 8.5	Degradation der Graphitschicht . . . . .	144
Abb. 8.6	Spezifische Wärmekapazität von Graphit IG210 . . . . .	147
Tab. 8.2	Spezifische Wärmekapazität von Graphit . . . . .	147
Abb. 8.7	Spezifische Wärmekapazität von Wolfram . . . . .	148
Tab. 8.3	Spezifische Wärmekapazität von Wolfram . . . . .	149
Abb. 8.8	Spezifische Wärmekapazität von Molybdän . . . . .	150
Tab. 8.4	Spezifische Wärmekapazität von Molybdän . . . . .	151
Abb. 8.9	Spektraler Emissionsgrad von Graphit IG210 in Abhängigkeit der Wellenlänge . . . . .	154
Tab. 8.5	Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Graphit IG210 . . . . .	155
Abb. 8.10	Spektraler Emissionsgrad von sandgestrahltem bzw. aufgerautem Wolfram in Abhängigkeit der Wellenlänge . . . . .	156
Tab. 8.6	Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Wolfram	157
Abb. 8.11	Spektraler Emissionsgrad von Wolfram in Abhängigkeit der Temperatur	157
Abb. 8.12	Spektraler Emissionsgrad von sandgestrahltem bzw. aufgerautem Molybdän in Abhängigkeit der Wellenlänge . . . . .	158
Tab. 8.7	Relative Messunsicherheiten des spektralen Emissionsgrads von Molybdän	159
Abb. 8.13	Spektraler Emissionsgrad von Molybdän in Abhängigkeit der Temperatur	160

# Publikationsliste

Teile dieser Dissertation wurden in Fachzeitschriften, Tagungsbänden und auf Konferenzen bereits veröffentlicht. In der folgenden, chronologisch sortierten Publikationsliste sind vorangestellten Nummern die Verweise zu den vollständigen Einträgen im Literaturverzeichnis.

## Fachzeitschriften und Tagungsbände

- [95] URBAN, D. ; ANHALT, K. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; MANARA, J. ; PICHLER, P. , EBER, A. , POTTLACHER, G.: Measuring spectral emissivity up to 4000 K. *High Temperatures, High Pressures* 53 (2024) S. 255-270.
- URBAN, D. ; ANHALT, K. ; ARDUINI, M. ; MANARA, J. ; PICHLER, P. , POTTLACHER, G.: Emissionsgradmessung oberhalb von 800 °C. *Temperatur 2024* (2024) S. 241-246.
- [7] URBAN, D. ; ANHALT, K.: Dynamic measurement of specific heat above 1000 K. *International Journal of Thermophysics* 43 (2022)
- MÜLLER, I. ; ADIBEKYAN, A. ; ANHALT, K. ; BALTRUSCHAT, C. ; GUTSCHWAGER, B. ; KÖNIG, S. ; KONONOVA, E. ; MONTE, C. ; REINIGER, M. ; SCHILLER, S. ; TAUBERT, R. D. ; URBAN, D. ; HOLLANDT, J.: Non-contact temperature measurement at the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) *Quantitative InfraRed Thermography* 18 (2021) S. 187-212.
- [6] URBAN, D. ; KRENEK, S. ; ANHALT, K ; TAUBERT, R. D.: Improving the dynamic emissivity measurement above 1000 K by extending the spectral range. *International Journal of Thermophysics* 39 (2017)
- URBAN, D. ; ANHALT, K.: Dynamisches Messverfahren für den gerichteten spektralen Emissionsgrad im Temperaturbereich bis 2000 °C. *Temperatur 2017* (2017) S. 287-293.

## Forschungsdatensätze

- [96] ANHALT, K. ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T.: Spectral emissivity of isotropic graphite from 1290 K to 2300 K. *Zenodo-Datensatz* (2022).
- [97] ANHALT, K. ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Spectral emissivity of sandblasted tungsten from 1370 K to 4100 K. *Zenodo-Datensatz* (2022).
- [98] ANHALT, K. ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Spectral emissivity of sandblasted molybdenum from 1250 K to 3190 K. *Zenodo-Datensatz* (2022).
- [92] RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; MILOŠEVIĆ, N.: Specific heat of isotropic graphite from 1000 °C to 2800 °C. *Zenodo-Datensatz* (2022).
- [93] VIDI, S. ; MANARA, J. ; RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G. ; MILOŠEVIĆ, N.: Specific heat of tungsten from 23 °C to 3266 °C. *Zenodo-Datensatz* (2022).
- [94] VIDI, S. ; MANARA, J. ; RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G. ; MILOŠEVIĆ, N.: Specific heat of molybdenum from 23 °C to 2607 °C. *Zenodo-Datensatz* (2022).

