

Dissertation

Felix Nils Fehres

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser bei hohen Drücken



ISSN 1614-9327
ISBN 978-3-95606-645-0

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Thermodynamik

PTB-Th-14

Braunschweig, November 2021

Felix Nils Fehres

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser bei hohen Drücken

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

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser bei hohen Drücken

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Ingenieur
Felix Nils Fehres

2021

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Stephan Kabelac
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier

Tag der Promotion: 16. Juli 2021

Vorbemerkungen

Diese Arbeit ist im Wesentlichen während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Temperatur und Synchrotronstrahlung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) entstanden und am Institut für Thermodynamik (IfT) der Leibniz Universität Hannover (LUH) wissenschaftlich betreut worden. Sie ist von 23 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union durch das *European Metrology Research Programme* (EMRP) im Rahmen des Forschungsprojekts *ENV05 Ocean – Metrology for ocean salinity and acidity* finanziell gefördert worden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Stephan Kabelac, dem Leiter des IfT, danke ich herzlich für die Betreuung, deren Wert über rein wissenschaftliche Aspekte hinausging. Ebenso herzlich danke ich Herrn Dr. rer. nat. Steffen Rudtsch, meinem Fachbereichsleiter an der PTB, für die umfassende Unterstützung sowie für das mir bei der Bearbeitung des Forschungsthemas entgegengebrachte Vertrauen. Für wertvollen Rat sowie für die Übernahme des Korreferats gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier, dem Leiter des Instituts für Thermodynamik der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Philipp Junker, dem Leiter des Instituts für Kontinuumsmechanik der LUH, bedanke ich mich für das entgegengebrachte Interesse und für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsverfahren.

Mein Dank gebührt auch Herrn Stefan Weinreben vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, der die genauen Salinitätsmessungen der Seewasserproben durchgeführt hat. Darüber hinaus danke ich allen Kolleginnen und Kollegen an der PTB, die mich mit Rat und Tat bei der Bewältigung der mannigfaltigen kleinen und großen Herausforderungen der Arbeit unterstützt und somit zu ihrem Gelingen beigetragen haben. Dieser Dank richtet sich insbesondere an meine unmittelbaren Kolleginnen und Kollegen in den Arbeitsgruppen Temperatursensorik und Thermoelektrik sowie an diejenigen beim Technischen und Wissenschaftlichen Gerätebau.

Nicht zuletzt danke ich allen in meiner Familie und meinem Freundeskreis, die mich bei dieser Arbeit begleitet und vielfältig unterstützt haben.

Kurzfassung

Globale und lokale Klimaveränderungen sind für den Menschen wegen gravierender und langfristiger Folgen von enormer Bedeutung. Um sie vorherzusagen, werden aufwendige Simulationsrechnungen mit Computermodellen des Klimasystems der Erde durchgeführt. Für verlässliche Vorhersagen ist die exakte Modellierung der wesentlichen Teile des Klimasystems und ihrer Wechselwirkungen essentiell. Die Eigenschaften seiner Teile, wie die der Atmosphäre oder des Weltmeers, sind bedeutende Parameter der Simulationen und haben starken Einfluss auf deren Ergebnisse.

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit ist es, präzisere Klimavorhersagen durch die verbesserte Kenntnis der Stoffeigenschaften von Seewasser zu ermöglichen. Zu diesem Zweck ist die Schallgeschwindigkeit in Seewasser experimentell in ozeanographisch relevanten Bereichen ermittelt worden. Die Schallgeschwindigkeit ist gewählt worden, weil es sich um eine Stoffeigenschaft handelt, die direkt und präzise messbar ist und die zudem genaue Rückschlüsse auf weitere Stoffeigenschaften gestattet.

Für die Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser bei hohen Drücken ist, vom Stand der Technik ausgehend, ein hochpräziser Messplatz konzipiert, ausgelegt und konstruiert worden. Analysen etablierter Schallgeschwindigkeitssensoren haben zur Entwicklung von innovativen, noch genaueren Sensoren geführt. Für diese sind Signal-erzeugung, -erfassung, und -aufbereitung optimiert, bewährte Auswerteverfahren weiterentwickelt sowie Simulationsrechnungen zur Schallausbreitung und -beugung durchgeführt worden, um die höchstmögliche Messgenauigkeit zu erreichen.

Nach umfassender und erfolgreicher Validierung von Messplatz und Sensoren ist es gelungen, eine Vielzahl von Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit in Wasser, in Schwerem Wasser und in Seewasser mit weltweit kleinsten Messunsicherheiten zu bestimmen. Die Daten sind bei Temperaturen von 273 K bis 323 K und Drücken von maximal 60 MPa erfasst worden. Wie beabsichtigt, bilden sie die Grundlage zur Verbesserung von thermodynamischen Zustandsgleichungen und damit zur Präzisierung von Klimasimulationen.

Schlagworte: Schallgeschwindigkeit, Sensoren, Seewasser, Wasser, Schweres Wasser

Abstract

Speed-of-sound measurements in seawater at high pressures

Global and local climate changes are of great importance to humans because of their grave and long-term consequences. In order to predict them, elaborate simulation calculations are performed with computer models of the Earth's climate system. For reliable predictions, accurate modelling of the integral parts of the climate system and their interactions is essential. The properties of its parts, such as those of the atmosphere or the world sea, are significant parameters of the simulations and have strong influence on their results.

The overall objective of this work is to enable more precise climate predictions through improved knowledge of the thermodynamic properties of seawater. For this purpose, the speed of sound in seawater has been determined experimentally in oceanographically relevant ranges. Speed of sound has been chosen because it is a thermodynamic property that can be measured directly and precisely and that also allows accurate conclusions to be drawn about other properties.

For the speed-of-sound measurements in seawater at high pressures, a high-precision measurement facility has been designed and engineered based on the prior art. Analyses of established sound velocity sensors have led to the development of innovative, even more accurate sensors. In order to achieve the highest possible measurement accuracy, signal generation, acquisition and processing have been optimized for these sensors. In addition, proven evaluation methods have been developed further and complex simulations of sound propagation and diffraction have been performed.

After a comprehensive and successful validation of the measurement facility and the sensors, a large number of reference data for the speed of sound in water, in heavy water and in seawater have been determined with smallest measurement uncertainties worldwide. The data were obtained at temperatures from 273 K to 323 K and at pressures of maximum 60 MPa. As intended, they form the basis for improvements of thermodynamic equations of state and thus for the refinement of climate simulations.

Keywords: speed of sound, sensors, seawater, water, heavy water

Inhaltsübersicht

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis	11
1 Einleitung	15
2 Motivation und Zielsetzungen	17
3 Stand der Technik	21
3.1 Akustische Flugzeitmethode	23
3.2 Präzisionssensoren	36
4 Messplatz für Schallgeschwindigkeit	43
4.1 Schallgeschwindigkeitssensoren	45
4.2 Druckmesszelle	51
4.3 Signalerzeugung und -erfassung	55
4.4 Zeitmessung	56
4.5 Thermostatisierung und Temperaturmessung	56
4.6 Druckerzeugung und -messung	59
4.7 Hydraulikschaltplan	61
4.8 Signallaufplan	63
4.9 Computerprogramm	65
5 Bestimmung der Schallgeschwindigkeit	67
5.1 Signale	67
5.2 Flugzeit/Flugzeitdifferenz	76
5.3 Pfadlänge/Pfadlängendifferenz	81
5.4 Schallausbreitung	91
5.5 Temperatur, Druck und Salinität	97
5.6 Hindernisse	101
5.7 Durchführung von Messungen	106
5.8 Messunsicherheiten	110

6	Messergebnisse	123
6.1	Schallgeschwindigkeit in Wasser	124
6.2	Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser	139
6.3	Schallgeschwindigkeit in Standard-Seewasser	151
7	Fazit und Ausblick	169
A	Anhang	173
A.1	Tabellierte Schallgeschwindigkeiten	173
A.2	Koeffizienten der Korrelationsgleichungen	189
A.3	Technische Zeichnungen	192
	Literaturverzeichnis	207

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen und Kurzbezeichnungen

3Y-TZP ..	Yttrium-stabilisierter tetragonaler Zirkonia-Polykristall
ATOC	Acoustic Thermometry of Ocean Climate
BNC	Bayonet-Neill-Concelman
CFK	carbonfaserverstärkter Kunststoff
CMA-ES .	Evolutionsstrategie mit Kovarianzmatrix-Adaptation
DFT	diskrete Fourier-Transformation
EPDM ...	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FFT	schnelle Fourier-Transformation
GPS	globales Positionsbestimmungssystem
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
IAPS	International Association for the Properties of Steam
IAPS-84 ..	thermodynamische Zustandsgleichung für Schweres Wasser
IAPSO ...	International Association for the Physical Sciences of the Ocean
IAPWS ...	International Association for the Properties of Water and Steam
IAPWS-17	thermodynamische Zustandsgleichung für Schweres Wasser
IAPWS-95	thermodynamische Zustandsgleichung für Wasser
iFFT	inverse schnelle Fourier-Transformation
IPTS-48 ..	Internationale Praktische Temperaturskala von 1948
IPTS-68 ..	Internationale Praktische Temperaturskala von 1968
ITS-90 ...	Internationale Temperaturskala von 1990
OEM	Original Equipment Manufacturer
PC	Personal Computer
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PSS-78 ...	Praktische Salinitätsskala von 1978
PT ₁ -Glieder	Verzögerungsglied erster Ordnung

PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PTFE	Polytetrafluorethylen
RS-232 ...	Recommended Standard 232
RS-485 ...	Recommended Standard 485
TEOS-10 .	Thermodynamic Equation of Seawater – 2010
TÜV	Technischer Überwachungsverein
TTL	Transistor-Transistor-Logik
USB	universeller serieller Bus

Formelzeichen

a	Polynomkoeffizient	
c	Schallgeschwindigkeit	m s^{-1}
\bar{c}	gewichteter Mittelwert der Schallgeschwindigkeit	m s^{-1}
d	Distanz	m
E	Elastizitätsmodul	N m^{-2}
e	Empfindlichkeitskoeffizient	
f	Funktion	
f	Signalfrequenz	Hz
i	imaginäre Einheit	
K	Kompressionsmodul	N m^{-2}
k	Erweiterungsfaktor	
l	Pfadlänge	m
m	Polynomkoeffizient	
n	Polynomfunktion, Polynomkoeffizient	
p	Druck	Pa
R	Widerstand	Ω
r	Radius des Schallwandlers	m
S_A	Absolute Salinität	g kg^{-1}
S_P	Praktische Salinität	
T	Temperatur	K
t	Zeit, Flugzeit	s
U	erweiterte Unsicherheit	
u	Standardunsicherheit	
u_x	von Schätzwert x ausgehender Unsicherheitsbeitrag	

X	Eingangsgröße	
x	Schätzwert einer Eingangsgröße	
α	thermischer Längenausdehnungskoeffizient	K^{-1}
$\bar{\alpha}$	mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient	K^{-1}
β	isothermer Kompressibilitätskoeffizient	Pa^{-1}
$\bar{\beta}$	mittlerer isothermer Kompressibilitätskoeffizient	Pa^{-1}
γ	Abstrahlwinkel	°
∂	partiellcs Differenzial	
Δ	Differenz	
δ	kleine Differenz	
θ	Polarwinkel der kreisförmigen Schallwandleroberfläche	
ν	Querkontraktionszahl	
π	Kreiszahl	
ϕ	Phasenverschiebung	rad
χ^2	Summe der Fehlerquadrate	

Indizes

0	Referenzzustand
A	Auflösung
AV	Auswerteverfahren
B	Beugung
ep	extrapoliert
hyd	hydrostatisch
i	Laufindex
IAPWS-17	Zustandsgleichung IAPWS-17
IAPWS-95	Zustandsgleichung IAPWS-95
j	Laufindex
K	Kalibrierung
k	kombiniert
KG	Korrelationsgleichung
KK	Kreuzkorrelation
M	Messung
MB	Messbrücke

MG	Messgerät
r	relativ
ref	Referenz
RW	Referenzwiderstand
S	Stabilität
SE	Selbsterwärmung
TEOS-10 .	Zustandsgleichung TEOS-10
Th	Thermometer
U	Umrechnung
V	Verzögerung
VP	Vergleichspräzision
var	variabel
W	Wellenleiter
WP	Wiederholpräzision
ZB	Zeitbasis

1 Einleitung

Die voranschreitende globale Erwärmung ist auf Grund ihrer schwerwiegenden und langfristigen Folgen ein besonders relevantes Thema der heutigen Zeit [1, 2]. Weltweit wird mit Nachdruck daran geforscht, ihre Entwicklung und ihre Konsequenzen präzise vorherzusagen. Vorhersagen und Projektionen über globale und lokale klimatische Veränderungen werden mittels rechenintensiver numerischer Simulationen getroffen, bei denen komplexe Computermodelle das Klimasystem der Erde nachbilden. Etablierte Computermodelle bilden Atmosphäre, Weltmeer, Land und Eis als bedeutendste Teile des Klimasystems sowohl in ihren Eigenschaften als auch mit ihren zahlreichen Wechselwirkungen ab.

Das Weltmeer bedeckt mehr als 71 % der Erdoberfläche und beinhaltet etwa 97 % des gesamten Wasservorkommens der Erde. Es ist der größte Speicher für thermische Energie im Klimasystem und nimmt mehr als 90 % der durch die Sonne eingebrachten Strahlungsenergie auf. Zudem ist es der größte Transporteur von Wärme und beeinflusst unter anderem durch Wasserströmungen die klimatischen Bedingungen an zahlreichen Orten der Erde stark. Deshalb sind das Weltmeer im Allgemeinen und Seewasser im Speziellen für Klimasimulationen von hoher Relevanz [3–5].

Die Stoffeigenschaften von Seewasser stellen bedeutsame Parameter für die Computermodelle dar. Wegen vielschichtiger Wechselwirkungen führen selbst geringfügige Unterschiede in diesen Stoffeigenschaften zu teils wesentlich veränderten Simulationsergebnissen. Folglich ist die genaue Kenntnis dieser Stoffeigenschaften für die Aussagekraft von Klimavorhersagen und -projektionen essentiell.

Um Qualität und Verlässlichkeit aktueller Klimavorhersagen zu erhöhen, ist es erforderlich und zielführend, die Stoffeigenschaften von Seewasser genauer zu ermitteln, als sie bisher bekannt sind, und diese für Simulationsrechnungen zur Verfügung zu stellen. Die experimentelle Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Seewasser bietet großes Potential, das Wissen über dessen Stoffeigenschaften insgesamt maßgeblich zu verbessern. Der Grund dafür besteht darin, dass die Schallgeschwindigkeit eine Stoffeigenschaft ist, die direkt und präzise messbar ist und die außerdem genaue Rückschlüsse auf weitere Stoffeigenschaften gestattet.

2 Motivation und Zielsetzungen

Motivation und übergeordnetes Ziel dieser Arbeit bestehen darin, genauere und verlässlichere Klimaprognosen als bisher und somit neue, aufschlussreiche Erkenntnisse über das Klimasystem der Erde zu ermöglichen. Dieses Ziel soll durch eine Verbesserung und Präzisierung der derzeit genauesten thermodynamischen Zustandsgleichung für Seewasser, der *Thermodynamic Equation of Seawater – 2010* (TEOS-10) [6], erreicht werden. Hintergrund ist, dass diese renommierten Klimamodellen als Quelle für die bedeutsamen und einflussreichen Stoffeigenschaften von Seewasser dient [4, 7].

Unmittelbares Ziel ist es, die Schallgeschwindigkeit in Seewasser messtechnisch exakt zu bestimmen, um so die Grundlage für eine Verbesserung der TEOS-10 [6] zu schaffen. Die Schallgeschwindigkeit ist im Fokus, weil sie als thermodynamische Zustandsgröße für die Erstellung von Zustandsgleichungen von großer Bedeutung ist. Ursache ist ihre Brückenfunktion zwischen thermischen Zustandsgrößen, wie Druck, Dichte und Temperatur, und kalorischen, wie spezifischer Wärmekapazität. Zudem ist von ihr genau auf andere Stoffeigenschaften wie die spezifische Wärmekapazität zu schließen. Sie selbst ist direkt und präzise messbar [8–10].

Weil nach Entwicklung der TEOS-10 [6] für die Dichte von Seewasser bereits neue Referenzdaten veröffentlicht worden sind [11, 12], ist es umso aussichtsreicher, mit neuen Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit eine Präzisierung der Zustandsgleichung zu bewirken. Deshalb soll die Schallgeschwindigkeit in Seewasser, wie die Dichte, als Funktion von Temperatur, Druck und Salinität in ozeanographisch und für Klimasimulationen relevanten Bereichen experimentell ermittelt werden.

Neue Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit und eine mittels dieser verbesserte Zustandsgleichung ermöglichen nicht nur präzisere Klimasimulationen. Sie machen beispielsweise auch genauere Temperaturmessungen in den Ozeanen möglich, wenn diese, wie die im Projekt *Acoustic Thermometry of Ocean Climate* (ATOC) [13], auf akustischer Thermometrie basieren. Das trifft zu, weil für akustische Thermometrie ebenfalls der funktionale Zusammenhang von Schallgeschwindigkeit und Temperatur, Druck sowie Salinität elementar ist. So ist es Absicht, mit den zum Ziel gesetzten Referenzdaten auf unterschiedliche Arten zur Klimaforschung beizutragen.

Zusammengefasst ist das Ziel dieser Arbeit, Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit in Seewasser

- in ozeanographisch relevanten Bereichen von Temperatur, Druck und Salinität
- für eine Vielzahl von gleichmäßig und fein verteilten Messpunkten
- mit weltweit geringsten Messunsicherheiten

experimentell zu bestimmen und in Form von Korrelationsgleichungen verfügbar zu machen, um damit in mehrfacher Hinsicht einen wesentlichen Beitrag zur Klimafor-schung zu leisten.

Um dieses ambitionierte Ziel zu erreichen, sind mehrere anspruchsvolle Aufgaben zu bearbeiten und zu bewältigen. Diese Aufgaben sind im Folgenden thematisch getrennt und inhaltlich aufeinander aufbauend aufgelistet. Diese untergeordneten Zielsetzungen stellen die Agenda dieser Arbeit dar:

- Recherche des Stands der Technik von hochpräzisen Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken
- Konzeption, Entwicklung, Auslegung und Konstruktion sowie Beschaffung, Aufbau, Inbetriebnahme und Zulassung eines automatisierten Messplatzes für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken, der höchsten metrologischen Ansprüchen genügt und geeignet ist, Referenzdaten mit besonders geringen Messunsicherheiten zu erfassen
- Untersuchung und Optimierung von Signalerzeugung, -erfassung und -aufbereitung für die Schallgeschwindigkeitsmessungen
- Simulationsrechnungen zur Schallausbreitung und -beugung für die Schallgeschwindigkeitssensoren, um erforderliche Korrekturen abzuleiten
- Analyse, Vergleich und Weiterentwicklung etablierter Auswerteverfahren zur präzisen Bestimmung von Flugzeiten und Schallgeschwindigkeiten
- Entwicklung verbesserter und genauerer Schallgeschwindigkeitssensoren, ausgehend von zuvor gewonnenen Erkenntnissen
- Bilanzierung der Messunsicherheit für Schallgeschwindigkeitsmessungen mit dem Messplatz und den unterschiedlichen Schallgeschwindigkeitssensoren

- Messungen der Schallgeschwindigkeit in Wasser und Schwerem Wasser bei hohen Drücken zur metrologischen Charakterisierung und Validierung von Messplatz und Schallgeschwindigkeitssensoren anhand von Literaturwerten und thermodynamischen Zustandsgleichungen
- Messungen der Schallgeschwindigkeit in Seewasser in ozeanographisch relevanten Bereichen von Temperatur, Druck und Salinität sowie Einordnung und Bewertung der Messergebnisse mittels Literaturwerten und thermodynamischer Zustandsgleichung
- Bestimmung von Korrelationsgleichungen für die in Wasser, in Schwerem Wasser und in Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten, die diese innerhalb ihrer Messunsicherheiten wiedergeben

3 Stand der Technik

Für präzise Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken haben sich hauptsächlich akustische, aber auch photoakustische Messprinzipien etabliert. Meist kommen akustische Messprinzipien zum Einsatz, da sich die Schallgeschwindigkeit mit diesen besonders genau bestimmen lässt. Sie eignen sich für Messungen unter Drücken bis zu einem Gigapascal [14]. Bei noch höheren Drücken sind sie nur noch erschwert und eingeschränkt nutzbar, so dass photoakustische Messprinzipien Vorteile bieten und zur Anwendung kommen. Photoakustische Messprinzipien basieren auf verschiedenen Arten der Lichtstreuung. Beispielsweise haben impulsiv stimulierte Lichtstreuung [15, 16] oder Brillouin-Streuung [17–19] als Basis für genaue photoakustische Messungen bei Drücken von maximal 25 GPa gedient. Relative Standardmessunsicherheiten von 0,1 % sind so erreicht worden, wie zum Beispiel bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Wasser [15].

Für die beabsichtigten Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser sind derart hohe Drücke jedoch nicht relevant, bei denen photoakustische Prinzipien erforderlich und vorteilhaft sind. Demzufolge versprechen akustische Prinzipien bei diesen Messungen die deutlich geringeren Messunsicherheiten. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die akustischen Prinzipien näher betrachtet. Unter diesen haben sich insbesondere zwei Messmethoden zur genauen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit durchgesetzt. Es handelt sich um die Flugzeitmethode und die Resonanzmethode.

Bei der Resonanzmethode wird mit einer kontinuierlich arbeitenden Schallquelle in einem zylinder-, kugel- oder ellipsoidförmigen Hohlraum, der mit dem zu untersuchenden Fluid gefüllt ist, eine stehende Welle erzeugt. Derartige Resonanzzustände werden durch einen Frequenzabgleich der Schallquelle herbeigeführt. Bei Verwendung eines Zylinders kann eine Resonanz alternativ auch durch die Höhenänderung des Zylinders bei gleichbleibender Frequenz der Schallquelle erzeugt werden. Durch Lösen der Wellengleichung für die Resonanzzustände lässt sich die Schallgeschwindigkeit im Fluid bestimmen [10, 20].

Die Resonanzmethode eignet sich vornehmlich für Messungen in Fluiden niedriger Dichte. Die Ursache dafür ist, dass deren akustische Impedanz deutlich geringer als

die der Wandung des umgebenden Resonators ist, wodurch Schallwellen gut an der Wandung reflektiert werden. Zudem erfahren Schallwellen bei der Ausbreitung in einem Fluid niedriger Dichte nur wenig Dämpfung. Speziell unter Verwendung eines kugel- oder ellipsoidförmigen Resonators sind mit dieser Methode die präzisesten Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasen möglich [10, 21]. Unter Berücksichtigung der vollständigen Theorie, die für Messungen mit derartigen Resonatoren entwickelt worden und in [22–28] dargelegt ist, ist die Schallgeschwindigkeit in Argon und in Helium von mehreren Forschergruppen mit relativen Standardmessunsicherheiten von unter $1 \cdot 10^{-6}$ zur Bestimmung der Boltzmann-Konstanten gemessen worden [29–35]. Es handelt sich um die weltweit genauesten Messungen der Schallgeschwindigkeit.

In Gasen, die unter hohen Drücken von mindestens einigen Megapascal stehen, sind solch geringe Messunsicherheiten mit der Resonanzmethode nicht zu erreichen. Ursache ist, dass stark komprimierte Gase eine große Dichte und eine hohe akustische Impedanz haben. Folglich ist der Impedanzunterschied zur Resonatorwandung gering, so dass Schallwellen an der Wandung nur schwach reflektiert werden. Darüber hinaus führt die hohe Dichte zur merklichen Dämpfung von Schallwellen. Bei Messungen von Flüssigkeiten ist dieser Effekt noch erheblich stärker ausgeprägt, was die Genauigkeit dieser Methode stark beeinträchtigt [10]. So sind mit zylinderförmigen Resonatoren bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Wasser unter Normaldruck beispielsweise lediglich relative Standardmessunsicherheiten von 0,3 % erreicht worden [36, 37].

Im Gegensatz dazu liegen die niedrigsten relativen Standardmessunsicherheiten, die bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten mit der Flugzeitmethode erzielt worden sind, bei erheblich geringeren $10 \cdot 10^{-6}$. Diese gehören zu Messergebnissen, die die Schallgeschwindigkeit in Wasser unter Normaldruck beschreiben [38, 39]. Unter hohen Drücken ist die Schallgeschwindigkeit mit der Flugzeitmethode am genauesten in Seewasser gemessen worden. Die bei Drücken von maximal 105 MPa erfassten Messwerte haben eine Messunsicherheit von $35 \cdot 10^{-6}$ [40].

Zusammengefasst ist die Schallgeschwindigkeit sowohl in stark komprimierten Gasen als auch generell in Flüssigkeiten mit der Flugzeitmethode wesentlich genauer als mit der Resonanzmethode zu messen [10, 20]. Weil der Einsatz der Flugzeitmethode bei den beabsichtigten Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser folglich die geringsten Messunsicherheiten verspricht, ist ausschließlich diese nachfolgend in ihren Varianten detailliert dargestellt und erläutert. Zudem sind mehrere hochpräzise Schallgeschwindigkeitssensoren im Vergleich gezeigt und beschrieben, die auf der Flugzeitmethode basieren und den gegenwärtigen Stand der Technik repräsentieren.

3.1 Akustische Flugzeitmethode

Die akustische Flugzeitmethode trägt ihren Namen, da bei dieser die Flugzeit eines Schallimpulses gemessen wird, um die Schallgeschwindigkeit in einem Fluid zu ermitteln. Als Flugzeit t wird die Zeitspanne gemessen, die ein Schallimpuls benötigt, um eine bekannte Strecke beziehungsweise Pfadlänge l im Fluid zurückzulegen. Durch die Beziehung von zurückgelegter Strecke pro Zeit ergibt sich die Schallgeschwindigkeit c im untersuchten Fluid nach

$$c = \frac{l}{t} . \quad (3.1)$$

Zur Erzeugung und Detektion von Schallimpulsen werden meist piezoelektrische Schallsender und -empfänger aus Quarz oder Keramik verwendet. Diese wandeln elektrische Signale in mechanische Bewegung und umgekehrt [20, 41]. Kapazitive, induktive und resistive Schallwandler finden bei Präzisionsmessungen nur selten Anwendung [10, 20]. Typischerweise kommen Piezoelemente zum Einsatz, die Schallimpulse mit Frequenzen von einigen Megahertz erzeugen. Allgemein werden Schallimpulse von geringer Amplitude generiert, die einige Schwingungsperioden umfassen und somit eine Dauer von etwa einer Mikrosekunde haben. Im Grenzfall der genannten niedrigen Frequenzen und geringen Amplituden entspricht die experimentell bestimmte Schallgeschwindigkeit der gesuchten thermodynamischen Schallgeschwindigkeit [8, 10, 20].

Für die genaue Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ist die exakte Kenntnis der Pfadlänge erforderlich. Die Pfadlänge beträgt bei den meisten Anwendungen der Flugzeitmethode zwischen einigen Millimetern und mehreren Dezimetern. Die konkrete Pfadlänge einer Messeinrichtung lässt sich häufig mit einem Koordinatenmessgerät bestimmen. Konstruktionsbedingt sind so allerdings oft nur vergleichsweise große Messunsicherheiten zu erreichen, geringe von wenigen Mikrometern sind selten. Deutlich genauer ist die Pfadlänge festzustellen, wenn interferometrische Längenmesstechnik direkt und dauerhaft in die Messeinrichtung integriert ist. Wegen des enormen Aufwands kommt diese Variante jedoch kaum zum Einsatz. Stattdessen wird die Pfadlänge einer Messeinrichtung meist durch Messungen in einem Fluid wie Wasser oder Argon bestimmt, dessen Schallgeschwindigkeit sehr genau bekannt ist. Die Ermittlung und Kalibrierung der Pfadlänge erfolgt dabei mit gemessenen Flugzeiten, bekannten Schallgeschwindigkeiten und Gleichung (3.1), die nach der

Pfadlänge umgestellt ist. Die Genauigkeit einer solchen Kalibrierung ist hoch und wird hauptsächlich durch die Kenntnis der Schallgeschwindigkeit im vermessenen Fluid limitiert [10, 20, 42, 43].

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Pfadlänge nicht konstant ist. Sie variiert temperatur- und druckabhängig, weil sich die Maße aller Bauteile, die die Pfadlänge einer Messeinrichtung definieren, durch thermische Ausdehnung verändern und unter Druck durch Kompression abnehmen. Gleichung (3.1) lautet unter Einbeziehung dieser Effekte

$$c(T, p) = \frac{l(T_0, p_0) \cdot \left(1 + \bar{\alpha}(T - T_0) - \frac{1}{3} \bar{\beta}(p - p_0)\right)}{t} . \quad (3.2)$$

Dabei sind $\bar{\alpha}$ der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient und $\bar{\beta}$ der mittlere isotherme Kompressibilitätskoeffizient. Der isotherme Kompressibilitätskoeffizient β ergibt sich als Kehrwert aus dem isothermen Kompressionsmodul K nach

$$\beta = \frac{1}{K} . \quad (3.3)$$

Unter Voraussetzung linear-elastischen und isotropen Materialverhaltens wird der Kompressionsmodul für jedes Bauteil aus dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktionszahl ν seines Werkstoffs folgendermaßen berechnet:

$$K = \frac{E}{3 - 6\nu} . \quad (3.4)$$

Neben der exakten Kenntnis der Pfadlänge ist die präzise Messung der Flugzeit für die genaue Bestimmung der Schallgeschwindigkeit wichtig. Zu diesem Zweck sind mehrere Messverfahren entwickelt worden. Das Sing-Around- und das Impuls-Echo-Überlapp-Verfahren haben sich etabliert, ebenso das Phasen-Vergleichs- und das Impuls-Superpositions-Verfahren. Diese Verfahren sind auf der Grundlage von Analogtechnik entstanden und basieren häufig auf komplexen Schaltungen. Die Einführung und Nutzung von Digitaltechnik hat die Schaltungen vereinfacht und die Messverfahren genauer gemacht. Das Impuls-Echo-Korrelations-Verfahren, das den Stand der Technik darstellt und Auswertungsansätze zuvor genannter Verfahren aufgreift, nutzt ausschließlich Digitaltechnik. Bei diesem werden die Signale eines Schallimpulses digital erfasst, numerisch aufbereitet und computergestützt schnell sowie exakt ausgewertet [10, 44].

Die Flugzeit eines Schallimpulses nur genau zu messen, ist allerdings nicht ausreichend. Die ermittelte Flugzeit muss korrigiert werden, weil bei der Ausbreitung des Impulses Schallbeugung auftritt. Durch diese breitet sich ein realer Schallimpuls schneller als eine ideale ebene Welle aus, wobei letztere Grundlage für die Berechnung der Schallgeschwindigkeit nach den Gleichungen (3.1) und (3.2) ist. Deshalb ist die Zeitdifferenz zwischen realer und idealer Schallwelle für jede Messung rechnerisch zu ermitteln und als Beugungskorrektur anzusetzen. Zudem ist eine weitere Korrektur der gemessenen Flugzeit erforderlich, wenn die Flugzeit Verzögerungszeiten einschließt, die durch elektronische Geräte zur Signalerzeugung und -erfassung oder die Leitung von Signalen verursacht sind [10, 20, 44]. Unter Einbeziehung der Beugungskorrektur δt_B und von Verzögerungszeiten δt_V lautet die Gleichung zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit:

$$c(T, p) = \frac{l(T_0, p_0) \cdot \left(1 + \bar{\alpha}(T - T_0) - \frac{1}{3} \bar{\beta}(p - p_0)\right)}{t + \delta t_B + \delta t_V} . \quad (3.5)$$

Je nach Gestaltung einer Messeinrichtung kann es bei der Ausbreitung eines Schallimpulses auch zu Reflexionen kommen, so dass sich der Impuls nicht unter Bedingungen des Freifelds ausbreitet. Für manche Anwendungen der Flugzeitmethode ist in einem solchen Fall eine weitere dementsprechende Korrektur der Flugzeit notwendig. In Abhängigkeit vom Fluid und von der für einen Impuls genutzten Frequenz ist gegebenenfalls auch Dispersion zu berücksichtigen. Allgemein sind für die Genauigkeit einer Schallgeschwindigkeitsmessung oft noch einige andere Faktoren von Bedeutung. Beispielsweise sind die Bedingungen wichtig, unter denen die Schallgeschwindigkeit gemessen wird. So sind Temperatur und Druck generell relevant. Auch der Reinheit eines untersuchten Fluids ist Rechnung zu tragen [10, 20].

Mittlerweile existieren einige Varianten der akustischen Flugzeitmethode. Diese sind im Laufe der Zeit entwickelt worden, um einerseits die Messgenauigkeit der Flugzeitmethode zu erhöhen und andererseits ihren Anwendungsbereich zu vergrößern. Die nächsten Abschnitte geben eine Übersicht über die Varianten und stellen deren unterschiedliche Messtopologien und Funktionsprinzipien dar. Es ist beschrieben, wie sich letztere auf die Messung der Flugzeit und allgemein auf die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit auswirken. Zu jeder Variante sind jeweils die Verfahren erläutert, die sich zur Messung der Flugzeit durchgesetzt haben. Insgesamt sind die variierenden Anforderungen, Vorteile und Anwendungsbereiche der verschiedenen Flugzeitmethoden benannt und gegeneinander abgegrenzt.

3.1.1 Durchschallungsverfahren

Eine einfache Topologie für die Anwendung der Flugzeitmethode besteht aus einem Schallsender und einem Schallempfänger. Sie ist oben links auf Abbildung 3.1 dargestellt. Sender und Empfänger sind in bekanntem und festem Abstand zueinander befestigt und aufeinander ausgerichtet. Zwischen Sender und Empfänger befindet sich das Fluid, dessen Schallgeschwindigkeit gesucht ist. Der Sender emittiert einen Schallimpuls, der das Fluid entlang des festgelegten Pfades zum Empfänger hin durchquert und von diesem detektiert wird. Diese Variante der Flugzeitmethode wird dementsprechend Durchschallungsverfahren genannt. Die Dauer, die der Schallimpuls für das Zurücklegen der Pfadlänge l benötigt, wird als Flugzeit t gemessen. Pfadlänge und Flugzeit sind oben rechts auf der Abbildung graphisch in Zusammenhang gesetzt. Die Steigung der eingezeichneten Linie beschreibt anschaulich die gesuchte Schallgeschwindigkeit. Diese ergibt sich beim Durchschallungsverfahren unter Berücksichtigung von temperatur- und druckabhängigen Pfadlängenänderungen, Beugungskorrektur und der durch die Messtechnik verursachten Verzögerungszeiten nach Gleichung (3.5).

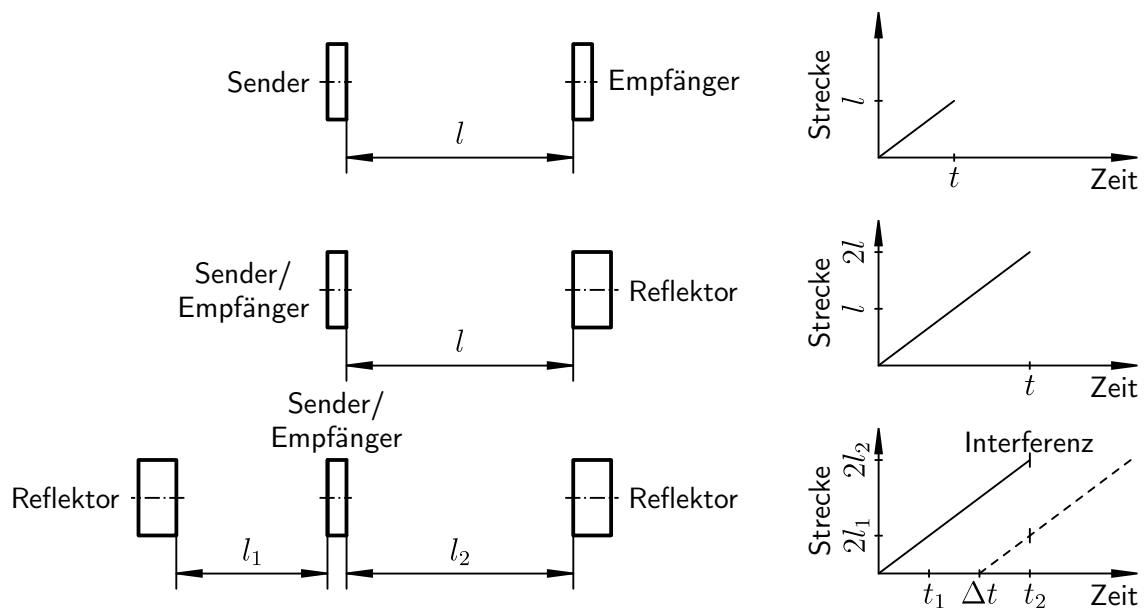


Abbildung 3.1: Topologien und Funktionsprinzipien von Durchschallungs-, Impuls-Echo- und Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren (von oben)

Beim Durchschallungsverfahren hat sich zur Messung der Flugzeit das Sing-Around-Verfahren durchgesetzt. Bei diesem wird mit jeder Detektion eines Signals durch

den Empfänger erneut ein Impuls für eine weitere Messung ausgesendet. So stellt sich in Abhängigkeit von der Schallgeschwindigkeit eine bestimmte Wiederholfrequenz der Messungen ein. Durch die Zählung der Messungen in einem üblicherweise mehrsekündigen Zeitraum wird die Wiederholfrequenz gemessen. Aus dem Kehrwert der Wiederholfrequenz ergibt sich eine mittlere Flugzeit, mit der letztlich die Schallgeschwindigkeit berechnet wird [44].

Das Sing-Around-Verfahren ist zur Erhöhung seiner Genauigkeit mehrfach weiterentwickelt worden [45–51]. Die erzielten Verbesserungen beziehen sich vornehmlich auf die Detektion der Signale. Ursprünglich ist ein Signal detektiert worden, wenn seine Amplitude einen festgelegten Schwellwert überschritt. Seither werden mit dem Maximum oder einem Nulldurchgang verlässlichere und zeitlich stabilere Signalmerkmale genutzt, um die nächste Messung auszulösen. Von diesen Verbesserungen abgesehen, bestehen beim Durchschallungsverfahren jedoch grundsätzlich die Schwierigkeiten, die Signale exakt auszuwerten und die Flugzeit genau zu messen. Ursache dieser Schwierigkeiten ist, dass die empfangenen Impulse durch die elektromechanischen Übertragungsfunktionen von Sender sowie Empfänger verzerrt sind [44].

Mit einer Kombination von Durchschallungs- und Sing-Around-Verfahren sind bei Schallgeschwindigkeitsmessung in Flüssigkeiten unter hohen Drücken relative Standardmessunsicherheiten von unter $500 \cdot 10^{-6}$ zu erreichen. Das belegen beispielsweise Ergebnisse für flüssiges Propan, die bei Drücken von maximal 35 MPa erfasst worden sind [52].

3.1.2 Impuls-Echo-Verfahren

Eine abgewandelte und verbesserte Form des zuvor beschriebenen Durchschallungsverfahrens zeigt Abbildung 3.1 mittig links. Statt des separaten Empfängers kommt ein Reflektor zum Einsatz. An diesem wird der Schallimpuls nicht wie zuvor detektiert, sondern reflektiert, so dass er sich entlang des festgelegten Pfades zurück zum Sender hin ausbreitet. Beim Eintreffen des Schallimpulses übernimmt dieser auch die Funktion des Empfängers. Da der Schallimpuls vom Reflektor als Echo zurückkommt und dieses erfasst wird, heißt diese Anwendung der Flugzeitmethode Impuls-Echo-Verfahren oder Reflexionsverfahren. Auch nach Detektion des Echos läuft der Schallimpuls weiter zwischen Sender und Reflektor hin und her, so dass weitere Echos vom Schallwandler erfasst werden. Deren Amplitude nimmt unter anderem auf Grund von Schallabsorption jedoch immer weiter ab.

Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit unterscheidet sich für diese Topologie von Gleichung (3.5) dadurch, dass der Schallimpuls wegen der Reflexion die zweifache Pfadlänge zurücklegt und sich die Flugzeit auf das Überwinden dieser Distanz bezieht. Entsprechend wird die Schallgeschwindigkeit mit

$$c(T, p) = \frac{2l(T_0, p_0) \cdot (1 + \bar{\alpha}(T - T_0) - \frac{1}{3}\bar{\beta}(p - p_0))}{t + \delta t_B + \delta t_V} \quad (3.6)$$

für das Impuls-Echo-Verfahren berechnet. Die zu korrigierenden Effekte, wie durch Temperatur und Druck verursachte Pfadlängenänderungen, Schallbeugung und Verzögerungen, sind grundsätzlich dieselben wie beim Durchschallungsverfahren. Jedoch besteht durch die Kombination von Sender und Empfänger in einem Schallwandler der Vorteil, dass bei der Auswertung eines empfangenen Signals zweimal dieselbe und nicht zwei unterschiedliche elektromechanische Übertragungsfunktionen zu berücksichtigen sind. Das vereinfacht die Auswertung und macht sie etwas präziser. Allerdings tritt durch die Reflexion ein gegebenenfalls nicht zu vernachlässigender Phasenversatz bei der Impulsausbreitung auf [10].

Um die Flugzeit bei Anwendung des Impuls-Echo-Verfahrens zu messen, sind mehrere Ansätze entwickelt worden. Neben dem Sing-Around-Verfahren ist das Impuls-Superpositions-Verfahren zu nennen. Bei diesem werden Impulse mit einer so hohen Wiederholfrequenz ausgesendet, dass die Echos von aufeinanderfolgenden Impulsen konstruktiv am Schallwandler interferieren. Die Anpassung der Wiederholfrequenz erfolgt, bis die superponierten Echos eine maximale Amplitude erreichen. Dann ergibt sich die Flugzeit aus dem Kehrwert der Wiederholfrequenz [53–57]. Das Phasenvergleichs-Verfahren funktioniert sehr ähnlich. Bei diesem interferieren die überlagerten Echos allerdings destruktiv. Die Anpassung der Wiederholfrequenz erfolgt, bis sich die Echos vollständig auslöschen [58]. Die Präzision dieser Verfahren bleibt jedoch hinter der des Impuls-Echo-Überlapp-Verfahrens zurück [55], das lange Zeit den Stand der Technik darstellte [44].

Beim Impuls-Echo-Überlapp-Verfahren werden zwei Echos eines Impulses mittels eines kontinuierlichen harmonischen Signals zur Überlappung gebracht, wenn dessen Frequenz dem Kehrwert der Flugzeit entspricht. Die Überlagerung der Echos stellt sich ein, weil die Echos mit der Frequenz des Signals zeitlich getaktet erfasst werden, so dass der Zeitversatz zwischen ihnen verschwindet. Zur Anpassung der Signalfrequenz werden fortwährend Impulse ausgesendet, wobei deren Phasenlage über das harmonische Signal synchronisiert ist. Die Wiederholfrequenz der Messungen

beruht auf der Signalfrequenz, ist aber etwa um den Faktor 1000 reduziert. Durch den großen zeitlichen Abstand zwischen den Einzelmessungen klingen die Echos der jeweils aktuellen Messung, anders als bei den zuvor genannten Verfahren, vorteilhafter Weise vollständig bis zur nächsten Messung ab. Das Impuls-Echo-Überlapp-Verfahren ist auf Basis analoger Schaltungen entstanden. Deshalb war es zunächst erforderlich, die Überlappung der Signale auf einem Oszilloskop zu beobachten und den Frequenzabgleich manuell vorzunehmen [55, 59, 60]. Erst seit Entwicklung vollständig automatisierter Impuls-Echo-Überlapp-Verfahren geschehen Frequenzabgleich und Flugzeitbestimmung numerisch und somit schneller, fehlerärmer und genauer [61–63].

Seit der Einführung numerischer Impuls-Echo-Korrelations-Verfahren ist die Flugzeit noch präziser als mit dem Impuls-Echo-Überlapp-Verfahren zu messen [44]. Dazu werden die digital erfassten Signale von zwei Echos eines Impulses mittels Kreuzkorrelation ausgewertet [64]. Die Flugzeit zwischen den Echos ergibt sich anhand eines lokalen Maximums der berechneten Korrelationsfunktion [65]. Indem mehrere Nulldurchgänge rund um das lokale Maximum der Korrelationsfunktion gemittelt werden, ist die Flugzeit noch robuster und verlässlicher zu bestimmen [66].

Generell sind mit dem Impuls-Echo-Verfahren Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken mit relativen Standardmessunsicherheiten von $100 \cdot 10^{-6}$ möglich. Das zeigen Ergebnisse für Wasser [67], die bei Drücken bis zu 700 MPa ermittelt worden sind. Auch wenn bei diesen Messungen ein Wellenleiter genutzt worden ist, siehe Abschnitt 3.1.5, sind vergleichbare Unsicherheiten ebenso gut ohne einen solchen erreichbar.

3.1.3 Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren

Eine Weiterentwicklung des Impuls-Echo-Verfahrens ermöglicht es, hinderliche Effekte bei der Flugzeitmessung zu umgehen und so die Schallgeschwindigkeit genauer zu bestimmen. Abbildung 3.1 zeigt die veränderte Messtopologie unten links. Der Schallwandler, der als Sender und Empfänger dient, befindet sich zwischen zwei Reflektoren. Diese sind in unterschiedlichen Abständen zum Sender angeordnet. Ein vom Sender erzeugter Schallimpuls breitet sich entlang der beiden Pfade zu den Reflektoren aus und wird von diesen jeweils als Echo zum Schallwandler zurückgeworfen. Auf Grund der zwei Pfade wird das Verfahren als Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren bezeichnet. In Abhängigkeit von den unterschiedlichen Pfadlängen l_1 und l_2 treffen die beiden Echos nach verschiedenen Flugzeiten t_1 und t_2 am Schallwandler ein.

Der Vorteil dieses Messaufbaus ist, dass sich die Schallgeschwindigkeit mittels einer Differenzbetrachtung berechnen lässt. Dabei wird die Zeitspanne zwischen dem Eintreffen der zwei Echos betrachtet, die sich aus der Differenz der Flugzeiten nach

$$\Delta t = t_2 - t_1 \quad (3.7)$$

ergibt und als Flugzeitdifferenz Δt bezeichnet wird. Die Strecke, die das länger laufende Echo während dieser Flugzeitdifferenz zurückgelegt, beträgt das Doppelte der Pfadlängendifferenz Δl . Diese wird als Differenz der beiden Pfadlängen bestimmt:

$$\Delta l = l_2 - l_1 . \quad (3.8)$$

Die beiden empfangenen Echos weisen bei identischen Eigenschaften der Reflektoren dieselben Verzerrungen durch Reflexion sowie durch Senden und Empfangen auf. Zudem sind sie gleichermaßen von Verzögerungs- und Signallaufzeiten betroffen. Deshalb heben sich die aufgeführten störenden Effekte bei der beschriebenen Differenzbetrachtung auf. Korrekturen dieser Effekte entfallen, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber Durchschallungs- und Impuls-Echo-Verfahren bedeutet [10, 44]. Lediglich die thermischen und druckabhängigen Änderungen der Pfadlängendifferenz und die Schallbeugung müssen beim Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren korrigiert werden, so dass für die Berechnung der Schallgeschwindigkeit Folgendes gilt:

$$c(T, p) = \frac{2 \Delta l(T_0, p_0) \cdot \left(1 + \bar{\alpha}(T - T_0) - \frac{1}{3} \bar{\beta}(p - p_0)\right)}{\Delta t + \delta t_B} . \quad (3.9)$$

Das Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren ist zuerst in [68, 69] veröffentlicht und dabei mit dem Phasen-Vergleichs-Verfahren zur Messung der Flugzeitdifferenz kombiniert worden. Bei einer Schallgeschwindigkeitsmessung, wie sie dort beschrieben ist, wird zunächst ein Schallimpuls ausgesandt. Nach einer bestimmten Verzögerungszeit wird ein zweiter Schallimpuls erzeugt, so dass das länger laufende Echo des ersten Impulses und das kürzer laufende Echo des zweiten Impulses den Schallwandler zeitgleich erreichen und dort interferieren, siehe Abbildung 3.1 unten rechts. Die Amplitudenunterschiede der interferierenden Echos, die unter anderem auf Grund von Schallabsorption auf den unterschiedlichen langen Pfaden entstehen, werden beim Aussenden durch entsprechend angepasste Signalamplituden kompensiert. Die Phasenumkehr des zweiten Impulses sorgt letztlich dafür, dass die Echos am

Schallwandler destruktiv interferieren und sich aufheben. Indem die Signalauslöschung auf einem Oszilloskop beobachtet und bewertet wird, erfolgt die Anpassung der Verzögerungszeit. Die mit einem solchen Doppel-Impuls ermittelte Verzögerungszeit entspricht dabei exakt der Flugzeitdifferenz, die sich aus den Flugzeiten der zwei Echos nur eines Impulses nach Gleichung (3.7) ergibt.

Das beschriebene analoge Phasen-Vergleichs-Verfahren ist lange Zeit die Referenz zur Messung der Flugzeitdifferenz gewesen. Es ermöglicht hochgenaue Schallgeschwindigkeitsmessungen, wie beispielsweise in Wasser durchgeführte Untersuchungen zeigen [70, 71]. Allerdings ist es durch das digitale Impuls-Echo-Korrelations-Verfahren als Stand der Technik abgelöst worden. Bei diesem werden die zwei Echos eines Impulses digital erfasst und zunächst numerisch durch Filterung aufbereitet. Letztlich wird die Flugzeitdifferenz der Echos computergestützt durch Kreuzkorrelation der Echosignale ermittelt. Sie ergibt sich sehr präzise anhand eines definierten lokalen Maximums der Korrelationsfunktion [65]. Sie ist mindestens genauso präzise durch die Mittelung mehrerer Nulldurchgänge zu bestimmen, die sich in der Nähe des definierten lokalen Maximums der Korrelationsfunktion befinden [66]. Gegenüber dem Phasen-Vergleichs-Verfahren sind wegen der vielfältigen numerischen Möglichkeiten schnellere, genauere und zudem automatisierte Messungen möglich.

Auf Grund der diversen dargelegten Vorteile hat sich die Kombination aus Impuls-Echo-Korrelations- und Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren generell für Präzisionsmessungen der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten durchgesetzt und vielfältige Anwendung gefunden [72–77]. Die mit dem Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren erreichbare relative Standardmessunsicherheit beträgt bei Schallgeschwindigkeitsmessungen unter hohen Drücken ca. $30 \cdot 10^{-6}$. Das belegen Ergebnisse für Wasser, die bei Drücken von maximal 100 MPa gemessen worden sind [70].

3.1.4 Variable Pfadlängen

Von Durchschallungs- und Impuls-Echo-Verfahren existieren Varianten, bei denen der Abstand zwischen Sender und Empfänger nicht generell fest, sondern veränderbar ist. Sender, Empfänger oder Reflektor sind beweglich ausgeführt, wie Abbildung 3.2 zeigt, so dass die Pfadlänge variiert werden kann. Indem Messungen mit mindestens zwei Pfadlängen bei identischen Bedingungen durchgeführt werden, lässt sich die Schallgeschwindigkeit mit derselben vorteilhaften Differenzbetrachtung wie beim Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren bestimmen. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich

bei diesem Vorgehen wiederum aus einer Pfadlängen- und einer Flugzeitdifferenz. Deren Berechnung erfolgt gemäß den zuvor genannten Gleichungen (3.7) und (3.8). Durch die Differenzbetrachtung haben weder elektromechanische Übertragungsfunktionen der Schallwandler noch Reflexionen oder Verzögerungszeiten einen Effekt auf Schallgeschwindigkeitsmessungen mit variabler Pfadlänge.

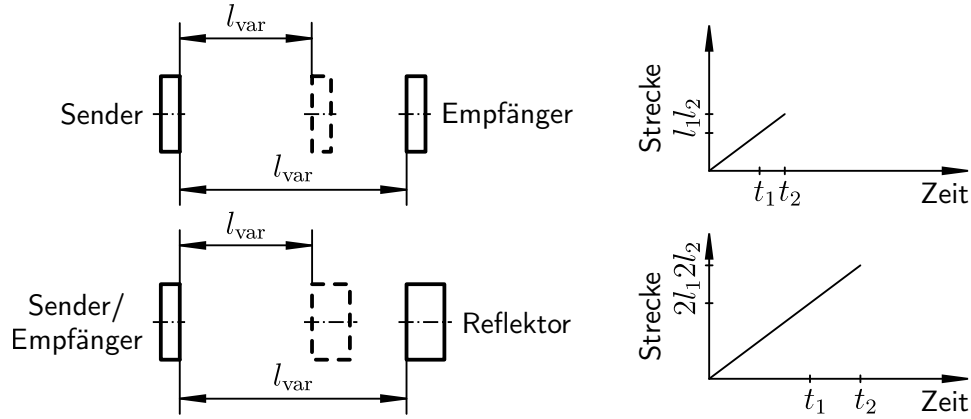


Abbildung 3.2: Topologien und Funktionsprinzipien von Durchschallungs- und Impuls-Echo-Verfahren mit variabler Pfadlänge (von oben)

Allerdings ergibt sich aus der Variation der Pfadlänge die Anforderung, die Pfadlänge beziehungsweise die Pfadlängendifferenz bei oder nach jeder Änderung erneut genau zu messen. Wird diese Anforderung erfüllt, bringt das den Vorteil, dass thermische und druckbedingte Änderungen der Pfadlängendifferenz nicht gesondert zu berücksichtigen und zu korrigieren sind. Durch die fortwährende Messung der jeweils aktuellen Pfadlängendifferenz sind diese bereits erfasst. Das hat insgesamt zur Folge, dass zur genauen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit besonders wenige Korrekturen notwendig sind. Allein die Korrektur der Schallbeugung ist erforderlich. Daher lautet die Gleichung zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit für das Impuls-Echo-Verfahren mit variabler Pfadlänge:

$$c = \frac{2 \Delta l}{\Delta t + \delta t_B} . \quad (3.10)$$

Für das Durchschallungsverfahren mit variabler Pfadlänge gilt analog unter Berücksichtigung der halb so langen Messstrecke:

$$c = \frac{\Delta l}{\Delta t + \delta t_B} . \quad (3.11)$$

Ein Vergleich mit den Gleichungen (3.5), (3.6) und (3.9) der zuvor beschriebenen Varianten des akustischen Flugzeitverfahrens macht deutlich, dass Messeinrichtungen mit variabler Pfadlänge prinzipbedingt am besten zur präzisen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit geeignet sind. Jedoch sind solche Messeinrichtungen deutlich komplexer, wesentlich teurer und zudem aufwendiger zu betreiben als diejenigen mit fester Pfadlänge. Sie bedürfen einer Mechanik zur Variation der Pfadlänge sowie einer komplizierteren Konstruktion und zusätzlicher Längenmesstechnik. Damit die Vorteile des Messverfahrens zum Tragen kommen, muss die veränderliche Pfadlänge stets ebenso präzise gemessen werden wie die feste Pfadlänge bei den bereits erläuterten Verfahren. Das gilt für sämtliche Messbedingungen und stellt eine enorme Herausforderung dar, denn hoher Druck, tiefe sowie hohe Temperaturen und andere widrige Umstände erschweren eine exakte Längenmessung stark. Letztlich ist diese Herausforderung nur durch den Einsatz von interferometrischer Längenmesstechnik zu bewältigen. Zur Messung der Flugzeitdifferenz eignet sich auch bei Nutzung von variablen Pfadlängen das digitale Impuls-Korrelations-Verfahren [65, 66] am besten.

Wegen der Komplexität, Kosten und messtechnischen Anforderungen sind nur selten Messeinrichtungen mit variabler Pfadlänge entworfen und eingesetzt worden. Noch seltener sind mit diesen tatsächlich Ergebnisse mit so geringen Messunsicherheiten erreicht worden, die nicht auch mit dem vergleichsweise unkompliziert anwendbaren sowie genauen Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren zu erzielen sind. Bei Messungen in Wasser und Seewasser ist das allerdings gelungen. Es handelt sich um die weltweit genauesten Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten. Eine relative Standardmessunsicherheit von $10 \cdot 10^{-6}$ ist bei Untersuchungen in Wasser unter Normaldruck erreicht worden [38, 39]. Die präzisesten Messungen unter hohen Drücken sind in Seewasser bei bis zu 105 MPa erfolgt. Deren Ergebnisse haben eine Messunsicherheit von $35 \cdot 10^{-6}$ [40].

3.1.5 Wellenleiter

Bei den zuvor beschriebenen Verfahren stehen die als Sender und Empfänger dienenden piezoelektrischen Schallwandler in direktem Kontakt mit dem zu untersuchenden Fluid. Diese verlieren jedoch, in Abhängigkeit vom verwendeten Material, teilweise bereits bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von einigen 10 MPa ihre piezoelektrischen Eigenschaften und damit ihre Funktion [41]. Um dennoch bei höheren Temperaturen und Drücken die Schallgeschwindigkeit messen zu können,

als es ein piezoelektrischer Werkstoff zulässt, werden Wellenleiter eingesetzt. Diese trennen die empfindlichen Sender und Empfänger räumlich vom warmen, unter Druck stehenden Fluid. Wellenleiter werden ebenfalls für Messungen in aggressiven Fluiden verwendet, die die Schallwandler bei Kontakt beschädigen oder zerstören. Unter Verwendung von Wellenleitern ist die Schallgeschwindigkeit unter extremen Bedingungen beispielsweise in Wasser [57,67,78] und in geschmolzenen Salzen [79–82] gemessen worden.

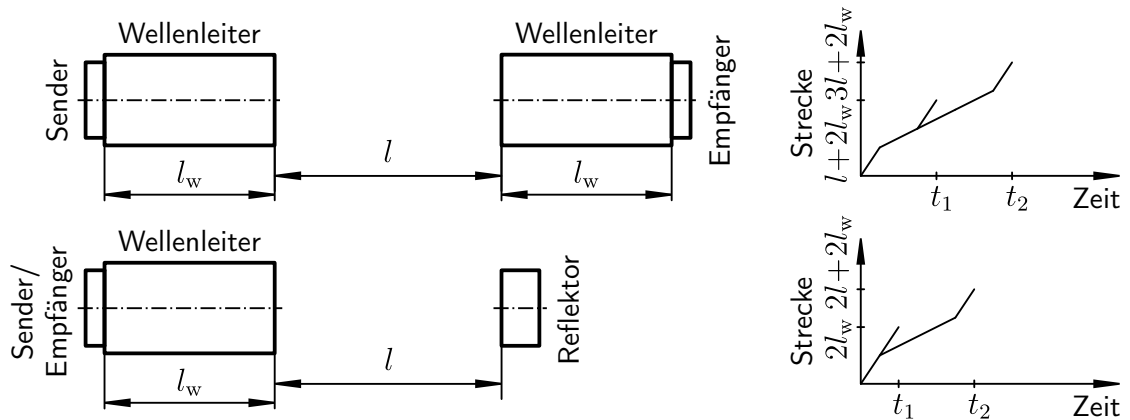


Abbildung 3.3: Topologien und Funktionsprinzipien von Durchschallungs- und Impuls-Echo-Verfahren mit Wellenleitern (von oben)

Abbildung 3.3 zeigt zwei Topologien mit Wellenleitern, die auf dem Durchschallungs- und dem Impuls-Echo-Verfahren beruhen. Der rechte Teil der Abbildung veranschaulicht, dass die Ermittlung der Schallgeschwindigkeit beim Einsatz von Wellenleitern anders als bei den zu Grunde liegenden Verfahren erfolgt, vergleiche dazu Abbildung 3.1. Die abgebildeten Linien verdeutlichen mit ihren unterschiedlichen Steigungen eine hohe Schallgeschwindigkeit im Festkörper Wellenleiter und eine niedrigere im Fluid. Wird eine Messeinrichtung mit einem separaten Empfänger und entsprechend zwei Wellenleitern genutzt, durchläuft ein ausgesandter Impuls zunächst den ersten Wellenleiter, dann das Fluid und danach den zweiten Wellenleiter, bis er nach der Flugzeit t_1 detektiert wird. Derselbe Impuls trifft nach einer längeren Flugzeit t_2 wiederum am Empfänger ein, nachdem er jeden der beiden Wellenleiter einmal und das Fluid auf Grund von Reflexionen an den Wellenleitern insgesamt drei Mal durchquert hat. Die Schallgeschwindigkeit wird mittels einer Flugzeitdifferenz, die sich nach Gleichung (3.7) aus den beiden Flugzeiten ergibt, und einer zugehörigen Pfadlängendifferenz berechnet, die der doppelten Pfadlänge l entspricht. Die Länge der Wellenleiter l_w ist durch die angestellte Differenzbetrachtung irrelevant. So lautet

die Vorschrift zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit für dieses Messverfahren nach Modifikation von Gleichung (3.9):

$$c(T, p) = \frac{2l(T_0, p_0) \cdot \left(1 + \bar{\alpha}(T - T_0) - \frac{1}{3} \bar{\beta}(p - p_0)\right)}{\Delta t + \delta t_B} . \quad (3.12)$$

Sie gilt ebenso für die Variante des Impuls-Echo-Verfahrens mit Wellenleiter. Bei dieser Variante ergeben sich aus dem Messaufbau allerdings andere Flugzeiten. Ein erzeugter Impuls breitet sich durch den ersten Wellenleiter aus und wird einerseits an dessen Grenzschicht reflektiert, so dass er als Echo durch den Wellenleiter nach der Flugzeit t_1 zum Schallwandler zurückkehrt. Andererseits durchläuft der Impuls nach dem Wellenleiter das Fluid bis zum Reflektor und kehrt auf demselben Weg als weiteres Echo nach der Flugzeit t_2 zum Empfänger zurück. Als Pfadlängendifferenz ergibt sich wiederum die doppelte Pfadlänge l .

Abbildung 3.4 zeigt eine weitere Messtopologie mit Wellenleitern, die für Messungen der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten genutzt wird. Sie unterscheidet sich stark von den bisher beschriebenen. Wie abgebildet, werden bei dieser von einem Sender Druck- und Schwerwellen emittiert, die sich zugleich entlang zweier plattenförmiger Wellenleiter und durch die zu untersuchende Flüssigkeit zu einem Empfänger hin ausbreiten. Weil die Schallwellen unter einem Abstrahlwinkel ausgesendet werden, laufen sie unter Reflexionen im Zickzack zwischen den beiden Wellenleitern zum Empfänger. Bei jeder Reflexion an einem der Wellenleiter geht ein Teil der akustischen Energie des Impulses, der sich in der Flüssigkeit ausbreitet, in den Wellenleiter über, so dass sich der Impuls auch in diesem fortsetzt.

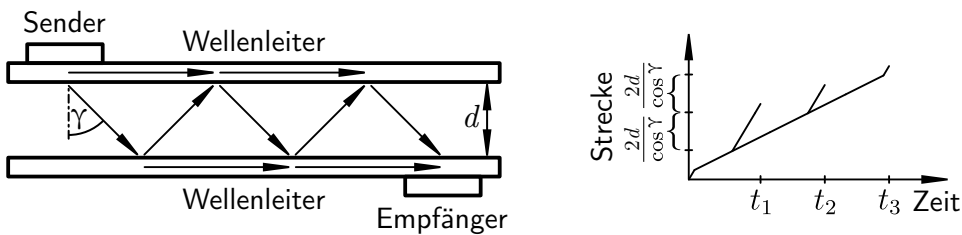


Abbildung 3.4: Topologie mit Platten als Wellenleiter und zugehöriges Funktionsprinzip

Weil sich Sender und Empfänger auf den Wellenleitern gegenüberliegen, wird vom Empfänger für die erste und jede weitere ungerade Reflexion ein Impuls detektiert. Mit den Flugzeiten t_1 , t_2 und t_3 der empfangenen Impulsanteile, der Distanz d zwischen den Wellenleitern und dem Winkel γ , unter dem sich die Schallwellen ausbreiten,

lässt sich die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit bestimmen. In wasserähnlichen Flüssigkeiten sind mit einem solchen Messaufbau relative Standardmessunsicherheiten von $50 \cdot 10^{-6}$ bis $200 \cdot 10^{-6}$ für die Schallgeschwindigkeit zu erreichen [83].

3.2 Präzisionssensoren

Mehrere Schallgeschwindigkeitssensoren, die den Stand der Technik repräsentieren, sind in diesem Abschnitt abgebildet und im Detail beschrieben. Es handelt sich um ausgewählte Präzisionssensoren, die die technische Ausgangslage für die Schallgeschwindigkeitsmessungen dieser Arbeit darstellen. Sie sind für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken entwickelt worden und arbeiten nach der Flugzeitmethode. Einerseits nutzen sie das Impuls-Echo- und andererseits das Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren. Messeinrichtungen mit variabler Pfadlänge sind nicht gezeigt. Hintergrund ist, dass ein Präzisionssensor wesentlich weniger aufwendig und komplex zu konstruieren, herzustellen und zu betreiben ist als eine derartige Messeinrichtung. Zudem sind unter hohem Druck mit einem Präzisionssensor annähernd ähnlich geringe Messunsicherheiten wie mit einer prinzipbedingt überlegenen Messeinrichtung mit variabler Pfadlänge zu erreichen, siehe Abschnitte 3.1.3 und 3.1.4. Demzufolge ist es naheliegend und zielführend, einen Präzisionssensor einzusetzen, um die Schallgeschwindigkeit in Seewasser effektiv und genau zu messen.

Die vier ausgewählten und abgebildeten Präzisionssensoren weisen einen hohen Entwicklungsstand auf. Sie sind den meisten vergleichbaren Sensoren durch durchdachte Konstruktionen und ausgereifte Umsetzungen der Messverfahren überlegen. Bei den zwei Sensoren mit Doppelpfad handelt es sich um Einzelanfertigungen, wie sie in vielen Forschungslaboratorien zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Fluiden zum Einsatz kommen. Die beiden auf dem Impuls-Echo-Verfahren basierenden Sensoren sind im Gegensatz dazu kommerzielle Produkte. Diese sind für mobile und flexible Schallgeschwindigkeitsmessung entworfen worden und werden hauptsächlich in der Ozeanographie auf offener See oder in der Prozesstechnik zur Überwachung von Reaktionsparametern eingesetzt. Sie sind von den Herstellern im Allgemeinen mit kompakter und integrierter Elektronik zur Signalerzeugung, -erfassung und -auswertung ausgestattet, um mobile und autarke Messungen ohne zusätzliche Geräte zu ermöglichen. Allerdings können sie, wie die Sensoren mit Doppelpfad, mit separater Elektronik betrieben werden.

Zu den weltweit genauesten Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten bei hohen Drücken zählen die von Lin und Trusler [74] sowie von Meier und Kabelac [70] vorgenommenen Untersuchungen in Wasser. Deshalb stehen deren Sensoren hier für den Stand der Technik. Diesen sind auf Abbildung 3.5 Sensoren der Hersteller AML Oceanographic und Valeport Ltd. im Maßstab 1:2 gegenübergestellt. Letztere erreichen, wie von den Herstellern behauptet, mindestens bei Normaldruck dieselbe Messgenauigkeit wie die zuvor genannten Sensoren. Das belegen Voruntersuchungen zu dieser Arbeit, die in Wasser und Seewasser durchgeführt worden sind [84]. Drei der vier Sensoren sind zusätzlich auf Abbildung 3.6 in Schnittansichten im Maßstab 1:2 dargestellt, um weitere Konstruktionsdetails zu veranschaulichen.

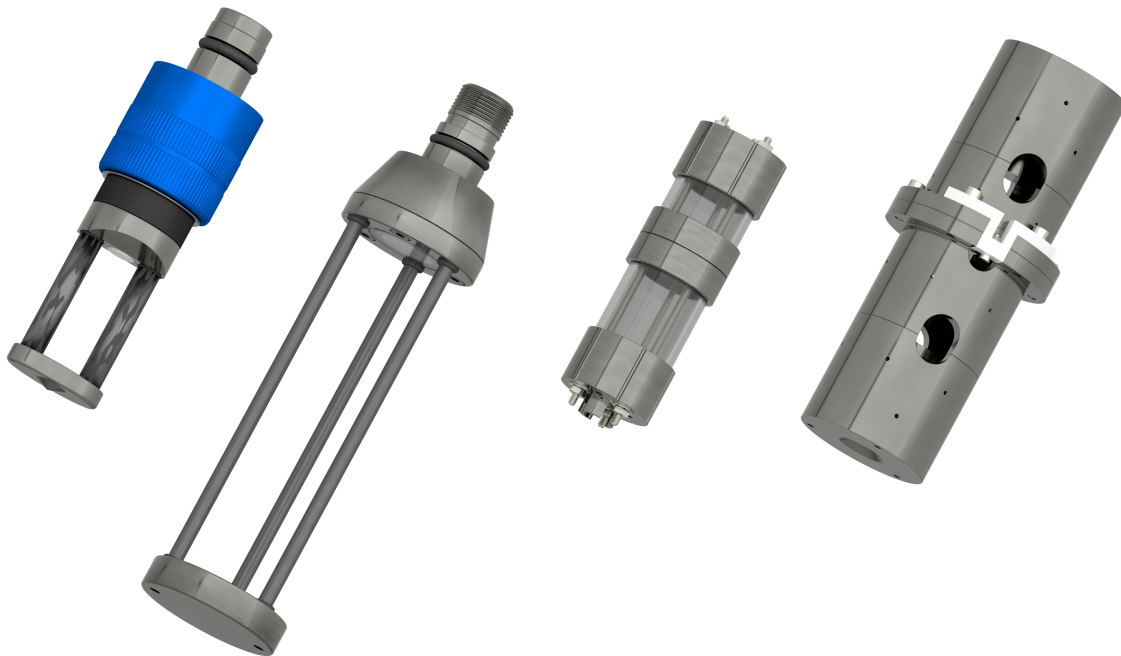


Abbildung 3.5: Präzisionssensoren: AML Oceanographic SV Xchange OEM, Valeport miniSVS 100 OEM, Lin und Trusler [74], Meier und Kabelac [70] (von links, Maßstab 1:2)

Der links auf Abbildung 3.5 gezeigte Sensor von AML Oceanographic mit der Typenbezeichnung SV Xchange OEM ist vorrangig für den Einsatz in der Ozeanographie entwickelt worden. Er arbeitet nach dem Impuls-Echo-Verfahren und eignet sich für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten. Seine tragende Konstruktion ist aus einer korrosionsbeständigen und widerstandsfähigen Titanlegierung hergestellt, so dass er für Messungen in korrosivem Seewasser bei Drücken bis zu 60 MPa einsetzbar ist. Untersuchungen in bis zu 6000 Metern Meerestiefe sind so möglich.

Der Sensor ist in aggressiven und leitfähigen Flüssigkeiten wie Seewasser nutzbar, weil sein Schallwandler mit einer Kappe aus Polycarbonat abgedeckt und isoliert ist. Durch die Kappe wird zudem eine Impedanzanpassung erreicht, so dass Schallenergie effektiv zwischen Schallwandler und Flüssigkeit übertragen wird. Wegen der Impedanzanpassung sind mit dem Sensor jedoch keine Messungen in Gasen möglich.

Der Sensor ist 87 mm hoch und hat einen maximalen Durchmesser von 32 mm. Der scheibenförmige piezoelektrische Schallwandler des Sensors hat eine Resonanzfrequenz von 4,3 MHz und einen Durchmesser von rund 6 mm. Zwei Distanzstäbe tragen den Reflektor und definieren eine Pfadlänge von 33,3 mm. Die Distanzstäbe sind aus einem speziellen carbonfaserverstärktem Kunststoff (CFK) gefertigt, der einen sehr geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten besitzt. Dadurch soll die Pfadlänge auch bei variierenden Temperaturen möglichst konstant gehalten werden. Die Distanzstäbe sind mit dem Sensorträger und dem Reflektor durch einen Epoxidharz-Klebstoff verbunden. Der Reflektor besitzt im Zentrum seiner Rückseite einen Kegel. An diesem wird jeder Schallimpuls gezielt so reflektiert, dass er nicht als störendes Echo zum Schallwandler zurückkehrt. Mit einem solchen Sensor ist eine relative Standardmessunsicherheit von rund $20 \cdot 10^{-6}$ zu erzielen, wie Schallgeschwindigkeitsmessungen in Wasser bei Normaldruck zeigen, die innerhalb der Voruntersuchungen zu dieser Arbeit durchgeführt worden sind [84]. Das entspricht der vom Hersteller spezifizierten Messunsicherheit.

Der zweite Sensor von links auf Abbildung 3.5 stammt von Valeport Ltd. und trägt die Typenbezeichnung miniSVS 100 OEM. Auch er basiert auf dem Impuls-Echo-Verfahren und ist speziell für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser konzipiert worden. Er ist, ebenso wie der Sensor von AML Oceanographic, für einen Maximaldruck von 60 MPa spezifiziert. Zum Schutz vor Korrosion sind seine metallischen Bauteile aus einer korrosionsbeständigen Titanlegierung gefertigt. Sein scheibenförmiges Piezoelement hat einen Durchmesser von etwa 15 mm, eine Dicke von 0,8 mm und eine Resonanzfrequenz von 2,5 MHz. Das Piezoelement ist durch eine Kappe aus Polycarbonat abgedeckt und isoliert, wodurch Untersuchungen in aggressiven und leitfähigen Flüssigkeiten möglich sind. Die dadurch außerdem erreichte Impedanzanpassung erleichtert genaue Messungen in Flüssigkeiten, macht jedoch Messungen in Gasen unmöglich. Zwischen Piezoelement und Sensorträger befindet sich eine Dämpfungsschicht aus Epoxidharz, siehe Abbildung 3.6. Diese absorbiert rückwärtig ausgesandte Schallwellen und verhindert somit, dass störende Echos vom Sensorträger zum Schallwandler zurückkehren.

Der Sensor hat eine Gesamthöhe von 133 mm und sein Durchmesser beträgt maximal 38 mm. Der Reflektor ist durch drei Distanzstäbe im Abstand von 100 mm zum Schallwandler positioniert. Die Distanzstäbe bestehen aus CFK und sind mit der restlichen Konstruktion mittels Epoxidharz verklebt. Durch den Einsatz eines speziell ausgewählten CFK mit sehr geringem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten sollen temperaturabhängige Pfadlängenänderungen vermieden werden. Bei den bereits genannten Voruntersuchungen in Wasser unter Normaldruck ist mit einem miniSVS 100 OEM eine relative Standardmessunsicherheit von $13 \cdot 10^{-6}$ erreicht und somit die vom Hersteller gemachte Unsicherheitsangabe bestätigt worden [84].

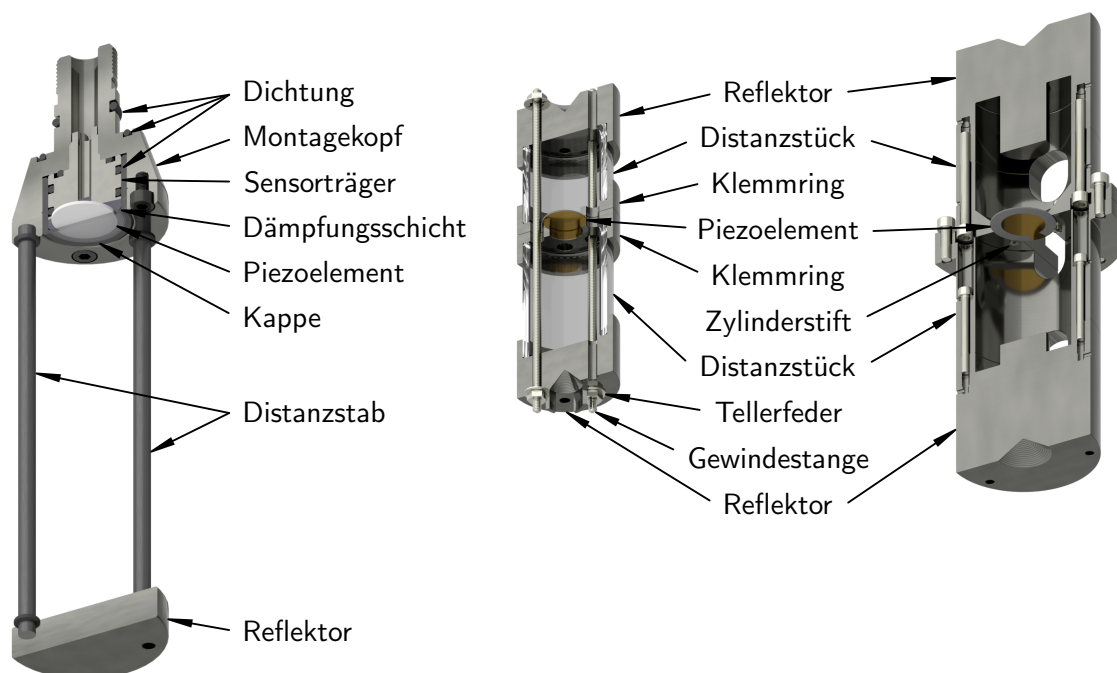


Abbildung 3.6: Präzisionssensoren in Schnittdarstellung: Valeport miniSVS 100 OEM, Lin und Trusler [74], Meier und Kabelac [70] (von links, Maßstab 1:2)

Der Sensor, den Lin und Trusler [74] für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Wasser bei Drücken bis zu 400 MPa und Temperaturen von maximal 473 K verwendet haben, ist auf Abbildung 3.5 als dritter von links dargestellt. Mit diesem sind relative Standardmessunsicherheiten von $150 \cdot 10^{-6}$ bis $200 \cdot 10^{-6}$ erzielt worden. Es handelt sich grundsätzlich um den bereits von Ball und Trusler [72] eingesetzten Sensor, der allerdings im Detail weiterentwickelt worden ist. Er ist für die Anwendung des Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahrens gestaltet. Seine beiden Pfade sind 20 mm und 30 mm lang. Insgesamt ist der Sensor 85 mm hoch und hat einen maximalen

Durchmesser von 25 mm. Einen wichtigen Teil seiner Konstruktion machen zwei Reflektoren und zwei Klemmringe aus, die aus korrosionsbeständigem Edelstahl gefertigt sind. Die Klemmringe halten eine goldbeschichtete Piezoscheibe aus Blei-Zirkonat-Titanat. Diese besitzt einen Durchmesser von 10 mm, eine Dicke von 0,4 mm und eine Resonanzfrequenz von 5 MHz. Die beiden Distanzstücke, die die Abstände zwischen Reflektoren und Klemmringen vorgeben und damit im Wesentlichen die Pfadlängen definieren, bestehen aus Quarzglas. Quarzglas wird eingesetzt, weil dessen thermischer Längenausdehnungskoeffizient gegenüber Metallen gering ist. Zudem ist dieser genau bekannt, was auch für den Kompressionsmodul von Quarzglas gilt. Das ermöglicht präzise Korrekturen thermischer und druckbedingter Pfadlängenänderungen. Reflektoren, Distanzstücke, Klemmringe und Piezoelement sind mit drei durchgängigen Gewindestangen gegeneinander verspannt. Pro Gewindestange dienen zwei Tellerfedern dazu, jederzeit ausreichend Klemmkraft zu erhalten, denn die Klemmkraft nimmt mit Temperatur und Druck ab. Reflektoren und Klemmringe besitzen Bohrungen zur Evakuierung und Befüllung des Sensors. Die Reflektoren sind auf ihren Außenseiten mit zentrischen, kegelförmigen Senkungen versehen, damit von diesen keine störenden Echos zurück zum Piezoelement gelangen. Die elektrische Kontaktierung des Piezoelements ist über die metallischen Klemmringe ausgeführt. Da weder Kontakte und Klemmringe noch die Piezoscheibe isoliert sind, können mit dem Sensor keine leitfähigen Fluide gemessen werden. Grundsätzlich eignet sich der Sensor für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasen und Flüssigkeiten.

Auf den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist jeweils rechts außen der Schallgeschwindigkeitssensor dargestellt, den Meier und Kabelac entwickelt und für Messungen in mehreren Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt haben [43, 70, 85–89]. Die Konstruktion des Sensors basiert auf dem Entwurf von Kortbeek et al. [69], weist jedoch kleine Unterschiede auf. Bei Untersuchungen in Wasser, die bei Drücken von maximal 100 MPa stattgefunden haben, sind mit $15 \cdot 10^{-6}$ bis rund $30 \cdot 10^{-6}$ die geringsten relativen Standardmessunsicherheiten mit diesem Sensor erzielt worden [70]. Infolge seiner hohen Messgenauigkeit ist der Sensor baugleich oder mit leichten Modifikationen auch von anderen Forschergruppen verwendet worden [71, 90, 91].

Mit seinen zwei Pfaden ist er für die Nutzung des Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren vorgesehen. Insgesamt hat er eine Höhe von 115 mm und einen Maximaldurchmesser von 46 mm. Die Pfadlängen von 20 mm und 30 mm werden von je einem Distanzstück definiert. Distanzstücke und Reflektoren sind aus dem korrosionsbeständigen Edelstahl 1.4571 [92] gefertigt und durch zahlreiche Zylinderschrauben

miteinander verbunden. Durch zentrische kegelige Senkungen in den Rückseiten der Reflektoren gelangen keine störenden Echos von dort zurück zum Schallwandler. Große Öffnungen und kleine radiale Bohrungen in den Wandungen von Distanzstücken und Reflektoren dienen der Evakuierung des Sensors und seiner Befüllung mit einem zu untersuchenden Fluid. Mit vier Edelstahlplättchen ist das scheibenförmige Piezoelement gegen eines der Distanzstücke geklemmt und dabei durch drei Zylinderstifte zentriert. Das Piezoelement hat eine Dicke von 0,36 mm und einen Außendurchmesser von 15 mm. Es ist allerdings nur im Bereich einer zentrisch aufgetragenen Goldbeschichtung akustisch aktiv, die einen Durchmesser von 10 mm besitzt. Die Resonanzfrequenz des Piezoelements liegt bei 8 MHz. Die elektrische Kontaktierung des Schallwandlers ist einerseits über die Edelstahlteile und andererseits über einen Draht umgesetzt, der durch einen Isolator aus Teflon elektrisch von den Edelstahlteilen getrennt ist. Wegen der offenliegenden Kontakte erlaubt der Sensor keine Messungen in leitfähigen Fluiden.

4 Messplatz für Schallgeschwindigkeit

Um die zum Ziel gesetzten Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit in Seewasser experimentell bestimmen zu können, erfolgte zunächst die Entwicklung eines Messplatzes. Der Messplatz für Schallgeschwindigkeit wurde, vom Stand der Technik ausgehend, von Grund auf neu konzipiert, ausgelegt und konstruiert. Mit ihm ist die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bei hohen Drücken messbar. Wie in Kapitel 2 formuliert und gefordert, wurde er für hochpräzise Schallgeschwindigkeitsmessungen entworfen. Der Messplatz ist für den Temperaturbereich von -10°C bis 100°C und einen Maximaldruck von 100 MPa ausgelegt. Somit eignet er sich nicht nur für die beabsichtigten Messungen in ozeanographischen Bereichen, die Temperaturen von -2°C bis 40°C und Drücke bis zu 100 MPa umfassen [6]. Weil das Seewasser des Weltmeers mit einer Absoluten Salinität von maximal 42 g kg^{-1} leitfähig und hochkorrosiv ist, wurde der Messplatz aus korrosionsbeständigen Werkstoffen hergestellt und mit elektrisch isolierter Sensorik für die Schallgeschwindigkeitsmessung ausgestattet. Des Weiteren wurde der Messplatz für automatischen Betrieb konzipiert und gestaltet. So sind mit ihm umfangreiche Messkampagnen ohne manuelle Interaktion effizient und verlässlich umsetzbar. Der sichere Betrieb des Messplatzes ist durch unabhängig durchgeführte Prüfungen und zahlreiche Sicherheitsvorkehrungen gewährleistet.

Abbildung 4.1 stellt den Messplatz in einer Gesamtansicht mit seinen wesentlichen Komponenten und Teilen dar. Herzstück des Messplatzes ist die mittig dargestellte Druckmesszelle. Diese nimmt im Inneren zwei Schallgeschwindigkeitssensoren und einen Magnetrührer auf. Die Druckmesszelle ist an einem Kran hängend abgebildet. Während der Messungen ist sie zwecks Temperierung vollständig in dem mit Wasser gefüllten Badthermostaten unter ihr versenkt und mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Ein zusätzlicher Kältethermostat ermöglicht Messungen unterhalb der Raumtemperatur. Durch eine automatisierte Spindelpresse erfolgt die Druckerzeugung. Zwei Druckmessgeräte mit unterschiedlichen Messbereichen erfassen den in der Druckmesszelle vorherrschenden Druck. Widerstandsthermometer liefern zusammen mit einer Widerstandsmessbrücke und einem Normalwiderstand die Temperatur im Wasserbad des Thermostaten.

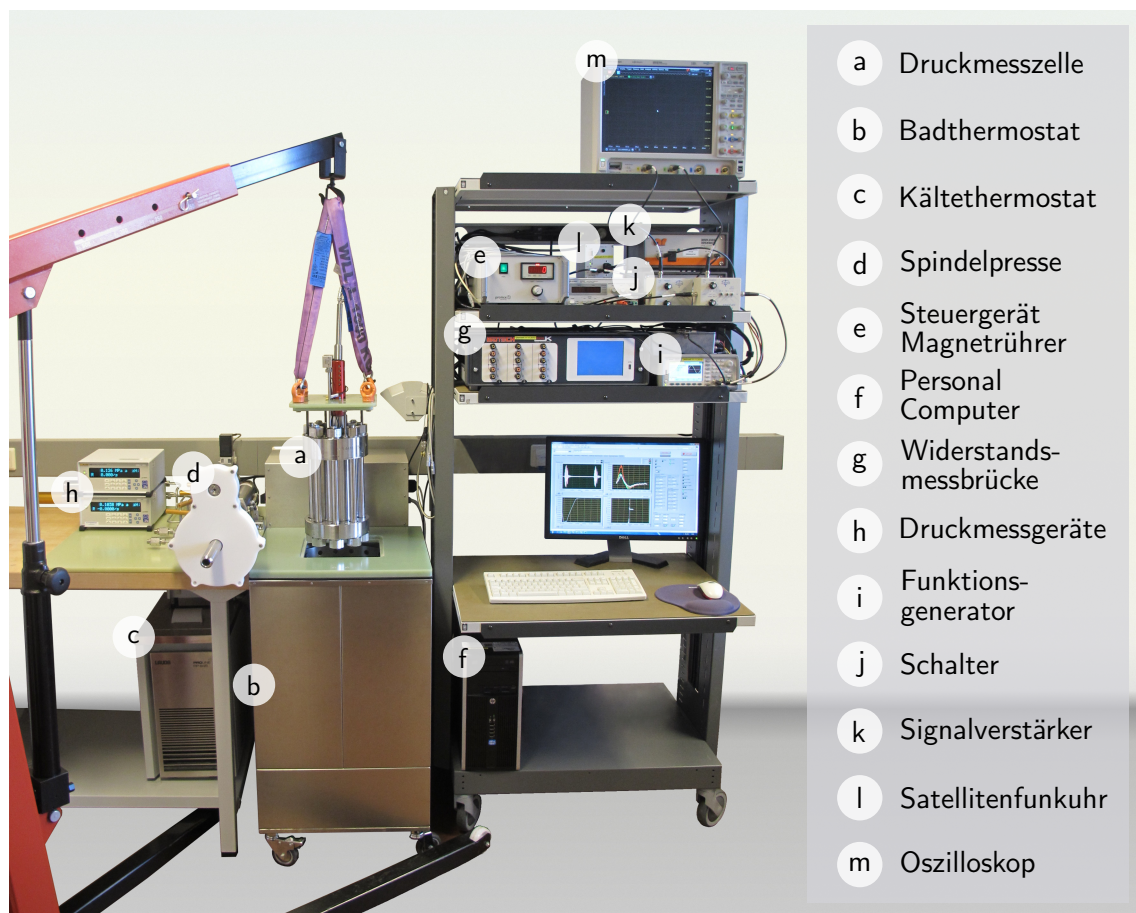


Abbildung 4.1: Messplatz in Gesamtansicht

Ein Arbiträr-Funktionsgenerator erzeugt die elektrischen Signale für die Schallgeschwindigkeitssensoren, die von diesen in Schallimpulse gewandelt werden. Passive Schalter leiten die von den Schallgeschwindigkeitssensoren zurückgegebenen elektrischen Signale über Signalverstärker zu einem Speicher-Oszilloskop. Von diesem werden die Signale erfasst. Eine Satellitenfunkuhr stellt eine exakte Zeitbasis für Signalgenerator und Oszilloskop bereit. Eigens programmierte Software, die auf einem Personal Computer (PC) ausgeführt wird, übernimmt die automatische Steuerung des Messplatzes sowie die Auswertung und Darstellung der erfassten Daten.

Abbildung 4.2 zeigt eine Detailansicht des Messplatzes. Auf dieser ist die Druckmesszelle im Badthermostaten versenkt. Allein ihr Magnetprüber ragt aus diesem heraus. Die Thermometer sind radial um die Druckmesszelle angeordnet und ins Bad eingetaucht. Die automatisierte Spindelpresse ist ohne Schutzabdeckung abgebildet, so dass ihr Schrittmotor und ihre Getriebe sichtbar sind. Neben vier handbetätigten

Hochdruckventilen ist ein automatisiertes mit Schrittmotorantrieb und zwei Getrieben verbaut. Das Automatikventil trennt das Druckmessgerät mit dem geringeren Messbereich zum Schutz vor Überlast druckabhängig vom übrigen Hydraulikbereich.