## Konferenzen und Veranstaltungen

- URBAN, D. ; ANHALT, K.: Measuring the spectral emissivity above 1000 K. *IR-EMPOWER Workshop* (2024-09 Bilbao). – Vortrag (**Ausgezeichnet mit dem Best Young Speaker Award**).
- URBAN, D. ; ANHALT, K. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Emissionsgradmessung oberhalb von 800 °C. *Temperatur 2024* (2024-06 Berlin). – Vortrag.
- URBAN, D. ; ANHALT, K.: Dynamische Messung des spektralen Emissionsgrads bei Temperaturen oberhalb von 1000 K. *VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA) Fachausschuss 4.63 „Strahlungsthermometrie und Thermografie“* (2023-09 Düsseldorf). – Vortrag.
- URBAN, D. ; ANHALT, K. ; MANARA, J. ; PICHLER, P.: Measuring the spectral emissivity up to 3000 K. *22nd European Conference on Thermophysical Properties* (2023-09 Venedig). – Vortrag.

- 
- URBAN, D. ; ANHALT, K.: Bestimmung thermophysikalischer Materialeigenschaft im Temperaturbereich oberhalb von 750 °C. *3. Fachtagung Werkstoffe & Additive Fertigung* (2022-05 Dresden). – Vortrag.
  - URBAN, D. ; ANHALT, K.: Dynamic measurement of specific heat above 1000 °C. *24. Kalorimetrietage* (2021-05 Online). – Poster.
  - URBAN, D. ; ANHALT, K. ; TAUBERT, R. D.: Recent developments in the dynamic emissivity measurement above 1000 K at PTB. *20th Symposium on Thermophysical Properties* (2018 Boulder). – Vortrag.
  - URBAN, D. ; ANHALT, K. ; TAUBERT, R. D.: Recent developments in the dynamic emissivity measurement above 1000 K. *21st European Conference on Thermophysical Properties* (201-09 Graz). – Vortrag.
  - URBAN, D. ; ANHALT, K.: Dynamisches Messverfahren für den gerichteten spektralen Emissionsgrad im Temperaturbereich bis 2000 °C. *Temperatur 2017* (2023-09 Berlin). – Vortrag.
  - URBAN, D.: Weiterentwicklung der Hochtemperatur-Emissionsgradmessung. *Arbeitskreis Thermophysik 2017* (2017-04 Selb). – -Vortrag.
  - URBAN, D. ; KRENEK, S. ; ANHALT, K.: A dynamic method to measure spectral emissivity above 1000 K. *11th International Workshop on Subsecond Thermophysics* (2016-06 Krakau). – -Vortrag.
  - URBAN, D. ; KRENEK, S. ; ANHALT, K. ; TAUBERT, R. D.: A dynamic method to measure spectral emissivity above 1000 K. *TEMPMEKO 2016* (2016-06 Zakopane). – Poster.