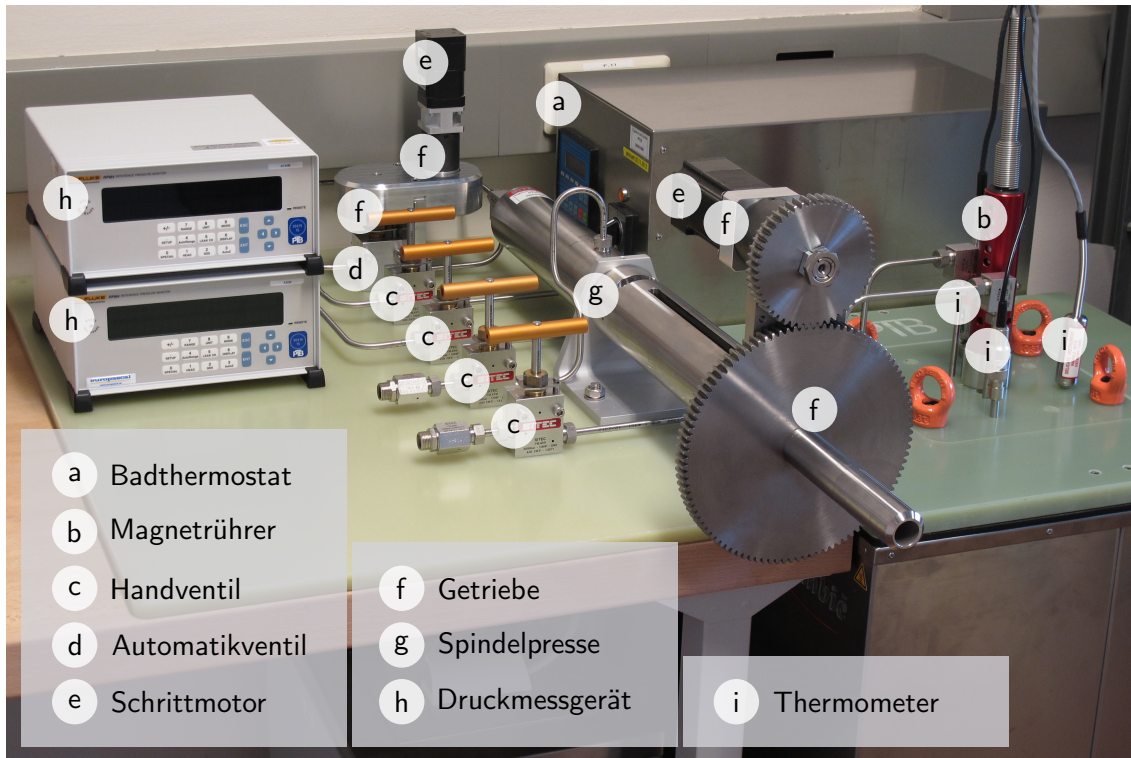


Abbildung 4.2: Messplatz in Detailansicht

4.1 Schallgeschwindigkeitssensoren

Der Messplatz und die Druckmesszelle sind für den gleichzeitigen Einsatz von zwei Schallgeschwindigkeitssensoren vorgesehen. Dadurch lassen sich für die Schallgeschwindigkeit besonders verlässliche Ergebnisse mit vertrauenswürdigen Messunsicherheiten erzielen. Das trifft zu, weil die Integrität von Messwerten und Messunsicherheiten durch Untersuchungen mit zwei nicht baugleichen Schallgeschwindigkeitssensoren gut zu überprüfen und zu belegen ist. Anders als mit nur einem Sensor, werden durch die simultane Nutzung von zwei Sensoren Unstimmigkeiten bei Messungen und der Bilanzierung von Messunsicherheiten offenbar. Treten unter identischen Messbedingungen unerwartete Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der Sensoren auf, sind die Ursachen dafür durch direkte Vergleiche effektiv zu identifizieren und zu beheben.

Zwei der Präzisionssensoren, die in Abschnitt 3.2 detailliert zur Darstellung des Stands der Technik beschrieben sind, werden zur Messung der Schallgeschwindigkeit genutzt. Es handelt sich um die Schallgeschwindigkeitssensoren miniSVS 100 und SV Xchange der Hersteller Valeport Ltd. und AML Oceanographic, jeweils in OEM-Versionen. Diese sind, wie zuvor erwähnt, bereits für Voruntersuchungen zu dieser Arbeit ausgewählt und eingesetzt worden [76, 84, 93]. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Sensoren bei Messungen in Wasser unter Normaldruck tatsächlich die von den Herstellern spezifizierten sehr geringen Messunsicherheiten erreichen [84]. Sie messen unter den genannten Bedingungen genauso präzise wie der schon beschriebene Präzisionssensor von Meier und Kabelac [70], dessen erstklassige Genauigkeit durch Ergebnisse für zahlreiche Gase und Flüssigkeiten belegt ist [43, 85–89]. Weil diese Sensoren, anders als derjenige von Meier und Kabelac [70], kommerziell und kurzfristig erhältlich und deshalb ohne Entwicklungs-, Konstruktions- und Fertigungsaufwand einsetzbar waren, wurden sie für den Messplatz ausgewählt. Die Konstruktion der Druckmesszelle erfolgte speziell für diese beiden Sensoren von Valeport und AML Oceanographic. Um die höchstmögliche Genauigkeit bei den Schallgeschwindigkeitsmessungen zu erreichen, werden die Sensoren nicht mit mitgelieferter Auswerteelektronik der Hersteller, sondern eigenständig mit Funktionsgenerator und Oszilloskop betrieben.

Neben den kommerziellen Schallgeschwindigkeitssensoren von Valeport und AML Oceanographic stehen zwei neuartige Sensoren aus Eigenentwicklung für Schallgeschwindigkeitsmessungen mit dem Messplatz zur Verfügung. Diese wurden nach zahlreichen Messungen und akribischen Analysen mit den kommerziellen Sensoren entworfen und hergestellt, um die Schallgeschwindigkeit noch genauer bestimmen zu können. Sie basieren ebenfalls auf dem akustischen Flugzeitverfahren und vereinen die Vorteile der kommerziellen Sensoren, die auf dem Impuls-Echos-Verfahren beruhen, mit denen der prinzipbedingt überlegenen Sensoren mit Doppelpfad.

Abbildung 4.3 zeigt die neuartigen Schallgeschwindigkeitssensoren im Vergleich mit den kommerziellen im Maßstab 1:2. Grundsätzlich ähneln die Sensoren aus Eigenentwicklung dem miniSVS 100 OEM von Valeport. Der wesentlichste Unterschied besteht hinsichtlich der Reflektoren. Innovative Doppelreflektoren statteten die fortschrittlichen Sensoren mit jeweils zwei Messpfaden aus. Diese Reflektoren verfügen nicht, wie üblich, nur über eine, sondern über zwei Reflexionsflächen. Das macht die Anwendung des vorteilhaften Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahrens möglich, siehe Abschnitt 3.1.3.



Abbildung 4.3: Schallgeschwindigkeitssensoren: AML Oceanographic SV Xchange OEM, Valeport miniSVS 100 OEM und Eigenentwicklungen mit innovativen Doppelreflektoren (von links, Maßstab 1:2)

Die Innovation besteht darin, dass die zwei Reflexionsflächen durch den Doppelreflektor nicht, wie bei bisherigen Sensorkonstruktionen mit Doppelpfad [68–71, 73, 74], auf gegenüberliegenden, sondern erstmals auf derselben Seite des Schallwandlers angeordnet sind, vergleiche dazu Abbildung 3.6. Dadurch ergeben sich insbesondere zwei gewichtige Vorteile. Einerseits sind generell geringere Messunsicherheiten zu erzielen. Andererseits ist es möglich, den Schallwandler für Messungen in leitfähigen und korrosiven Fluiden zu isolieren, ohne dass sich die Isolation, wie bisher, nachteilig auf die Messunsicherheit auswirkt.

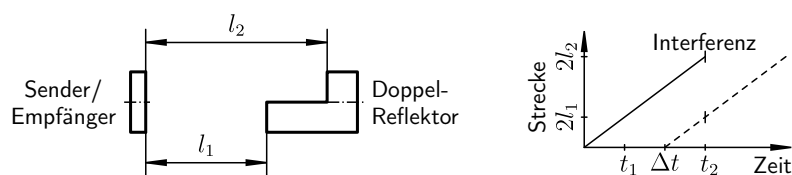


Abbildung 4.4: Topologie und Funktionsprinzip des Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahrens mit Doppelreflektor

Trotz der modifizierten Anordnung der Messpfade bleibt das vorteilhafte Funktionsprinzip der etablierten Sensoren mit Doppelpfad unverändert erhalten, wie durch einen Vergleich der Abbildungen 3.1 und 4.4 nachzuvollziehen ist. Lediglich einer der zwei Pfade ist am Schallwandler gespiegelt. Somit sind dieselben Mess- und Auswerteverfahren unverändert einsetzbar, und die Berechnung der Schallgeschwindigkeit

erfolgt weiterhin nach Gleichung (3.9). Die dafür wichtige Pfadlängendifferenz beruht gemäß Gleichung (3.8) allerdings nur noch auf der Stufenhöhe des Doppelreflektors, also dem Abstand zwischen den parallelen Reflexionsflächen. Dementsprechend gehen thermische und druckbedingte Änderungen der Pfadlängendifferenz einzig vom Werkstoff des Doppelreflektors aus. Deshalb ist die Korrektur dieser Effekte präziser als für die bekannten Sensorkonstruktionen mit Doppelpfad möglich. Das gilt, weil bei Letzteren mehrere Bauteile aus verschiedenen Werkstoffen Anteil an der Pfadlängendifferenz haben, wie Abbildung 3.6 verdeutlicht, was weniger genaue Korrekturen bedingt.

Um mit den diesen Sensoren in leitfähigem und korrosivem Seewasser messen zu können, sind deren Schallwandler, wie bei den Instrumenten von Valeport und AML Oceanographic, durch eine Kappe aus Polycarbonat isoliert. Wie zuvor erwähnt, wirkt sich die Kappe nicht auf die Pfadlängendifferenz aus. Zudem erfahren die zwei Echos eines Impulses bei der Ausbreitung durch die Kappe dieselben Verzögerungen und Verzerrungen. Demzufolge heben sich Verzögerungen und Verzerrungen bei der Bestimmung der Flugzeitdifferenz gemäß Gleichung (3.7) auf. Sie sind ohne Folgen für die Schallgeschwindigkeitsmessung und deren Messunsicherheit.

Hingegen hätte die Isolation des Schallwandlers für die Sensoren von Meier und Kabelac [70] sowie Lin und Trusler [74] nachteilige Konsequenzen in Form erhöhter Messunsicherheiten. Bei beiden wirkte sich eine isolierende Schicht um den Schallwandler sowohl auf die Pfadlängen- als auch die Flugzeitdifferenz aus, weil sie nicht mit identischer Dicke auf beide Seiten des Schallwandlers aufzubringen ist. Folglich müssten die Abmessungen und die mechanischen Eigenschaften der Schicht genau bekannt sein, um ihren Einfluss bei einer Messung korrigieren zu können. Jedoch sind insbesondere die Abmessungen messtechnisch kaum ausreichend präzise zu ermitteln.

Die Herstellung der neuartigen Schallgeschwindigkeitssensoren, die wegen ihrer Stufe im Doppelreflektor im Weiteren auch kurz als Stufensensoren bezeichnet werden, erfolgte unter größter Sorgfalt durch den Technischen und den Wissenschaftlichen Gerätebau der PTB. Dabei wurde nach den technischen Zeichnungen gefertigt, die sich in Anhang A.3 befinden. Die mechanischen Konstruktionen der Sensoren sind auf einen maximalen Betriebsdruck von 100 MPa ausgelegt. Sie besitzen einen maximalen Außendurchmesser von 34 mm und haben Höhen von 182,5 mm und 187,5 mm. Ihre Anschlüsse sind kompatibel zu den kommerziellen Sensoren gestaltet. So sind die Sensoren in der Druckmesszelle gegeneinander austauschbar. Die zwei Pfadlängen der Sensoren betragen jeweils 95 mm und 125 mm. Sie ergeben sich im Wesentlichen aus der Länge der Distanzstäbe und der Stufenhöhe der Doppelreflektoren von 30 mm.

Einer der beiden Sensoren besitzt drei rotationssymmetrisch angeordnete Distanzstäbe, an denen mittels Schrauben ein einteiliger Doppelreflektor befestigt ist, wie Abbildung 4.5 mit einer Explosionsdarstellung visualisiert. Dank präziser Fertigung unterscheiden sich die Distanzstäbe in ihrer Länge nur um etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ und richten den Reflektor über den Montagekopf zentriert und parallel zum Schallwandler aus. Der zweite Sensor besitzt aus fertigungstechnischen Gründen einen zweiteiligen Reflektor, der von nur einem Distanzstab gehalten wird. Die Montageköpfe der Sensoren nehmen jeweils einen Sensorkopf mit Schallwandler auf und dienen der Installation in der Druckmesszelle. Beide Montageköpfe sind für Ein- und Ausbau mit einer Schlüsselweite versehen. Auch der einteilige Reflektor hat wegen des beschränkten Einbauraums der Druckmesszelle eine Schlüsselweite.

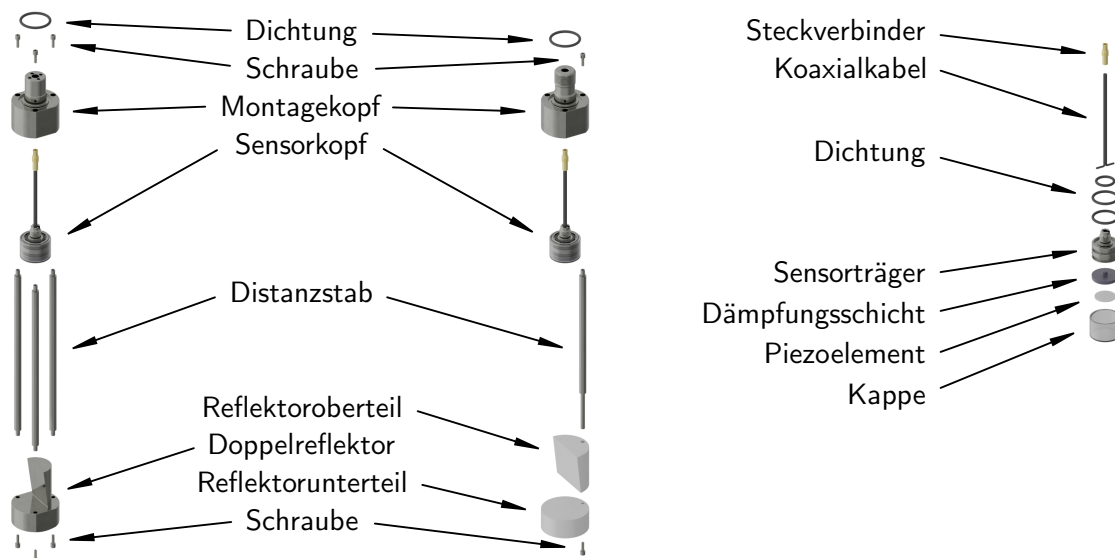


Abbildung 4.5: Sensoren aus Eigenentwicklung in Explosionsdarstellung

Die Sensorköpfe beider Sensoren stammen von Valeport und sind baugleich zu dem im miniSVS. Die rechte Explosionsdarstellung auf Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau dieser Sensorköpfe. Ein solcher Sensorkopf besteht aus einem Sensorträger, der aus einer Titanlegierung hergestellt ist, einer Dämpfungsschicht aus Epoxidharz, einem scheibenförmigen Piezoelement mit Umkontakt und einer isolierenden Kappe aus Polycarbonat. Stirnseitig und radial am Sensorträger montierte Dichtringe schützen Piezoelement, Koaxialkabel und elektrische Kontakte vor der umgebenden und zu untersuchenden Flüssigkeit. Die Piezoscheibe hat einen Durchmesser von knapp 15 mm , eine Dicke von $0,8\text{ mm}$ und eine nominelle Resonanzfrequenz von $2,5\text{ MHz}$.

Montageköpfe, Distanzstäbe und Schrauben beider Sensoren sind aus der sehr korrosionsbeständigen und hochfesten Titanlegierung Ti6Al4V mit der Werkstoffnummer 3.7165 [92] gefertigt, damit sie auch bei Messungen in stark korrosivem Seewasser unter hohen Drücken unbeschadet bleiben. Weiterhin kommt es durch die Werkstoffwahl nicht zu chemischen Reaktionen mit Seewasser, die dessen Zusammensetzung verändern und so die Schallgeschwindigkeitsmessung beeinflussen würden. Auch der einteilige Doppelreflektor besteht aus der genannten Titanlegierung. Der zweiteilige Doppelreflektor ist aus einer technischen Keramik hergestellt, die ausgeprägte chemische Widerstandsfähigkeit und hohe mechanische Festigkeit besitzt. Es handelt sich um Zirkoniumdioxid (ZrO_2), das durch 3 mol% Yttriumoxid (Y_2O_3) in der tetragonalen Phase teilstabilisiert ist und die Kurzbezeichnung 3Y-TZP trägt.

Die je zwei Reflexionsflächen der Doppelreflektoren sind in Form symmetrischer Halbkreise ausgeführt und zusammen zentrisch zum Schallwandler ausgerichtet. So teilen sich Schallfeld und -energie eines Impulses symmetrisch auf die beiden Messpfade auf, siehe Abbildung 5.14. Das trifft bei der besser zu fertigenden Aufteilung auf einen inneren Kreis und einen äußeren Ring nicht zu, die deshalb nicht genutzt wird. Trotz der modifizierten Reflektorgeometrie bleiben die bekannten Verfahren zur Berechnung und Korrektur der Schallbeugung anwendbar, wie in Abschnitt 5.4 näher erläutert ist.

Die Böden beziehungsweise Unterteile der Reflektoren sind derart gestaltet, dass Messungen nicht durch unerwünschte Reflexionen und Echos beeinflusst werden. Unter Berücksichtigung der materialabhängigen Schallgeschwindigkeiten ist die Höhe der Reflektorböden so gewählt, dass Echos von der Rückseite eines Reflektors hinreichend lang verzögert werden und nicht mit Echos von seiner Oberseite interferieren. Zusätzlich sind die Reflektorunterseiten mit platzsparenden konzentrischen Rillen unter einem definierten Flankenwinkel versehen, damit Echos von dort nicht direkt zurück zum Schallwandler gelangen. Außerdem sind die oberen Halbzylinder der Reflektoren nach unten hin abgeschrägt. Dementsprechend bleiben die gerichteten Reflexionen an der Schnittfläche des Zylinders für die Messungen folgenlos. Somit bestehen einige grundlegende Unterschiede gegenüber bisherigen Reflektorgeometrien, die in [62] verglichen worden sind.

Weil Ebenheit, Rauheit und Parallelität der Reflexionsflächen wichtige Parameter hinsichtlich der erzielbaren Messunsicherheiten darstellen [10,20,43], sind die Doppelreflektoren diesbezüglich mit höchster Präzision gefertigt. Die obere Reflexionsfläche des einteiligen Reflektors wurde durch Feindreihen hergestellt, die untere durch Fräsen und Polierschleifen. Die gedrehte Fläche besitzt einen arithmetischen Mittenrauwert

von $0,15\text{ }\mu\text{m}$ und eine maximale Rautiefe von $1,19\text{ }\mu\text{m}$. Der arithmetische Mittenrauwert und die maximale Rautiefe der geschliffenen Fläche betragen $0,23\text{ }\mu\text{m}$ und $2,11\text{ }\mu\text{m}$. Die Parallelität der Reflexionsflächen ist besser als $20\text{ }\mu\text{m}$. Ihr mittlerer Abstand von $29,9838\text{ mm}$ wurde nach der Herstellung mittels Koordinatenmessgerät mit einer kombinierten Standardunsicherheit von $2,1\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Noch präzisere Fertigungsergebnisse sind wegen der schlechten mechanischen Bearbeitbarkeit von Ti6Al4V und der nur ungünstig polierbaren Reflektorgeometrie kaum zu erzielen. Die Vergleichswerte für den Reflektor des miniSVS sind allerdings wesentlich höher. Sie liegen bei $0,81\text{ }\mu\text{m}$ und $7,95\text{ }\mu\text{m}$ für den arithmetischen Mittenrauwert und die maximale Rautiefe.

Für den zweiten Reflektor wurden die Keramik 3Y-TZP und ein zweiteiliger Aufbau gewählt, um fertigungstechnisch die bestmögliche Ausgangslage für genaue Schallgeschwindigkeitsmessungen zu schaffen. Hintergrund ist, dass 3Y-TZP mechanisch deutlich besser zu bearbeiten ist als vergleichbar korrosionsbeständige Stahl- und Titanlegierungen. Zudem sind die Reflexionsflächen durch den zweiteiligen Aufbau optimal polierbar. Die Rohteile für Ober- und Unterteil des Reflektors wurden von der BCE Special Ceramics GmbH aus Keramikpulver gesintert. Der Wissenschaftliche Gerätebau der PTB erreichte durch maschinelles und mehrwöchiges manuelles Feinpolieren der Rohteile außergewöhnlich geringe Formtoleranzen. Die arithmetischen dreidimensionalen Mittenrauwerte von oberer und unterer Reflexionsfläche betrugen nach der Fertigung laut Messungen mit einem Interferenzmikroskop $0,0066\text{ }\mu\text{m}$ und $0,0069\text{ }\mu\text{m}$. Ebenheit, Parallelität und Abstand der Reflexionsflächen wurden mit einem Koordinatenmessgerät am verschraubten Reflektor anhand von 180 Messpunkten ermittelt. Die obere Fläche wies nach der Herstellung eine Ebenheit von $1,1\text{ }\mu\text{m}$ auf, die untere eine von $0,6\text{ }\mu\text{m}$. Die Parallelität der Flächen lag bei $1,9\text{ }\mu\text{m}$. Ihr mittlerer Abstand wurde mit einer kombinierten Standardunsicherheit von $0,90\text{ }\mu\text{m}$ auf $30,02515\text{ mm}$ bestimmt.

4.2 Druckmesszelle

Die Druckmesszelle ist neben den Schallgeschwindigkeitssensoren Hauptbestandteil des Messplatzes, weil nur mit ihr Messungen bei hohen Drücken möglich sind. Ihre Gestaltung wurde mittels Lastenheft und morphologischem Kasten von zahlreichen Designvarianten abgeleitet. Auf Abbildung 4.6 ist beispielhaft eine Auswahl der in der Konzeptphase entwickelten Designvarianten dargestellt. Diese haben die Art der

Verschraubung und Dichtung, den Einsatz von Wärmeübertrager und Magnetrührer sowie die Positionierung von Druckanschlüssen und Thermometern zum Inhalt. Weitere Varianten beziehen sich auf die Öffnungsanzahl, die Einbaulage, den Werkstoff und das Volumen der Druckmesszelle. Auch hinsichtlich Auswahl, Anzahl und Baugröße der Schallgeschwindigkeitssensoren wurden mehrere Designmöglichkeiten entwickelt, analysiert und verglichen.

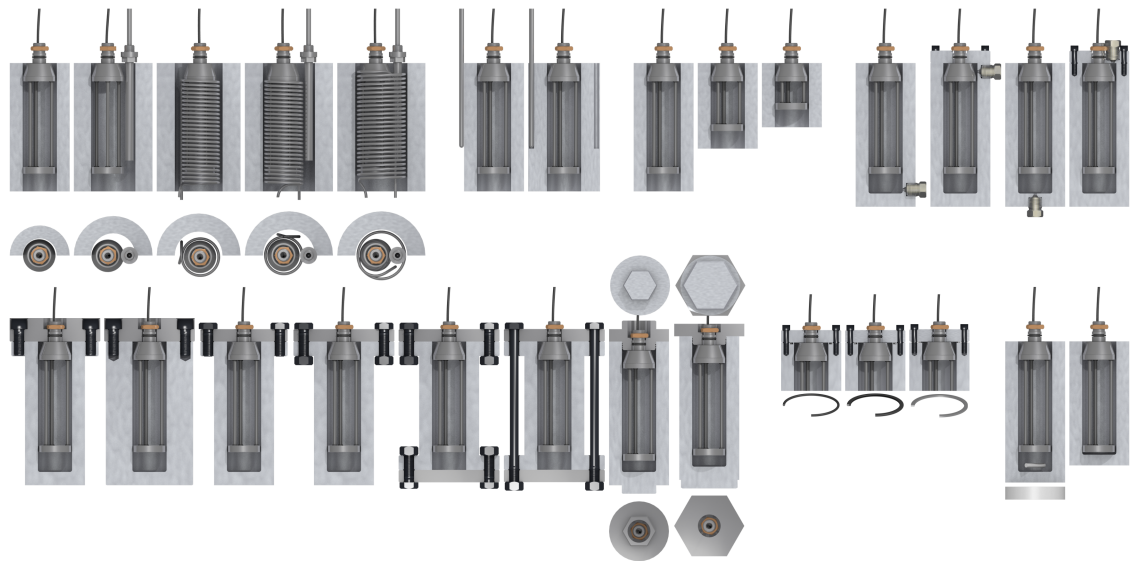


Abbildung 4.6: Auswahl von Designvarianten der Druckmesszelle

Die Druckmesszelle wurde in einem aufwendigen, iterativen Prozess gemäß AD 2000-Regelwerk [94] für einen maximalen Betriebsdruck von 100 MPa und den Temperaturbereich von -10°C bis 100°C ausgelegt und konstruiert. Sie ist aus dem hochfesten, sehr korrosionsbeständigen und für Druckbehälter zugelassenen Edelstahl 1.4418 [92] gefertigt, dessen Eigenschaften durch Materialprüfzeugnisse abgesichert sind. Die Druckmesszelle ist konform zur Druckgeräterichtlinie 97/23/EG des Europäischen Parlaments und des Rates gestaltet und hergestellt. Das belegen im Rahmen einer Einzelabnahme durchgeführte Entwurfsprüfungen und fertigungsbegleitende Teilbauprüfungen der TÜV Rheinland Industrie Service GmbH, ebenso wie Druck- und Dichtheitsprüfung der Dieckers GmbH & Co. KG. Somit geht bei sachgemäßem Betrieb keinerlei Gefahr von der Druckmesszelle aus.

Abbildung 4.7 zeigt die Druckmesszelle im teilmontierten Zustand auf einer speziell angefertigten Montagevorrichtung. Die Druckmesszelle ist für den gleichzeitigen Einsatz von zwei Schallgeschwindigkeitssensoren vorgesehen. Auf der Abbildung sind die

Schallgeschwindigkeitssensoren miniSVS sowie SV Xchange an ihrem Deckel installiert. Mit dem Deckel ist zudem ein Magnetrührer verschraubt, der ein ankerförmiges Rührelement besitzt. Der Magnetrührer stammt von der Premex Reactor GmbH und ist vom Typ minisprint. Er ist zum Zweck der Homogenisierung von Probe und Temperatur in die Druckmesszelle integriert. Der Deckel besitzt auf einem äußeren Durchmesser vier um je 90° versetzte Bohrungen, die als Thermometerhalterung dienen. Zudem verfügt er über zwei stirnseitige Druckanschlüsse zum Befüllen und Entleeren des links abgebildeten Hohlzylinders der Druckmesszelle. Der Hohlzylinder besitzt einseitig einen Boden und hat ein Volumen von ca. 0,8 Litern.

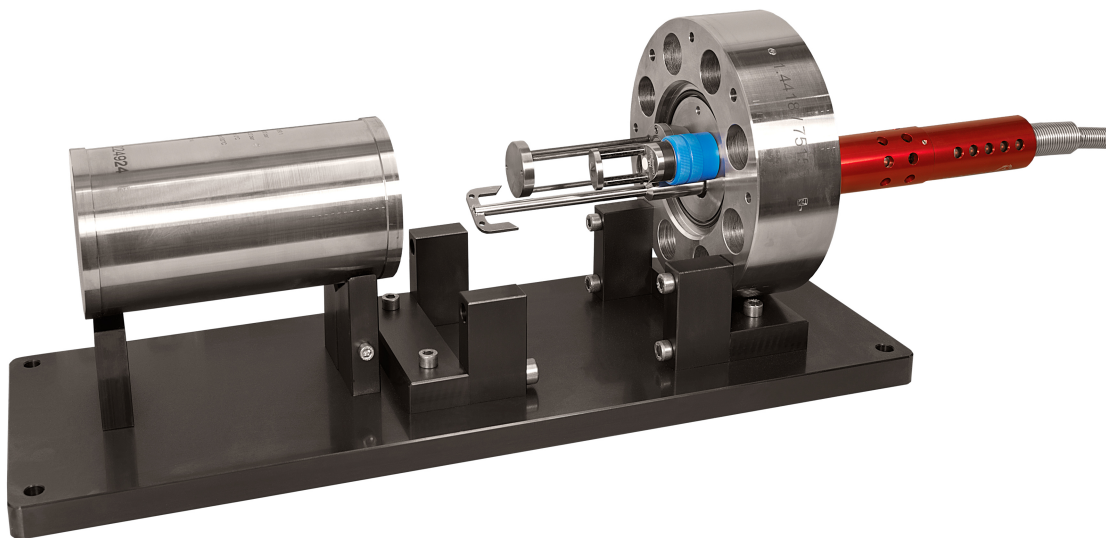


Abbildung 4.7: Druckmesszelle mit Schallgeschwindigkeitssensoren und Magnetrührer

Zwischen Deckel und den Stirnflächen von Hohlzylinder und Schallgeschwindigkeitssensoren sind O-Ringe aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) als Dichtungen montiert. Dieser Dichtungswerkstoff ist chemisch beständig und verfügt über hohe Elastizität. Dadurch ist er für den Einsatz in warmem, unter hohem Druck stehenden Seewasser sehr gut geeignet. Die Fügestelle zwischen Deckel und Magnetrührer ist mit einer metallischen Schneidringdichtung aus dem sehr korrosionsbeständigen Werkstoff 2.4602 [92] abgedichtet.

Der Magnetrührer ist auf Grund einer speziell beauftragten Konstruktionsanpassung, wie die Druckmesszelle, auf einen maximalen Betriebsdruck von 100 MPa ausgelegt. Seine druckbelasteten Teile bestehen aus den korrosionsbeständigen Edelstählen 1.4980 und 1.4435 [92]. Sein Gleichstrommotor versetzt über ein Getriebe

und eine Magnetkupplung das Rührelement im Inneren der Druckmesszelle ohne mechanischen Kontakt in Rotation. Auf diese Weise wird die dynamische Dichtung an der Antriebswelle eines konventionellen Rührers vermieden, die vor allem unter hohen Drücken meist leakagebehaftet ist und somit problematisch wäre.



Abbildung 4.8: Druckmesszelle auf Montagevorrichtung

Abbildung 4.8 zeigt die vollständig montierte Druckmesszelle auf der Montagevorrichtung. Ein Bleistift stellt einen Größenbezug her. Die liegend abgebildete Druckmesszelle hat einen maximalen Außendurchmesser von 189 mm und inklusive Magnetrührer eine Höhe von 526 mm. Sie ist mit acht M27 Dehnschrauben und doppelt so vielen Muttern aus dem hochfesten und sehr korrosionsbeständigen Edelstahl 1.4980 [92] unter Verspannung von Boden und Deckel gegen den Hohlzylinder verschlossen. Damit die Gewindeverbindungen unter hohen Belastungen nicht verschweißen, sondern lösbar bleiben, sind sie mit einem Trockenschmierstoff auf Polymerbasis versehen. Auf dessen definierten Gleiteigenschaften beruht die Berechnung des notwendigen Anziehdrehmoments für die Schraubenverbindungen. Das Anziehdrehmoment beträgt hohe 710 Newtonmeter und macht die Montagevorrichtung erforderlich, denn nur mit dieser ist entsprechendes Gegenmoment beim Schraubenanzug aufzubringen. Dazu wird die Montagevorrichtung an einer Werkbank befestigt und der Boden der Druckmesszelle durch Schrauben mit der Vorrichtung verbunden. Zwei Mutternhalter sichern die deckelseitigen Muttern gegen Mitdrehen, während die am Boden mit einem Drehmomentschlüssel angezogen werden.

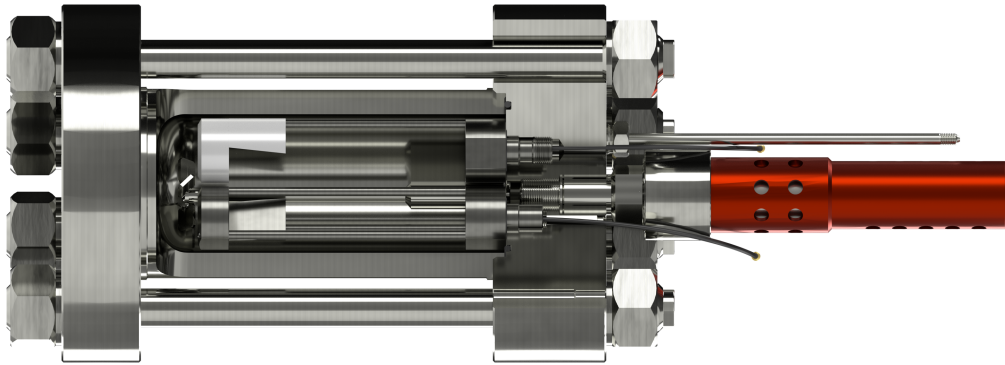


Abbildung 4.9: Druckmesszelle in Schnittansicht

Mit einer Schnittansicht gewährt Abbildung 4.9 weitere Einblicke in die Konstruktion und den Aufbau der Druckmesszelle. Es ist die Konfiguration der Druckmesszelle dargestellt, bei der die beiden Schallgeschwindigkeitssensoren aus Eigenentwicklung montiert sind. Weil diese mit den Doppelreflektoren höher als die kommerziellen Sensoren sind, steht nicht genügend Bauraum für das ankerförmige Rührelement zu Verfügung, das auf Abbildung 4.7 gezeigt ist. Stattdessen ist ein vierblättriger Schrägblattrührer installiert. Im Schnitt des Deckels ist ersichtlich, wie die Schallgeschwindigkeitssensoren, der Magnetrührer und die Dichtungen montiert sind. Außerdem sind die Durchführungen der Signalkabel zur Veranschaulichung freigeschnitten. Zahlreiche weitere Details der Druckmesszelle sind den technischen Zeichnungen im Anhang A.3 zu entnehmen.

4.3 Signalerzeugung und -erfassung

Ein zweikanaliger Arbiträr-Funktionsgenerator von Keysight Technologies mit der Bezeichnung 33522B erzeugt die Anregungssignale für die Schallgeschwindigkeitssensoren. Er wird mit der maximalen Frequenz seines Digital-Analogwandlers von 250 MHz bei 8 Bit Auflösung betrieben. Ein vierkanaliges Oszilloskop von Keysight Technologies des Typs MSO9104A erfasst die von den Schallgeschwindigkeitssensoren zurückgegebenen Signale zeitlich hoch aufgelöst. Es arbeitet bei 8 Bit Auflösung mit einer maximalen Abtastrate von 20 GHz und einer Bandbreite von 1 GHz. Zwei passive Schalter des Typs RDX-6 von Ritec Inc. steuern den Signalfluss zwischen Funktionsgenerator, Schallgeschwindigkeitssensoren und Oszilloskop, wie in Abschnitt 4.8 genauer beschrieben ist. Die Schalter sind speziell für den Einsatz mit Ultraschall-

sensoren konzipiert und funktionieren im Frequenzbereich von 0,25 MHz bis 45 MHz. Sie verfügen über jeweils acht integrierte Hochpass-Filter und Dämpfungsglieder, die jedoch nicht genutzt werden. Um die Signale der Schallgeschwindigkeitssensoren optional verstärken zu können, verfügt der Messplatz über zwei analoge Signalverstärker 1W1000B der AR Deutschland GmbH. Deren Verstärkung beträgt im Frequenzbereich von 0,1 MHz bis 1000 MHz mindestens 30 dB.

4.4 Zeitmessung

Zwecks präziser Zeitmessung kommt eine Satellitenfunkuhr mit Dachantenne zum Einsatz, die auf dem globalen Positionsbestimmungssystem (GPS) basiert. Sie wandelt die zeitlich hoch aufgelösten und genauen GPS-Signale mehrerer Satelliten in ein Referenzsignal und stellt dieses als Zeitbasis für Funktionsgenerator und Oszilloskop bereit. Es handelt sich um ein Transistor-Transistor-Logik-Signal (TTL-Signal) mit einer Frequenz von 10 MHz. Das Referenzsignal der verwendeten Satellitenfunkuhr GPS161AHSx OCXO HQ der Meinberg Funkuhren GmbH & Co. KG besitzt bei Synchronisation mit den GPS-Signalen eine relative Standardunsicherheit von $1 \cdot 10^{-12}$. Diese Unsicherheit ist damit um Größenordnungen geringer als die der Oszillatoren, die in Funktionsgenerator und Oszilloskop als Zeitbasen integriert sind. Somit erfolgt die Zeitmessung mit dem Oszilloskop außerordentlich präzise.

4.5 Thermostatisierung und Temperaturmessung

Der Messplatz ist in einem verdunkelten und klimatisierten Labor installiert, das auf $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperiert ist. Dadurch ist der thermische Einfluss auf die Schallgeschwindigkeitsmessung allgemein begrenzt und gering. Die Druckmesszelle ist zur Temperierung in einen wassergefüllten Badthermostaten vom Typ OB-50/2 der Firma Kambič laboratory equipment d.o.o eingelassen, wie Abbildung 4.2 zeigt. Der Thermostat besitzt ein Volumen von 50 Litern und ist bis zu einer Temperatur von 100°C betreibbar. Temperaturmessung und -regelung erfolgen mit internem Platin-Widerstandsthermometer und integrierter Mess- und Regelungselektronik. Ein mechanischer Rührantrieb sorgt für stete Umwälzung des Bades und damit für eine homogene Temperaturverteilung. Temperaturhomogenität und -stabilität des Bades sind allgemein besser als 2 mK.

An den spiralförmigen Wärmeübertrager des Badthermostaten ist ein Kältethermostat mit der Modellbezeichnung Proline RP 845 angeschlossen, der von der Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG stammt. Er hat einen Arbeitsbereich von -20°C bis 100°C und besitzt eine Temperaturhomogenität und eine -stabilität von jeweils ca. 10 mK. Zur Temperaturmessung und -regelung verfügt er über ein internes Platin-Widerstandsthermometer und integrierte Mess- und Regelelektronik. Sein Gesamtvolumen aus Bad, Schläuchen und Rohrleitungen beträgt etwa 10 Liter und ist mit einer Mischung aus Wasser und Frostschutzmittel gefüllt. Mittels eingebetteter Pumpe und kontinuierlicher Förderung erfolgt der Wärmeaustausch mit dem großvolumigen Badthermostaten. Der kombinierte Einsatz der beiden Thermostaten macht Messungen auch unterhalb der Raumtemperatur möglich, wobei die bessere Temperaturhomogenität und -stabilität des großvolumigen Thermostaten unverändert erhalten bleiben.

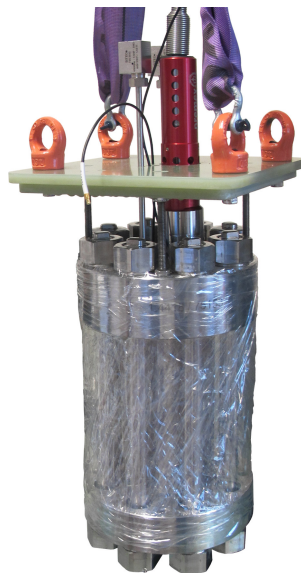


Abbildung 4.10: Druckmesszelle mit thermisch isolierender Polyethylenfolie

Temperaturhomogenität und -stabilität sind in der Druckmesszelle noch deutlich besser als im Badthermostaten, denn die massive Metallwandung der Druckmesszelle gibt Temperaturschwankungen des Bades nur gedämpft ins Innere an die Probe weiter. Um Temperaturschwankungen noch stärker zu dämpfen, ist die Druckmesszelle mit mehreren Lagen Polyethylen-Folie umwickelt, siehe Abbildung 4.10. Dadurch besteht ein nahezu abgeschlossenes Volumen zwischen Druckmesszelle und der innersten Folieneinlage. Zudem existieren wassergefüllte und somit puffernde Zwischenräume zwischen

den Folienlagen. Weil trotz Umwälzung des Bades nur geringfügiger und verzögerter Wasser- und Wärmeaustausch mit den unterschiedlichen Zwischenräumen stattfindet, haben diese eine isolierende Wirkung und vermindern Temperaturschwankungen im Inneren der Druckmesszelle effektiv. Sechs Lagen der ca. 10 μm starken Folie stellten sich als geeigneter Kompromiss heraus, um hohe Temperaturhomogenität und große Temperaturstabilität innerhalb der Druckmesszelle zu erzielen und den Temperaturangleich nicht zu sehr zu verlangsamen. Dieser Kompromiss ist wichtig, weil ein sehr träger Temperaturangleich den zeitlichen Aufwand für umfangreiche Messkampagnen merklich um viele Tage erhöht.

Um die Homogenität von Temperatur und stofflicher Zusammensetzung der Probe sicherzustellen, ist der Magnetrührer in die Druckmesszelle integriert. Er durchmischt mit seinem Rührelement die Probe, wobei seine Drehzahl über ein externes Steuergerät vorgegeben und überwacht wird. Um Störungen der Schallgeschwindigkeitsmessung durch Druckwellen, Strömungen und Wärmeeintrag zu vermeiden, wird er mit seiner Minimaldrehzahl von ca. 0,7 Hz betrieben.

Die Temperatur wird mit Normal-Platin-Widerstandsthermometern gemessen, die von Rosemount Inc. stammen und die Typenbezeichnung 162CE tragen. Die Thermometer haben einen Nennwiderstand von 25 Ω und sind metallgekapselt. Wegen der hohen Drücke ist die Temperaturmessung nicht direkt in der Druckmesszelle möglich. Deshalb sind die Thermometer außerhalb positioniert und radial in Schritten von 90° um den Hohlzylinder der Druckmesszelle angeordnet, wie Abbildung 4.2 zeigt. Sie messen die Temperatur in dem Volumen, das zwischen Druckmesszelle und Polyethylen-Folie eingeschlossen ist. Durch den gleichzeitigen Einsatz mehrerer Thermometer lassen sich Aussagen zur Stabilität und Homogenität der Temperatur treffen. Die Thermometer sind, ebenso wie ein Referenzwiderstand von 25 Ω , mittels Vier-Leiter-Technik an eine Gleichstrom-Widerstandsmessbrücke angeschlossen, die von Isothermal Technology Ltd. unter der Typenbezeichnung MicroK 100 vertrieben wird. Vergleichsmessungen mit dem hinsichtlich seines Wertes genau bekannten Referenzwiderstand liefern die Widerstände der Thermometer. Temperaturen ergeben sich letztlich durch Umrechnung der Widerstände gemäß der Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) [96]. Die Gesamtunsicherheit der Temperaturmessung setzt sich unter anderem aus den Messunsicherheiten der Thermometer, des Normalwiderstands und der Widerstandsmessbrücke zusammen, die durch Kalibrierungen bei der PTB bekannt sind. Weitere Unsicherheitsbeiträge und die Bilanzierung der Gesamtunsicherheit sind in Abschnitt 5.8 detailliert beschrieben.

4.6 Druckerzeugung und -messung

Eine nachträglich automatisierte Handspindelpresse der SITEC-Sieber Engineering AG wird zur Druckerzeugung eingesetzt. Ihr maximal zulässiger Betriebsdruck beträgt 100 MPa. Druck baut sie auf, indem sie die zu untersuchende und auch in ihrem Zylinder befindliche Flüssigkeit mit ihrem Kolben komprimiert. Anstelle ihres ursprünglichen Handrads besitzt sie eine fernsteuerbare elektromechanische Antriebseinheit. Die Antriebseinheit ist unter Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren und Wirkungsgradverlusten so ausgelegt, dass sie jederzeit über ausreichend großes Antriebsmoment zur Druckerzeugung und -änderung verfügt. Ein Schrittmotor ermöglicht zusammen mit hochübersetzenden Getrieben, den Kolben der Spindelpresse exakt zu positionieren und damit den Druck präzise einzustellen.

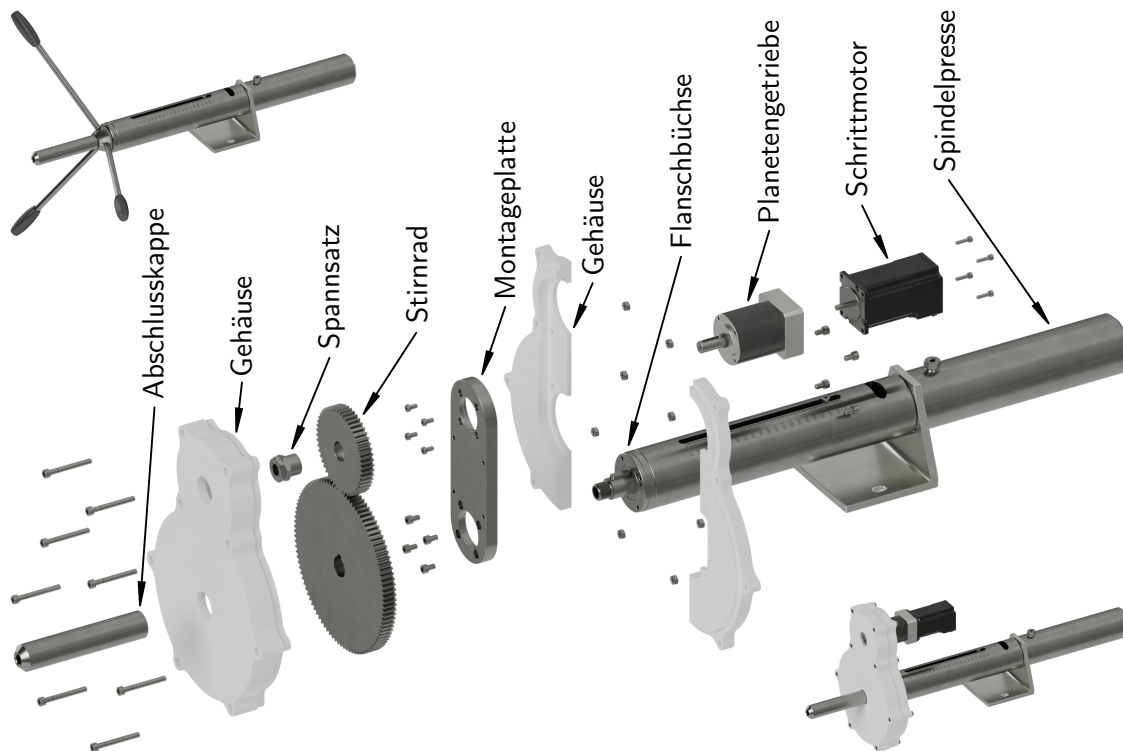


Abbildung 4.11: Konstruktion der automatisierten Handspindelpresse

Die Konstruktion der modifizierten Spindelpresse ist auf Abbildung 4.11 veranschaulicht. Der Schrittmotor der Nanotec Electronic GmbH & Co KG besitzt einen Schrittwinkel von $1,8^\circ$ bei Vollschritt-Auflösung. Er überträgt sein Drehmoment auf ein spielarmes zweistufiges Planetengetriebe der Neugart GmbH und ein nachgelagertes, individuell zusammengestelltes geradzahntes Stirnradgetriebe. Die Getriebe

haben Übersetzungsverhältnisse von 40:1 und 2:1 und wirken auf die Antriebswelle der Spindelpresse. Zusammen mit der inneren Übersetzung des Spindelantriebs ist ein Verfahren des Kolbens in Schritten von $0,125\text{ }\mu\text{m}$ auf seinem 200 mm langen Hubweg möglich. Schrittmotor und Planetengetriebe sind mit einer Montageplatte verschraubt, die wiederum mittels Schrauben mit der umgearbeiteten Flanschbüchse der Spindelpresse verbunden ist. Das Ritzel ist durch einen Wellenspannsatz auf der Abtriebswelle des Planetengetriebes angebracht. Die Verbindung von Zahnrad und Antriebswelle der Spindelpresse ist formschlüssig mit einer Passfeder gestaltet. Das Zahnrad ist axial durch die Abschlusskappe gesichert. Die Abschlusskappe stellt zudem einen Schutz vor der Gewindestange der Spindelpresse dar, die in Abhängigkeit von der Kolbenposition ausfährt. Um Verletzungen am Stirnradgetriebe zu vermeiden, ist es durch ein dreiteiliges Gehäuse unzugänglich abgedeckt.

Zur Druckmessung verfügt der Messplatz über zwei Referenzdruckanzeiger vom Typ RPM4 der Fluke Deutschland GmbH, die von der PTB kalibriert sind. Die Druckmessgeräte unterscheiden sich in ihren Messbereichen, die bei 20 MPa und 100 MPa enden. In den Geräten sind Messzellen von Paroscientific Inc. verbaut. Diese bestimmen den Druck jeweils anhand der Resonanzfrequenzverschiebung eines gabelförmigen Oszillators aus Quarzkristall, die sich bei Druckbelastung einstellt. Es kommen zwei Druckmessgeräte zum Einsatz, um sowohl bei niedrigen als auch hohen Drücken möglichst geringe Messunsicherheiten zu erzielen. Die Gesamtmessunsicherheit der Druckmessung ist in Abschnitt 5.8 beziffert.

Zum Schutz vor Überlastung wird das Druckmessgerät mit dem geringeren Messbereich druckabhängig durch ein Automatikventil vom übrigen Hydraulikbereich getrennt. Beim Automatikventil handelt es sich um ein modifiziertes Handventil der SITEC-Sieber Engineering AG. Wie bei der Spindelpresse wird statt des Handgriffs ein drehmomentstarker, elektromechanischer Antrieb genutzt. Die Konstruktion des Ventils ist auf Abbildung 4.12 veranschaulicht. Ein geradverzahntes Stirnrad ist mit einem Wellenspannsatz am Ventilschaft befestigt. Ein Stirnrad desselben Durchmessers ist ebenfalls durch einen Wellenspannsatz mit der Abtriebswelle eines zweistufigen Planetengetriebes verbunden, das ein Übersetzungsverhältnis von 40:1 besitzt und von einem Schrittmotor angetrieben wird. Das Stirnrad am Ventilschaft ist breiter als sein Gegenstück ausgeführt, da sich der Ventilschaft beim Öffnen und Schließen in der Höhe bewegt. So ist gewährleistet, dass das schmalere Zahnrad jederzeit voll im Eingriff ist und nicht überlastet wird. Die Einheit aus Planetengetriebe und Schrittmotor ist mit einem Motorträger verschraubt, der den Achsabstand der Zahn-

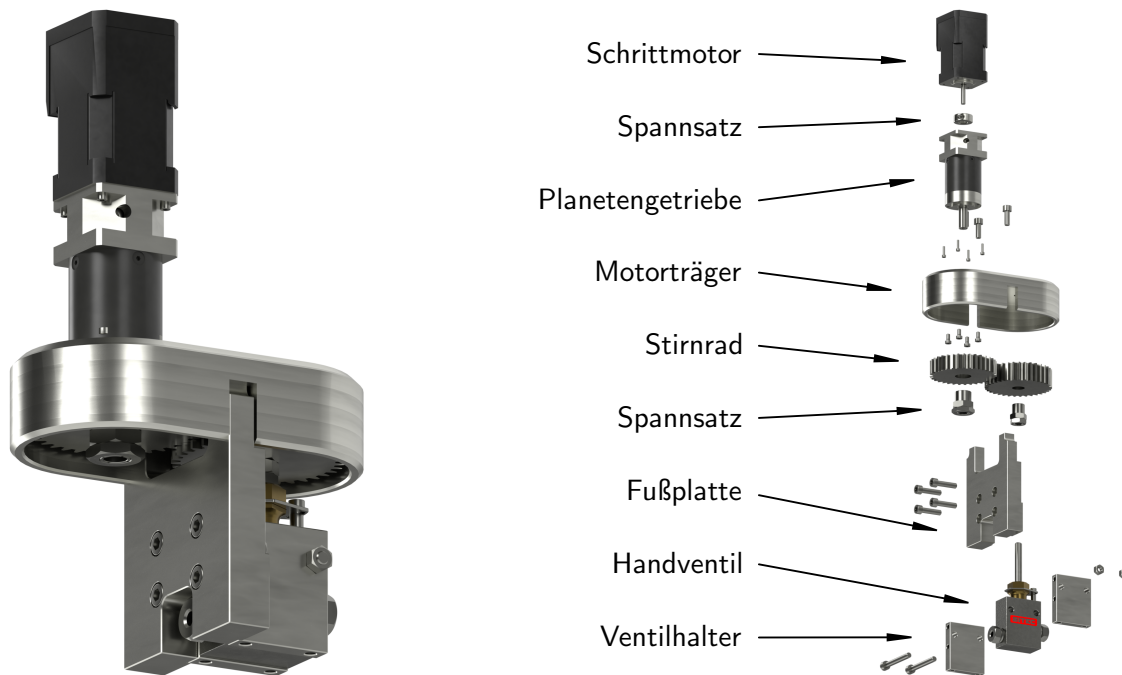


Abbildung 4.12: Konstruktion des automatisierten Handventils

räder vorgibt und diese aus Sicherheitsgründen abdeckt. Eine Fußplatte nimmt den Motorträger auf und positioniert ihn, wie auch den Ventilkörper samt Ventilhaltern.

Vor dem Befüllen mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit werden Druckmesszelle und Rohrleitungen zur Vermeidung von Verunreinigungen und Lufteinschlüssen mit Wasser gespült, getrocknet und evakuiert, wie in Abschnitt 5.7.1 näher beschrieben ist. Zur Evakuierung dient eine Scrollpumpe vom Typ XDS10 der Edwards Germany GmbH. Sie ist robust und weist eine hohe Verträglichkeit für den teilweise bei der Evakuierung der Druckmesszelle entstehenden Wasserdampf auf. Mit ihr ist ein minimaler Druck von 70 Pa zu erreichen. Während der Evakuierung kommen ein mechanisches Manometer und ein elektronisches Pirani-Vakuummeter zur Druckmessung zum Einsatz.

4.7 Hydraulikschaltplan

Die wesentlichen hydraulischen Komponenten des Messplatzes sind auf Abbildung 4.13 dargestellt. Der abgebildete Schaltplan veranschaulicht die Verschaltung der Komponenten und ihre gesamtheitliche Funktion. Rechts befindet sich der Badthermostat mit Rührantrieb und Heizung, an den zwecks Kühlung der nicht explizit gezeigte

4 Messplatz für Schallgeschwindigkeit

Kältethermostat angeschlossen ist. Im Badthermostaten ist die Druckmesszelle versenkt, die mittels Hochdruckrohren mit drei Zwei-Wege-Absperrventilen verbunden ist. Insgesamt sind fünf Hochdruckventile verbaut, die aus dem korrosionsbeständigen Edelstahl 1.4571 [92] bestehen. Die Ventile V2 bis V6 sind handbetätigt. Bei Ventil V6 handelt es sich um das Automatikventil, durch das das Druckmessgerät Z2 zum Schutz vor Überlast druckabhängig vom restlichen Aufbau getrennt wird. Die federbelasteten Sicherheitsventile V7 und V8 bewahren die gesamte Apparatur und speziell die Druckmessgeräte Z2 und Z3 vor unzulässig hohen Drücken. Sie sind auf Auslösedrücke von 21 MPa und 105 MPa eingestellt. Die Auslösedrücke liegen damit etwas höher als die Messbereichsendwerte der Druckmessgeräte, die 20 MPa und 100 MPa betragen. Sicherheits- und Hochdruckventile stammen, wie auch Hochdruckrohre und Spindelpresse, von der SITEC-Sieber Engineering AG.

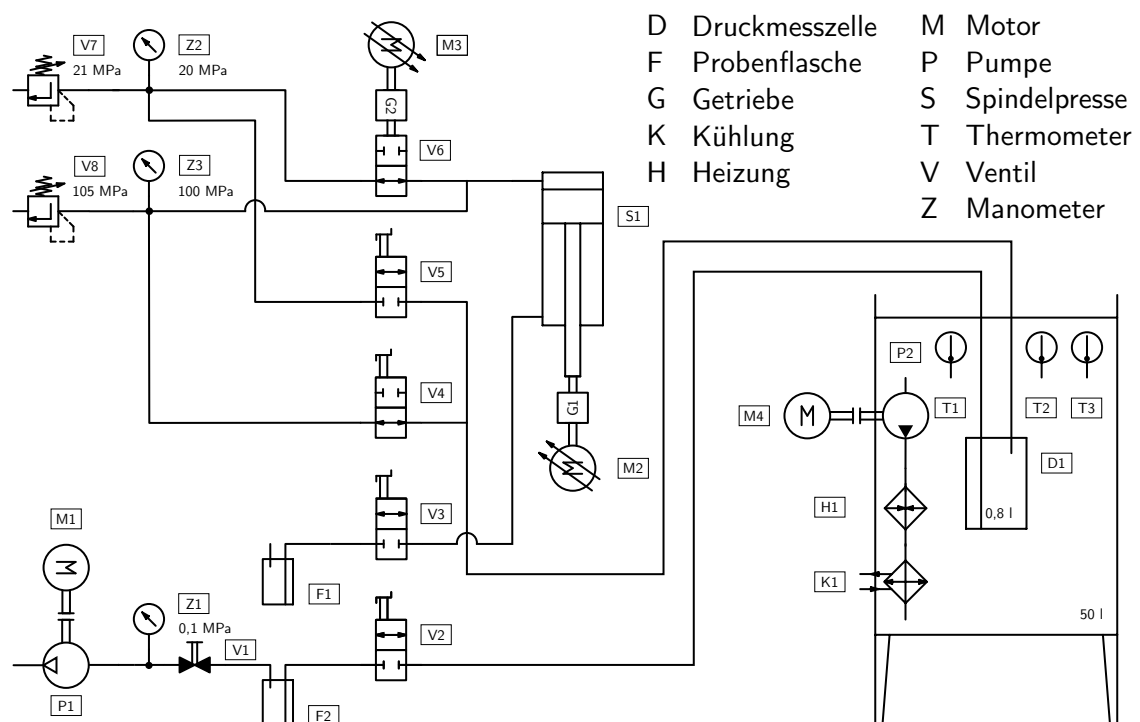


Abbildung 4.13: Hydraulischschaltplan des Messplatzes

Außerhalb des Hochdruckbereichs befindet sich die Vakuumpumpe. Diese ist links unten zusammen mit dem mechanischen Manometer abgebildet und wird zur Evakuierung von Druckmesszelle und Rohrleitungen verwendet. Die Probenflaschen F1 und F2 dienen dazu, eine zu untersuchende Flüssigkeit in die Druckmesszelle zu füllen und

diese nach den Messungen für anschließende Untersuchungen, wie zur Salinitätsbestimmung, wieder aufzufangen. Beim Evakuieren fungiert Probenflasche F2 auch als Kühlfalle, um die Vakuumpumpe vor Wasserdampf zu schützen. Die an den Probenflaschen eingesetzten Schläuche bestehen aus chemisch inertem Perfluoralkoxy-Polymer (PFA), einer Weiterentwicklung von Polytetrafluorethylen (PTFE), das nicht mit den Proben reagiert. Weil PFA zudem antiadhäsiv ist, sind die Schläuche gut zu reinigen.

Zur Evakuierung der Apparatur wird anstelle der Probenflasche F1 das nicht abgebildete Pirani-Vakuummeter an Ventil V3 montiert. Mit ihm wird der Druck an dem Ende der Apparatur gemessen und überwacht, das am weitesten von der Vakuumpumpe entfernt ist. Um Druckmesszelle und Rohrleitungen nach Abschluss einer Messkampagne zu spülen und zu trocknen, kommen an Ventil V3 nacheinander eine Wasser fördernde Peristaltikpumpe und eine Druckgasflasche mit künstlicher Luft zum Einsatz.

4.8 Signallaufplan

Sämtliche Messgeräte des Messplatzes sind zur übergeordneten Konfiguration, Steuerung und Datenerfassung mit einem PC verbunden. Das gilt auch für die beiden Thermostaten, die Steuereinheit des Magnetrührers sowie für die automatisierte Spindelpresse und das Automatikventil. Wie Abbildung 4.14 zeigt, kommuniziert der PC mittels eines LabVIEW-Programms mit Funktionsgenerator und Oszilloskop über den universellen seriellen Bus (USB). Der Befehls- und Datenaustausch mit Widerstandsmessbrücke, Druckmessgeräten, Thermostaten und schaltbarer Steckdosenleiste geschieht hingegen über den Recommended Standard 232 (RS-232) unter Nutzung eines RS-232-Umsetzers. Dieser wandelt die vom PC per USB erhaltenen Signale und gibt sie per RS-232 an die Geräte weiter. Unter Verwendung von zwei RS-485-Umsetzern interagiert der PC mit den Schrittmotoren von Spindelpresse und Automatikventil. So erhalten die Motoren Befehle mit einer Anzahl zu verfahrenender Schritte. Zudem informieren die Motoren darüber, wie viele Schritte sie aktuell von ihren festgelegten initialen Positionen zu Messbeginn entfernt sind. Damit sind Spindelposition und Ventilstellung jederzeit bekannt.

Die Satellitenfunkuhr stellt über Koaxialkabel mit Bayonet-Neill-Concelman-Verbindern (BNC) ihr 10 MHz TTL-Referenzsignal als Zeitbasis für Funktionsgenerator und Oszilloskop bereit. Der Funktionsgenerator sendet Anregungsimpulse über die passiven Schalter zu den Schallgeschwindigkeitssensoren. Die Schalter lenken

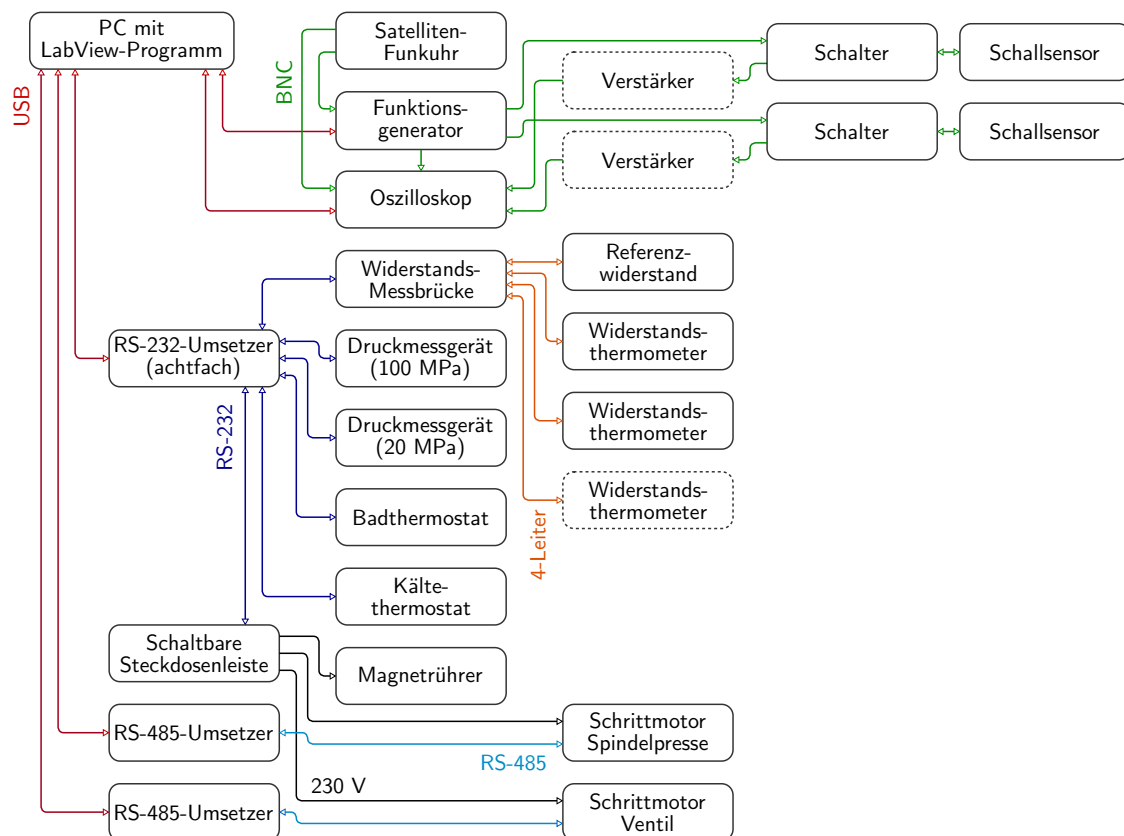


Abbildung 4.14: Signallaufplan des Messplatzes

von den Sensoren zurückgegebene Signale zur Erfassung ans Oszilloskop. Auf diesem Weg erhöhen Verstärker optional die Signalamplituden. Das geschieht allerdings nur in wenigen Fällen, denn das Signal-Rausch-Verhältnis ist meist so gut, dass es durch Verstärkung nicht zu verbessern ist. Durch ein gesondertes Signal löst der Funktionsgenerator die Datenerfassung des Oszilloskops zeitsynchron mit dem Aussenden eines Anregungssignals aus. Funktionsgenerator, Schalter, Schallgeschwindigkeitssensoren und Oszilloskop sind untereinander mit Koaxialkabeln verbunden, die einen Wellenwiderstand von $50\ \Omega$ haben.

Referenzwiderstand und Widerstandsthermometer sind mittels Vier-Leiter-Technik mit der Widerstandsmessbrücke verbunden. Die schaltbare Steckdosenleiste macht die Aktivierung und Deaktivierung des nicht fernsteuerbaren, manuell zu justierenden Magnetrührers möglich. Zudem dient die Steckdosenleiste dazu, die Stromversorgung der Schrittmotoren von Spindelpresse und Automatikventil in kritischen Betriebssituationen aus Sicherheitsgründen zu unterbrechen.

4.9 Computerprogramm

Ein speziell entwickeltes Computerprogramm ermöglicht den vollautomatischen Betrieb des Messplatzes. Es ist in der graphischen Programmiersprache LabVIEW geschrieben. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch das Übersichtsfenster seiner Benutzeroberfläche. Das Programm kontrolliert und steuert sämtliche Geräte, Apparate und Maschinen, die, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, mit dem PC verbunden sind. Es bietet zahlreiche Einstellmöglichkeiten, um verlässliche Kommunikation mit den Geräten herzustellen und deren Parametrierung vorzunehmen. Beispielsweise sind Messbereiche, Abtastraten und Auflösungen von Widerstandsmessbrücke, Druckmessgeräten und Oszilloskop einstellbar. Ebenso sind die Anregungssignale für die jeweils montierten Schallgeschwindigkeitssensoren konfigurierbar.

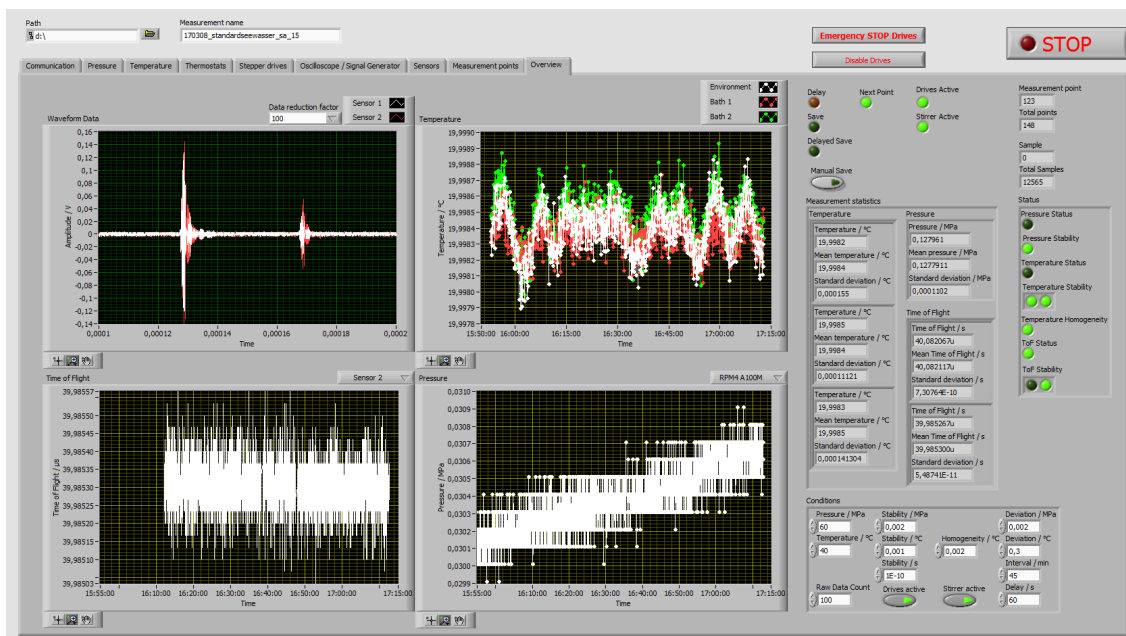


Abbildung 4.15: Bildschirmfoto des Computerprogramms

Über die Benutzeroberfläche können manuell die Bedingungen vorgegeben werden, unter denen die Schallgeschwindigkeit gemessen werden soll. Zielwerte für Temperatur und Druck sind wählbar. Außerdem erlaubt das Programm, maximal zulässige Abweichungen von diesen Zielwerten zu definieren. Es verarbeitet auch Vorgaben hinsichtlich erforderlicher Stabilitäten von Temperatur, Druck und Flugzeit innerhalb einer konfigurierbaren Messdauer. Gleiches gilt auch in Bezug auf die notwendige Temperaturhomogenität. Mit der Anzahl von Wiederholungsmessungen legt der

Benutzer fest, wie viele Rohdatensätzen mit den Schallgeschwindigkeitssensoren unter identischen Messbedingungen erfasst und für eine spätere, besonders detailgenaue Auswertung mit gesonderten Skripten gespeichert werden. Separate Schalter deaktivieren wahlweise die Thermostaten, den Magnetrührer und die Spindelpresse während der Messungen, wenn die vorgegebenen Messbedingungen erfüllt sind. Dadurch können Störungen der Schallgeschwindigkeitsmessungen vermieden werden, die eventuell von diesen Apparaten und Maschinen ausgehen.

Während des Betriebs ruft das Programm die erfassten Daten aller Messgeräte kontinuierlich ab und verarbeitet sie unmittelbar. Es speichert fortwährend Widerstände und Temperaturen der Thermometer, Druck und vorausgewertete Flugzeiten der Schallgeschwindigkeitssensoren. Sämtliche Messbedingungen werden ständig überwacht. Den Druck regelt die Software permanent und präzise mit einem Proportional-Regler [97]. Auf Grundlage des aktuellen Messwerts für den Druck wird die Kolbenposition der Spindelpresse bei Abweichungen vom Solldruck nachgeführt. Druckabhängig wird das Automatikventil geschlossen und geöffnet, um das Druckmessgerät mit dem geringeren Messbereich vor Überlastung zu schützen und es auch wieder für die Messung zu nutzen. Für den Benutzer relevante Daten werden numerisch und graphisch auf der Benutzeroberfläche dargestellt. Dazu zählen die Rohdaten der Schallgeschwindigkeitssensoren und insbesondere die Messwerte für Temperatur, Druck und Flugzeit. Neben den aktuellen Messwerten werden auch Mittelwerte und Standardabweichungen über die eingestellte Messdauer zur Stabilitätsbewertung angezeigt. Statusleuchten signalisieren leicht ablesbar, welche der vorgegebenen Bedingungen gegenwärtig erfüllt sind.

Zur automatischen Durchführung umfangreicher Messkampagnen verfügt das Programm über eine Importfunktion für eine textbasierte Steuerdatei, mit der alle zuvor beschriebenen Messbedingungen für zahlreiche Messpunkte zugleich vorgegeben werden können. Nach dem Einlesen einer solchen Datei arbeitet das Programm alle Messpunkte sequentiell ohne manuellen Eingriff ab, der aber jederzeit möglich ist, bis die Messkampagne abgeschlossen ist.

5 Bestimmung der Schallgeschwindigkeit

Mit dem Messplatz lässt sich die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten unter anderem deshalb hochgenau und mit besonders niedrigen Messunsicherheiten bestimmen, weil er nach Inbetriebnahme mittels zahlreicher Untersuchungen und sorgfältiger Analysen optimiert wurde. Die Optimierungen resultierten im zuverlässigen und sicheren Betrieb des Messplatzes. Vorrangig verbesserten sie die Messung und Ermittlung aller Größen, mit denen die Schallgeschwindigkeit nach Gleichung (3.6) oder Gleichung (3.9) berechnet wird. Das sind insbesondere die Pfadlänge/Pfadlängendifferenz, die Flugzeit/Flugzeitdifferenz, die Schallbeugung, die Temperatur und der Druck.

Im Folgenden sind sämtliche Messverfahren und Auswertemethoden anschaulich dargestellt, die bei Messungen mit dem Messplatz zur präzisen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit Anwendung finden. Zudem ist dargelegt, welche Hindernisse bei der Erfassung der Schallgeschwindigkeit identifiziert und daraufhin überwunden wurden und welche Schwierigkeiten bei Messungen dennoch auftreten. Darüber hinaus ist der Messplatz hinsichtlich seiner Eigenschaften und seines Leistungsvermögens charakterisiert. Anhand von Beobachtungen und Analysen erfolgt die qualitative Einordnung der verschiedenen Schallgeschwindigkeitssensoren. Insgesamt sind Struktur und Ablauf von Einzelmessungen und Messkampagnen beschrieben. Bilanzen veranschaulichen, wie sich die Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen zusammensetzen. Letztlich ist die Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmessung beziffert und es ist erläutert, wie diese mit den Messbedingungen variiert.

5.1 Signale

Für die Schallgeschwindigkeitssensoren kommen speziell angepasste und optimierte Kombinationen von Signalerzeugung, -erfassung und -aufbereitung zum Einsatz. Dadurch entstehen Signale von hoher Qualität, anhand derer die Flugzeit/-differenz verlässlich und genau zu messen ist. Nachfolgend ist ausgeführt, wie diese Kombinationen gestaltet sind und auf welchen Erkenntnissen sie beruhen.

5.1.1 Signale der Schallgeschwindigkeitssensoren

Signale der Schallgeschwindigkeitssensoren sind beispielhaft auf den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Die unterschiedlichen Funktionsweisen der vier Sensoren sind anhand der Graphiken anschaulich zu unterscheiden. Abbildung 5.1 gibt Signalverläufe der Sensoren SV Xchange und miniSVS wieder, die auf dem in Abschnitt 3.1.2 erläuterten Impuls-Echo-Verfahren basieren. Abbildung 5.2 repräsentiert mit einem Signalverlauf die beiden Sensoren aus Eigenentwicklung, die das in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren nutzen.

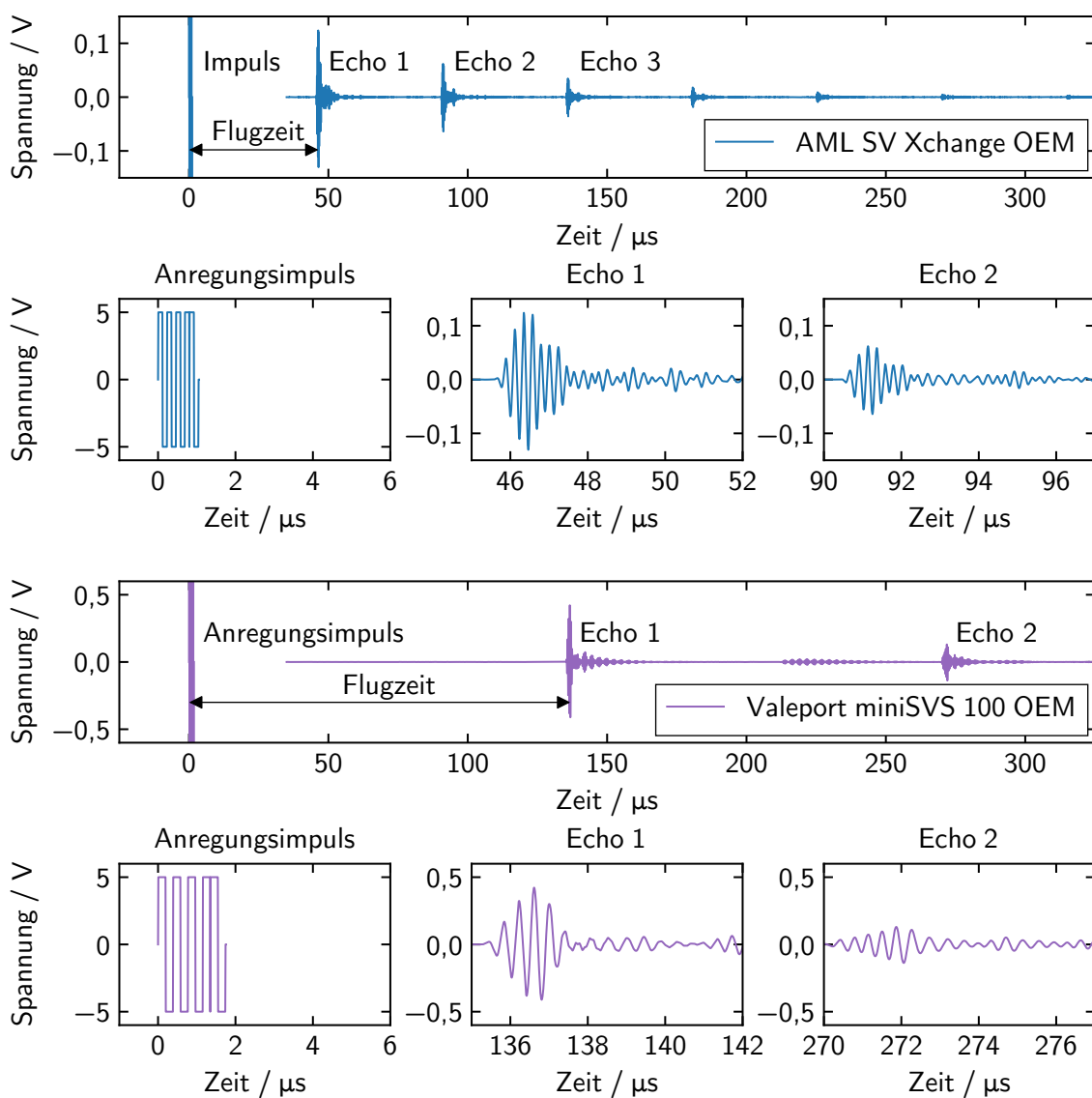


Abbildung 5.1: Zeitsignale der kommerziellen Schallgeschwindigkeitssensoren

Die abgebildeten Zeitsignale zeigen zum Zeitpunkt von null Mikrosekunden jeweils den zum Schallwandler gesandten elektrischen Anregungsimpuls und im weiteren Verlauf die Echos dieses Impulses. Bei den kommerziellen Sensoren durchquert der Impuls die zu untersuchende Flüssigkeit zweimal entlang des Sensorpfades, vom Schallwandler zum Reflektor und entgegengesetzt, bis er als Echo detektiert wird. Die weiteren Echos legen entsprechend Vielfache dieser Strecke zurück. Die Flugzeit des Impulses wird, wie auf Abbildung 5.1 dargestellt, als zeitliche Differenz zwischen Anregungsimpuls und erstem Echo gemessen. Auf Grund der verschiedenen langen Messpfade unterscheiden sich die mit den beiden kommerziellen Sensoren ermittelten Flugzeiten etwa um den Faktor drei.

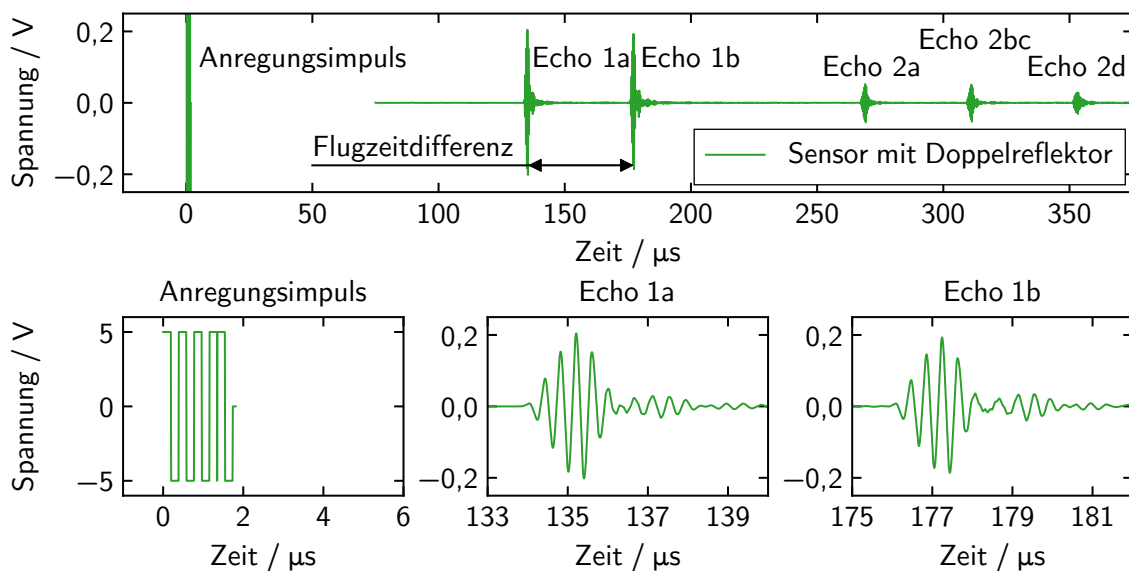


Abbildung 5.2: Zeitsignal eines Schallgeschwindigkeitssensors mit Doppelreflektor

Bei den Sensoren mit Doppelreflektor wird der ausgesandte Impuls von den zwei Reflexionsflächen in Form der beiden gesonderten ersten Echos 1a und 1b zurückgeworfen. Diese treffen wegen der unterschiedlich langen Sensorpfade zu ungleichen Zeitpunkten am Schallwandler ein. Für jedes Echo, das erneut zum Doppelreflektor läuft, kehren wiederum zwei Echos zum Schallwandler zurück. So entstehen die drei zweiten Echos 2a, 2bc und 2d. Dabei ist Echo 2bc eine Überlagerung aus zwei einzelnen Echos. Bei diesen Sensoren wird die Flugzeitdifferenz als Dauer zwischen den Echos 1a und 1b gemessen. Während dieser Dauer hat das länger laufende Echo 1b den Abstand zwischen den Reflexionsflächen des Doppelreflektors, also die Pfadlängendifferenz, zweimal überwunden.

Wie die vergrößerten Ausschnitte der Zeitverläufe zeigen, werden für die Sensoren ähnliche Anregungsimpulse verwendet. Diese sind im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Ausschnitte offenbaren auch, dass der Signalverlust beim SV Xchange am stärksten ist. Die Amplitude seines ersten Echos ist um den Faktor 40 geringer als die des Anregungsimpulses. Für den miniSVS beträgt der Faktor etwa zwölf. Da sich die Schallenergie bei den Sensoren mit Doppelreflektor auf zwei Echos aufteilt, sind deren Amplituden nur halb so groß wie beim minSVS. Zudem ist ersichtlich, dass die Echos 1a und 1b identisch geformt sind. Das gilt für die ersten beiden Echos der kommerziellen Sensoren nicht oder nur begrenzt. Diese Tatsache ist für die genaue Messung der Flugzeit beziehungsweise Flugzeitdifferenz relevant.

5.1.2 Signalerzeugung

Zur Signalerzeugung werden Anregungsimpulse verwendet, die mit Erkenntnissen aus detaillierten Analysen gestaltet und optimiert wurden. Sie generieren bei sämtlichen Messbedingungen Echos mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis, die zudem größtenteils frei von Störungen sind. Folglich stellen diese Echos eine sehr gute Ausgangslage für zuverlässige und exakte Messungen der Flugzeit/-differenz dar.

Die bereits auf den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigten Anregungsimpulse basieren auf Rechtecksignalen, weil diese im Vergleich mit anderen Signalformen die meiste Energie zur Schallerzeugung liefern. Die maximale Ausgangsspannung des Funktionsgenerators von 5 Volt wird als Signalamplitude genutzt. Hintergrund ist, dass eine kleinere Amplitude ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Eine deutlich größere birgt hingegen die Gefahr von nichtlinearen Verzerrungen bei der elektromechanischen Übertragung durch die Schallwandler. Zudem erhöht sie den Energieeintrag in die Probe stark und wirkt sich dadurch nachteilig aus.

Dreieinhalb energieeintragende Schwingungsperioden haben sich als ideal herausgestellt, um möglichst lange Echos mit dennoch eindeutigen Extrema zu erzeugen. Weniger Schwingungsperioden resultieren in Echos mit erheblich geringeren Maximalamplituden. Mehr Schwingungsperioden verursachen Sättigungseffekte, so dass sich die Extrema vergleichbarer Echos nicht generell an denselben Positionen befinden, sondern zwischen Schwingungsperioden ähnlicher Amplitude springen. Außerdem klingen zeitlich ausgedehnte Impulse erst spät ab, so dass ihre Restschwingungen nachfolgende Echos störend überlagern. Das gilt insbesondere für die Sensoren mit Doppelreflektor, bei denen der zeitliche Abstand zwischen den Echos gering ist.

Um Restschwingungen und aus ihnen folgende Störungen generell zu minimieren, schließen die verwendeten Anregungsimpulse jeweils mit einer gegenphasigen Schwingungsperiode ab. Diese bremst den Schallwandler nach der Anregung wirkungsvoll und verhindert sein freies Nachschwingen.

Die Anregungsimpulse versetzen die Schallwandler der Sensoren jeweils mit deren Resonanzfrequenzen von 2,60 MHz oder 4,34 MHz in Schwingungen, wobei die Resonanzfrequenzen durch vorausgegangene Untersuchungen genau bekannt sind. Dadurch wird elektrische Energie effektiv in Schallenergie gewandelt, so dass Signale mit größtmöglicher Amplitude entstehen. Frequenzdurchläufe über die Resonanzfrequenzen der Schallwandler hinweg haben sich als weniger gut geeignet erwiesen, weil die Schallwandler nur schmalbandig arbeiten. Weiterhin sind Frequenzdurchläufe zeitlich ausgedehnt, wodurch es zu den bereits genannten Störungen durch Restschwingungen kommt. Thermodynamisch betrachtet, werden kleine Frequenzen für die Anregungssignale genutzt, die in Kombination mit den gewählten geringen Signalamplituden die direkte Messung der thermodynamischen Schallgeschwindigkeit ermöglichen. Dabei ist letztere die Geschwindigkeit, mit der sich Druckwellen unabhängig von ihrer Frequenz und Amplitude in einem Medium ausbreiten [8,20,43].

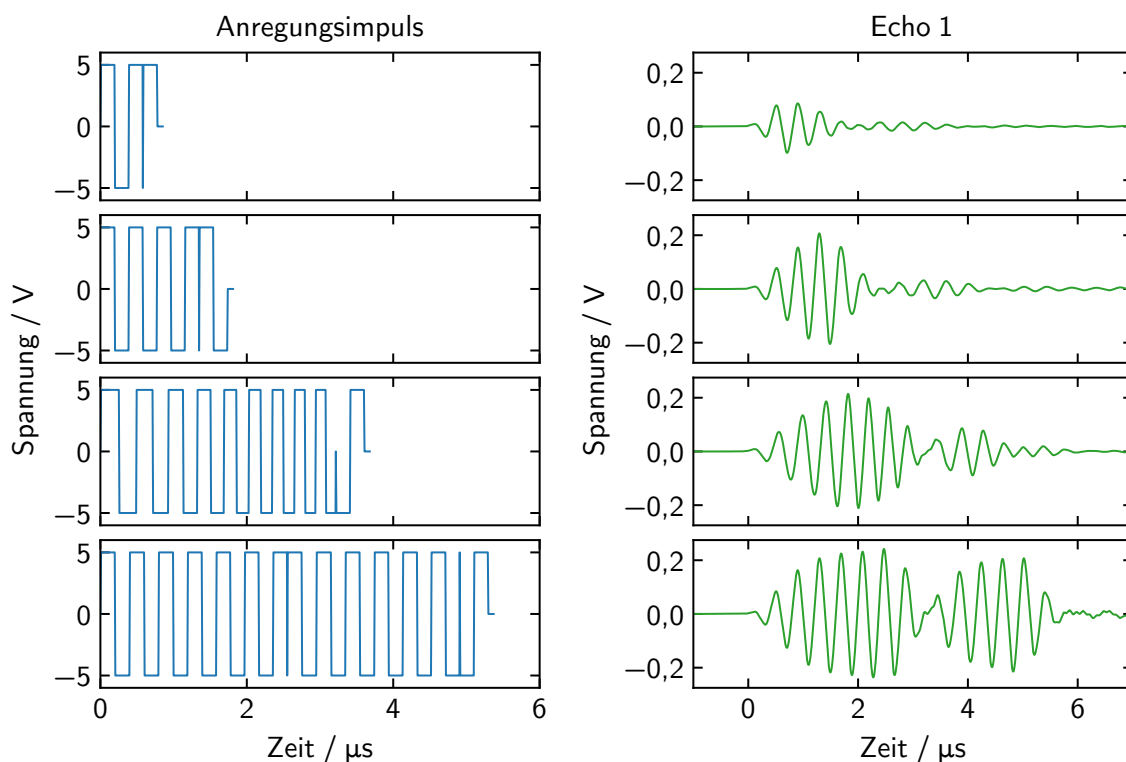


Abbildung 5.3: Anregungsimpulse und deren Echos im Vergleich

Zur Veranschaulichung der erläuterten Effekte zeigen die Abbildungen 5.3 und 5.4 einige der vielen untersuchten Anregungsimpulse zusammen mit ihren Echos. Der oben auf Abbildung 5.3 dargestellte Anregungsimpuls erstreckt sich mit einer Frequenz von 2,6 MHz über eineinhalb anregende und eine halbe verzögernde Schwingungsperiode. Beim Impuls darunter handelt es sich um den zuvor beschriebenen, der für den miniSVS und die Stufensensoren eingesetzt wird. Der dritte Impuls von oben durchläuft mit seinen neun Perioden Frequenzen von 1,9 MHz bis 3,3 MHz. Eine zehnte Periode dient der Schwingungsberuhigung. Der unterste Impuls besteht aus zwei gegenphasigen Schwingungspaketen, genauso wie der unten auf Abbildung 5.4 dargestellte. Letzterer besitzt jedoch variierende Amplituden, so dass die Extrema in seinen Echos trotz Sättigungseffekten immer an denselben Positionen auftreten.