# Literaturverzeichnis

- [1] HALLSTADIUS, L ; JOHNSON, S. ; E., Lahoda: Cladding for high performance fuel. In: *Progress in Nuclear Energy* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.10.008>. – ISSN 0149–1970 [zitiert auf S. 15].
- [2] DUAN, Z. ; YANG, H. ; SATOHAND, Y. ; MURAKAMI, K. ; KANO, S. ; ZHAO, Z. ; SHEN, J. ; ABE, H.: Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors. In: *Nuclear Engineering and Design* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2017.02.031>.. – ISSN 0029–5493 [zitiert auf S. 15].
- [3] BUFFENOIR, F. ; PICHON, T. ; BARRETEAU, R.: IXV Thermal Protection System Post-Flight Preliminary analysis. In: *7TH EUROPEAN CONFERENCE FOR AERONAUTICS AND SPACE SCIENCES* (2017). <https://www.eucass.eu/doi/EUCASS2017-330.pdf> [zitiert auf S. 16].
- [4] KRENEK, S.: *Dynamische Emissionsgradmessung im Hochtemperaturbereich*, Technische Universität Berlin, Diss., 2016. <http://dx.doi.org/10.7795/110.20170203>. – DOI 10.7795/110.20170203 [zitiert auf S. 16, 19, 27, 28, 29, 45, 48, 107, 113, 115, 117, 120, 140].
- [5] HI-TRACE: *Projektwebseite*. Website. <https://hi-trace.eu/>. – zuletzt eingesehen am 02.04.2023 [zitiert auf S. 19].
- [6] URBAN, D. ; KRENEK, S. ; ANHALT, K. ; TAUBERT, D. R.: Improving the Dynamic Emissivity Measurement Above 1000 K by Extending the Spectral Range. In: *International Journal of Thermophysics* 39 (2017), Nr. 1, 10. <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-017-2339-y>. – ISSN 1572–9567 [zitiert auf S. 20, 50, 171].
- [7] URBAN, David ; ANHALT, Klaus: Dynamic Measurement of Specific Heat Above 1000 K. In: *International Journal of Thermophysics* 43 (2022), Nr. 5, 77. <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-022-03005-0>. – ISSN 1572–9567 [zitiert auf S. 20, 52, 140, 171].
- [8] GALL, D.: *Grundlagen der Lichttechnik*. Richard Pflaum Verlag GmbH und Co. KG München, 2004. – ISBN 379050923X [zitiert auf S. 23].
- [9] BUDZIER, H. ; GERLACH, G.: *Thermische Infrarotsensoren - Grundlagen für Anwender*. WILEY-VCH, Weinheim, 2010. – ISBN 3–527–40960–2 [zitiert auf S. 23].

- [10] SIEGEL, R. ; HOWELL, J.R.: *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Pub. Corp., New York, 1981 <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19710021465/downloads/19710021465.pdf> [zitiert auf S. 23].
- [11] DEBYE, P.: Zur Theorie der spezifischen Wärmen. In: *Annalen der Physik* 344 (1912), Nr. 14, 789-839. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/andp.19123441404> [zitiert auf S. 25].
- [12] GONZÁLEZ, M. S.: *Experimental investigation of the thermophysical properties of new and representative materials from room temperature up to 1300 °C*. Shaker Verlag Aachen, 2010. – ISBN 9783832291051 [zitiert auf S. 25].
- [13] SOMMERFELD, A. ; BETHE, H.: *Elektronentheorie der Metalle*. Springer Berlin, Heidelberg, 1967 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-95002-5>. – ISBN 978-3-540-03866-5 [zitiert auf S. 25].
- [14] HÖHNE, G. W. H. ; HEMMINGER, W. F. ; FLAMMERSHEIM, H.-J.: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>. – ISBN 978-3-642-05593-5 [zitiert auf S. 26].
- [15] HEMMINGER, W. F. ; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989 <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940224> [zitiert auf S. 26].
- [16] PARKER, W. J. ; JENKINS, R. J. ; BUTLER, C. P. ; ABBOTT, G. L.: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 9, 1679-1684. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1728417> [zitiert auf S. 27].
- [17] CAPE, J. A. ; LEHMAN, G. W.: Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 7, 1909-1913. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729711> [zitiert auf S. 28].
- [18] JOSELL, D. ; WARREN, J. ; CEZAIRLIYAN, A.: Comment on “Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiments”. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), Nr. 11, 6867-6869. <http://dx.doi.org/10.1063/1.360452> [zitiert auf S. 28].
- [19] BLUMM, J. ; OPFERMANN, J.: Improvement of the mathematical modeling of flash measurements. In: *High Temperatures - High Pressures* 34 (2002), Nr. 5, 515 – 521. <http://dx.doi.org/10.1068/htjr061> [zitiert auf S. 28, 29, 107].
- [20] WATT, D. A.: Theory of thermal diffusivity by pulse technique. In: *British Journal of Applied Physics* 17 (1966), Nr. 2, 231. <http://stacks.iop.org/0508-3443/17/i=2/a=311> [zitiert auf S. 28].
- [21] MCKAY, J. A. ; SCHRIEMPF, J. T.: Corrections for nonuniform surface-heating errors in flash-method thermal-diffusivity measurements. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), Nr. 4, 1668-1671. <http://dx.doi.org/10.1063/1.322790> [zitiert auf S. 28].