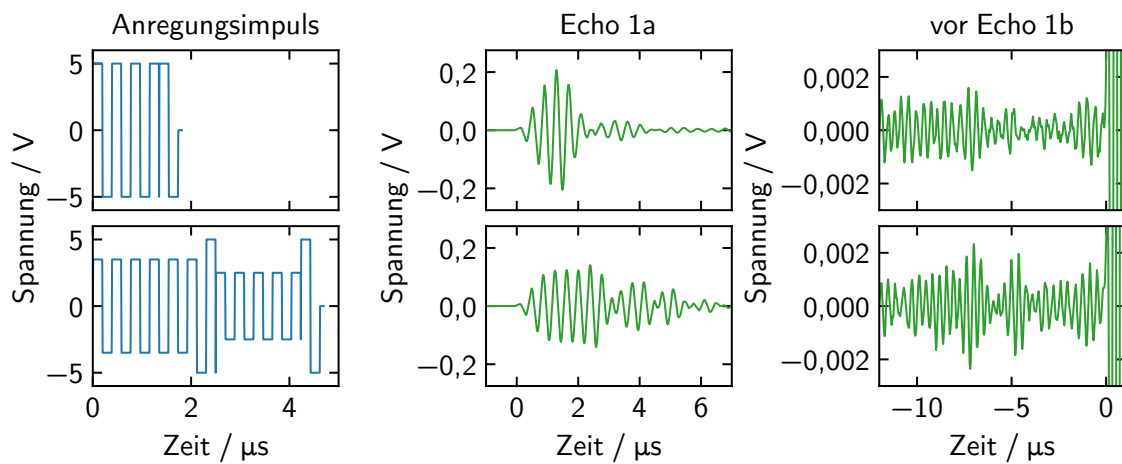


Abbildung 5.4: Anregungsimpulse und deren Echos im Vergleich

Die Echos der drei zuletzt genannten Impulse eignen sich wegen ihrer kontinuierlichen oder einmaligen Phasenänderung besonders für die präzise Flugzeitmessung mittels Kreuzkorrelation, siehe Abschnitt 5.2. Allerdings klingen sie auf Grund ihrer Dauer spät ab, wie Abbildung 5.4 zu entnehmen ist. So überlagert das abklingende Echo 1a das nachfolgende Echo 1b mit deutlich größerer Amplitude als es bei Verwendung des kürzeren Impulses der Fall ist. Dementsprechend beeinträchtigen lange Impulse die Flugzeitmessung mehr, als dass sie ihr nutzen.

5.1.3 Signalerfassung

Anfänglich vorgenommene Untersuchungen ergaben, dass hohe Abtastraten bei der Signalerfassung die Genauigkeit der Flugzeitmessung fördern. Deshalb wird bei den

Messungen die maximale Abtastrate des Oszilloskops genutzt, die im zweikanaligen Betrieb 10 GHz beträgt. Außerdem passt eine Routine des Computerprogramms den Spannungsmessbereich des Oszilloskops für jede Messung automatisch so an, dass Signale stets unter Ausnutzung der vollen Auflösung von 8 Bit erfasst werden. Die Signale werden jeweils über eine Dauer von 300 ms aufgenommen, wodurch das Oszilloskop pro Messung drei Millionen Datenpunkte speichert.

An Abbildung 5.5 ist beispielhaft nachzuvollziehen, wie sich die Abtastrate auf die Messung der Flugzeit auswirkt. Die gezeigten Ergebnisse beruhen auf Signalen, die mit dem miniSVS in Wasser gemessen wurden. Auf den drei Diagrammen sind relative Standardabweichungen der Flugzeit für fünf Temperaturen im Bereich von 1°C bis 30°C dargestellt. Die auf den verschiedenen Diagrammen gezeigten Flugzeiten beruhen auf denselben Signalverläufen, sind jedoch Resultate unterschiedlicher Auswerteverfahren. Die eingesetzten Auswerteverfahren nutzten unterschiedliche Merkmale des ersten Echos im Signalverlauf zur Flugzeitbestimmung. Es dienten einerseits der siebte Nulldurchgang und andererseits das Minimum des Echos als Merkmale. Im dritten Fall war es das Maximum der Hüllkurve, die das Echo umhüllt. Näheres zu den Auswerteverfahren ist Abschnitt 5.2 zu entnehmen. Die abgebildeten relativen Standardabweichungen der Flugzeit basieren auf je 100 Wiederholungsmessungen, die unter identischen Temperaturen und Bedingungen durchgeführt wurden. Jedes Diagramm zeigt Kurven für neun Abtastraten von 25 MHz bis 10 GHz im Vergleich.

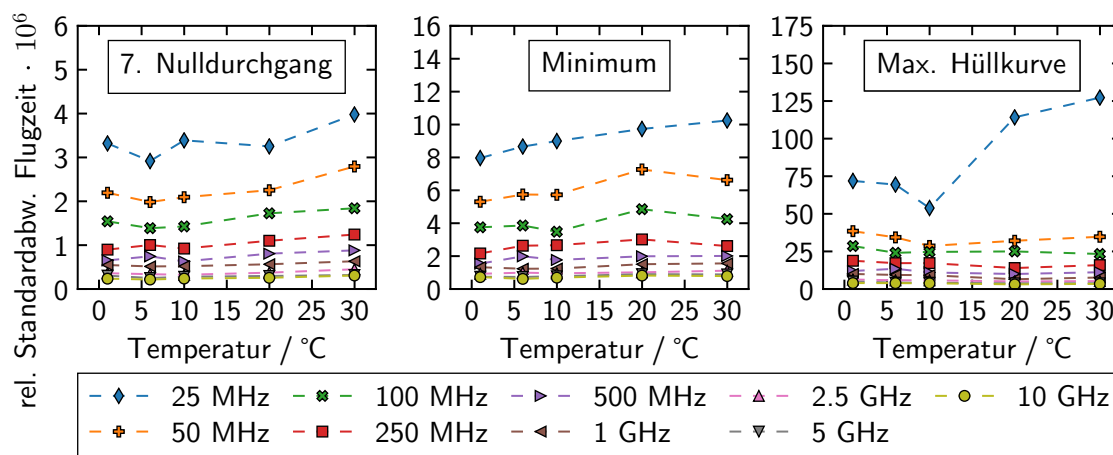


Abbildung 5.5: Einfluss der Abtastrate auf Messung der Flugzeit

Unabhängig vom Auswerteverfahren ist die relative Standardabweichung der Flugzeit bei der niedrigsten Abtastrate von 25 MHz am größten. Mit steigender Abtastrate

nimmt sie nichtlinear ab und erreicht bei 10 GHz ihr Minimum. Für die drei verwendeten Auswerteverfahren reduziert sie sich konkret von $4 \cdot 10^{-6}$, $10 \cdot 10^{-6}$ und $130 \cdot 10^{-6}$ auf $0,3 \cdot 10^{-6}$, $0,8 \cdot 10^{-6}$ und $4 \cdot 10^{-6}$. Demzufolge ist die Flugzeit umso genauer und schwankungsärmer zu messen, je hochfrequenter die Signale der Schallgeschwindigkeitssensoren abgetastet werden.

5.1.4 Signalaufbereitung

Die erfassten Zeitsignale der Schallgeschwindigkeitssensoren werden vor ihrer Auswertung einer Signalaufbereitung unterzogen. Die Aufbereitung eliminiert Störungen und verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis. Zudem erhöht sie sowohl die zeitliche als auch die Amplitudenauflösung der Signale. Abbildung 5.6 veranschaulicht die Schritte und den Ablauf der Signalaufbereitung.

Die Aufbereitung eines Zeitsignals beginnt mit der Wahl eines Ausschnitts, der die für die Flugzeitmessung erforderlichen Echos enthält. Der Ausschnitt wird dabei so gewählt, dass die Anzahl seiner Datenpunkte einer Potenz von zwei entspricht. Daran schließt sich die Transformation der ausgewählten Rohdaten vom Zeitbereich in den Frequenzbereich mittels diskreter Fourier-Transformation (DFT) an. Auf Grund der besonderen Anzahl von Datenpunkten geschieht diese Transformation numerisch sehr effizient mit der schnellen Fourier-Transformation (FFT), einer Variante der DFT [64, 98].

Das auf diese Art berechnete Amplitudenspektrum der Rohdaten weist im Bereich um 2,6 MHz markante und erwartbare Ausschläge auf, da der Sensor mit dieser Frequenz betrieben wird. Auch im Frequenzbereich von 500 MHz bis 5 GHz sind einige größere Amplituden erkennbar. Es handelt sich um hochfrequente Störungen der Messung. Weitere Störungen existieren im gesamten Frequenzbereich, sind auf der Abbildung wegen vergleichsweise geringer Amplituden jedoch kaum oder nicht ersichtlich.

Das Amplitudenspektrum wird vom Großteil aller Störungen durch Bandpass-Filterung befreit, indem die Amplituden für Frequenzen unterhalb von 500 kHz und oberhalb von 9,5 MHz zu null gesetzt werden. Der Frequenzbereich dazwischen enthält die Informationen, die für die genaue Beschreibung der Echos relevant und wichtig sind, und bleibt daher unverändert. Der Gleichanteil des zu Grunde liegenden Zeitsignals ist durch die Amplitude bei null Hertz repräsentiert und wird durch Amplitudenveränderung auf null ausgelöscht.

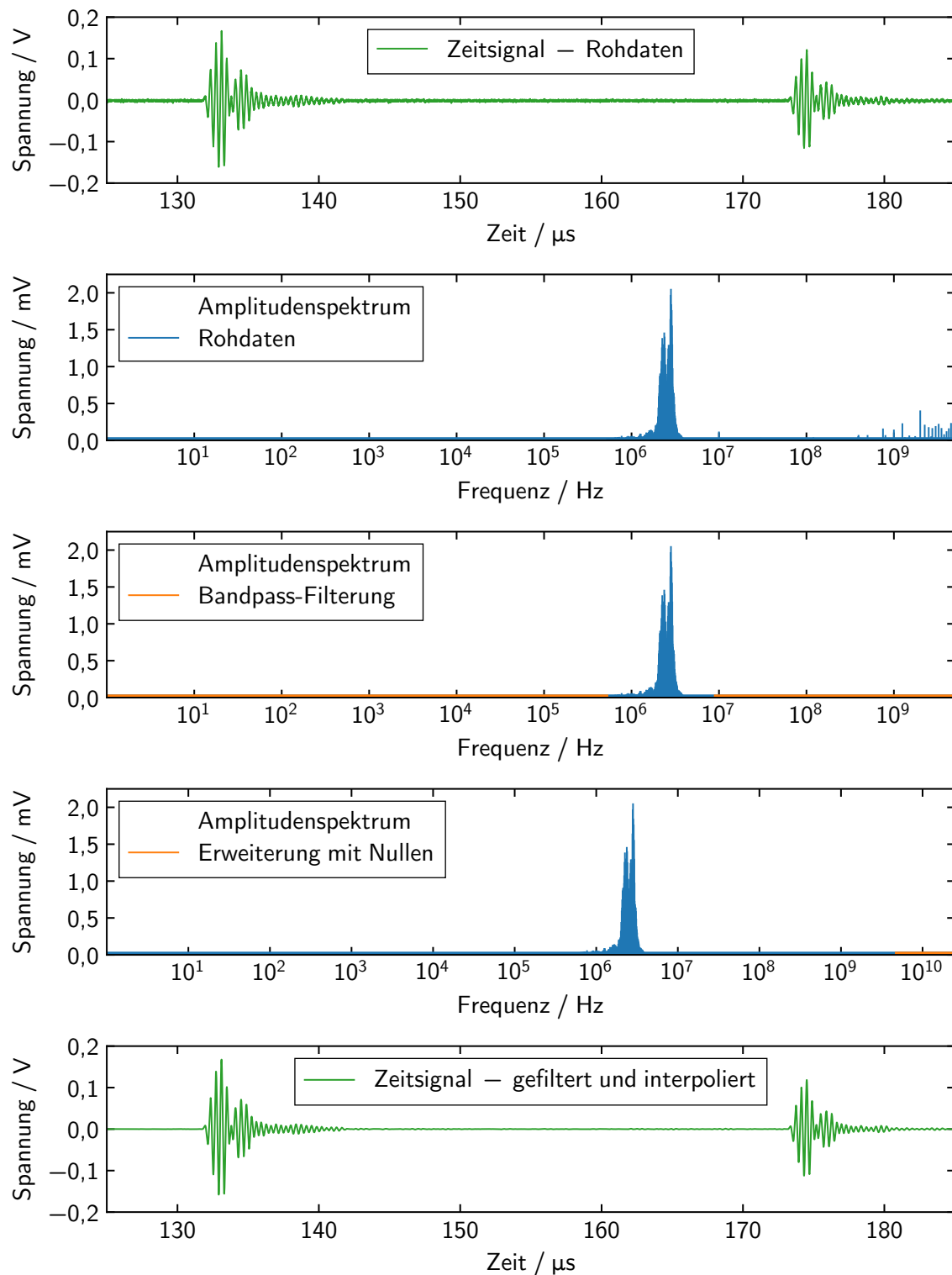


Abbildung 5.6: Signalaufbereitung eines Zeitsignals

Wie im vorigen Abschnitt dargelegt, begünstigen höhere Abtastraten genauere Flugzeitmessungen. Deshalb wird die zeitliche Auflösung des Signals durch Interpolation weiter erhöht. Die Interpolation erfolgt durch eine Erweiterung des Amplitudenspektrums mit Nullen. Die Erweiterung betrifft Frequenzen oberhalb von 5 GHz bis hin zu 20 GHz. Mit der Umkehrfunktion der schnellen Fourier-Transformation (iFFT) wird das gefilterte und erweiterte Amplitudenspektrum vom Frequenzbereich wieder zurück in den Zeitbereich transformiert [64, 98].

Im Ergebnis liegt der anfangs ausgewählte Ausschnitt des Zeitsignals in deutlich verbesserter Qualität vor. Das Signal ist sowohl vom Gleichanteil als auch von nieder- und hochfrequenten Störungen befreit, wie im visuellen Vergleich mit dem Zeitsignal der Rohdaten offensichtlich ist. Weil das auf der Fourier-Transformationen basierende Bandpassfilter, anders als die meisten Analog- und Digitalfilter, keine Phasenverschiebung als Nebeneffekt mit sich bringt, sind die Phasenlagen einzelner Schwingungen und der Echos insgesamt unverändert. Die zeitliche Auflösung des aufbereiteten Signals ist um den Faktor vier größer als zuvor. Auch an den neu hinzugekommen Stützstellen ist der Signalverlauf akkurat, weil sämtliche Frequenzen bei der Interpolation mittels FFT, im Gegensatz zu anderen Methoden, Berücksichtigung finden. Die Signalverzerrungen, die infolge der auf 8 Bit limitierten Amplitudenauflösung des Oszilloskops entstehen, sind durch die Fourier-Transformationen kompensiert. Zudem beträgt die Amplitudenauflösung des resultierenden Signals durch den Einsatz einer entsprechend gewählten iFFT nicht mehr 8 Bit, sondern erhebliche höhere 64 Bit [64, 98]. So ist die Flugzeit anhand des aufbereiteten Zeitsignals insgesamt wesentlich genauer zu messen als auf Basis der Rohdaten.

5.2 Flugzeit/Flugzeitdifferenz

Je nach Funktionsweise der Schallgeschwindigkeitssensoren sind für die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit einerseits die Flugzeit oder andererseits die Flugzeitdifferenz wichtig. Da die genaue Messung der Flugzeitdifferenz andere Anforderungen stellt als die der Flugzeit, kommen zwei verschiedene Auswerteverfahren zum Einsatz. Diese gingen als Weiterentwicklungen aus Vergleichen und Analysen von etablierten Auswerteverfahren hervor. Sie sind speziell auf die unterschiedlichen Signalverläufe und -charakteristiken der Sensoren angepasst und liefern deshalb verlässliche und präzise Ergebnisse.

5.2.1 Messung der Flugzeit

Bei Verwendung der beiden kommerziellen Schallgeschwindigkeitssensoren wird die Flugzeit gemessen. Zu diesem Zweck kommt ein vergleichsweise simples und wenig aufwendiges Auswerteverfahren zum Einsatz. Es liefert genauere Flugzeiten als die Kreuzkorrelation, obwohl diese den Stand der Technik beim zu Grunde liegenden Impuls-Echo-Verfahren darstellt, siehe Abschnitt 3.1.2. Ursache ist, dass sich bei miniSVS und SV Xchange Anregungsimpuls und aufeinander folgende Echos nur eingeschränkt für die Kreuzkorrelation eignen, da sie sich teils erheblich in ihrer Gestalt unterscheiden, vergleiche Abbildung 5.1. Demzufolge ist die Genauigkeit der Kreuzkorrelation beeinträchtigt, wodurch ihre Ergebnisse merklich variieren.

So wird die Flugzeit als Differenz zwischen dem Aussendezeitpunkt des Anregungsimpulses und einem Zeitpunkt gemessen, der sich aus der zeitlichen Mittelung mehrerer Nulldurchgänge des ersten Echos ergibt. Die Mittelung mehrerer einzelner Signalmerkmale minimiert die Auswirkungen von leichten Signalvariationen und sorgt dadurch für stabile und robuste Ergebnisse. Nulldurchgänge werden ausgewertet, da es sich um diejenigen Signalmerkmale handelt, die mit größter Sensitivität und Genauigkeit zu detektieren sind.

Abbildung 5.7 macht diese Tatsache deutlich. Das obere Diagramm zeigt das Zeitsignal eines Echos mit diversen markierten Signalmerkmalen. Darunter ist die zeitliche Ableitung des Zeitsignals abgebildet, wobei die Markierungen aus dem oberen Diagramm unter Beibehaltung ihrer zeitlichen Positionen ebenfalls eingezeichnet sind. Es ist offensichtlich, dass die exakte Detektion von Minimum, Maximum und Maximum der Hüllkurve mit einer Sensitivität von null erschwert ist. Selbst einfache Schwellwerte sind besser zu erfassen. Mit der größten Sensitivität sind eindeutig Nulldurchgänge zu bestimmen.

Durch Mittelung des zweiten, dritten, vierten und fünften markierten Nulldurchgangs gelingt eine sehr genaue Flugzeitmessung. Den Grund dafür offenbart Abbildung 5.8. Sie zeigt sechs Echos und deren Hüllkurven, die bei verschiedenen Temperaturen und Drücken in Wasser und Seewasser mit dem miniSVS gemessen wurden. Es ist ersichtlich, dass die Positionen von Minimum und Maximum in den normierten Zeitverläufen je nach Messbedingungen zeitlich variieren. Das gilt auch für das Maximum der Hüllkurve. Ebenso sind die Nulldurchgänge betroffen. Die Positionen der frühen Nulldurchgänge verändern sich jedoch weniger stark als die der späteren oder die von Minimum und Maximum. Dementsprechend ist es sinnvoll, die

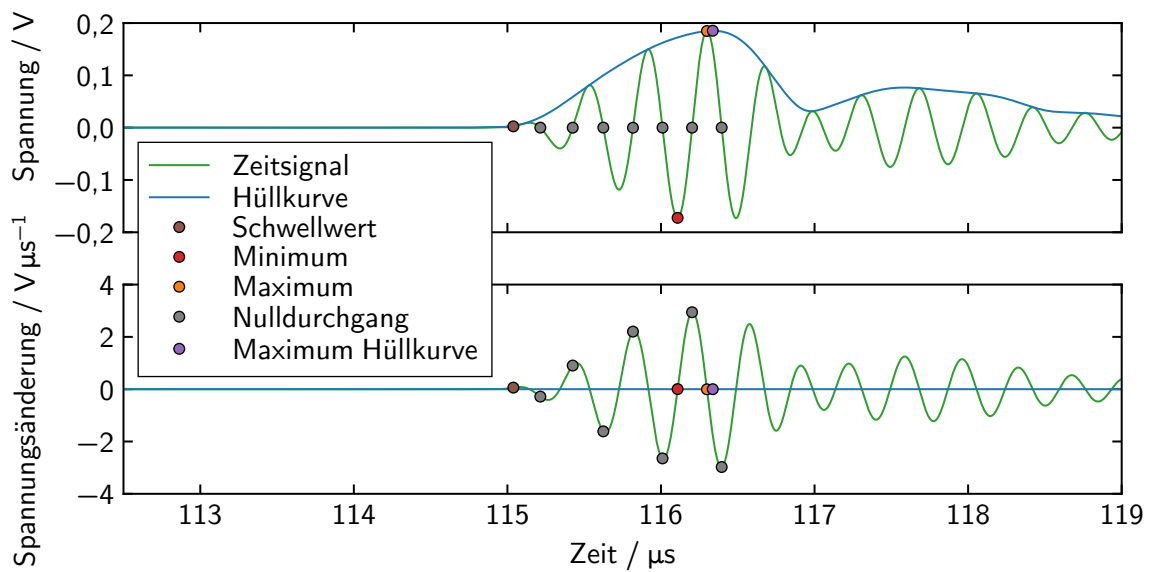


Abbildung 5.7: Sensitivitäten bei der Detektion von Signalmerkmalen im Vergleich

frühen Nulldurchgänge für die Flugzeitmessung zu nutzen, damit sich die durch den Schallwandler verursachten Verschiebungen nur wenig nachteilig auswirken. Das gilt insbesondere, weil sich die Verschiebungen nicht grundsätzlich vermeiden lassen. Sie treten auf, da sich die Übertragungsfunktion eines piezokeramischen Schallwandlers zwangsläufig etwas mit den Messbedingungen verändert. Der erste Nulldurchgang bleibt ungenutzt, denn durch das noch schwache Signal ist er unzuverlässig.

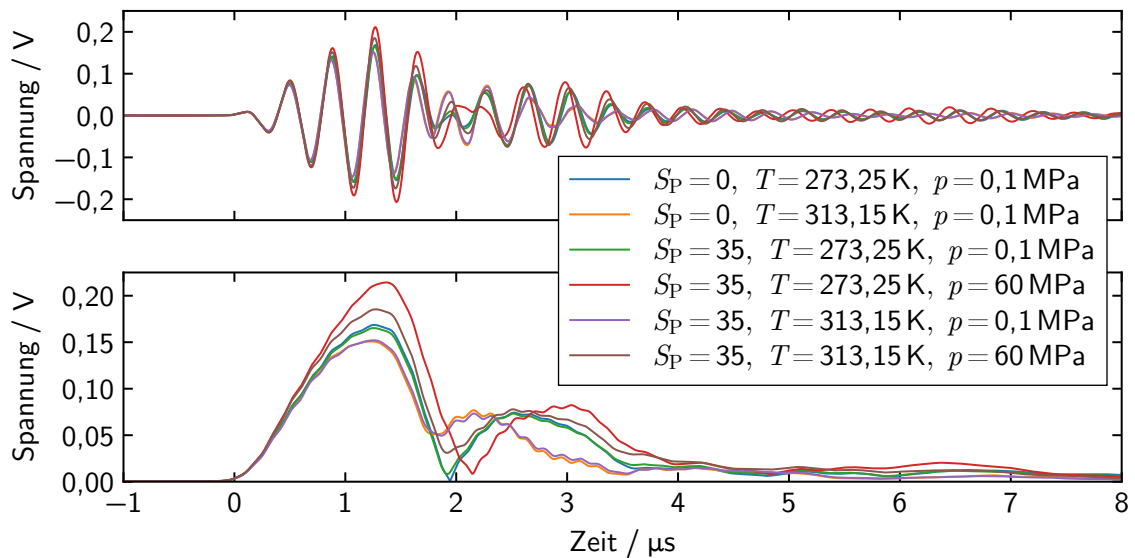


Abbildung 5.8: Zeitsignale (oben) und Einhüllende (unten) erster Echos im Vergleich

5.2.2 Messung der Flugzeitdifferenz

Kommen die Schallgeschwindigkeitssensoren aus Eigenentwicklung zum Einsatz, wird die Flugzeitdifferenz gemessen. Das gelingt für das zu Grunde liegende Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren gemäß Stand der Technik am genauesten mittels Kreuzkorrelation, siehe Abschnitt 3.1.3. Tatsächlich trifft das auch bei Nutzung der beiden Stufensensoren mit Doppelpfad zu, wie zahlreiche durchgeführte Untersuchungen belegen. Bei der Kreuzkorrelation werden die Zeitsignale der Echos 1a und 1b, die von einem einzelnen Impuls ausgehen, Messpunkt für Messpunkt gegeneinander verschoben. Für jeden Schritt wird dabei die Übereinstimmung der Signale berechnet. Ergebnis ist eine Korrelationsfunktion, die den ursprünglichen Echos ähnelt, wie an Abbildung 5.9 nachzuvollziehen ist. Die Position ihres Maximums markiert die zeitliche Verschiebung, bei der die Übereinstimmung der überlagerten Echos am größten ist. Diese zeitliche Verschiebung entspricht der gesuchten Flugzeitdifferenz.

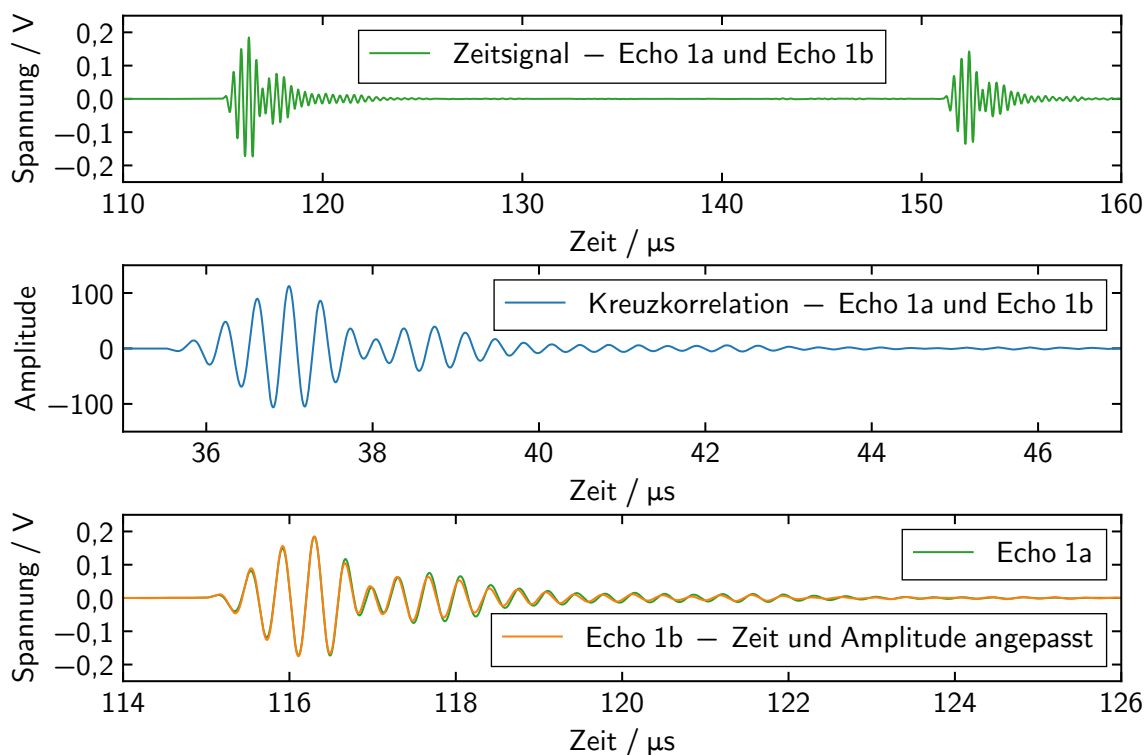


Abbildung 5.9: Messung der Flugzeitdifferenz durch Kreuzkorrelation der Echos

Den beschriebenen Zusammenhang veranschaulicht die unten auf der Abbildung gezeigte Überlagerung der Echos. Bei dieser ist Echo 1b um die Zeit vorgezogen, die die Korrelationsfunktion mit der Position ihres Maximums vorgibt. Zudem ist

die Amplitude von Echo 1b auf die von Echo 1a angeglichen. Diese Darstellung macht sowohl die ausgeprägte Ähnlichkeit der Echos als auch deren ausgezeichnete Übereinstimmung deutlich. Insbesondere weil sich die beiden Echos auf Grund von Messprinzip und innovativem Doppelreflektor stark ähneln, ist ihre Flugzeitdifferenz durch Kreuzkorrelation äußerst präzise zu bestimmen.

Zur Messung der Flugzeitdifferenz kommt anstelle der bewährten eine speziell angewandte Kreuzkorrelation zum Einsatz. Diese liefert noch stabilere und genauere Ergebnisse, wie detaillierte Analysen ergaben. Bei diesem weiterentwickelten Auswerteverfahren wird nicht, wie bewährt [72–77], das vollständige Echo 1a, sondern nur ein Teil von ihm mit Echo 1b zur bestmöglichen Übereinstimmung gebracht. Es handelt sich um den anfänglichen Teil des Echos, der mit dreieinhalb Schwingungsperioden exakt dieselbe Länge hat wie der schwingungsanregende Teil des genutzten Anregungsimpulses, vergleiche dazu Abschnitt 5.1.2 und Abbildung 5.3. Der Teil wird sorgfältig aus dem Gesamtsignal ausgeschnitten, so dass er akkurat mit dem Nulldurchgang vor dem Echo beginnt und akkurat mit dem Nulldurchgang nach dem Maximum des Echos endet. Auf diese Weise erfolgt die Berechnung der Kreuzkorrelation ausschließlich mit Schwingungen, die vom Anregungsimpuls erzwungen sind. Die nachfolgenden freien Schwingungen bleiben unberücksichtigt, weil sie sich nachteilig auf die Genauigkeit auswirken. Die nachteilige Wirkung der freien Schwingungen ergibt sich daraus, dass sie stärker variieren als die erzwungenen, wie unten auf Abbildung 5.9 zu erkennen ist. Nach dreieinhalb Schwingungsperioden stimmen die Echos etwas weniger gut überein. Anhand des Maximums der auf diese Weise ermittelten Korrelationsfunktion wird, wie zuvor beschrieben, die Flugzeitdifferenz der Echos bestimmt. Die von Sugasawa [65] nahegelegte Verrechnung und Mittelung von diversen Nulldurchgängen der Korrelationsfunktion führen zu keiner weiteren Erhöhung der Messgenauigkeit.

Die Flugzeitdifferenzen, die sich mit der weiterentwickelten Kreuzkorrelation ergeben, unterscheiden sich teils gravierend und teils nur geringfügig von denen, die aus anderen Auswerteverfahren resultieren. Abbildung 5.10 veranschaulicht diese Unterschiede exemplarisch anhand von Messungen, die in Wasser bei einer Temperatur von 0,1 °C und bei neun Drücken von bis zu 60 MPa stattfanden. Gezeigt sind die relativen Unterschiede zwischen Flugzeitdifferenzen, die mit sechs verschiedenen Auswerteverfahren bestimmt wurden. Die Unterschiede sind immer auf die Ergebnisse der Kreuzkorrelation bezogen, wodurch letztere auf der Nulllinie liegen. Jeder Punkt in den Diagrammen stellt einen Mittelwert aus 100 Wiederholungsmessungen dar.

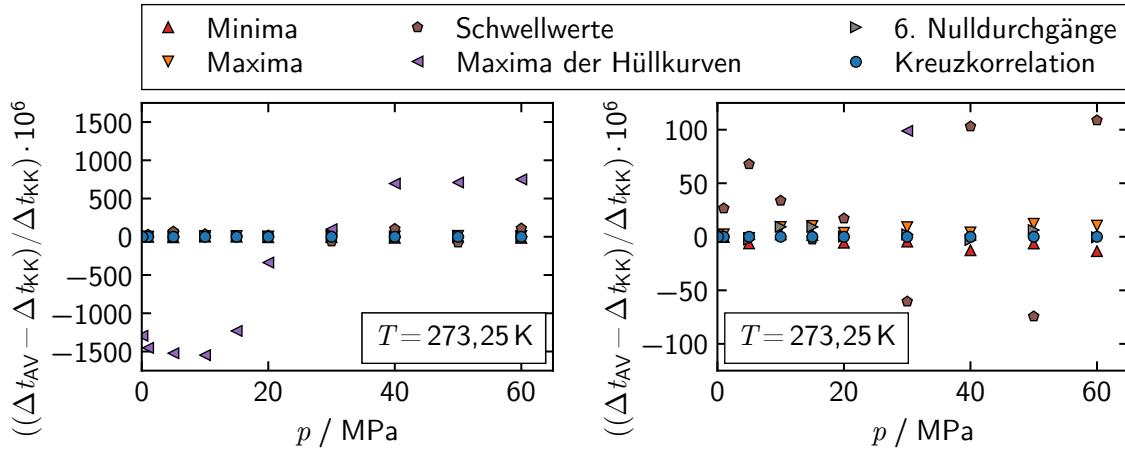


Abbildung 5.10: relative Unterschiede zwischen Flugzeitdifferenzen, die Ergebnis unterschiedlicher Auswerteverfahren sind

Die größten Unterschiede weisen die Flugzeitdifferenzen auf, die über die Maxima der Hüllkurven ermittelt wurden. Sie betragen bis zu $1500 \cdot 10^{-6}$. Anders als von Dubberke et al. [99] festgestellt, ist diese Art der Auswertung anderen nicht überlegen, sondern insgesamt wenig robust und in diesem Fall ungenau. Selbst die Ergebnisse des trivialen Schwellwertverfahrens weichen mit maximal rund $100 \cdot 10^{-6}$ wesentlich weniger ab. Auf Grund der sehr ähnlich geformten Echos sind die Flugzeitdifferenzen mit wenig Aufwand erstaunlich präzise über Minima, Maxima oder Nulldurchgänge zu messen. Die Unterschiede zu den Ergebnissen der Kreuzkorrelation betragen für Minima und Maxima weniger als $15 \cdot 10^{-6}$ und für die dargestellten Nulldurchgänge weniger als $10 \cdot 10^{-6}$. Insofern ist die Anwendung der Kreuzkorrelation nur erforderlich, wenn, wie in dieser Arbeit, Messungen mit kleinstmöglicher Messunsicherheit das Ziel sind.

5.3 Pfadlänge/Pfadlängendifferenz

Um die Messstrecken der Schallgeschwindigkeitssensoren genau zu bestimmen, eignen sich zwei Ansätze. Zum einen ist das die Absolutmessung mittels Koordinatenmessgerät, zum anderen ist es die Kalibrierung in Wasser. Die absolute Messung einer Pfadlänge/-ndifferenz bietet gegenüber der indirekten und relativen Bestimmung durch Kalibrierung einen grundsätzlichen Vorteil. Dieser besteht darin, dass mit einem vermessenen Sensor, im Vergleich zu einem kalibrierten, Absolut- und nicht nur Relativmessungen der Schallgeschwindigkeit möglich sind. Jedoch ist eine Absolut-

messung der Pfadlänge/-ndifferenz oft nur mit wesentlich größerer Messunsicherheit durchführbar als eine Kalibrierung, was dem genannten Vorteil entgegensteht. So ist je nach Funktionsweise, Konstruktion und Fertigungstoleranzen der Schallgeschwindigkeitssensoren teils der eine, teils der andere Ansatz sinnvoller.

5.3.1 Absolutmessung

Mit einem Koordinatenmessgerät sind die Pfadlängen der kommerziellen Sensoren nicht präzise zu erfassen. Die Ursache dafür ist, dass an diesen Sensoren der Abstand zwischen Piezoelement und Reflektor wegen der Kappe, die das Piezoelement abdeckt, nicht direkt gemessen werden kann, siehe Abbildung 3.6. Eine Messung bis zur Kappe und eine gesonderte Messung der Kappendicke sind nicht zweckmäßig, da auf diese Weise nur eine große Messunsicherheit zu erreichen ist. Hingegen sind die Pfadlängendifferenzen der Stufensensoren gut mit einem Koordinatenmessgerät zu bestimmen. Die Pfadlängendifferenz eines solchen Sensors ist direkt am Doppelreflektor durch Abtasten der beiden Reflexionsflächen zu messen, siehe Abbildung 4.3. Im Vergleich zu bisherigen Sensorkonstruktionen mit Doppelpfad ist das ein wichtiger Vorteil. Bei diesen gelingt die Messung der Pfadlängendifferenz nur über das nachgiebige Piezoelement, vergleiche Abbildung 3.6, was eine hohe Messunsicherheit zur Folge hat [43, 100].

Wie bereits in Abschnitt 4.1 ausgeführt, erfolgte die Herstellung der beiden Stufensensoren unter großer Sorgfalt. Insbesondere die Reflexionsflächen ihrer Doppelreflektoren wurden hinsichtlich Ebenheit, Rauheit und Parallelität mit höchster Präzision gefertigt. So konnten der Technische sowie der Wissenschaftliche Gerätebau der PTB die Pfadlängendifferenzen an den Doppelreflektoren unmittelbar nach der Fertigung genau mit Koordinatenmessgeräten feststellen. Am einteiligen Titan-Reflektor wurde die Pfadlängendifferenz mit einer relativen kombinierten Standardunsicherheit von $70 \cdot 10^{-6}$ gemessen, die am zweiteiligen Zirkonoxid-Reflektor mit einer von $30 \cdot 10^{-6}$.

Allerdings stellte sich der gewählte Ansatz der Absolutmessung als wenig erfolgreich heraus. Beim ersten Einsatz der Sensoren kam es durch hohen Druck und viele Temperatur- und Druckwechsel zu Setzungen in den Doppelreflektoren. Wegen der hohen Beanspruchungen verformte sich das Materialgefüge beider Reflektoren plastisch und damit dauerhaft. Die Abstände der Reflexionsflächen von nominell 30 mm sind seit den ersten Messungen um etwa 12 μm oder relativ betrachtet um ca. $400 \cdot 10^{-6}$ geringer als nach der Fertigung, wie ermittelte Schallgeschwindigkeiten zeigen. Die

gemessenen Abstände sind folglich nicht mehr zutreffend. Zudem ist anzunehmen, dass die Qualität der Reflexionsflächen durch die Setzungen gemindert ist und die Pfadlängendifferenzen bei erneuten Absolutmessungen demnach nur mit merklich größeren Messunsicherheiten als zuvor festzustellen sind. Als Konsequenz daraus werden die Pfadlängendifferenzen der Stufensensoren nach dem Auftreten der Setzungen, ebenso wie die Pfadlängen der kommerziellen Sensoren, durch Kalibrierungen ermittelt, weil dabei die geringeren Messunsicherheiten zu erzielen sind.

Grundsätzlich eignet sich die Absolutmessung mittels Koordinatenmessgerät dennoch sehr gut, um die Pfadlängendifferenz an einem Doppelreflektor zu bestimmen. Jedoch sollte der Doppelreflektor vor der Fertigbearbeitung der Reflexionsflächen über längere Zeit und wiederholt den Drücken und Temperaturen ausgesetzt werden, unter denen er später verwendet wird. Auf diese Weise haben die Setzungen keinen negativen Effekt auf die Formtoleranzen des Reflektors und die Messunsicherheit der Absolutmessung.

5.3.2 Kalibrierung

Die Messstrecken der vier Sensoren sind durch Kalibrierungen am genauesten festzustellen, wenn die Kalibrierungen in Wasser erfolgen. Das liegt daran, dass Wasser die Flüssigkeit ist, in der die Schallgeschwindigkeit am genauesten bekannt ist. Dementsprechend wird die Pfadlänge/-ndifferenz jedes Sensors ermittelt, indem mit ihm in Wasser bei Normaldruck und mehreren Temperaturen Flugzeiten t beziehungsweise Flugzeitdifferenzen Δt gemessen werden. Aus den erfassten Flugzeiten oder Flugzeitdifferenzen, den bekannten Schallgeschwindigkeiten c_{ref} sowie den Korrekturen δt_B und δt_V für Schallbeugung und Verzögerungszeiten ergibt sich gemäß umgestellten Varianten der Gleichungen (3.6) und (3.9) die Pfadlänge l beziehungsweise die Pfadlängendifferenz Δl des Sensors [74, 77, 90, 101]. So wird die Pfadlänge der Impuls-Echo-Sensoren miniSVS und SV Xchange nach folgender Gleichung berechnet:

$$l(T_0, p_0) = \frac{c_{\text{ref}}(T, p_0) \cdot (t + \delta t_B + \delta t_V)}{2 \cdot (1 + \bar{\alpha}(T - T_0))} . \quad (5.1)$$

Hingegen erfolgt die Berechnung der Pfadlängendifferenz für die beiden Sensoren, die mit einem Doppelreflektor ausgestattet sind, nach

$$\Delta l(T_0, p_0) = \frac{c_{\text{ref}}(T, p_0) \cdot (\Delta t + \delta t_B)}{2 \cdot (1 + \bar{\alpha}(T - T_0))} . \quad (5.2)$$

Weil die genauesten Literaturwerte für die Schallgeschwindigkeit in Wasser für Normaldruck existieren, finden die Kalibrierungen der Sensoren ausschließlich bei diesem Druck statt. Dementsprechend ist der mittlere isotherme Kompressibilitätskoeffizient $\bar{\beta}$ der Gleichungen (3.6) und (3.9) irrelevant und entfällt. Anfänglich wurden Kalibrierungen im Temperaturbereich von 0 °C bis 80 °C durchgeführt. Um die im Verlauf der Arbeit erkannte Degeneration der Sensoren zu vermeiden, siehe Abschnitt 5.6.4, ist die Maximaltemperatur bei Kalibrierungen auf 50 °C begrenzt.

Das für die Kalibrierungen verwendete Wasser wird durch ein Wasseraufbereitungssystem vom Typ Milli-Q der Merck KGaA aus Leitungswasser erzeugt. Durch Umkehrosmose, mehrfache Filterung und Bestrahlung mit UV-Lampen werden gelöste und ungelöste Fremdstoffe aus dem Leitungswasser entfernt und in ihm befindliche Bakterien abgetötet. Das auf diese Art hergestellte Reinstwasser Grade 1 [102] beziehungsweise Typ 1 [103] wird zudem unmittelbar vor den Messungen durch Entgasen weitestgehend von ungelöster und gelöster Luft befreit.

Die genauesten Literaturwerte stammen von Del Grosso und Mader [38] sowie von Fujii und Masui [39] und haben relative kombinierte Standardunsicherheiten von $10 \cdot 10^{-6}$, wie an Tabelle 6.1 nachzuvollziehen ist. Sie sind zusammen in einem Diagramm auf Abbildung 5.11 dargestellt. Damit beide Datensätze trotz unterschiedlicher Anzahl und Verteilung von Messwerten mit derselben Gewichtung in eine Kalibrierung eingehen, findet eine Korrelationsgleichung Verwendung. Sie gibt sämtliche Schallgeschwindigkeiten beider Datensätze mit einer relativen erweiterten Unsicherheit von $23 \cdot 10^{-6}$ wieder, wobei der Erweiterungsfaktor zwei und die Überdeckungswahrscheinlichkeit rund 95 % betragen. Die von der Korrelationsgleichung beschriebenen Schallgeschwindigkeiten dienen als Referenzwerte für jede Kalibrierung und sind als gestrichelte Linie ins Diagramm einzeichnet. Die Korrelationsgleichung beschreibt die Schallgeschwindigkeit in Wasser bei Normaldruck als Funktion der Temperatur durch ein Polynom sechsten Grades,

$$\frac{c_{\text{ref}}(T, p_0)}{\frac{\text{m}}{\text{s}}} = \sum_{i=0}^6 n_i \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^i, \quad (5.3)$$

dessen Koeffizienten im Anhang in Tabelle A.5 angegeben sind.

Jede Kalibrierung stellt eine Optimierung dar, bei der die Pfadlänge beziehungsweise die Pfadlängendifferenz und der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ eines Sensors so angepasst werden, dass die gemessenen Flugzeiten beziehungsweise

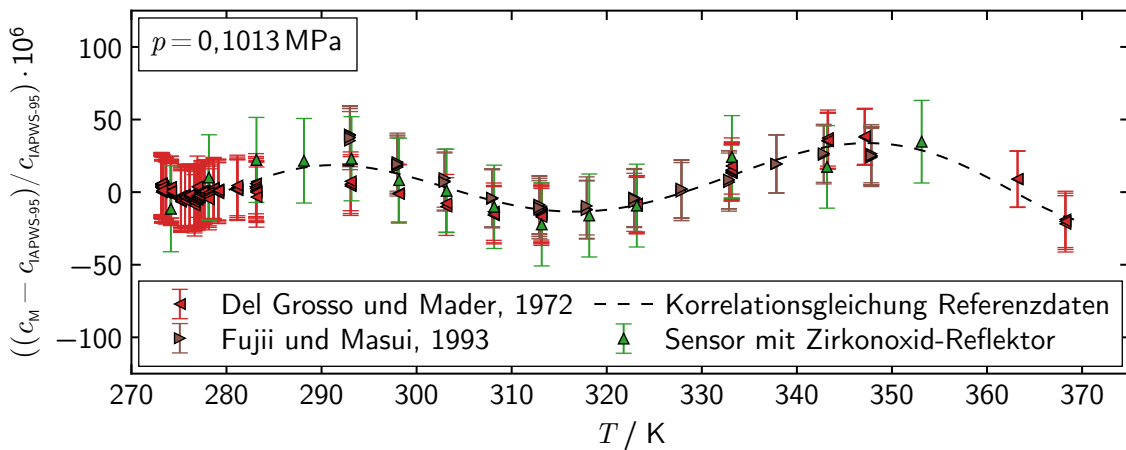


Abbildung 5.11: relative Abweichungen in Wasser gemessener Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104], die sich nach Kalibrierung von Pfadlängendifferenz und thermischem Längenausdehnungskoeffizienten ergaben

Flugzeitdifferenzen mittels Gleichung (5.1) oder Gleichung (5.2) die Schallgeschwindigkeiten der Korrelationsgleichung insgesamt möglichst genau reproduzieren. Um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen, wird für die Optimierung eine Evolutionsstrategie mit Kovarianzmatrix-Adaptation (CMA-ES) [105, 106] eingesetzt. Diese darf den Ausdehnungskoeffizienten allerdings nur innerhalb vorgegebener realistischer Grenzen anpassen, damit ausschließlich eine plausible Pfadlänge/-ndifferenzen aus der Kalibrierung hervorgeht. Auf vergleichbare Art haben beispielsweise Meier und Kabelac [70] als auch Gedanitz et al. [71] ihre Schallgeschwindigkeitssensoren präzise kalibriert.