- [22] BABA, T. ; KOBAYASHI, M. ; ONO, A. ; HONG, J.H. ; SULIYANTI, M.M.: Experimental investigation of the nonuniform heating effect in laser flash thermal diffusivity measurements. In: *Thermochimica Acta* 218 (1993), 329 - 339. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0040-6031\(93\)80433-B](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0040-6031(93)80433-B). – ISSN 0040–6031 [zitiert auf S. 28].
- [23] BABA, T. ; ONO, A.: Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. In: *Measurement Science and Technology* 12 (2001), Nr. 12, 2046. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/12/12/304> [zitiert auf S. 28, 107].
- [24] RUDNEV, V. ; LOVELESS, D. ; L., Cook R.: *Handbook of Induction Heating*. CRC Press, 2017. – ISBN 9781138748743 [zitiert auf S. 31, 33].
- [25] ZINN, S. ; SEMIATIN, L.: Coil design and fabrication: basic design and modifications. In: *Heat Treating* (1988). [https://www.ambrell.com/hubfs/Ambrell\\_PDFs/coil\\_design.pdf](https://www.ambrell.com/hubfs/Ambrell_PDFs/coil_design.pdf) [zitiert auf S. 31, 58].
- [26] CURTIS, F. W.: *High-Frequency Induction Heating*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1944 <https://archive.org/details/HighFrequencyInductionHeatingFrankCurtis1944McgrawHill/page/n211/mode/2up> [zitiert auf S. 31].
- [27] TUDBURY, C. A.: *Basics of Induction Heating Vol .1*. John, F. Rider, Inc., 1960 [zitiert auf S. 34].
- [28] RYDZEK, M. ; STARK, T. ; ARDUINI-SCHUSTER, M. ; MANARA, J.: Newly Designed Apparatus for Measuring the Angular Dependent Surface Emittance in a Wide Wavelength Range and at Elevated Temperatures up to 1400 °C. In: *Journal of Physics: Conference Series* 395 (2012), Nr. 1, 012152. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/395/1/012152> [zitiert auf S. 36].
- [29] ARDUINI, M. ; MANARA, J. ; STARK, T. ; EBERT, H.-P. ; HARTMANN, J.: Development and Evaluation of an Improved Apparatus for Measuring the Emissivity at High Temperatures. In: *Sensors* 21 (2021), Nr. 18. <http://dx.doi.org/10.3390/s21186252>. – ISSN 1424–8220 [zitiert auf S. 36].
- [30] CAGRAN, C. ; WILTHAN, B. ; POTTLAGHER, G.: Normal Spectral Emissivity at a Wavelength of 684.5 nm and Thermophysical Properties of Solid and Liquid Molybdenum. In: *International Journal of Thermophysics* 25 (2004), Nr. 5, 1551-1566. <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-004-5758-5>. – ISSN 1572–9567 [zitiert auf S. 38].
- [31] LEITNER, M. ; LEITNER, T. ; SCHMON, A. ; AZIZ, K. ; POTTLAGHER, G.: Thermophysical Properties of Liquid Aluminum. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (2017), Nr. 6, 3036-3045. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4053-6>. – ISSN 1543–1940 [zitiert auf S. 38].

- [32] SEIFTER, A. ; SACHSENHOFER, F. ; POTTLACHER, G.: A Fast Laser Polarimeter Improving a Microsecond Pulse Heating System. In: *International Journal of Thermophysics* 23 (2002), Nr. 5, 1267-1280. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019852506410>. – ISSN 1572–9567 [zitiert auf S. 39].
- [33] AZZAM, R. M. A.: Division-of-amplitude Photopolarimeter (DOAP) for the Simultaneous Measurement of All Four Stokes Parameters of Light. In: *Optica Acta: International Journal of Optics* 29 (1982), Nr. 5, 685–689. <http://dx.doi.org/10.1080/713820903> [zitiert auf S. 39].
- [34] RAZOUK, R. ; BEAUMONT, O. ; HAMEURY, J. ; HAY, B.: Towards accurate measurements of specific heat of solids by drop calorimetry up to 3000 °C. In: *Thermal Science and Engineering Progress* 26 (2021), 101130. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101130>. – ISSN 2451–9049 [zitiert auf S. 40].
- [35] RAZOUK, R. ; BEAUMONT, O. ; HAY, B.: A new accurate calorimetric method for the enthalpy of fusion measurements up to 1000 °C. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 136 (2019), Nr. 3, 1163-1171. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7772-z>. – ISSN 1588–2926 [zitiert auf S. 40].
- [36] FAILLEAU, G ; FLEURENCE, N ; BEAUMONT, O ; RAZOUK, R ; HAMEURY, J ; HAY, B: Metal-carbon eutectic high temperature fixed points for in-situ calibration of radiation thermometers. In: *High Temperatures-High Pressures* 50 (2021), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.32908/hthp.v50.1013> [zitiert auf S. 41].
- [37] RAZOUK, R. ; HAY, B. ; HIMBERT, M.: A new in situ electrical calibration system for high temperature Calvet calorimeters. In: *Review of Scientific Instruments* 84 (2013), Nr. 9, 094903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4821876>. – ISSN 0034–6748 [zitiert auf S. 41].
- [38] MILOŠEVIĆ, N. D.: Application of the subsecond calorimetry technique with both contact and radiance temperature measurements: case study on solid phase tungsten at very high temperatures. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147 (2022), Nr. 8, 4935–4943 [zitiert auf S. 42].
- [39] CEZAIRLIYAN, A. ; MORSE, M. S. ; BERMAN, H. A. ; BECKETT, C. W.: High-Speed (Subsecond) Measurement of Heat Capacity, Electrical Resistivity, and Thermal Radiation Properties of Molybdenum in the Range 1900 to 2800 K. In: *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem.* (1970). <http://dx.doi.org/10.6028/jres.074A.010> [zitiert auf S. 42].
- [40] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Laser-Flash-Apparatur LFA 427*. Katalog/Datenblatt, (2022). [https://analyzing-testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/1/9/6/2/1962f629d5f220c3c741ca9a83ed4f3fadfe45ca/LFA\\_427\\_de\\_web\\_01.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/1/9/6/2/1962f629d5f220c3c741ca9a83ed4f3fadfe45ca/LFA_427_de_web_01.pdf), Abruf: 2023-01-25 [zitiert auf S. 45].
- [41] SAPRITSKY, V. I.: Black-body radiometry. In: *Metrologia* 32 (1995), 411. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/32/6/2> [zitiert auf S. 46].

- [42] SAPRITSKY, V. I. ; KHLEVNOY, B. B. ; KHROMCHENKO, V. B.: Blackbody Sources for the Range 100 K to 3500 K for Precision Measurements in Radiometry and Radiation Thermometry. In: *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* 7 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1627196> [zitiert auf S. 46].
- [43] ANDING, E. (Hrsg.): *Lamberts Photometrie*. W. Engelmann, Leipzig, (1892) [zitiert auf S. 48].
- [44] TAFT, E. A. ; PHILIPP, H. R.: Optical Properties of Graphite. In: *Physical Review Journal* 138 (1965), A197. <http://dx.doi.org/10.1080/14786430410001720363> [zitiert auf S. 48].
- [45] WILLIAMS, M. W. ; ARAKAWA, E. T.: Optical properties of glassy carbon from 0 to 82 eV. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), Nr. 8, 3460. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1661738> [zitiert auf S. 48].
- [46] ZINN, S. ; SEMIATIN, S. L. ; HARRY, I. L. (Hrsg.): *Elements of Induction Heating*. ASM International, 1988. – ISBN 978-0-87170-308-8 [zitiert auf S. 58].
- [47] AMBRELL CORPORATION: *Complete Guide to Induction Coil Design*. Manual, [zitiert auf S. 58].
- [48] MATULA, R. A.: Electrical resistivity of copper, gold, palladium and silver. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (2009) [zitiert auf S. 59, 62].
- [49] POKER, D. B. ; KLABUNDE, C. E.: Temperature dependence of electrical resistivity of vanadium, platinum, and copper. In: *Physical review B* (1982). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.26.7012> [zitiert auf S. 59].
- [50] CEZAIIRLIYAN, A. ; MÜLLER, A. P.: Heat Capacity and Electrical Resistivity of POCO AXM-5Q1 Graphite in the Range 1500-3000 K by a Pulse-Heating Technique. In: *International Journal of Thermophysics* (1985). <http://dx.doi.org/10.1007/BF00522150> [zitiert auf S. 60, 80].
- [51] WILTHAN, B. ; CAGRAN, C. ; POTTLACHER, G.: Combined DSC and Pulse-Heating Measurements of Electrical Resistivity and Enthalpy of Tungsten, Niobium, and Titanium. In: *International Journal of Thermophysics* (2005). <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-005-6682-z> [zitiert auf S. 60, 80].
- [52] OMEGA: *Temperature Control - Tuning a PID (Three Mode) Controller*. Manual. <https://www.omega.de/temperature/z/pdf/z115-117.pdf> [zitiert auf S. 65].
- [53] MANKIEWICZ GEBR. & CO.: *NEXTEL Velvet-Coating 811-21*. Datenblatt. [https://www.nextel-coating.com/wp-93862-content/uploads/2020/07/811-21\\_DE.pdf?v=3a52f3c22ed6](https://www.nextel-coating.com/wp-93862-content/uploads/2020/07/811-21_DE.pdf?v=3a52f3c22ed6). Version: 2018 [zitiert auf S. 71].
- [54] MANKIEWICZ GEBR. & CO.: *Light-reflectance of NEXTEL Suede Coating 3101*. Datenblatt. [https://www.schuppenpanzer.com/fileadmin/user\\_upload/Nextel/2020-01-08\\_IR-measurement\\_NEXTEL.pdf](https://www.schuppenpanzer.com/fileadmin/user_upload/Nextel/2020-01-08_IR-measurement_NEXTEL.pdf). Version: 2019 [zitiert auf S. 71].