Abbildung 5.11 gibt neben den Literaturwerten beispielhaft auch ein Kalibrierergebnis des Sensors wieder, der den aus Keramik hergestellten Doppelreflektor besitzt. Die aus der Kalibrierung seiner Pfadlängendifferenz resultierenden Schallgeschwindigkeiten sind, wie die aus der Literatur, im Diagramm über der Temperatur aufgetragen. Allerdings sind nicht absolute Schallgeschwindigkeiten, sondern deren relative Abweichungen von der IAPWS-95 [104] dargestellt. Bei der IAPWS-95 handelt es sich um die renommierteste und eine sehr präzise thermodynamische Zustandsgleichung für Wasser, die von der *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS) herausgegeben wird. Durch die Darstellung der relativen Abweichungen sind die geringfügigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Daten deutlich zu erkennen. So ist offensichtlich, dass die mit dem Sensor ermittelten Schallgeschwindigkeiten gut mit der Korrelationsgleichung übereinstimmen und ihrem Verlauf bei

jeder Temperatur folgen. Ihre relativen Abweichungen von der Korrelationsgleichung betragen oft wenige $1 \cdot 10^{-6}$ und im Maximum etwas mehr als $10 \cdot 10^{-6}$. Bei einem Erweiterungsfaktor von zwei haben sie relative erweiterte Messunsicherheiten von etwa $30 \cdot 10^{-6}$. Diese Messunsicherheiten sind, genauso wie die der Literaturwerte, als Unsicherheitsbalken ins Diagramm eingezeichnet. Dabei ist festzuhalten, dass sie größtenteils auf die Unsicherheit der Korrelationsgleichung zurückgehen, wie in Abschnitt 5.8 umfassend erläutert ist.

5.3.3 Pfadlängenänderungen mit Temperatur und Druck

Die Pfadlänge $l(T_0, p_0)$ beziehungsweise Pfadlängendifferenz $\Delta l(T_0, p_0)$ eines Sensors, die durch Absolutmessung oder Kalibrierung für Referenztemperatur T_0 und Referenzdruck p_0 bestimmt wird, ist nicht generell konstant. Sie variiert, weil sich die geometrischen Abmessungen aller Sensorbauteile mit der Temperatur auf Grund von thermischer Ausdehnung verändern und unter Druckbelastung durch Kompression verringern. Diese Effekte sind in den Gleichungen (3.6) und (3.9), mit denen die Berechnung der Schallgeschwindigkeit erfolgt, durch den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ und den mittleren isothermen Kompressibilitätskoeffizienten $\bar{\beta}$ berücksichtigt. Diese beiden Koeffizienten ergeben sich aus den Abmessungen und Materialeigenschaften der Bauteile, die für die Pfadlänge/-ndifferenz des Sensors relevant sind.

An Abbildung 5.12 ist abzulesen, wie unterschiedlich komplex sich diese Koeffizienten bei den verschiedenen Sensorkonstruktionen zusammensetzen. Die Abbildung zeigt die Konstruktionen des miniSVS und der beiden Stufensensoren in Schnittansichten. Zu Vergleichszwecken sind zusätzlich die Sensoren dargestellt, die Meier und Kabelac [70] sowie Lin und Trusler [74] eingesetzt haben. Es sind jeweils die Bauteile eines Sensors rot eingefärbt, die dessen Pfadlänge/-ndifferenz definieren. Die grün gefärbten Teile verbinden die roten miteinander. Auch diese haben gegebenenfalls direkten Einfluss auf den oder die Sensorpfade, falls durch Temperatur- und Druckwechselbelastungen Spiel in den Verbindungen entsteht. Je weniger Bauteile rot hervorgehoben sind, umso präziser sind Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient für einen Sensor zu ermitteln. Der Grund dafür liegt darin, dass sich die Unsicherheiten in den Abmessungen und Materialeigenschaften aller relevanten Teile summieren. Weiterhin ist das Risiko von instabilen Verbindungen umso geringer, je weniger Verbindungselemente grün markiert sind.

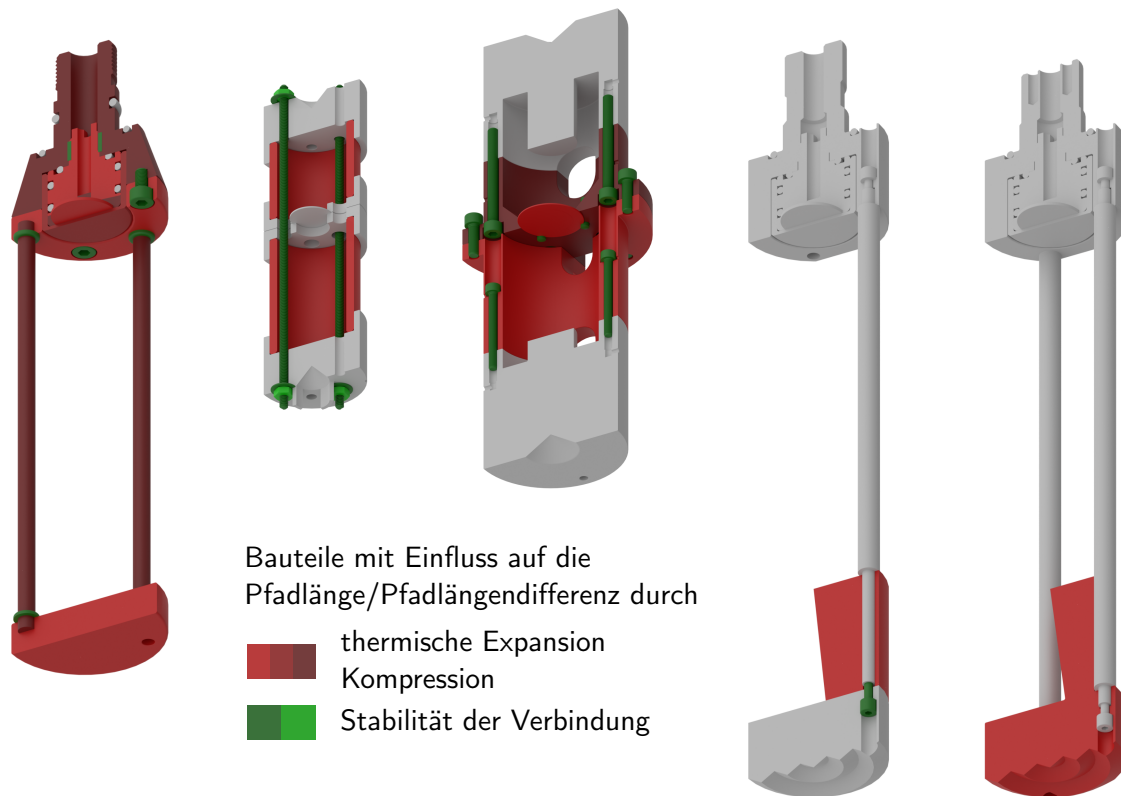


Abbildung 5.12: Sensorkonstruktionen im Vergleich: Valeport miniSVS 100 OEM, Lin und Trusler [74], Meier und Kabelac [70], Eigenentwicklungen mit zwei- und einteiligem Doppelreflektor (von links)

Anders als vom Hersteller benannt, definieren beim miniSVS nicht allein die Distanzstäbe die Pfadlänge. Stattdessen haben mit Montagekopf, Sensorträger, Dämpfungs- und Klebstoffschicht sowie Piezoscheibe, Kappe, Stabhalter, Distanzstäben und Reflektor sehr viele Teile Einfluss auf die Pfadlänge. Deren Abmessungen sind meist nicht exakt zu erfassen. Zudem bestehen die Teile aus vielen unterschiedlichen Werkstoffen, wie beispielsweise Epoxidharz, Polycarbonat und CFK, deren Eigenschaften jeweils in weiten Bereichen variieren. Folglich treten beim miniSVS, entgegen der Herstellerangaben, thermisch und durch Druck bedingte Pfadlängenänderungen auf. Diese können nicht präzise korrigiert werden, weil Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient für diese komplexe Konstruktion nur mit großer Unsicherheit zu ermitteln sind.

Bei der Sensorkonstruktion von Lin und Trusler [74] bewirken hingegen nur die beiden Distanzstücke aus Quarzglas Änderungen der Pfadlängendifferenz. Das gilt unter der Voraussetzung, dass die beiden aus Edelstahl bestehenden Klemmringe

bis auf eine Fertigungstoleranz von wenigen Mikrometern dieselbe Höhe besitzen. Mit den wohlbekannten Koeffizienten für die Ausdehnung und Kompressibilität von Quarzglas und dem Höhenunterschied der Distanzstücke sind Pfadlängenkorrkturen für diesen Sensor direkt und präzise durchführbar. Für die grundsätzliche Stabilität der Sensorpfade sind die Verbindungen von Gewindestangen, Muttern und Tellerfedern von Bedeutung.

Auf Grund anderer Anordnung haben beim Sensor von Meier und Kabelac [70] sowohl die aus Edelstahl bestehenden Distanzstücke als auch die Piezoscheibe Auswirkungen auf die Pfadlängendifferenz. Bei der Korrektur von Längenänderungen sind demnach die Höhen der Distanzstücke und der Piezoscheibe zu berücksichtigen, ebenso wie die Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten des Edelstahls und der Piezokeramik. Die Stabilität der Pfadlängendifferenz hängt bei dieser Konstruktion von vielen Schraub- und wenigen Klemmverbindungen ab, wobei letztere die kritischeren sind [43].

Es ist offensichtlich, dass die beiden Sensorkonstruktionen mit den innovativen Doppelreflektoren gegenüber den etablierten einen gewichtigen Vorteil haben. Bei diesen geht die Pfadlängendifferenz jeweils auf nur ein Bauteil zurück. Einerseits handelt es sich um das Oberteil des zweiteiligen Doppelreflektors und andererseits um den einteiligen Doppelreflektor. Deshalb ergeben sich Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient für diese Sensoren jeweils allein aus den Eigenschaften des für den Reflektor verwendeten Werkstoffs. Sie lassen sich somit vergleichsweise genau beziffern, wodurch Änderungen der Pfadlängendifferenz besonders präzise zu korrigieren sind. Weiterhin kann sich beim zweiteiligen Doppelreflektor nur eine einzige Schraubverbindung nachteilig auf die Pfadlängendifferenz auswirken. Der einteilige Doppelreflektor kommt idealer Weise vollständig ohne kritische Verbindungen aus.

Konkret wird der thermische Ausdehnungskoeffizient für alle vier Sensoren mit einem Polynom ersten Grades approximiert,

$$\alpha(T) = a_1(T - T_0) + a_0 , \quad (5.4)$$

weil er sich im eingeschränkten Temperaturbereich der Schallgeschwindigkeitsmessungen näherungsweise linear mit der Temperatur ändert. Entsprechend gilt für die Berechnung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{1}{2}(\alpha(T) + \alpha(T_0)) . \quad (5.5)$$

Der isotherme Kompressibilitätskoeffizient, der sich nach Gleichungen (3.3) und (3.4) aus Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl ergibt, wird als konstant angesetzt. Das ist zulässig, weil die Veränderungen von Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl in den Messbereichen von Temperatur und Druck gering und wesentlich kleiner als die Unsicherheiten sind, mit denen Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl generell bekannt sind. Folglich ist der mittlere isotherme Kompressibilitätskoeffizient mit dem isothermen Kompressibilitätskoeffizienten identisch.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Titanlegierung Ti6Al4V, aus der der einteilige Doppelreflektor besteht, wird gemäß [107] durch $a_0 = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $a_1 = 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ beschrieben. Für Zirkonoxid, aus dem der zweiteilige Doppelreflektor gefertigt ist, ergeben sich nach Angaben des Keramikherstellers [108] $a_0 = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $a_1 = 0,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$. Die Berechnung des isothermen Kompressibilitätskoeffizienten erfolgt für die Titanlegierung mit einem Elastizitätsmodul von 113 GPa und einer Querkontraktionszahl von 0,27. Diese Werte stammen aus [107] und haben relative Standardunsicherheiten von 8,5 % und 1,9 %. Für Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl von Zirkonoxid finden die präzisen Werte 212,2 GPa und 0,314 aus [109] Verwendung. Deren relative Standardunsicherheiten sind unter Einbeziehung von [110–115] 2,9 % und 2,2 % groß.

Im Vergleich sind Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient für die kommerziellen Sensoren, durch deren ungünstige Konstruktionen bedingt, nur mit deutlich größeren Unsicherheiten bekannt. Weil der thermische Ausdehnungskoeffizient, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, mit in die Kalibrierung eines Sensors einbezogen und bei dieser innerhalb seiner Unsicherheit angepasst wird, wirkt sich dessen Unsicherheit allgemein nur begrenzt auf die der Schallgeschwindigkeitsmessung aus. Im Gegensatz dazu führt eine große Unsicherheit im isothermen Kompressibilitätskoeffizienten bei Schallgeschwindigkeitsmessungen unter hohen Drücken zu großen Gesamtmessunsicherheiten.

Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abbildung 5.13. Auf ihr sind Messergebnisse zweier Sensoren gegenübergestellt. Die Ergebnisse stammen einerseits vom miniSVS und andererseits vom Stufensensor, der den Titan-Doppelreflektor besitzt. Auf der Abbildung sind die relativen Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] gezeigt und über dem Druck aufgetragen. Unsicherheitsbalken geben, bei einem Erweiterungsfaktor von zwei, die erweiterten Messunsicherheiten der Messwerte wieder. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass beide Sensoren die Schallgeschwindigkeit bis zu einem Druck von etwa

5 MPa mit vergleichbarer Präzision messen. Bei Drücken darüber ist der miniSVS teils erheblich im Nachteil. Dessen Messunsicherheit steigt wegen des nur ungenau bekannten Kompressibilitätskoeffizienten mit dem Druck stark an. Bei 60 MPa ist sie mehr als sechs Mal so groß wie die des Stufensensors. Des Weiteren überschreitet sie die vom Hersteller spezifizierte Messunsicherheit um mehr als das Zehnfache. Mit der Messunsicherheit des miniSVS nehmen zudem die Unterschiede zwischen den Messwerten der Sensoren zu. So betragen die Unterschiede bei Normaldruck wenige $1 \cdot 10^{-6}$ und bei 60 MPa $150 \cdot 10^{-6}$.

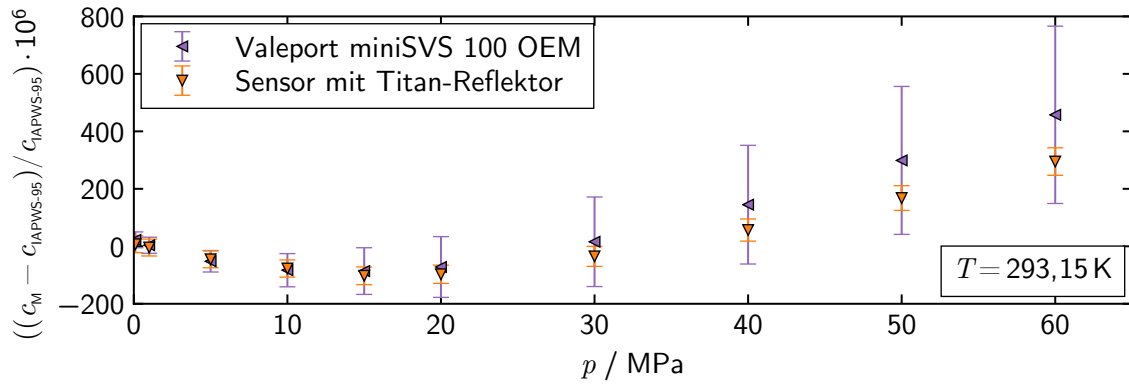


Abbildung 5.13: relative Abweichungen in Wasser gemessener Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] für zwei Sensoren im Vergleich

Zusammengefasst wirken sich thermische Änderungen der Pfadlänge/-ndifferenz bei allen vier Schallgeschwindigkeitssensoren trotz unterschiedlicher Ausprägung ähnlich geringfügig aus, weil bei der Kalibrierung jedes Sensors auch die Anpassung seines Ausdehnungskoeffizienten erfolgt. Dementsprechend eignen sich die Schallgeschwindigkeitssensoren gleichermaßen gut für Schallgeschwindigkeitsmessungen bei Normaldruck und Drücken bis zu einigen Megapascal. Sie besitzen bei diesen Drücken vergleichbare Messunsicherheiten. Durch Druck verursachte Änderungen der Pfadlänge/-ndifferenz wirken sich bei den Sensoren jedoch in sehr unterschiedlichem Maß auf die Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmessungen aus. Weil der Kompressibilitätskoeffizient für die Stufensensoren konstruktionsbedingt wesentlich direkter zu ermitteln und damit genauer bekannt ist als für die kommerziellen Sensoren, ist mit den Stufensensoren die Schallgeschwindigkeit bei hohen Drücken mit wesentlich geringeren Unsicherheiten zu messen. Folglich sind die beiden Stufensensoren dem miniSVS und dem SV Xchange deutlich überlegen und kommen grundsätzlich bei Messungen mit dem Messplatz zum Einsatz.

5.4 Schallausbreitung

Durch Simulationsrechnungen zur zeitlichen und räumlichen Schallausbreitung werden für jeden Sensor Effekte identifiziert, quantifiziert und korrigiert, die für die Messung der Schallgeschwindigkeit relevant sind. Diese Berechnungen umfassen Schallfelder der Sensoren, zeit- und orts aufgelöste Wellenfronten ausgesandter Schallimpulse und durch Schallbeugung verursachte Phasenverschiebungen. Dispersion wird nicht betrachtet, weil sie bei den genutzten Signalfrequenzen von weniger als 5 MHz nicht auftritt, sondern erst oberhalb von 15 MHz wirkt [43]. Da für die Messungen nur Schallimpulse mit kleinen Frequenzen und geringen Amplituden genutzt werden, sind hinsichtlich der Schallausbreitung keine weiteren Korrekturen erforderlich, um die thermodynamische Schallgeschwindigkeit zu ermitteln [8, 20]. Diese wird direkt gemessen.

5.4.1 Schallfelder der Sensoren

Simulationsrechnungen mit der DREAM Toolbox [116] liefern die Schallfelder der Sensoren. Auf Abbildung 5.14 sind diese exemplarisch für eine Schallgeschwindigkeit von 1500 m s^{-1} dargestellt. Weil der miniSVS und die Sensoren aus Eigenentwicklung baugleiche Sensorköpfe besitzen, sind deren Schallfelder gemeinsam im oberen Diagramm abgebildet. Im unteren ist das Schallfeld des SV Xchange gezeigt. Markierungen auf der Abbildung kennzeichnen die Sende-, Reflexions- und Empfangsebenen der Sensoren. Die farbcodierten Darstellungen veranschaulichen, wie sich der maximale Schalldruck eines Impulses in radialer und axialer Richtung verändert. Hoher Schalldruck ist dunkelrot eingefärbt, niedriger dunkelblau.

Die höchsten Schalldrücke treten generell am Übergang von Nahfeld und Fernfeld auf [20]. An der axialen Position dieser Übergänge ist abzulesen, dass alle vier Sensoren die Echos ausgesandter Impulse im Fernfeld empfangen. Damit ist eine grundlegende Voraussetzung für genaue Schallgeschwindigkeitsmessungen erfüllt [10, 20, 75]. Den dunkelblauen Randbereichen ist zu entnehmen, dass der Schalldruck in radialer Richtung stark abfällt. Deshalb haben die von der Wandung der Druckmesszelle reflektierten Schallwellen nur sehr geringe Amplituden. Sie treffen wegen der zusätzlichen Strecke zudem deutlich später am Schallwandler ein, als die Schallwellen, die sich auf direktem Weg zum Schallwandler bewegen. So breiten sich die für die Auswertung genutzten Signalanteile der Impulse vollständig im Freifeld aus, wenn

von den Reflexionen an den Reflektoren abgesehen wird. Aufwendige Korrekturen für die Schallausbreitung im Diffusfeld sind deshalb nicht erforderlich [20]. Insgesamt belegt das, dass die Sensoren trotz ihres beengten Einbauraums genügend radialen Abstand zur Wandung der Druckmesszelle haben.

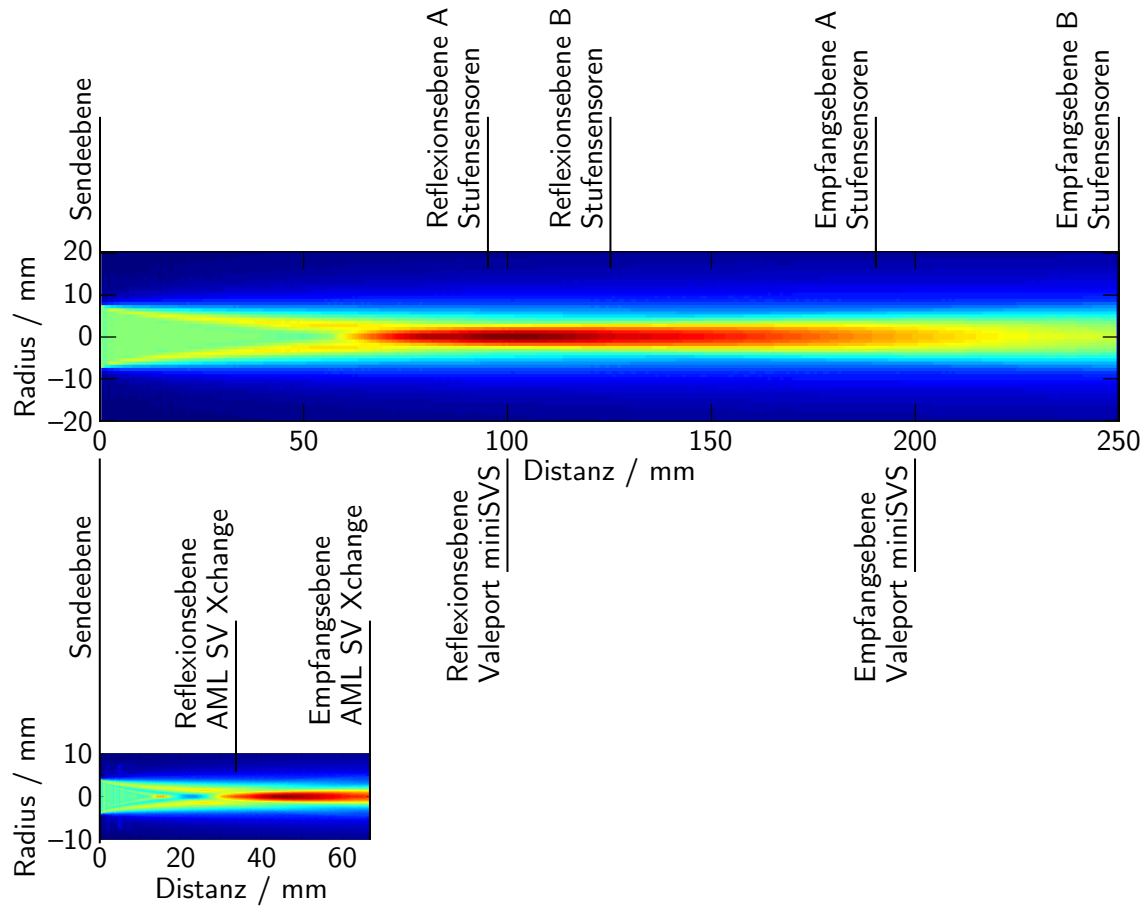


Abbildung 5.14: Schallfelder der Sensoren mit maximalen Schalldrücken

Die Phasenverschiebung, die ein Impuls durch Reflexion an den ebenen und festen Oberflächen eines Reflektors erfährt, ist für die Schallgeschwindigkeitsmessung ohne Bedeutung. Das trifft zu, weil bei den Stufensensoren die Phasenverschiebung an den identisch hergestellten Reflexionsflächen eines Doppelreflektors im selben Maße auftritt, so dass sie sich bei der Messung der Flugzeitdifferenz aufhebt. Darüber hinaus ist die Phasenverschiebung auch bei den kommerziellen Sensoren vernachlässigbar, denn sie verändert die in flüssigem Wasser gemessene Flugzeit relativ betrachtet nur um $1 \cdot 10^{-9}$. Das ist in [43] für einen ähnlichen Sensor gezeigt.

5.4.2 Schallbeugung

Anschaulich beschrieben, entsteht ein Impuls an einem Schallwandler als Überlagerung vieler einzelner Kugelwellen. Dementsprechend ist seine Wellenfront geformt. Bei der Ausbreitung verändert sich seine Wellenfront durch Schallbeugung kontinuierlich und nähert sich mit zunehmender Distanz immer stärker einer ebenen Welle an [20]. Diesen Effekt veranschaulicht Abbildung 5.15. Sie zeigt einen von einem Stufensensor ausgesandten Schallimpuls, der sich mit einer Schallgeschwindigkeit von 1500 m s^{-1} ausbreitet, zu fünf verschiedenen Zeitpunkten. Zum Zeitpunkt von $6,7 \mu\text{s}$ sind die viertelkreisförmigen Randbereiche des Impulses auffällig, die an die Kugelwellen erinnern. Im mittleren Bereich ist die Wellenfront hingegen eben. Dort ist der Schalldruck deutlich höher als an den Rändern. Nach $33,4 \mu\text{s}$ haben sich die Kreisbögen durch Schallbeugung schon stark der ebenen Front angeglichen. Nach $83,4 \mu\text{s}$ und insbesondere nach $160 \mu\text{s}$ ist dieser Vorgang noch deutlich weiter fortgeschritten, wenn auch nicht abgeschlossen.

Wegen der Schallbeugung breitet sich ein realer Impuls schneller als eine vergleichbare ideale ebene Welle aus. Der grundlegende Zusammenhang zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit von zurückgelegter Strecke pro Zeit gemäß Gleichung (3.1) ist allerdings nur für ebene Wellen gültig. Deshalb wird die Schallbeugung in den Gleichungen (3.6) und (3.9), die zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit verwendet werden, durch den Term δt_B berücksichtigt und korrigiert. Dieser Term ergibt sich einerseits aus der Phasenverschiebung ϕ , die ein Schallimpuls durch Beugung bis zu seiner Detektion am Schallwandler erfährt. Andererseits ist auch die Frequenz f des Impulses von Bedeutung. So wird die Beugungskorrektur δt_B für die Sensoren mit nur einem Pfad nach

$$\delta t_B = \frac{\phi(2l)}{2\pi f} \quad (5.6)$$

ermittelt. Für die Sensoren mit Doppelpfad gilt auf Grund der zuvor mehrfach beschriebenen Differenzbetrachtung

$$\delta t_B = \frac{\phi(2l_2) - \phi(2l_1)}{2\pi f} . \quad (5.7)$$

Die Phasenverschiebung ergibt sich für die Impulse der vier Sensoren nach denselben Gesetzmäßigkeiten. Das liegt daran, dass die Impulse jeweils von einem kreisrunden Schallwandler, der zugleich als Sender und Empfänger fungiert, auf vergleichbare

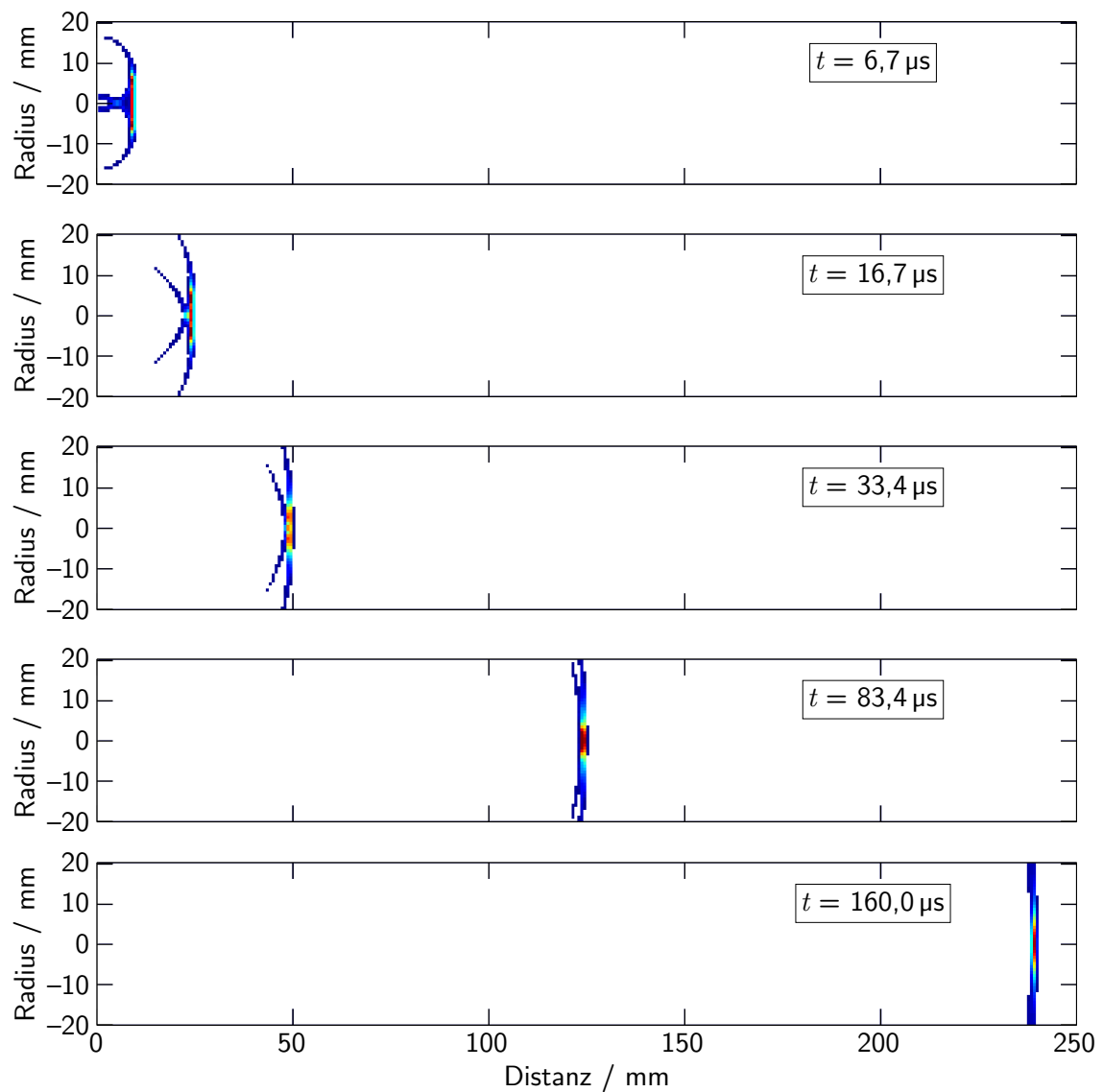


Abbildung 5.15: Schallausbreitung und -beugung bei den Stufensensoren

Weise erzeugt und erfasst werden. Weil die Schallwandler in den Sensoren auf Grund ihrer Einbausituation ohne Einspannung frei und ungehindert schwingen, generiert jeder von ihnen Impulse mit gleichförmigen Geschwindigkeitsverteilungen. Die Impulse sind zudem jeweils sinusförmig und entstehen durch kontinuierliche, aber zeitlich begrenzte Anregung.

Berechnungsansätze für die Phasenverschiebung, die derartige Impulse durch Schallbeugung erfahren, sind in [117–120] gegeben. Ergänzungen zu diesen Ansätzen decken zusätzlich Absorption, ungleichförmige Geschwindigkeitsverteilungen und

transiente Anregung ab und sind in [121, 122] veröffentlicht. Der für die Berechnung der Phasenverschiebung verwendete Ausdruck stammt aus [117] und lautet

$$\phi(l) = \arg \left(1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left(-\frac{4\pi r^2 f i}{lc} \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta \, d\theta \right). \quad (5.8)$$

In diesem bezeichnen r den Radius des Schallwandlers und f die Frequenz des erzeugten Impulses. Die Distanz, in der die Phasenverschiebung des Schallimpulses gesucht ist, geht als l ein, die Schallgeschwindigkeit als c . Die Berechnung beruht auf einer Integration über die Winkelkoordinate θ der kreisrunden Oberfläche des Schallwandlers.

Die Berechnungen von Beugungskorrektur und Schallgeschwindigkeit erfolgen für jede einzelne Messung iterativ, weil die Beugungskorrektur selbst von der Schallgeschwindigkeit abhängt. Sie werden solange wiederholt, bis die Änderungen der berechneten Werte vernachlässigbar gering sind. Wie sich die Beugungskorrektur mit der Schallgeschwindigkeit verändert, zeigt Abbildung 5.16. Außerdem veranschaulicht die Abbildung die Auswirkungen, die unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Schallbeugung haben.

Auf den Diagrammen ist jeweils die relative Beugungskorrektur als Funktion der Schallgeschwindigkeit aufgetragen. Sie beschreibt, in welchem Maß sich die Flugzeiten von realem Impuls und idealer ebener Welle unterscheiden. Die blaue Kurve repräsentiert in allen Diagrammen die Stufensensoren mit ihren Doppelreflektoren und dient als Referenz. Sie gilt für die Frequenz von 2,6 MHz, den Radius von 7,45 mm und die Kombination der 95 mm und 125 mm langen Messpfade. An ihr ist abzulesen, dass die relative Beugungskorrektur im Geschwindigkeitsbereich von 1400 m s^{-1} bis 1700 m s^{-1} , der für die Messungen dieser Arbeit relevant ist, zwischen $200 \cdot 10^{-6}$ und $300 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

Das oberste Diagramm zeigt im Vergleich, dass die Beugungskorrektur für Sensoren mit nur einem Pfad von entweder 95 mm oder 125 mm Länge im genannten Geschwindigkeitsbereich allgemein ähnlich groß ist wie für die Stufensensoren. Im Extrem liegt sie um bis zu $50 \cdot 10^{-6}$ niedriger. Die Kurve für die Pfadlänge von 95 mm gilt dabei näherungsweise für den miniSVS, da dessen Pfadlänge mit 100 mm nur wenig größer ist. Das zweite Diagramm von oben visualisiert den Einfluss, den der Radius des Schallwandlers auf die Beugungskorrektur hat, wenn die sonstigen

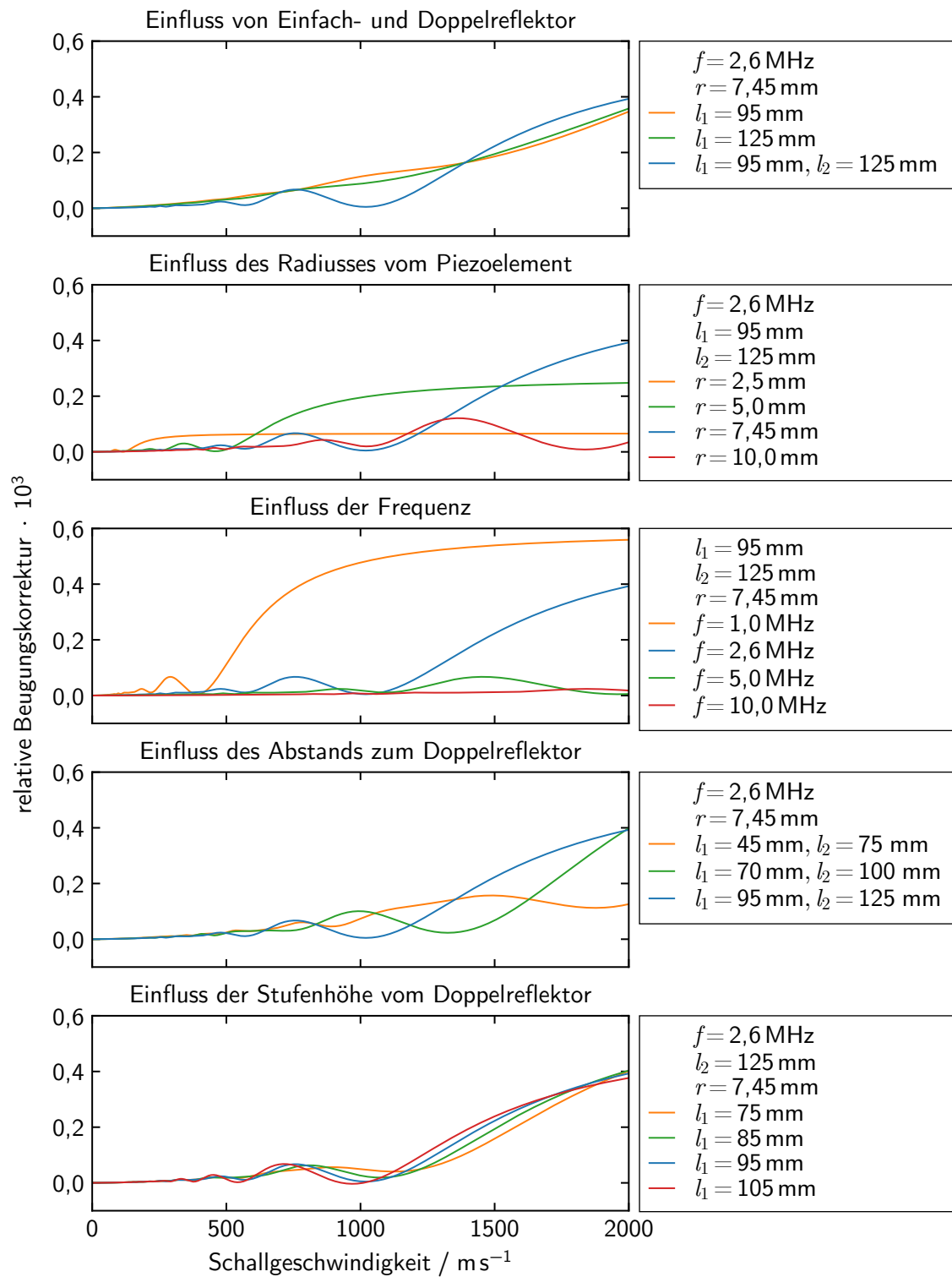


Abbildung 5.16: Analyse von Faktoren, die die Schallbeugung beeinflussen

Größen unverändert bleiben. Für den kleinsten Radius von 2,5 mm und den größten von 10 mm fällt die Beugungskorrektur im relevanten Geschwindigkeitsbereich mit maximal $100 \cdot 10^{-6}$ am geringsten aus. Sie ist für den kleinsten Radius konstant und schwingt für den größten. Wie das dritte Diagramm darlegt, wirkt sich eine Frequenzänderung stark aus. Bei einer Frequenz von 10 MHz beträgt die Beugungskorrektur nur noch maximal $20 \cdot 10^{-6}$. Hingegen ist sie bei 1 MHz etwa $550 \cdot 10^{-6}$ groß. Am vierten Diagramm ist ersichtlich, dass ein geringerer Abstand zwischen Schallwandler und Doppelreflektor zu einer kleineren Beugungskorrektur zwischen 1400 m s^{-1} und 1700 m s^{-1} führt. Der Einfluss der Pfadlängendifferenz ist dagegen vergleichsweise gering, wie am untersten Diagramm abzulesen ist.

Zusammengefasst ist die Beugungskorrektur für die Sensoren mit nur einem Messpfad ähnlich groß wie für die mit Doppelpfad. Kein Sensortyp ist diesbezüglich grundsätzlich im Vorteil. Es besteht allerdings Potential, die Beugungskorrektur und ihre Unsicherheit bei einer Weiterentwicklung der Sensoren über die aufgezeigten Einflussfaktoren zu reduzieren. Die größten Verbesserungen sind durch Schallwandler mit höherer Resonanzfrequenz und/oder geringerem Radius zu erreichen. Durch derartige Verbesserungen ließe sich die Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessungen noch etwas erhöhen, wie in Abschnitt 5.8 nachzuvollziehen ist.

5.5 Temperatur, Druck und Salinität

Die Temperierung von Druckmesszelle und Probe erfolgt durch die beiden Thermostate. Dabei bildet sich auch auf Grund der thermisch isolierenden Polyethylen-Folie ein sehr homogenes und stabiles Temperaturfeld aus. Wegen der hohen Drücke in der Druckmesszelle ist mit den Thermometern nicht direkt die Probentemperatur zu erfassen. Stattdessen wird die des umgebenden Wasserbades gemessen. Die Probentemperatur ist dennoch zu jeder Zeit genau bekannt, weil sie mit Hilfe einer Übertragungsfunktion aus der Temperatur des Wasserbades berechnet wird. Das Computerprogramm regelt den Druck in der Messzelle, unter dem die Probe steht, über die fein verstellbare Spindelpresse genau und stabil. Der Druck wird dazu kontinuierlich durch die präzisen Druckmessgeräte erfasst und wie in [43] hydrostatisch auf die Position der Schallgeschwindigkeitssensoren korrigiert. Die Salinität einer Probe lässt sich nicht direkt mit dem Messplatz feststellen, weil dieser dazu keine Sensorik besitzt. Deshalb wird die Probensalinität, falls erforderlich, in gesonderten Messungen bestimmt.

5.5.1 Stabilität und Homogenität

Mit dem Ausschnitt einer Messkampagne veranschaulicht Abbildung 5.17 beispielhaft, wie gut Thermostatisierung und Druckregelung des Messplatzes funktionieren. Es sind gemessene Zeitverläufe für Temperaturen, Druck und Flugzeitdifferenz über der Dauer einer halben Stunde dargestellt. An den Temperaturverläufen ist abzulesen, dass die Badtemperatur von 25°C an den jeweiligen Messorten der Thermometer während der dargestellten 30 Minuten um maximal $0,35\text{ mK}$ schwankt. Für jeden der Temperaturverläufe beträgt die Standardabweichung des Mittelwerts weniger als $0,1\text{ mK}$. Die Temperaturunterschiede zwischen den Messorten der Thermometer erreichen kurzzeitig maximal $0,3\text{ mK}$. Damit sind sie wesentlich geringer als die Messunsicherheiten der einzelnen Temperaturmessungen, die bei rund $0,7\text{ mK}$ liegen, wie in Abschnitt 5.8 näher erläutert ist. Demzufolge sorgt die Thermostatisierung für ausgezeichnete Temperaturstabilität und -homogenität im Wasserbad. Das gilt nicht nur für 25°C , sondern gleichermaßen für sämtliche Betriebstemperaturen des Messplatzes.

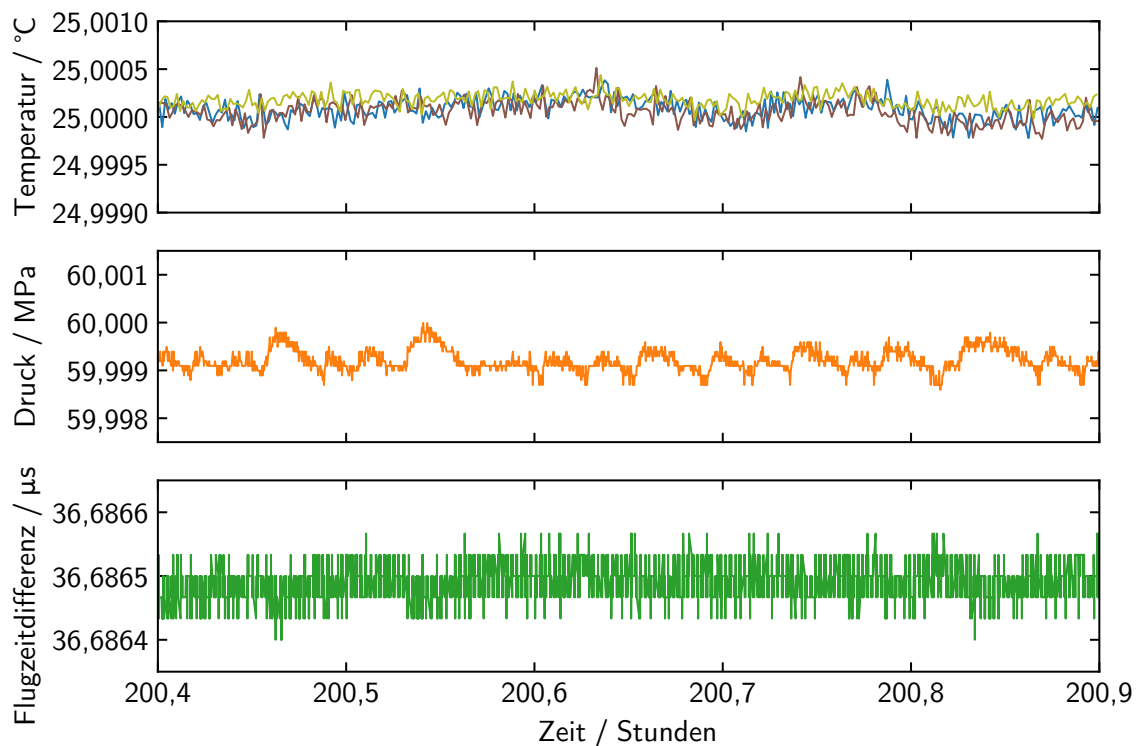


Abbildung 5.17: typische Temperaturhomogenität sowie typische Stabilität von Temperatur, Druck und Flugzeitdifferenz während einer Messung

Die Regelung des Drucks geschieht beim Sollwert von 60 MPa mit einer maximalen Abweichung von rund 1 kPa. Die Standardabweichung vom mittleren Druck liegt im abgebildeten Ausschnitt bei 0,2 kPa. Beide Abweichungen nehmen nahezu linear mit dem Druck ab und sind bei Atmosphärendruck nur noch etwa ein Zehntel so groß. Folglich gewährleistet die Regelung generell eine hohe Druckstabilität.