- [55] ADIBEKYAN, A. ; KONONOGOVA, E. ; MONTE, C. ; HOLLANDT, J.: High-Accuracy Emissivity Data on the Coatings Nextel 811-21, Herberts 1534, Aeroglaze Z306 and Acktar Fractal Black. In: *International Journal of Thermophysics* (2017). <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-017-2212-z> [zitiert auf S. 71].
- [56] LOHRENGEL, J. ; TODTENHAUPT, R.: Wärmeleitfähigkeit, Gesamtemissionsgrade und spektrale Emissionsgrade der Beschichtung Nextel-Velvet-Coating 811-21 (RAL 900 15 tiefschwarz matt). In: *PTB Mitteilungen*, 1996 [zitiert auf S. 71].
- [57] FRIATEC: *Material Datasheet Degussit AL23*. Datenblatt. <https://www.unicore-ceramics.com/images/wd-frialit-al23-en.pdf> [zitiert auf S. 76].
- [58] CARBON sgl: *SIGRAFINE R8650*. Datenblatt. <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Datasheet-SIGRAFINE-R8650-EN.pdf>. Version: 2019 [zitiert auf S. 76].
- [59] BÜNGER, L.: *Einsatz eines Superkontinuum-Lasers zur Charakterisierung von Detektoren im VIS- und NIR-Spektralbereich für die absolutradiometrische Temperaturmessung*, Technische Universität Berlin, Diss., 2017. <http://dx.doi.org/10.7795/110.20180411>. – DOI 10.7795/110.20180411 [zitiert auf S. 82].
- [60] Instrument Systems GmbH: *CAS 140CT –Kompakt-array-Spektrometer – Benutzerhandbuch* [zitiert auf S. 87].
- [61] GILBERS, D: *Radiometrische Charakterisierung eines Array-Spektrometers zur Messung des spektralen Emissionsgrades oberhalb von 1000 °C*, Beuth Hochschule für Technik Berlin, Diplomarbeit, 2014 [zitiert auf S. 90, 91, 98].
- [62] NIST: *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. <http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm>. – zuletzt eingesehen am 08.09.2014 [zitiert auf S. 90].
- [63] BLOEMBERGEN, P.: Analytical representations of the size-of-source effect. In: *Metrologia* 46 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/46/5/018> [zitiert auf S. 91].
- [64] LU, X. ; YUAN, Z. ; HAN, X.: Study on Reducing the Size-of-Source Effect of Pyrometers. In: *International Journal of Thermophysics* (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-011-1124-6> [zitiert auf S. 91].
- [65] YOON, H. W. ; ALLEN, D. W. ; SAUNDERS, R. D.: Methods to reduce the size-of-source effect in radiometers. In: *Metrologia* 42 (2005), 89-96. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/42/2/003> [zitiert auf S. 91].
- [66] SAUNDERS, P. ; EDGAR, H.: On the characterization and correction of the size-of-source effect in radiation thermometers. In: *Metrologia* 46 (2008), Nr. 62 - 74. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/46/1/008> [zitiert auf S. 91].
- [67] FISCHER, J. ; FU, L.: Photodiode nonlinearity measurement with an intensity stabilized laser as a radiation source. In: *Applied Optics* 32 (1993), Nr. 22, 4187–4190. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.32.004187> [zitiert auf S. 92].

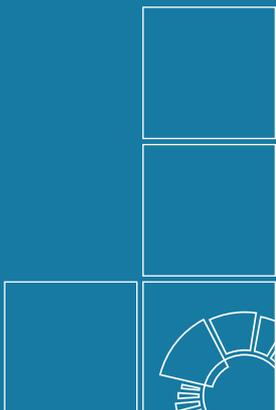
- [68] NEVAS, S. ; TEUBER, A. ; SPERLING, A. ; LINDEMANN, M.: Stability of array spectroradiometers and their suitability for absolute calibrations. In: *Metrologia* 49 (2012). <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/49/2/S48> [zitiert auf S. 94, 95].
- [69] NEVAS, S. ; GRÖBNER, J. ; EGLI, L. ; BLUMTHALER, M.: Stray light correction of array spectroradiometers for solar UV measurements. In: *Applied Optics* (2014). <http://dx.doi.org/10.1364/AO.53.004313> [zitiert auf S. 94, 95].
- [70] BROWN, S.W. ; JOHNSON, B. C. ; FEINHOLZ, M.E. ; YARBROUGH, M. A. ; FLORA, S. J. ; LYKKE, K. R. ; CLARK, D. K.: Stray-light correction algorithm for spectrographs. In: *Metrologia* (2003) [zitiert auf S. 94].
- [71] ZONG, Y. ; BROWN, S. W. ; JOHNSON, C. ; LYYKE, K. R. ; OHNE, Y.: Simple spectral stray light correction method for array spectroradiometers. In: *Applied Optics* (2006). <http://dx.doi.org/10.1364/AO.45.001111> [zitiert auf S. 94].
- [72] *Spectral and colorimetric characterisation of LEDs using Spectroradiometers*. CIE, 2009 [zitiert auf S. 95].
- [73] NEVAS, Saulius ; WÜBBELER, Gerd ; SPERLING, Armin ; ELSTER, Clemens ; TEUBER, Annette: Simultaneous correction of bandpass and stray-light effects in array spectroradiometer data. In: *Metrologia* 49 (2012), Nr. 2, S43. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/49/2/S43> [zitiert auf S. 95].
- [74] SCHINKE, C. ; FRANKE, M. ; BOTHE, K. ; NEVAS, S.: Implementation and uncertainty evaluation of spectral stray light correction by Zong's method. In: *Applied optics* 58 (2019), Nr. 36, 9998–10009. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.58.009998> [zitiert auf S. 97].
- [75] SCHOLZ, F. W. ; STEPHENS, M. A.: K-sample Anderson-Darling tests. In: *Journal of the American Statistical Association* 82 (1987), Nr. 399, 918–924. <http://dx.doi.org/10.2307/2288805> [zitiert auf S. 100].
- [76] CAPE, J. A. ; LEHMAN, G. W.: Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 7, 1909-1913. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729711> [zitiert auf S. 107].
- [77] SCHUSTER, N. ; KOLOBRODOV, V. G.: *Infrarotthermographie*. WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 2000. – ISBN 978-3-527-40509-1 [zitiert auf S. 110].
- [78] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Netzsch Proteus Software, Version 4.8.5*. Software, (2008) [zitiert auf S. 115].
- [79] HAY, B. ; CATALDI, M. ; HARTMANN, J. ; LORRETTE, C. ; MILOŠEVIĆ, N. ; WU, J.: *Thermal diffusivity of isotropic graphite from 23 °C to 3000 °C*. Datensatz. <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.5801193>. Version: 2021 [zitiert auf S. 120].