Um eine Probe hinsichtlich Temperatur und stofflicher Zusammensetzung bestmöglich zu homogenisieren, wurde der Magnetrührer in die Druckmesszelle integriert. Das geschah auf Grundlage der von Lago et al. [76] getroffenen Aussagen, nach denen ein Rührer für präzise Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser zwingend erforderlich ist. Allerdings ergaben Untersuchungen in Seewasser, dass der Einsatz des Magnetrührers unnötig ist. Bei ausgedehnten Messungen wurden mit aktivem und inaktivem Magnetrührer unter identischen Bedingungen dieselben Schallgeschwindigkeiten gemessen. Demzufolge kommt es mit dem Messplatz, anders als von Lago et al. [76] benannt, grundsätzlich nicht zu einer Entmischung beziehungsweise Schichtung der Probe, die die Schallgeschwindigkeitsmessung verfälscht. Die Homogenität der Probe ist durch das stabil und homogen temperierte Wasserbad sichergestellt. Deshalb bleibt der Magnetrührer bei Messungen immer ungenutzt.

Auf Grund der großen Stabilität von Temperatur und Druck sind die Ergebnisse der Flugzeitmessung gleichermaßen stabil. So variiert die mit einem Stufensensor gemessene Flugzeitdifferenz im dargestellten Zeitraum maximal um etwa 0,1 ns oder relativ ausgedrückt um $3 \cdot 10^{-6}$. Die Standardabweichung ihres Mittelwerts beträgt weniger als 30 ps oder $7 \cdot 10^{-7}$. Trotz der hohen Stabilität ist an den Zeitverläufen zu erkennen, dass sich selbst minimale Druckschwankungen unmittelbar auf die Schallgeschwindigkeit und damit auch auf die gemessene Flugzeitdifferenz auswirken. Die Flugzeitdifferenz folgt den Variationen im Druckverlauf mit entgegengesetzter Amplitude. Das ist besonders deutlich dort zu erkennen, wo der Druck 60 MPa erreicht. Weil Temperatur, Druck und Flugzeitdifferenz jederzeit synchron erfasst werden, haben diese kleinen Variationen jedoch keine nachteiligen Konsequenzen für die Schallgeschwindigkeitsmessungen.

5.5.2 Temperatur der Probe

Die Proben­temperatur wird mit einer experimentell ermittelten Übertragungsfunktion aus der gemessenen Temperatur des Wasserbades berechnet. Auf diese Weise finden sogar minimale Schwankungen der Proben­temperatur bei der Schallgeschwin-

digkeitsmessung Berücksichtigung. Die Übertragungsfunktion wurde anhand des messtechnisch untersuchten Zeitverhaltens der Druckmesszelle bei Temperaturänderung bestimmt. Das Zeitverhalten der Druckmesszelle ist auf Abbildung 5.18 exemplarisch für eine Messung gezeigt, bei der die Badtemperatur von 50°C auf 85°C erhöht und danach wiederum auf 50°C gesenkt wurde. Weil die massive Metallwandung der Druckmesszelle eine indirekte und langsame Wärmeübertragung zwischen Wasserbad und Probe bewirkt, folgt die im Inneren der Messzelle erfasste Temperatur der Äußerer nur verzögert. Wie an der Abbildung nachzuvollziehen ist, bildet ein angepasstes Verzögerungsglied erster Ordnung (PT₁-Glied), das als Tiefpass wirkt, das Zeitverhalten der Messzelle gut nach. So wird die aus dem Verzögerungsglied resultierende Übertragungsfunktion verwendet, um aus der Badtemperatur die Probentemperatur zu berechnen.

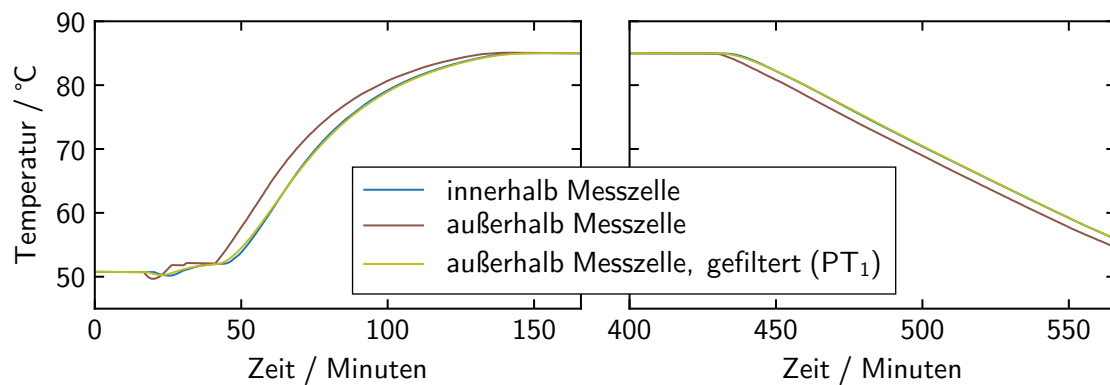


Abbildung 5.18: Zeitverhalten der Druckmesszelle bei Temperaturänderungen

5.5.3 Salinität der Probe

Bei Untersuchungen von Seewasser wird dessen Salinität jeweils anhand von zwei Proben ermittelt. Die erste Probennahme erfolgt beim Befüllen der Druckmesszelle, die zweite direkt nach Ende der Messkampagne beim Entleeren der Druckmesszelle. Die Salinitätsmessungen selbst werden vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde mit einem Salinometer vom Typ Autosal 8400B des Herstellers Guildline Instruments Ltd. durchgeführt. Diese Messungen erreichen eine absolute Standardunsicherheit von 0,0015 für die Praktische Salinität. Die redundanten Salinitätsmessungen sichern ab, dass Salinität und Zusammensetzung des Seewassers über die Messungen hinweg unverändert blieben und es nicht zu Korrosion oder anderen ungewollten chemischen Prozessen kam, die die Schallgeschwindigkeit beeinflussen.

5.6 Hindernisse

Bei den Schallgeschwindigkeitsmessungen treten kaum Hindernisse auf. Grund ist, dass die meisten Hindernisse, die die Messungen anfangs mit unterschiedlichen Phänomenen und Symptomen erschwerten, nach zahlreichen und langwierigen Analysen identifiziert und überwunden oder umgangen werden konnten. Nachfolgend sind die relevantesten Hindernisse zusammen mit den Lösungen aufgeführt, mit denen sie beseitigt wurden.

5.6.1 Störungen durch Magnetrührer

Der Magnetrührer verursacht durch das elektromagnetische Feld seines Elektromotors Störungen bei einigen Thermometern und verfälscht damit die Temperaturmessung um bis zu 25 mK, wie an Abbildung 5.19 nachzuvollziehen ist. Seitdem dieser Effekt erkannt wurde, kommen von typengleichen Thermometern nur diejenigen für den Messplatz zum Einsatz, die auf Grund ihres internen Aufbaus störungsunempfindlich sind.

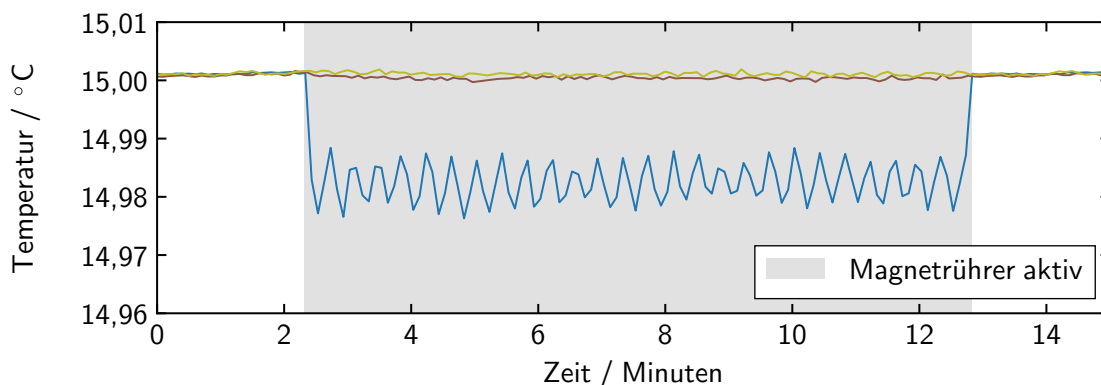


Abbildung 5.19: Elektromagnetische Störung eines Thermometers durch Magnetrührer

Außerdem wurde festgestellt, dass der Magnetrührer mit dem Schrägblattrührer, anders als mit dem Ankerrührer, selbst bei minimaler Drehzahl hinderliche Druckwellen erzeugt. Diese Druckwellen überlagern die Signale der Schallgeschwindigkeitssensoren, wie Abbildung 5.20 zeigt. Diese behindern und verfälschen die Flugzeitmessung. Als zwischenzeitliche Lösung wurde der Magnetrührer deshalb für die relevanten Messungen jeweils kurzzeitig deaktiviert. Letztlich bleibt der Magnetrührer vollkommen inaktiv, weil er die Homogenität der Probe nicht verbessert, wie in Abschnitt 5.5.1 dargelegt ist.

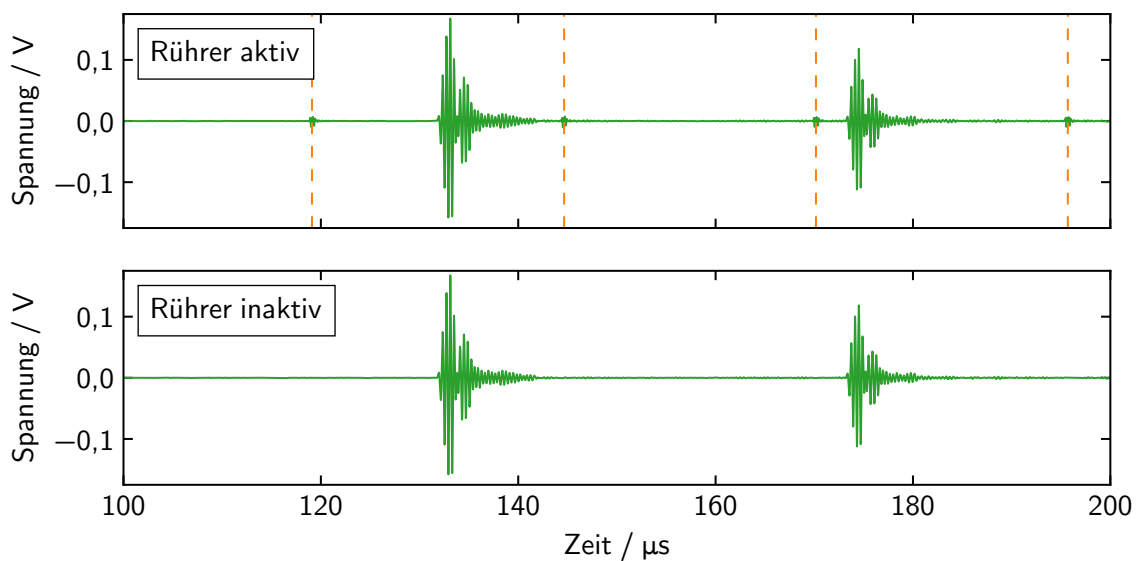


Abbildung 5.20: Störungen im Zeitsignal eines Sensors durch Magnetrührer

5.6.2 Setzungen in Reflektoren

Weil es bei den ersten Messungen durch hohen Druck und zahlreiche Temperatur- und Druckwechsel zu bleibenden Setzungen in den Doppelreflektoren der Stufensensoren kam, sind die Pfadlängendifferenzen an den Doppelreflektoren nach der Fertigung vergebens mit Koordinatenmessgeräten bestimmt worden. Dementsprechend sind mit den Sensoren, anders als ursprünglich beabsichtigt, nach den alternativ vorgenommenen Kalibrierungen der Pfadlängendifferenzen nur Relativ- und keine Absolutmessungen der Schallgeschwindigkeit möglich, siehe Abschnitt 5.3.1.

5.6.3 Vibrationen durch Badthermostaten

Unvorhergesehen verursacht der Rührantrieb des Badthermostaten Schwierigkeiten bei Messungen mit einem der Schallgeschwindigkeitssensoren. Die Vibrationen des Rührantriebs übertragen sich auf den Sensor, dessen Doppelreflektor von nur einem Distanzstab gehalten wird. Wegen der nur wenig steifen Konstruktion, die bei der Konzeption ausreichend robust für den Messplatz erschien, gerät der Doppelreflektor am langen Distanzstab durch die Vibrationen in leichte Schwingungen. Die Schwingungen führen zu Fehlern in der Ausrichtung von Doppelreflektor und Schallwandler und zu einer Variation der Pfadlängendifferenz. Folglich werden mit diesem Sensor bei aktivem Rührantrieb oszillierende Flugzeitdifferenzen erfasst.

Anstatt in einer nachträglichen und nur aufwendig zu realisierenden Versteifung der Sensorkonstruktion besteht die Lösung der Problematik darin, dass die beiden Thermostate für die relevanten Messungen jeweils kurzzeitig ausgeschaltet werden. Die Schwingungen klingen dann innerhalb weniger Sekunden ab, wie an Abbildung 5.21 abzulesen ist. Wegen der großen thermischen Trägheit des Messaufbaus kommt es in dem kurzen Zeitraum, der für die Messungen benötigt wird, dennoch zu keinerlei Temperaturveränderung.

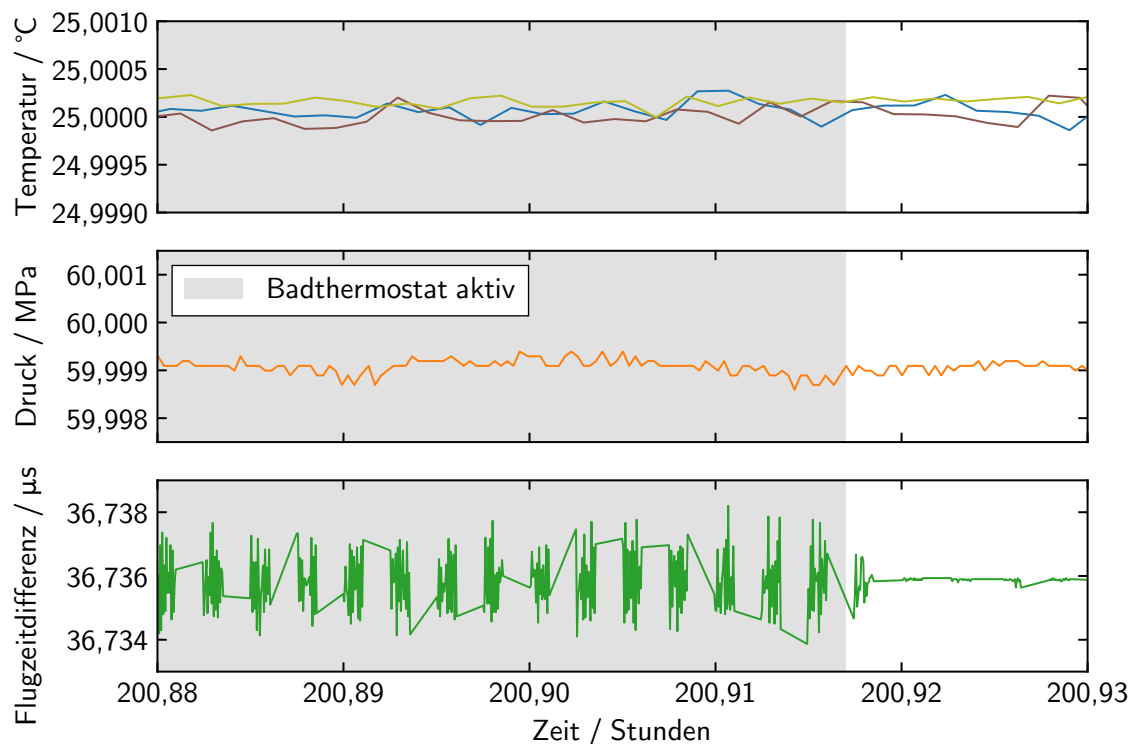


Abbildung 5.21: Rührantrieb des Badthermostaten versetzt den Sensor mit nur einem Distanzstab durch Vibrationen in Schwingungen und verursacht so oszillierende Flugzeiten

5.6.4 Degeneration der Schallgeschwindigkeitssensoren

Manche Komponenten der Schallgeschwindigkeitssensoren erwiesen sich im Laufe der Arbeit als ungeeignet, um dauerhaft unter den Bedingungen im Messplatz eingesetzt zu werden, für die sie von ihren Herstellern ausgelegt und spezifiziert sind. Das Versagen einer Komponente erhöht mindestens die Messunsicherheit oder führt gar zum Totalausfall eines Schallgeschwindigkeitssensors. Es bedeutet meist das Ende von Messung und Messkampagne.

Der Sensor SV Xchange ist nicht, wie von AML Oceanographic angegeben, für Messungen bei Drücken von 60 MPa geeignet. Die zwei eingesetzten Exemplare des Sensors waren bereits nach wenigen Messungen bei diesem Druck stark beschädigt und unbrauchbar. Abbildung 5.22 veranschaulicht das Schadensbild der Sensoren. Es ist zu erkennen, dass sich das Epoxidharz von Montagekopf und Reflektor löste, mit dem die beiden Distanzstäbe an diesen befestigt waren. Demzufolge sind die Distanzstäbe lose und die Pfadlänge nicht mehr konstant und unbekannt. Eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ist nicht mehr möglich. Als Konsequenz finden diese Sensoren grundsätzlich keine Verwendung mehr im Messplatz.

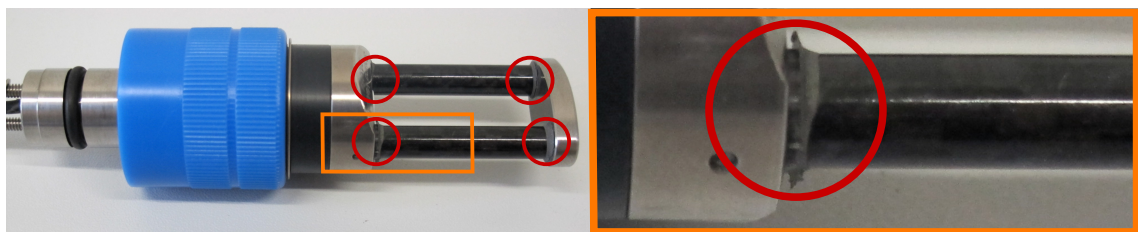


Abbildung 5.22: beschädigter Schallgeschwindigkeitssensor SV Xchange OEM

Die baugleichen Sensorköpfe der übrigen drei Schallgeschwindigkeitssensoren halten den Belastungen nicht dauerhaft stand, die der Hersteller Valeport als zulässig spezifiziert. Zwei Schadensbilder treten auf, deren unterschiedliche Ursachen durch genaue Beobachtungen und spezielle Versuche ausgemacht werden konnten. Die Schadensbilder sind an Abbildung 5.23 nachzuvollziehen, die Fotos von vier beschädigten Sensorköpfen zeigt. Das Ausmaß der Beschädigungen nimmt von links nach rechts zu. Alle vier Sensorköpfe weisen helle Flecken und Flächen zwischen transparenter Kappe und weißer Piezoscheibe sowie dunkler Dämpfungsschicht auf. Bei den zwei rechts abgebildeten Sensorköpfen sind Kappe und Piezoscheibe zusätzlich von Rissen durchzogen und eingedrückt. Der Sensorkopf rechts außen fällt darüber hinaus mit einer rotbraunen Verfärbung der Piezoscheibe auf.

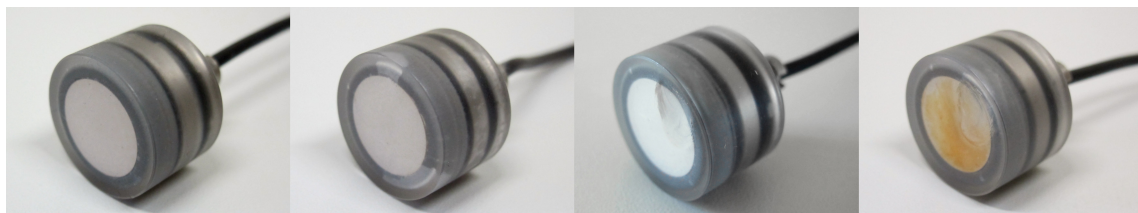


Abbildung 5.23: verschiedenartig beschädigte Sensorköpfe

Die hellen Flecken und Flächen befinden sich dort, wo sich der Klebstoff zwischen Kappe und Piezoscheibe sowie Dämpfungsschicht löste. Wegen der entstandenen Hohlräume hinter der Kappe bricht sich das Licht so, dass der Anschein heller Verfärbungen besteht. Der verwendete Klebstoff hält bei den vorliegenden Materialpaarungen trotz seiner nominellen Temperaturbeständigkeit von 80 °C derartigen Temperaturen nicht nachhaltig stand. Bereits unterhalb von 40 °C kommt es bei langanhaltendem Betrieb zu Ablösungen des Klebstoffs, was auch auf die Belastungen durch permanente Schwingungen der Piezoscheibe und hohe sowie wechselnde Drücke zurückzuführen ist.

Wie es zu Beschädigungen von Kappe und Piezoscheibe kommt, macht Abbildung 5.24 deutlich, die vier Fotos von der schrittweisen Demontage eines beschädigten Sensorkopfes zeigt. Auf den Fotos links sind die Risse und Deformationen von Kappe, Piezoscheibe und Dämpfungsschicht offensichtlich. Mit einem großen Hohlraum in der Dämpfungsschicht ist auch die Ursache für die Beschädigungen zu erkennen. Durch die Fehlstelle hatte der Aufbau nicht die notwendige Stabilität, so dass er bei hohem Druck und höherer Betriebstemperatur nachgab. Durch die Risse in der Kappe drang Seewasser in den Sensorkopf ein, was zur Korrosion und letztlich zur rotbraunen Verfärbung der Piezoscheibe führte. Weitere Hohlräume sind auf den Fotos rechts ersichtlich, die wegen ihrer geringen Größe allerdings folgenlos blieben.



Abbildung 5.24: Demontage eines beschädigten Sensorkopfes

Das sukzessive Ablösen des Klebstoffs sorgt mit den entstehenden und größer werdenden Hohlräumen hinter der Kappe dafür, dass die Kappe den Schwingungen des Schallwandlers nicht mehr zwangsläufig folgt. Dadurch verändert sich die Übertragungsfunktion des Sensorkopfes kontinuierlich. Weiterhin entwickelt sich die Übertragungsfunktion je nach Schadensfortschritt für die Hälften des Sensorkopfes unterschiedlich. Somit werden bei den Stufensensoren die zwei vom Doppelreflektor zurückgeworfenen Echos nicht auf mehr dieselbe Art und Weise detektiert. Dadurch ist die Grundlage für die vorteilhafte Differenzbetrachtung bei diesen Sensoren nicht mehr gegeben. Aus den genannten Gründen kommt es durch das Ablösen des Kleb-

stoffs trotz stabiler Messbedingungen zur Drift der Flugzeit/-differenz. An einem plötzlichen großen Sprung der Flugzeit/-differenz mit anschließender Drift ist hingegen die schlagartige Deformation des Sensorkopfes zu erkennen, die eintritt, wenn die Dämpfungsschicht wegen eines Hohlraums lokal kollabiert.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde der Einsatzbereich des miniSVS und der Stufensensoren auf Temperaturen von maximal 50°C begrenzt, um die beschriebene Degeneration ihrer Sensorköpfe zu vermeiden oder zumindest stark zu verzögern. Außerdem werden die Sensoren für jede Messkampagne mit neuen, unbenutzten Sensorköpfen bestückt. Das hat allerdings großen Zusatzaufwand zur Folge, weil jeder Sensor nach dem Wechsel seines Sensorkopfs recalibriert werden muss. Durch diese Maßnahmen lassen sich selbst umfangreiche Messkampagnen meist frei von diesen hinderlichen Effekten durchführen.

5.7 Durchführung von Messungen

Speziell erarbeitete Vorgehensweisen bei der Durchführung der Schallgeschwindigkeitsmessungen haben Anteil an deren Präzision. Im Folgenden sind die Verfahren und Methoden beschrieben, die zur Vorbereitung von Messplatz und Proben Anwendung finden. Es ist erläutert, wie und unter welchen Bedingungen Einzelmessungen durchgeführt werden, so dass diese besonders genaue Ergebnisse liefern. Darüber hinaus ist dargelegt, welche wertvollen Zusatzinformationen durch die durchdachte Strukturierung einer Messkampagne gewonnen werden. Auch die sinnvolle Reihung von Einzelmessungen ist thematisiert, die das Auftreten von Hindernissen minimiert.

5.7.1 Vorbereitung von Messplatz und Probe

Vor jeder Messkampagne wird der Messplatz gründlich gereinigt, um Verunreinigungen der zu untersuchenden Flüssigkeit zu vermeiden. Dazu wird die zuvor untersuchte Probe mit künstlicher Luft, die in einer Druckgasflasche gespeichert ist, aus der Apparatur verdrängt. Im Anschluss werden Rohrleitungen und Druckmesszelle unter Verwendung der Peristaltikpumpe mit viel Reinstwasser aus der in Abschnitt 5.3.2 genannten Aufbereitungsanlage gespült. Danach erfolgen Ausbau und Demontage der Druckmesszelle. Ihre Bestandteile werden mechanisch und im Ultraschallbad gereinigt. Vor der Remontage der Druckmesszelle findet die Erneuerung ihrer Dichtungen statt. Zudem erhalten die Schallgeschwindigkeitssensoren neue Sensorköpfe,

damit diese während der Messkampagne möglichst keine der im vorigen Abschnitt erläuterten Degenerationserscheinungen zeigen. Nach der Montage wird die Apparatur wieder mit Reinstwasser gespült, anschließend mit künstlicher Luft getrocknet und letztlich durch die Scrollpumpe evakuiert. Das Belüften und Evakuieren geschieht mehrfach im Wechsel, weil die Feuchtigkeit in der Apparatur auf diese Weise schneller abnimmt als durch kontinuierliches Evakuieren. Vor dem Befüllen wird die Apparatur letztlich von Luft befreit und auf einen Druck von wenigen hundert Pascal evakuiert. Das verhindert, dass Luft in die Probe gelangt und diese dadurch die Schallgeschwindigkeitsmessungen beeinträchtigt [84, 123–125].

Um bereits in einer Probe befindliche Gase abzuscheiden, wird die Probe in einer chemisch beständigen Flasche aus Borosilikatglas für mindestens eine Stunde auf eine Temperatur thermostatisiert, die etwas unterhalb ihrer Siedetemperatur liegt. Weil die Gaslöslichkeit mit der Temperatur stark abnimmt, ist die Probe danach weitestgehend frei von ungelösten und gelösten Gasen. Der zusätzliche Einsatz von Ultraschall zur Entgasung hat sich als nicht zweckdienlich herausgestellt, da durch diesen sehr beständige und hinderliche Mikroblasen in der Probe entstehen. Weil das Entgasen die Zusammensetzung mancher Proben durch Verdampfen minimal verändert, wird die Probenzusammensetzung, falls erforderlich, nach dem Entgasen neu erfasst, siehe Abschnitt 5.5.3. Letztlich wird die Druckmesszelle unmittelbar nach dem Entgasen mit der Probe gefüllt, indem der in der Druckmesszelle vorherrschende Unterdruck als Antrieb genutzt wird.

5.7.2 Einzelmessungen und Messkampagnen

Abbildung 5.25 veranschaulicht beispielhaft Ablauf und Struktur einer Messkampagne. Sie zeigt die zeitlichen Verläufe von Temperatur, Druck und Flugzeitdifferenz über der Dauer einer gesamten Messkampagne von rund 16 Tagen. Zu Beginn finden Messungen bei Normaldruck und sämtlichen Temperaturen von Interesse statt. Die Messungen werden in der Reihenfolge zunehmender Temperatur durchgeführt. Bereits nach etwa einem Tag ermöglichen diese einen aussagekräftigen Vergleich mit Literaturwerten, da für Normaldruck allgemein viele Literaturwerte und zudem diejenigen mit den geringsten Messunsicherheiten existieren. Auf Grundlage des Vergleichs ist abzuleiten, ob der Messplatz erwartungsgemäß funktioniert und die Probenvorbereitung fehlerfrei erfolgte. Bei Auffälligkeiten lässt sich die Messkampagne so gegebenenfalls frühzeitig abbrechen und viel unnötige Messzeit vermeiden.

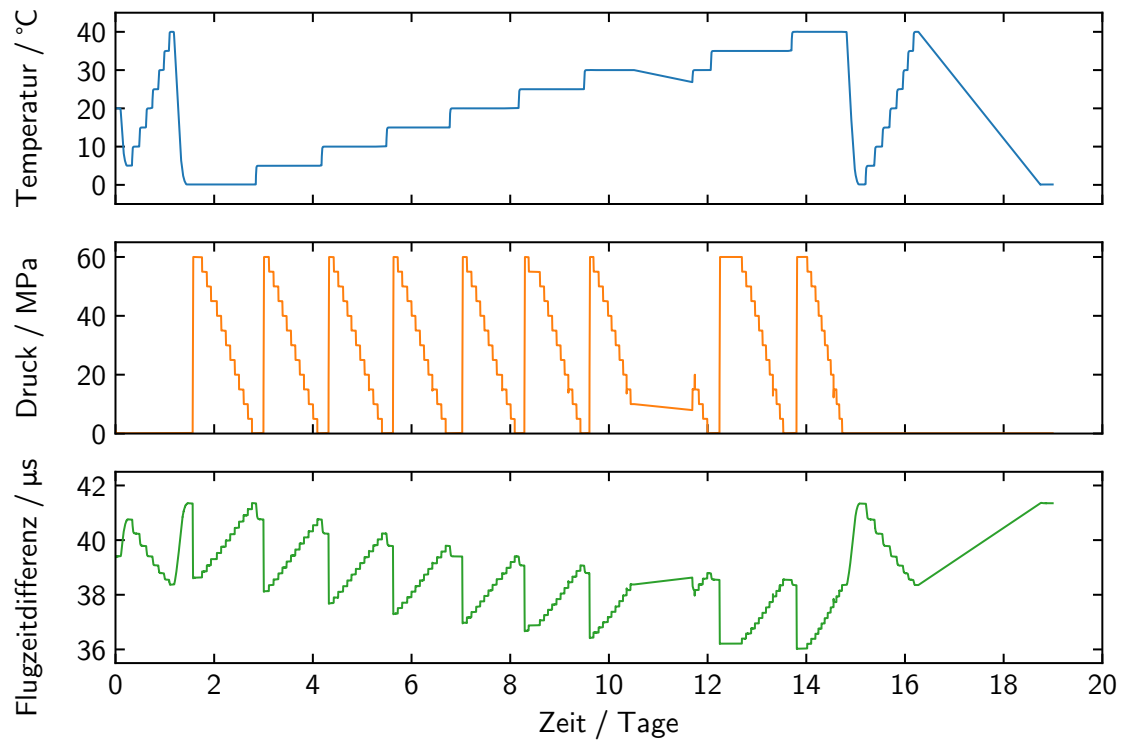


Abbildung 5.25: zeitlicher Ablauf einer Messkampagne

Auf den ersten Messabschnitt folgen Messungen von Isothermen in der Reihenfolge aufsteigender Temperatur. Durch diese Abfolge wird die temperaturbedingte Degeneration der Schallgeschwindigkeitssensoren vermieden oder zumindest auf einen späten Zeitpunkt der Messkampagne verlagert. Für die Erfassung jeder Isothermen wird zuerst bei Normaldruck, dann beim höchsten Druck und im Folgenden bei abnehmenden Drücken gemessen. Den Abschluss bildet eine Wiederholungsmessung bei Normaldruck. Anhand der Wiederholungsmessung wird eine kurzfristige Wiederholpräzision ermittelt. Außerdem machen unerwartet große Unterschiede zwischen den wiederholt gemessenen Schallgeschwindigkeiten auf die einsetzende Degeneration eines Schallgeschwindigkeitssensors oder andere Probleme aufmerksam.

Auf die letzte Isotherme folgt eine Wiederholung des ersten Messabschnitts, um eine mittelfristige Wiederholpräzision zu ermitteln. Diese ergibt sich aus dem Vergleich der Schallgeschwindigkeiten, die zum Anfang und Ende für die Isobare bei Normaldruck gemessen werden. Im Übrigen weisen die abgebildeten Zeitverläufe zwischen Tag Zehn und Tag Zwölf Abweichungen von der beschriebenen Struktur auf, weil es wegen mangelnden Speicherplatzes zu einer Unterbrechung der Messungen kam.

Messkampagnen, wie die abgebildete, werden generell vollautomatisch durch das Computerprogramm des Messplatzes umgesetzt. Verlässlich und effizient bestimmt es Schallgeschwindigkeiten für sämtliche Messpunkte, die ihm in der zuvor erläuterten Abfolge durch eine Steuerdatei vorgegeben werden. Dabei steuert und überwacht es den Messplatz und die Messbedingungen autark. Es erfasst, bestimmt und verarbeitet Temperaturen, Drücke und Schallgeschwindigkeiten kontinuierlich. Dabei werden die Thermometer mit Messraten von jeweils ca. 0,1 Hertz ausgelesen, die beiden Druckmessgeräte mit 0,8 Hertz und die zwei Schallgeschwindigkeitssensoren mit rund einem Hertz. Damit sich letztere nicht gegenseitig beeinflussen, arbeiten sie im Wechsel von jeweils 20 Einzelmessungen. Die erfassten und in Echtzeit verarbeiteten Daten werden durch das Programm fortwährend gespeichert.

Anhand dieser Daten erfolgt in einer nachgelagerten Auswertung mittels eigens programmierter Python-Skripte eine nochmalige, noch präzisere Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten. Diese Auswertung nutzt auch Zeitsignale der Schallgeschwindigkeitssensoren, die wegen ihrer Größe nicht stetig, sondern nur unter besonderen Bedingungen für die definierten Messpunkte gespeichert werden. Diese Bedingungen sind Ergebnis vielzähliger Tests und werden in der Steuerdatei für jeden Messpunkt separat vorgegeben. Sie garantieren, dass die Aufzeichnung der Zeitsignale nur für stabile und thermodynamisch genau bekannte Zustände der Probe geschieht.

Konkret werden Zeitsignale und somit Schallgeschwindigkeiten ausschließlich für Zustände erfasst, bei denen die Ist-Temperatur von der Soll-Temperatur weniger als 0,3 K abweicht und die Temperaturschwankungen der vergangenen 45 Minuten 1 mK nicht überschreiten. Zudem darf sich die Temperatur zwischen den Messorten der Thermometer nicht um mehr als 2 mK unterscheiden. Auch die Abweichung des Ist-Drucks vom Soll-Druck und die Druckschwankungen der vergangenen 45 Minuten müssen gering sein. Die jeweils zulässigen Grenzwerte liegen für Normaldruck bei 200 Pa, für maximal 20 MPa bei 500 Pa und für maximal 60 MPa bei 1200 Pa. Nicht zuletzt muss die für jeden Sensor über die Dauer von 45 Minuten berechnete relative Standardabweichung der Flugzeit/-differenz kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ sein.

Unter derartig stabilen Zuständen wird bei kurzzeitig deaktivierten Thermostaten und grundsätzlich inaktivem Magnetprüher, siehe Abschnitte 5.5.1 und 5.6.3, für jeden vorgegebenen Messpunkt pro Sensor nicht nur der Signalverlauf einer Einzelmessung gespeichert. Stattdessen werden pro Sensor jeweils die Zeitsignale von 100 Wiederholungsmessungen gesichert, um die Flugzeit/-differenz und dementsprechend auch die Schallgeschwindigkeit mittels Statistik besonders genau zu bestimmen.

5.8 Messunsicherheiten

Zusammen mit den Messwerten für die Schallgeschwindigkeit werden auch deren Messunsicherheiten bestimmt. Die Ermittlung der Messunsicherheiten geschieht nach den international gebräuchlichen Regeln des *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) [126–128]. Das mathematische Modell zur Ermittlung der Messunsicherheit einer Schallgeschwindigkeitsmessung beruht je nach Sensor im Wesentlichen auf Gleichung (3.6) oder Gleichung (3.9). Entsprechend den Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung tragen jeweils alle Eingangsgrößen dieser Gleichungen mit ihren Unsicherheiten zur Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeit bei. Ergänzungen des Modells sind erforderlich, weil sich die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten mit der Temperatur und dem Druck verändert. In Seewasser hängt sie zusätzlich von der Salinität ab. Deshalb gehen bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser von Temperatur, Druck und Salinität unmittelbar Unsicherheitsbeiträge aus. Somit ergibt sich die kombinierte Standardmessunsicherheit einer Schallgeschwindigkeit $u_k(c)$, wenn sie mit einem der beiden Stufensensoren in Seewasser bestimmt wird, folgendermaßen:

$$\begin{aligned} u_k^2(c) = & u_{\Delta l(T_0, p_0)}^2(c) + u_{\bar{\alpha}}^2(c) + u_T^2(c) + u_E^2(c) + u_\nu^2(c) + u_p^2(c) \\ & + u_{\Delta t}^2(c) + u_{\delta t_B}^2(c) + u_{S_A}^2(c) + u^2(c) . \end{aligned} \quad (5.9)$$

Dabei sind $u_{\Delta l(T_0, p_0)}(c)$, $u_{\bar{\alpha}}(c)$ und $u_T(c)$ die Unsicherheitsbeiträge von Pfadlängendifferenz, mittlerem thermischem Längenausdehnungskoeffizienten und Temperatur. Mit $u_E(c)$, $u_\nu(c)$ und $u_p(c)$ sind die Unsicherheitsbeiträge von Elastizitätsmodul, Querkontraktionszahl und Druck benannt. $u_{\Delta t}(c)$, $u_{\delta t_B}(c)$ und $u_{S_A}(c)$ stehen für die Unsicherheitsbeiträge von Flugzeitdifferenz, Beugungskorrektur und Absoluter Salinität. $u(c)$ bezeichnet den Unsicherheitsbeitrag, der sich aus der Variation von wiederholt bei identischen Messbedingungen erfassten Schallgeschwindigkeiten ergibt. Bei den kommerziellen Sensoren basiert die Berechnungsvorschrift für die Messunsicherheit nicht auf Gleichung (3.9), sondern analog auf Gleichung (3.6). Insgesamt ist sie Gleichung (5.9) sehr ähnlich und wird deshalb im Weiteren nicht explizit betrachtet.

Das mathematische Modell zur Bilanzierung der Messunsicherheit erfüllt, unabhängig vom Sensortyp, grundsätzlich nicht die Forderung des GUM [126] nach Linearität. Dennoch ist es zulässig, die Messunsicherheit mit klassischen Methoden

des GUM [126] zu ermitteln und auf Monte-Carlo-Simulationen zu verzichten, die die Ergänzung 1 des GUM [127] in einem solchen Fall allgemein vorsieht. Die Begründung ergibt sich aus der Tatsache, dass bei den Schallgeschwindigkeitsmessungen mit dem Messplatz die Unsicherheiten aller Eingangsgrößen des Modells generell hinreichend klein sind, so dass das Modell in den jeweiligen Unsicherheitsbereichen als linear betrachtet werden darf. Weil die klassischen Methoden direkter nachvollziehbar und weniger aufwendig als Monte-Carlo-Simulationen sind, finden diese bei der Berechnung der Messunsicherheit Anwendung.

5.8.1 Unsicherheitsbeiträge

Je nach Messpunkt und Messbedingungen variieren die einzelnen Unsicherheitsbeiträge und tragen in unterschiedlichem Maß zur kombinierten Standardunsicherheit einer gemessenen Schallgeschwindigkeit bei. Deshalb wird der Unsicherheitsbeitrag $u_{x_i}(c)$ jeder Eingangsgröße X_i für jede Einzelmessung gesondert aus der Standardunsicherheit seiner Schätzwerte $u(x_i)$ und einem Empfindlichkeitskoeffizienten e_i ermittelt:

$$u_{x_i}(c) = |e_i| \cdot u(x_i) . \quad (5.10)$$

Der Empfindlichkeitskoeffizient ergibt sich für jede Eingangsgröße durch partielle Ableitung des mathematischen Modells nach dem aktuellen Schätzwert x_i der Eingangsgröße mittels

$$e_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} . \quad (5.11)$$

Gleichung (3.9) liefert Empfindlichkeitskoeffizienten für Pfadlängendifferenz, thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Temperatur sowie Elastizitätsmodul, Querkontraktionszahl, Druck, Flugzeitdifferenz und Beugungskorrektur. Die Empfindlichkeitskoeffizienten, die die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit Temperatur, Druck und Salinität beziffern, werden anhand der thermodynamischen Zustandsgleichungen TEOS-10 [6] abgeleitet. Bei der Messung einer anderen Flüssigkeit als Seewasser wird entsprechend eine andere geeignete Zustandsgleichung verwendet. Konkret werden sämtliche Empfindlichkeitskoeffizienten durch numerische Differentiation ermittelt. Die jeweils zwei Empfindlichkeitskoeffizienten für Temperatur und Druck werden durch Addition zu je einem gesamten zusammengefasst.

Die Standardunsicherheit mancher Eingangsgrößen setzt sich selbst teils aus mehreren Unsicherheitsbeiträgen zusammen. Das gilt unter anderem für Messpräzision, Flugzeitdifferenz, Beugungskorrektur, Temperatur sowie Druck und ist auf Abbildung 5.26 beispielhaft für eine in Seewasser durchgeführte Messung veranschaulicht.