- [80] HAY, B. ; CATALDI, M. ; HARTMANN, J. ; LORRETTE, C. ; MILOŠEVIĆ, N. ; WU, J.: *Thermal diffusivity of tungsten from 23 °C to 2400 °C*. Datensatz. <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.5801734>. Version: 2021 [zitiert auf S. 120].
- [81] HAY, B. ; CATALDI, M. ; HARTMANN, J. ; LORRETTE, C. ; MILOŠEVIĆ, N. ; WU, J.: *Thermal diffusivity of molybdenum from 23 °C to 2200 °C*. Datensatz. <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.5801673>. Version: 2021 [zitiert auf S. 120].
- [82] WÜBBELER, G ; HARRIS, P. M. ; COX, M. G. ; ELSTER, C.: A two-stage procedure for determining the number of trials in the application of a Monte Carlo method for uncertainty evaluation. In: *Metrologia* (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/47/3/023> [zitiert auf S. 124].
- [83] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM), WORKING GROUP 1 EVALUATION OF MEASUREMENT DATA: Guide to the expression of uncertainty in measurement - GUM 1995 with minor corrections, corrected version. (2010) [zitiert auf S. 124].
- [84] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM), WORKING GROUP 1 EVALUATION OF MEASUREMENT DATA: Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method. (2008) [zitiert auf S. 124].
- [85] STEIN, C.: A Two-Sample Test for a Linear Hypothesis Whose Power is Independent of the Variance. In: *The Annals of Mathematical Statistics* (1945) [zitiert auf S. 125].
- [86] GOODFELLOW: *Produktdatenblatt*. Website. <https://www.goodfellow.com/>. – zuletzt eingesehen am 22.08.2024 [zitiert auf S. 136].
- [87] TOYO-TANSO: *Produktdatenblatt*. Website. [https://www.toyotanso.com/Products/Special\\_graphite/](https://www.toyotanso.com/Products/Special_graphite/). – zuletzt eingesehen am 22.08.2024 [zitiert auf S. 136].
- [88] HAY, B. ; BEAUMONT, O. ; FLEURENCE, N. ; LAMBENG, N. ; CATALDI, M. ; LORRETTE, C. ; KNOPP, K. ; HARTMANN, J. ; BECKSTEIN, F. ; STOBITZER, D.: Inter-laboratory Comparison on Thermal Diffusivity Measurements by the Laser Flash Method at Ultra-high Temperature. In: *International Journal of Thermophysics* 44 (2023), Nr. 4, 48. <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-023-03159-5> [zitiert auf S. 136].
- [89] CHEMIE, Kontakt: Technisches Datenblatt Graphit 33. 2004. – Forschungsbericht [zitiert auf S. 140].
- [90] BUTLAND, A.T.D. ; MADDISON, R.J.: The specific heat of graphite: An evaluation of measurements. In: *Journal of Nuclear Materials* (1973). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(73\)90060-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(73)90060-3) [zitiert auf S. 141].

- [91] RIGHINI, F. ; SPISIAK, J. ; BUSSOLINO, G. C. ; ROSSO, A. ; HAIDAR, J.: Measurement of thermophysical properties by a pulse-heating method: Thoriated tungsten in the range 1200 to 3600 K. In: *International Journal of Thermophysics* (1994). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01458839> [zitiert auf S. 144].
- [92] RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; N., Milošević: Specific heat of isotropic graphite from 1000 °C to 2800 °C. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6091274> [zitiert auf S. 146, 152, 172].
- [93] VIDI, S. ; MANARA, J. ; RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G. ; N., Milošević: Specific heat of tungsten from 23 °C to 3266 °C. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6091578> [zitiert auf S. 146, 148, 152, 172].
- [94] VIDI, S. ; MANARA, J. ; RAZOUK, R. ; HAY, B. ; ANHALT, K. ; URBAN, D. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G. ; N., Milošević: Specific heat of molybdenum from 23 °C to 2607 °C. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6091491> [zitiert auf S. 146, 150, 152, 172].
- [95] URBAN, D. ; ANHALT, K. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; MANARA, J. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Measuring spectral emissivity up to 4000 K. In: *High Temperatures-High Pressures* (2024). <http://dx.doi.org/10.32908/hthp.v53.1619> [zitiert auf S. 153, 171].
- [96] ANHALT, K ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T.: Spectral emissivity of isotropic graphite from 1290 K to 2300 K. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6033314>. [zitiert auf S. 153, 172].
- [97] ANHALT, K ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Spectral emissivity of sandblasted tungsten from 1370 K to 4100 K. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6033060> [zitiert auf S. 153, 155, 172].
- [98] ANHALT, K ; URBAN, D. ; MANARA, J. ; ARDUINI, M. ; STARK, T. ; PICHLER, P. ; POTTLACHER, G.: Spectral emissivity of sandblasted molybdenum from 1250 K to 3190 K. In: *Zenodo - Datensatz* (2022). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6033245> [zitiert auf S. 153, 172].
- [99] CAGRAN, C. ; POTTLACHER, G. ; RINK, M. ; BAUER, W.: Spectral Emissivities and Emissivity X-Points of Pure Molybdenum and Tungsten. In: *International Journal of Thermophysics* (2005). <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-005-6680-1> [zitiert auf S. 155].







**Herausgeber:**

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

ISNI: 0000 0001 2186 1887

Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Bundesallee 100

38116 Braunschweig

Telefon: (05 31) 592-93 21

Telefax: (05 31) 592-92 92

[www.ptb.de](http://www.ptb.de)