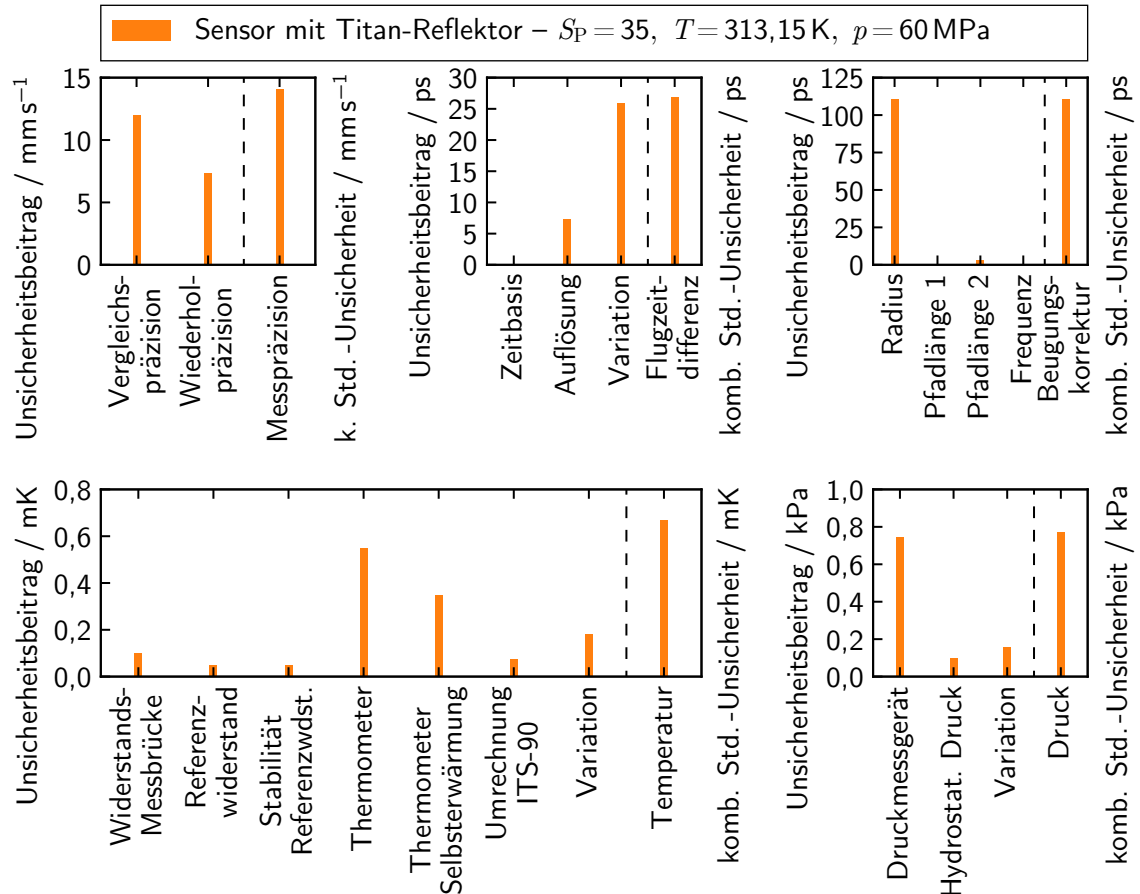


Abbildung 5.26: Zusammensetzungen der Unsicherheitsbeiträge von Messpräzision, Flugzeitdifferenz, Beugungskorrektur, Temperatur und Druck für einen ausgewählten Messpunkt

Wie die Abbildung zeigt, wird die Messpräzision jeder Schallgeschwindigkeitsmessung mittels Vergleichs- und Wiederholpräzision bestimmt. Letztere sind Ergebnisse verschiedenartiger Wiederholungsmessungen, deren Durchführung in Abschnitt 5.7 genau erläutert ist. Die Wiederholpräzision ergibt sich aus Wiederholungsmessungen, die innerhalb einer Messkampagne an denselben Messpunkten durchgeführt werden, zwischen denen aber Messungen an anderen Messpunkten liegen. Sie ist ein Maß für die kurz- und mittelfristige Variation gemessener Schallgeschwindigkeiten. Die Vergleichspräzision ist das Resultat von Vergleichsmessungen, die bei

wiederholten Messkampagnen an denselben Messpunkten stattfinden. Sie erfasst und beziffert Einflüsse, die von Reinigung, Montage und Vorbereitung des Messplatzes sowie von Probenvorbereitung und weiteren Faktoren ausgehen. Sie ist ein Maß für die langfristige beziehungsweise grundsätzliche Variation gemessener Schallgeschwindigkeiten. Die relative Standardunsicherheit der Vergleichspräzision $u_r(c_{VP})$ beträgt bei Schallgeschwindigkeitsmessungen mit dem Messplatz generell $7,2 \cdot 10^{-6}$. Die relative Standardunsicherheit der Wiederholpräzision $u_r(c_{WP})$ ist im Allgemeinen kleiner und von den jeweiligen Messungen abhängig. Die Messpräzision einer Schallgeschwindigkeitsmessung ergibt sich aus diesen beiden Unsicherheiten nach

$$u(c) = \sqrt{u^2(c_{VP}) + u^2(c_{WP})} . \quad (5.12)$$

Für die Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit einer Flugzeitdifferenz $u_k(\Delta t)$ sind die Unsicherheitsbeiträge der Zeitbasis $u_{t_{ZB}}(\Delta t)$ und der zeitlichen Auflösung $u_{\Delta t_A}(\Delta t)$ relevant, ebenso wie der Beitrag $u(\Delta t)$, der sich aus der Variation wiederholt gemessener Flugzeitdifferenzen ergibt:

$$u_k(\Delta t) = \sqrt{u_{t_{ZB}}^2(\Delta t) + u_{\Delta t_A}^2(\Delta t) + u^2(\Delta t)} . \quad (5.13)$$

Das als Zeitbasis dienende Referenzsignal der Satellitenfunkuhr hat eine relative Standardunsicherheit von $u_r(t_{ZB}) = 1 \cdot 10^{-12}$. Bezogen auf die Flugzeitdifferenz, die bei sämtlichen Messungen generell unter 50 ms bleibt, liegt der Unsicherheitsbeitrag der Zeitbasis $u_{t_{ZB}}(\Delta t)$ bei weniger als 50 as. Messungen der Flugzeitdifferenz erfolgen mit einer zeitlichen Auflösung von $\Delta t_A = 25$ ps. Die Auflösung beruht auf der genutzten Abtastrate des Oszilloskops, die durch die bei der Signalaufbereitung vorgenommene Interpolation letztlich von 10 GHz auf 40 GHz erhöht ist. Da die Flugzeitdifferenzen durch die diskrete Auflösung rechteckverteilt sind, liegt der Unsicherheitsbeitrag der Auflösung bei $u_{\Delta t_A}(\Delta t) = 7,2$ ps. Die Variation der Flugzeitdifferenz wird jeweils anhand von 100 Einzelmessungen bestimmt, die unter identischen Messbedingungen so durchgeführt werden, wie in Abschnitt 5.7 beschrieben ist. Die Variation wird als Standardabweichung vom Mittelwert der 100 Flugzeitdifferenzen berechnet. Im Allgemeinen, wie auch für den dargestellten Messpunkt, beträgt sie etwa 25 ps oder relativ ausgedrückt weniger als $1 \cdot 10^{-6}$. Insgesamt trägt die Flugzeitdifferenz mit einem relativen Unsicherheitsbeitrag von rund $1 \cdot 10^{-6}$ zur kombinierten Standardunsicherheit jeder Schallgeschwindigkeitsmessung bei.

Die Beugungskorrektur wird nach Gleichungen (5.7) und (5.8) berechnet. Folglich ergibt sich die kombinierte Standardunsicherheit der Beugungskorrektur $u_k(\delta t_B)$ aus den Unsicherheiten, die die Eingangsgrößen dieser Gleichungen besitzen. Es handelt sich um die kombinierten Standardunsicherheiten $u_k(r)$, $u_k(l_1)$, $u_k(l_2)$ und $u_k(f)$, die sich auf den Radius r der Piezoscheibe, die beiden Pfadlängen l_1 und l_2 sowie die Frequenz f des Impulses beziehen. Die aus den Eingangsgrößen resultierenden Unsicherheitsbeiträge führen gemäß

$$u_k(\delta t_B) = \sqrt{u_r^2(\delta t_B) + u_{l_1}^2(\delta t_B) + u_{l_2}^2(\delta t_B) + u_f^2(\delta t_B)} \quad (5.14)$$

zur kombinierten Standardunsicherheit der Beugungskorrektur. Konkret wird diese mit einem Radius von $r = 7,45 \text{ mm}$ und dessen kombinierter Standardunsicherheit von $u_k(r) = 32,5 \mu\text{m}$ berechnet. Diese Werte sind das Ergebnis von Vermessungen mehrerer Sensorköpfe. Für die nominell 95 mm und 125 mm langen Messpfade werden jeweils die Längen genutzt, die durch die vorangegangene Kalibrierung mindestens mit kombinierten Unsicherheiten von $u_k(l_1) = 300 \mu\text{m}$ und $u_k(l_2) = 300 \mu\text{m}$ bekannt sind. Weiterhin gehen die Frequenz $f = 2,6 \text{ MHz}$ und deren kombinierte Standardunsicherheit $u_k(f) = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}$ in die Berechnung ein, wobei letztere auf Grund der genauen Zeitbasis so gering ist. Abbildung 5.26 macht deutlich, dass für die Unsicherheit der Beugungskorrektur hauptsächlich die des Radiuses entscheidend ist. Für den dargestellten Messpunkt erreicht der relative Unsicherheitsbeitrag der Beugungskorrektur zur Schallgeschwindigkeitsmessung $u_{\delta t_B, r}(c)$ etwa $4 \cdot 10^{-6}$. Im Allgemeinen ist er maximal $6 \cdot 10^{-6}$ groß.

Die kombinierte Standardunsicherheit der Temperaturmessung $u_k(T)$ beträgt für den gezeigten Messpunkt weniger als 0,7 mK. Ihr relativer Unsicherheitsbeitrag $u_{T, r}(c)$ zur Schallgeschwindigkeitsmessung ist kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$. Bei niedrigen Temperaturen fällt er höher aus, bei hohen geringer. Grundsätzlich übersteigt er jedoch $3,5 \cdot 10^{-6}$ nicht. Die kombinierte Standardunsicherheit der Temperatur wird für jeden Messpunkt mittels

$$\begin{aligned} u_k^2(T) = & u_{\Delta R_{MB}}^2(T) + u_{\Delta R_{RW}}^2(T) + u_{\Delta R_{RW_S}}^2(T) \\ & + u_{\Delta R_{Th}}^2(T) + u_{\Delta T_{ThSE}}^2(T) + u_{\Delta T_U}^2(T) + u^2(T) \end{aligned} \quad (5.15)$$

aus vielen Unsicherheitsbeiträgen berechnet. Von Widerstandsmessbrücke, Referenzwiderstand und Widerstandsthermometern gehen bei der Temperaturmessung

Unsicherheitsbeiträge aus, die von der PTB durch Kalibrierungen festgestellt wurden. Diese betragen $u_{\Delta R_{MB}}(T) = 0,1 \text{ mK}$, $u_{\Delta R_{RW}}(T) = 0,05 \text{ mK}$ und $u_{\Delta R_{Th}}(T) = 0,55 \text{ mK}$. Weil sich der Referenzwiderstand mit den Umgebungsbedingungen im Labor minimal verändert, wirkt sich seine nicht absolute Stabilität mit einem zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag von $u_{\Delta R_{RWs}}(T) = 0,05 \text{ mK}$ aus. Bei den Thermometern kommt es auf Grund des Messstroms der Widerstandsmessbrücke zur Selbsterwärmung. Diese ist durch Untersuchungen mit mehreren Messströmen für jedes Thermometer bekannt. Der Unsicherheitsbeitrag der größten festgestellten Selbsterwärmung liegt bei $u_{\Delta T_{ThSE}}(T) = 0,35 \text{ mK}$. Die mit der Messbrücke erfassten Widerstände der Thermometer werden mit der direkten Umkehrfunktion der ITS-90 [96] in Temperaturen umgerechnet. Diese Umkehrfunktion verursacht Abweichungen von maximal $0,13 \text{ mK}$ gegenüber der iterativ und exakt nach ITS-90 [96] berechneten Temperatur. Aus der maximalen Abweichung und der Rechteckverteilung der Abweichungen folgt für die direkte Umrechnung ein Unsicherheitsbeitrag von $u_{\Delta T_U}(T) = 0,075 \text{ mK}$. Nicht zuletzt ergibt sich ein Unsicherheitsbeitrag der Temperaturmessung daraus, dass die Temperatur zwischen den Thermometern und zudem während der 100 Wiederholungsmessungen minimal variiert, die an jedem Messpunkt zur Bestimmung der Flugzeitdifferenz vorgenommen werden. Diese Variation der Temperatur $u(T)$ wird als Standardabweichung des Mittelwerts jeweils anhand der Messwerte berechnet, die sämtliche Thermometer während der Wiederholungsmessungen unter Anwendung der in Abschnitt 5.5.2 beschriebenen Tiefpassfilterung erfassen. Wie Abbildung 5.26 veranschaulicht, ist der Unsicherheitsbeitrag der Temperaturvariation allgemein der drittgrößte. Wesentlich gewichtiger sind die, die auf die Thermometer und die Selbsterwärmung der Thermometer zurückgehen.

Bei hohen Drücken ist der relative Unsicherheitsbeitrag des Drucks zur Schallgeschwindigkeitsmessung $u_{p,r}(c)$ größer als bei niedrigen. Generell überschreitet er $1 \cdot 10^{-6}$ nicht, was auch für den dargestellten Messpunkt bei 60 MPa gilt. Er resultiert aus der kombinierten Standardunsicherheit des Drucks $u_k(p)$, die sich nach

$$u_k(p) = \sqrt{u_{\Delta p_{MG}}^2(p) + u_{\Delta p_{hyd}}^2(p) + u^2(p)} \quad (5.16)$$

aus der Standardmessunsicherheit des genutzten Druckmessgeräts $u(\Delta p_{MG})$ und der Standardunsicherheit der hydrostatischen Druckkorrektur $u(\Delta p_{hyd})$ sowie der Variation des wiederholt gemessenen Drucks $u(p)$ ergibt. Die Standardmessunsicherheiten der Druckmessgeräte wurden von der PTB durch Kalibrierungen ermittelt. Die

des Druckmessgeräts mit dem kleinen Messbereich beträgt bei Normaldruck 140 Pa. Sie steigt mit dem Druck an und erreicht bei 20 MPa 210 Pa. Bei 20 MPa ist die Standardmessunsicherheit des zweiten Druckmessgeräts 250 Pa groß und nimmt bis 1000 MPa auf 1400 Pa zu. Aus dem jeweils gemessenen Druck wird durch hydrostatische Korrektur derjenige berechnet, der bei den Schallgeschwindigkeitssensoren mittig zwischen den Reflexionsflächen ihrer Doppelreflektoren herrscht. In die hydrostatische Korrektur fließen die Dichte der untersuchten Flüssigkeit, die lokale Erdbeschleunigung und der geodätische Höhenunterschied zwischen Druckmessgerät und der genannten Position zwischen den Reflexionsflächen der Doppelreflektoren ein. Aus den Unsicherheiten dieser Größen folgt die Standardunsicherheit der hydrostatischen Druckkorrektur, die maximal rund 100 Pa erreicht. Für jeden Messpunkt wird die Variation des Drucks als Standardabweichung des Mittelwerts anhand von zahlreichen Messwerten berechnet. Diese Messwerte werden im selben Zeitraum aufgenommen wie die 100 Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Flugzeitdifferenz. Für den gezeigten Messpunkt beträgt die Variation des Drucks etwa 160 Pa. Bei sämtlichen Messungen ist sie klein gegenüber der Messunsicherheit des Druckmessgeräts.

Die für Referenztemperatur T_0 und Referenzdruck p_0 kalibrierte Pfadlängendifferenz $\Delta l(T_0, p_0)$, die im Folgenden auch kurz mit Δl_0 bezeichnet wird, trägt im Allgemeinen mit einem relativen Unsicherheitsbeitrag von $u_{\Delta l(T_0, p_0), r}(c) = 15 \cdot 10^{-6}$ zur Gesamtunsicherheit einer Schallgeschwindigkeitsmessung bei. Die dafür ursächliche kombinierte Standardunsicherheit der Pfadlängendifferenz wird auf Grundlage von Gleichung (5.2) bei jeder Kalibrierung nach

$$u_k^2(\Delta l_0) = u_{c_{\text{ref}}}^2(\Delta l_0) + u_{\Delta t}^2(\Delta l_0) + u_{\delta t_B}^2(\Delta l_0) + u_{\bar{\alpha}}^2(\Delta l_0) + u_T^2(\Delta l_0) + u_{\Delta c_K}^2(\Delta l_0) + u_{c_{VP}}^2(\Delta l_0) \quad (5.17)$$

berechnet. $u_{\Delta t}(\Delta l_0)$, $u_{\delta t_B}(\Delta l_0)$ und $u_T(\Delta l_0)$ sind Unsicherheitsbeiträge von Flugzeitdifferenz, Beugungskorrektur und Temperatur, die aus den zuvor aufgeführten kombinierten Standardunsicherheiten dieser Größen resultieren. $u_{c_{\text{ref}}}(\Delta l_0)$ ist der Unsicherheitsbeitrag der in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Korrelationsgleichung, die die Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit bei einer Kalibrierung vorgibt. Die relative Standardunsicherheit dieser Korrelationsgleichung beträgt $u_r(c_{\text{ref}}) = 11,5 \cdot 10^{-6}$, weil sie die genauesten Literaturwerte für die Schallgeschwindigkeit in Wasser [38, 39] mit ebendieser Unsicherheit reproduziert. Der Unsicherheitsbeitrag des mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten ist mit $u_{\bar{\alpha}}(\Delta l_0)$ bezeichnet. Er wird

mit null angesetzt, weil bei der Kalibrierung eine Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten innerhalb realistischer Grenzen erfolgt. Schallgeschwindigkeiten, die bei einer Kalibrierung nach Anpassung von Pfadlängendifferenz und Ausdehnungskoeffizienten außerhalb des Überdeckungsintervalls der Korrelationsgleichung liegen, stellen die Quelle eines weiteren Unsicherheitsbeitrags dar. Die maximale Differenz zwischen diesen Schallgeschwindigkeiten und der Grenze des Überdeckungsintervalls führt zum Unsicherheitsbeitrag $u_{\Delta c_K}(\Delta l_0)$. Dieser Beitrag ist im Allgemeinen jedoch nicht vorhanden. Zuletzt wird noch der Unsicherheitsbeitrag der bereits erläuterten Vergleichspräzision des Messplatzes berücksichtigt.

Die Unsicherheitsbeiträge von Elastizitätsmodul $u_E(c)$ und Querkontraktionszahl $u_\nu(c)$ zur Schallgeschwindigkeitsmessung gehen von deren relativen Standardunsicherheiten aus. Diese sind in Abschnitt 5.3.3 aufgeführt und betragen für die Titanlegierung Ti6Al4V $u_r(E) = 8,5\%$ und $u_r(\nu) = 1,9\%$. Für Zirkonoxid liegen sie bei $u_r(E) = 2,9\%$ und $u_r(\nu) = 2,2\%$. Wie in Abschnitt 5.5.3 genannt, wird die Praktische Salinität von Seewasser mit einer absoluten Standardmessunsicherheit von $u(S_P) = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Ihr relativer Unsicherheitsbeitrag ist nach Umrechnung auf die Absolute Salinität nie größer als $u_{S_{A,r}}(c) = 1,5 \cdot 10^{-6}$. Dem mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird ein Unsicherheitsbeitrag von $u_{\alpha}(c) = 0$ zugeordnet, denn die Unsicherheit des Koeffizienten ist durch die gemeinsame Kalibrierung mit der Pfadlängendifferenz bereits in der kombinierten Standardunsicherheit der Pfadlängendifferenz erfasst.

5.8.2 Bilanzen für Sensoren und Messpunkte im Vergleich

Die Messunsicherheiten, die sich allgemein mit dem Messplatz erreichen lassen, sind beispielhaft an Abbildung 5.27 abzulesen. Die Abbildung veranschaulicht zudem, um welches Maß die Messunsicherheit je nach Schallgeschwindigkeitssensor und Messbedingungen variiert. Sie zeigt Unsicherheitsbilanzen für insgesamt vier Messungen im Vergleich. Die Messungen erfolgten mit den beiden Stufensensoren in Seewasser an zwei gegensätzlichen Messpunkten. Sie fanden einerseits bei $0,1^\circ\text{C}$ und Normaldruck und andererseits bei 40°C und 60 MPa statt.

Die Bilanzen offenbaren, dass beide Stufensensoren die Schallgeschwindigkeit bei Normaldruck mit nahezu gleich großen Gesamtunsicherheiten erfassen. Hingegen unterscheiden sich die Gesamtunsicherheiten der Sensoren bei einem Druck von 60 MPa sichtlich. Die relative kombinierte Standardmessunsicherheit beträgt für die

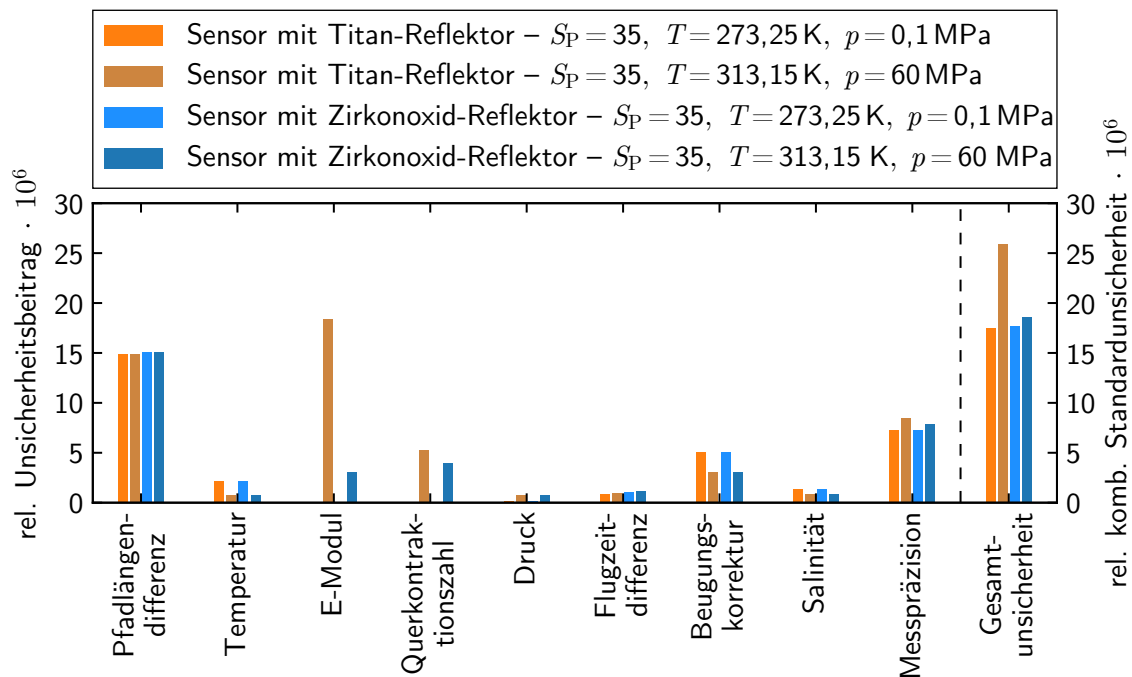


Abbildung 5.27: Unsicherheitsbilanzen für je zwei Sensoren und Messpunkte im Vergleich

bei Normaldruck gemessenen Schallgeschwindigkeiten jeweils $u_{k,r}(c) = 17 \cdot 10^{-6}$. Bei 60 MPa liegt sie für den Sensor, dessen Doppelreflektor aus Zirkonoxid besteht, mit $19 \cdot 10^{-6}$ nur wenig höher. Für den mit dem Titan-Doppelreflektor ausgestatteten Sensor erreicht sie allerdings größere $26 \cdot 10^{-6}$.

Die Bilanzen zeigen auch, dass von der Pfadlängendifferenz mit $15 \cdot 10^{-6}$ generell der größte oder zumindest ein sehr großer relativer Unsicherheitsbeitrag zur Schallgeschwindigkeitsmessung ausgeht. Ausschließlich beim Sensor, der den Titan-Reflektor besitzt, ist der Unsicherheitsbeitrag des Elastizitätsmoduls mit $18 \cdot 10^{-6}$ noch größer, jedoch allein bei 60 MPa. Weiterhin macht die Messpräzision bei den Messungen mit knapp $10 \cdot 10^{-6}$ einen wesentlichen Unsicherheitsbeitrag aus. Der der Beugungskorrektur erreicht maximal $5 \cdot 10^{-6}$. Temperatur und Salinität tragen jeweils mit höchstens $2 \cdot 10^{-6}$ kaum zur Messunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmessung bei. Die Unsicherheitsbeiträge von Druck und Flugzeitdifferenz sind mit ca. $1 \cdot 10^{-6}$ noch geringer. Bei hohem Druck und insbesondere bei 60 MPa ergeben sich zusätzlich Unsicherheitsbeiträge der Querkontraktionszahl von maximal $6 \cdot 10^{-6}$.

Generell erreichen beide Schallgeschwindigkeitssensoren bei Normaldruck und etwas höheren Drücken vergleichbare relative kombinierte Standardmessunsicherheiten von weniger als $20 \cdot 10^{-6}$. Unter diesen Drücken sind bei beiden Sensoren sämtliche

Unsicherheitsbeiträge nahezu gleich groß, wie an Abbildung 5.27 nachzuvollziehen ist. Erst bei hohen Drücken ergeben sich für die Sensoren trotz identischen Funktionsprinzips und derselben geometrischen Abmessungen verschieden große Messunsicherheiten. Das ist der Fall, weil die Doppelreflektoren der Sensoren aus verschiedenen Werkstoffen bestehen, deren Elastizitätsmodule und Querkontraktionszahlen unterschiedlich groß und unterschiedlich genau bekannt sind. Dementsprechend differieren die Unsicherheitsbeiträge von Querkontraktionszahl und vor allem von Elastizitätsmodul, die sich bei der Korrektur von druckbedingten Änderungen der Pfadlängendifferenz ergeben, zwischen den Sensoren erheblich. So nimmt die Messunsicherheit für den mit dem Titan-Reflektor ausgestatteten Sensor mit dem Druck um bis zu 50 % zu. Hingegen steigt die des Sensors, der über den Zirkonoxid-Reflektor verfügt, kaum mit dem Druck an. Folglich ist der zuletzt genannte Sensor bei Schallgeschwindigkeitsmessungen unter hohen Drücken hinsichtlich der Messgenauigkeit der überlegene.

5.8.3 Gewichtete Mittelung von Ergebnissen

Da die Schallgeschwindigkeit bei sämtlichen Messungen mit zwei Sensoren erfasst wird, ergeben sich für jeden Messpunkt zwei Messergebnisse. Dadurch lässt sich die Schallgeschwindigkeit insgesamt mit einer Genauigkeit bestimmen, die höher als die der einzelnen Sensoren ist. Dazu werden die Messergebnisse der Sensoren durch gewichtete Mittelung zu einem Endergebnis für jeden Messpunkt zusammengefasst [129]. Dieses Verfahren ist grundsätzlich nur zulässig, wenn die zu mittelnden Ergebnisse vollständig unabhängig voneinander bestimmt werden. Das trifft bei den Messungen zwar nicht vollumfänglich zu, jedoch ist die Anwendung der gewichteten Mittelung unter Tolerierung eines kleinen Fehlers dennoch akzeptabel.

Der Fehler entsteht dadurch, dass die Messungen mit beiden Sensoren einerseits mit demselben Messplatz und andererseits in derselben Probe stattfinden. Die Messungen basieren auf denselben Mess- und Auswerteverfahren sowie auf denselben Messwerten für Temperatur, Druck, Salinität. Die übrigen für die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit benötigten Größen werden allerdings, wie erforderlich, separat und unabhängig für jeden der beiden Sensoren ermittelt. Weil die Unsicherheitsbeiträge von Temperatur, Druck, Salinität gegenüber denen der übrigen Größen nur sehr geringfügig zur Gesamtunsicherheit der Messergebnisse beitragen, bleibt der Fehler klein. Deshalb ist es legitim, die gewichtete Mittelung auf die Messwerte anzuwenden und auf die sonst in diesem Fall notwendige Varianzzerlegung zu verzichten [130].

Bei der gewichteten Mittelung wird ein Referenzwert beziehungsweise Endergebnis aus mehreren einzelnen, normalverteilten Ergebnissen bestimmt, indem letztere anhand ihrer Unsicherheiten gewichtet und anschließend gemittelt werden [129]. Auf die Schallgeschwindigkeitsmessungen bezogen, wird jede gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{c} als Endergebnis nach

$$\bar{c} = \frac{\frac{c_1}{u_k^2(c_1)} + \frac{c_2}{u_k^2(c_2)}}{\frac{1}{u_k^2(c_1)} + \frac{1}{u_k^2(c_2)}} \quad (5.18)$$

mit den Schallgeschwindigkeiten c_1 und c_2 der beiden Sensoren und deren kombinierten Standardunsicherheiten $u_k(c_1)$ und $u_k(c_2)$ berechnet. Die kombinierte Standardunsicherheit ergibt sich für jedes Endergebnis durch

$$u_k(\bar{c}) = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{u_k^2(c_1)} + \frac{1}{u_k^2(c_2)}}} \quad (5.19)$$

Ein nachgelagerter Test, in dem die Konsistenz von Einzelergebnissen und Endergebnis geprüft wird, entscheidet für jeden Messpunkt darüber, ob das durch gewichtete Mittelwertbildung gewonnene Endergebnis gültig ist und verwendet werden darf. Falls der Test in einem seltenen Fall negativ ausfällt, werden die beiden Einzelergebnisse nach den klassischen Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung zu einem Endergebnis zusammengefasst [126].

Abbildung 5.28 veranschaulicht das beschriebene Vorgehen anhand von Messungen, die mit den beiden Stufensensoren in Wasser entlang einer Isotherme erfolgten. Auf dem Diagramm sind einerseits die Einzelergebnisse der Sensoren und andererseits deren gewichtete Mittelwerte dargestellt. Nicht die Schallgeschwindigkeiten selbst sind über dem Druck aufgetragen, sondern ihre relativen Abweichungen von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]. Als Unsicherheitsbalken sind die erweiterten Messunsicherheiten der Werte eingezeichnet, wobei ein Erweiterungsfaktor von zwei zu Grunde liegt.

Generell sind die Messwerte beider Sensoren sehr ähnlich und konsistent zueinander. Bis zu einem Druck von 30 MPa sind die Messwerte des Sensors etwas größer, der den Doppelreflektor aus Zirkonoxid besitzt. Bei höherem Druck gilt das Gegenteil. Die Abweichungen zwischen den Messwertpaaren sind mit einigen $1 \cdot 10^{-6}$ bis zu

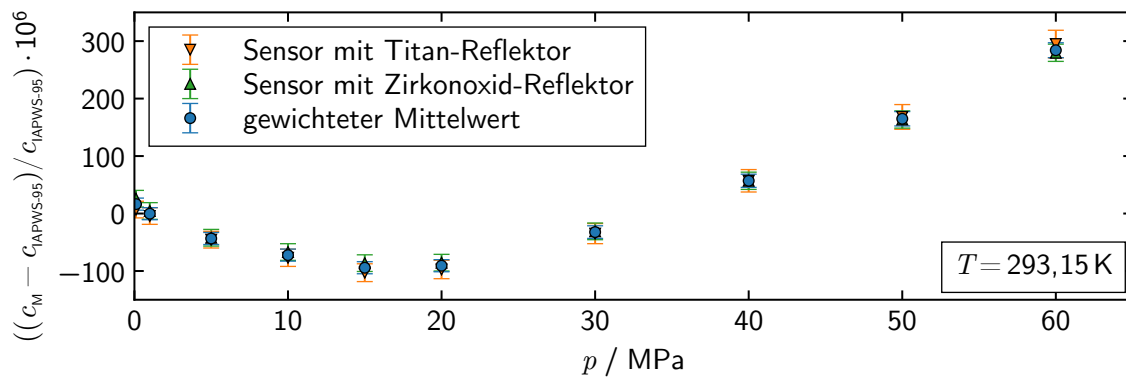


Abbildung 5.28: relative Abweichungen der mit zwei Sensoren in Wasser gemessenen und gewichtet gemittelten Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]

wenigen $10 \cdot 10^{-6}$ immer und zumeist deutlich kleiner, als es die Messunsicherheiten zulassen. Die gewichteten Mittelwerte befinden sich erwartungsgemäß zwischen den jeweiligen Einzelergebnissen und haben etwas geringere Unsicherheiten als letztere. Die Konsistenz von Mittelwert und Einzelergebnissen ist für jeden Messpunkt innerhalb der Messunsicherheiten gegeben. Somit fassen die gewichteten Mittelwerte die Messwertpaare plausibel und verlässlich zusammen und beschreiben dadurch die Schallgeschwindigkeit letztlich mit größter Präzision.

6 Messergebnisse

Mit dem Messplatz, der in Kapitel 4 beschrieben ist, wurde die Schallgeschwindigkeit in Wasser, in Schwerem Wasser und insbesondere in Seewasser jeweils bei hohen Drücken durch umfangreiche Messkampagnen ermittelt. Dabei kamen ausschließlich die beiden neuartigen Schallgeschwindigkeitssensoren mit den innovativen Doppelreflektoren zum Einsatz. Zur Bestimmung von Schallgeschwindigkeiten und Messunsicherheiten fanden die Methoden und Verfahren Anwendung, die in Kapitel 5 erläutert sind.

Die Messkampagnen in Wasser und in Schwerem Wasser hatten unter anderem die Validierung von Messplatz und Schallgeschwindigkeitssensoren zum Ziel und erfolgten daher zuerst. Messungen in Wasser stellten die beste Möglichkeit dar, um Funktion und Genauigkeit des Messplatzes detailgenau und präzise zu validieren. Der Grund dafür besteht darin, dass Wasser die Flüssigkeit ist, in der die Schallgeschwindigkeit am genauesten bekannt ist. Messergebnisse für Schweres Wasser wurden als weitere Bewertungsgrundlage für die Validierung herangezogen, damit das Resultat der Validierung verlässlich und allgemeingültig ist. Das Resultat basiert auf Vergleichen von den gemessenen Schallgeschwindigkeiten mit Literaturwerten und thermodynamischen Zustandsgleichungen. Es besagt, dass der Messplatz die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bei hohen Drücken mit weltweit geringsten Messunsicherheiten erfasst. Erst nach der erfolgreichen Validierung folgten die Schallgeschwindigkeitsmessungen in Seewasser.

Die durchgeführten Messkampagnen sind nachfolgend hinsichtlich ihrer Messbereiche, Umfänge und Besonderheiten näher beschrieben. Die gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind auf Abbildungen im Vergleich mit Literaturwerten und thermodynamischen Zustandsgleichungen dargestellt, anhand derer ihre Bewertung und Einordnung erfolgt. Insgesamt bestätigen die zahlreichen Messergebnisse, die für die drei Wasser ermittelt wurden, die bestehenden Datenlagen nicht nur, sie ergänzen und präzisieren sie maßgeblich. Es handelt sich um neue Referenzdaten, die die Schallgeschwindigkeit in den Wassern differenzierter und genauer beschreiben, als sie bisher bekannt war. Analysen legen dar, welches Potential diese Daten zur Verbesserung von aktuellen

Zustandsgleichungen bieten. Zudem ist für jedes Wasser eine Korrelationsgleichung angegeben, um eine unkomplizierte und vielseitige Nutzung der ermittelten Daten zu ermöglichen. Eine solche Korrelationsgleichung reproduziert die Messergebnisse innerhalb ihrer Messunsicherheiten. Mit ihr ist die Schallgeschwindigkeit in den jeweils untersuchten Messbereichen präzise zu interpolieren.

6.1 Schallgeschwindigkeit in Wasser

Die Schallgeschwindigkeit in Wasser wurde im Temperaturbereich von 273 K bis 323 K bei Drücken bis zu 60 MPa gemessen. Sie wurde für elf Isothermen bei je zehn Drücken ermittelt, wobei jeweils 5 K zwischen den Isothermen liegen. Von 60 MPa ausgehend, wurde der Druck in Schritten von je 10 MPa auf 20 MPa gesenkt. Danach folgten halb so große Schritte bis hinab auf 5 MPa. Weitere Messungen fanden bei 1 MPa und Normaldruck statt. Die Untersuchungen erfolgten in Reinstwasser Grade 1 [102] beziehungsweise Typ 1 [103]. Das Reinstwasser wurde unmittelbar vor den Messungen auf die Weise gefiltert, aufbereitet und entgast, die in Abschnitt 5.7.1 erläutert ist.

Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten haben relative kombinierte Standardmessunsicherheiten von weniger als $15 \cdot 10^{-6}$. Das gilt mit Ausnahme der bei 323 K erfassten Messwerte, deren Messunsicherheiten größer sind und maximal rund $40 \cdot 10^{-6}$ erreichen. Eine Degeneration der Sensorköpfe ist dafür ursächlich, wie sie in Abschnitt 5.6.4 beschrieben ist. Die Messergebnisse für alle 110 untersuchten Messpunkte sind im Anhang in Tabelle A.1 unter Angabe von Schallgeschwindigkeit, Temperatur, Druck und Messunsicherheit aufgelistet.

6.1.1 Stand des Wissens

Weil Wasser für Mensch und Natur wegen seiner besonderen Eigenschaften von großer Bedeutung ist, haben Untersuchungen von Wasser eine lange Historie und existieren zahlreich. Tabelle 6.1 gibt einen umfassenden Überblick über Veröffentlichungen von experimentell in Wasser bestimmten Schallgeschwindigkeiten. In der Tabelle sind zu jeder Veröffentlichung jeweils Autoren, Veröffentlichungsjahr, Messbereiche für Temperatur und Druck sowie Anzahl der Messwerte genannt. Zudem ist die maximale relative Standardunsicherheit der Messergebnisse aufgeführt, wie sie in der Veröffentlichung genannt ist. Die Darstellung der Unsicherheit erfolgt teils gerundet.

Tabelle 6.1: Datensätze für Schallgeschwindigkeit in Wasser

Autor(en)	Jahr	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	Werte	$\frac{u_{k,r}(c)}{10^{-6}}$
Randall [131]	1932	273–359	0,101325	10	—
Woodburn [132]	1949	422–644	0,2–0,7	10	—
Smith und Lawson [133]	1954	261–402	0,1–923	110	1400
Litovitz und Carnevale [134]	1955	273–303	0,1–196	10	2000
Greenspan und Tschiegg [135]	1957	273–373	0,101325	101	35
McDade et al. [136]	1959	366–561	0,1–7	36	6000
Wilson [137]	1959	274–364	0,1–196	88	100
Neubauer und Dragonette [138]	1964	290–296	0,101325	45	160
Woodburn [139]	1964	593–673	1–7	9	1500
McSkimin [140]	1965	297–352	0,101325	37	150
Barlow und Yazgan [141]	1966	296–353	0,101325	43	30
Barlow und Yazgan [142]	1967	290–366	0,1–80	72	200
Carnvale et al. [143]	1968	273–313	0,101325	9	—
Holton et al. [14]	1968	323	0,1–983	34	2000
Novikov und Avdonin [144]	1968	423–603	0,2–10	99	5000
Woodburn und Fostyk [145]	1968	563–658	4–23	9	—
Heydemann und Houck [146]	1969	295	0,1–1200	13	9000
Williamson [147]	1969	296–348	0,101325	19	130
Del Grosso [148]	1970	273–347	0,101325	36	10
Del Grosso und Mader [38]	1972	273–368	0,101325	148	10
Aleksandrov und Larkin [149]	1976	270–647	0,1–71	195	200
Gupta et al. [150]	1976	277–352	0,101325	15	—
Kroebl und Mahrt [151]	1976	276–306	0,101325	20	30
Rouch et al. [152]	1977	264–313	0,101325	7	11000
Trinh und Apfel [153]	1978	238–443	0,101325	14	2000
Trinh und Apfel [154]	1978	256–267	0,101325	58	2000
Aleksandrov und Kochetkov [155]	1979	266–423	6–99	60	300
Aleksandrov und Kochetkov [156]	1979	473–647	50–99	36	1400
Bacri und Rajaonarison [157]	1979	247–280	0,101325	40	5000

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Autor(en)	Jahr	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	Werte	$\frac{u_{\text{k,r}}(c)}{10^{-6}}$
Fortsetzung von der vorigen Seite.					
Erokhin und Kalyanov [158]	1979	453–650	1–50	239	19000
Evstefeev et al. [159]	1979	423–573	0,1–10	53	2000
Mamedov [160]	1979	273–623	5–71	83	2000
Erokhin und Kalyanov [161]	1980	648–773	1–52	219	1000
Trinh und Apfel [162]	1980	240–256	0,101325	39	13000
Conde et al. [163]	1982	253–353	0,101325	23	5000
Petit et al. [164]	1983	253–296	0,1–462	105	500
Chávez et al. [165]	1985	273–535	0–5	108	500
Petit et al. [166]	1986	509–967	50–300	73	5000
Ye et al. [78]	1990	290–343	5–47	45	600
Fujii und Masui [39]	1993	293–348	0,101325	41	10
Fujii [167]	1994	303–323	0,1–200	47	50
Wiryanan et al. [15]	1998	353–473	250–3500	42	1000
Belogol'skii et al. [168]	1999	273–313	0,1–60	231	—
Abramson und Brown [16]	2004	298–673	500–5500	41	20000
Benedetto et al. [100]	2005	273–394	0,1–90	90	500
Meier und Kabelac [70]	2006	303–323	0,1–100	34	30
Taschin et al. [169]	2006	244–363	0,101325	36	7000
Gedanitz et al. [71]	2010	303–323	0,1–30	21	30
Vance und Brown [170]	2010	263–371	0,1–700	66	1500
Taschin et al. [171]	2011	244–363	0,101325	36	7000
Hidalgo Baltasar et al. [172]	2011	253–350	0,1–705	447	1600
Lin und Trusler [74]	2012	253–473	1–401	213	200
Sanchez-Valle et al. [19]	2013	293–673	0,1–7100	91	10000
Li et. al [173]	2016	293–308	0,101325	4	30
Bollengier et al. [67]	2019	252–354	0,1–701	901	170
diese Arbeit	2020	273–323	0,1–60	110	40

Die Schallgeschwindigkeit in Wasser ist bei Normaldruck von Del Grosso und Mader [38] sowie von Fujii und Masui [39] mit einer relativen Standardunsicherheit von $10 \cdot 10^{-6}$ am genauesten gemessen worden. Bei hohen Drücken von maximal

200 MPa haben Fujii [167] sowie Meier und Kabelac [70] die präzisesten Ergebnisse für die Schallgeschwindigkeit in Wasser erzielt. Die Messunsicherheiten ihrer Ergebnisse betragen $50 \cdot 10^{-6}$ sowie $15 \cdot 10^{-6}$ bis rund $30 \cdot 10^{-6}$. Allerdings ist die Schallgeschwindigkeit in den beiden zuletzt genannten Untersuchungen nur für die drei Isothermen 303 K, 313 K und 323 K erfasst worden. In einem größeren Temperaturbereich und unter ähnlichen oder noch höheren Drücken haben Wilson [137], Barlow und Yazgan [142], Aleksandrov und Larkin [149], Aleksandrov und Kochetkov [155], Petit et al. [164], Benedetto et al. [100], Lin und Trusler [74] sowie Bollengier et al. [67] die Schallgeschwindigkeit mit Messunsicherheiten von $170 \cdot 10^{-6}$ bis $500 \cdot 10^{-6}$ am präzisesten ermittelt.

6.1.2 Vergleich mit Literaturwerten und Zustandsgleichungen

Abbildung 6.1 gibt eine Übersicht über alle 110 Messpunkte, an denen die Schallgeschwindigkeit in dieser Arbeit gemessen wurde. Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten sind in Isothermen-Darstellung über dem Druck aufgetragen. Sie liegen zwischen 1400 m s^{-1} und 1550 m s^{-1} . Im untersuchten Messbereich nimmt die Schallgeschwindigkeit nahezu linear mit dem Druck und auch mit der Temperatur zu.

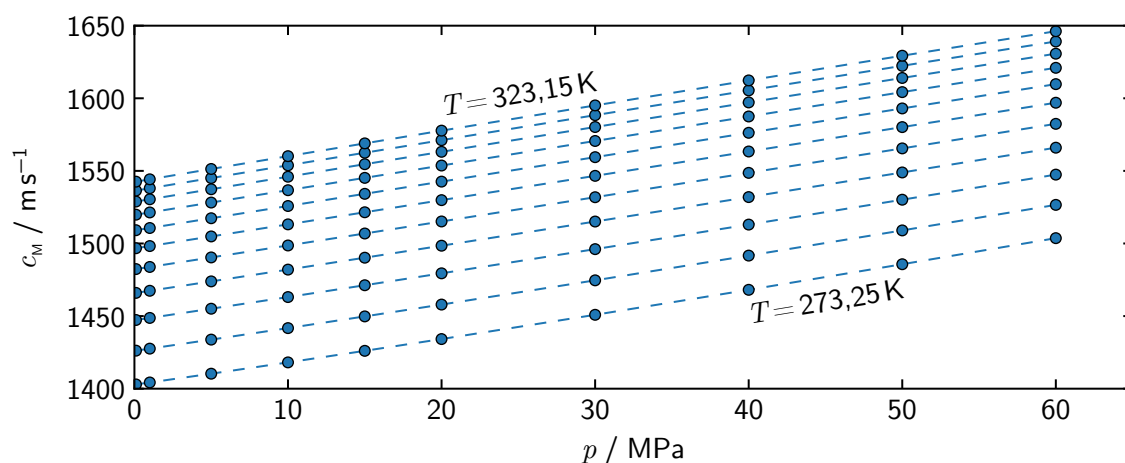


Abbildung 6.1: in Wasser gemessene Schallgeschwindigkeiten

Die gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind den zuvor genannten genauesten Literaturwerten auf den Abbildungen 6.2 bis 6.5 vergleichend gegenübergestellt. Auf Grund der hohen Qualität und Genauigkeit sämtlicher Messwerte zeigen die Abbildungen keine absoluten Schallgeschwindigkeiten, denn bei einer solchen Darstellung sind die feinen Unterschiede zwischen den Datensätzen nicht ersichtlich. Stattdessen

sind die relativen Abweichungen der Schallgeschwindigkeiten von der IAWPS-95 [104], der renommiertesten thermodynamischen Zustandsgleichung für Wasser, dargestellt und über dem Druck bis hin zu 100 MPa aufgetragen. Dadurch treten die geringen Unterschiede zwischen den Datensätzen deutlich hervor und sind gut zu bewerten.

Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten sind für jede Isotherme gesondert den genauesten Daten verschiedener Autoren gegenübergestellt. Die Temperaturangabe auf jeder Graphik beziffert die Temperatur, bei der die Messungen dieser Arbeit stattfanden. Die abgebildeten Literaturwerte sind bei Temperaturen entstanden, die sich um maximal 2 K von der angegebenen unterscheiden. In der Literatur genannte Temperaturen wurden in die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) [96] überführt, wenn sie unter Verwendung einer mittlerweile veralteten Temperaturskala veröffentlicht worden sind. Die Konvertierungen von der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1948 (IPTS-48) [174] und der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968 (IPTS-68) [175] in die ITS-90 erfolgten mittels der in [176] und [177] angegebenen Funktionen.

Um die Einordnung und Bewertung der Messwerte zu erleichtern, sind deren erweiterte Messunsicherheiten als Unsicherheitsbalken in die Graphiken eingezeichnet. Der genutzte Erweiterungsfaktor beträgt zwei. Die grau markierten Bereiche geben die erweiterten Unsicherheiten der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] wieder. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt den Verlauf der Zustandsgleichung, die von Holten et al. [178] für kaltes und unterkühltes Wasser entwickelt worden ist. Die Daten von Belogol'skii et al. [168] sind nicht durch Symbole, sondern durch rotbraune Strichpunktlinien repräsentiert, da von den Autoren anstelle expliziter Messergebnisse nur eine Korrelationsgleichung angegeben worden ist.

Erwartungsgemäß konzentrieren sich für jede Isotherme die Messwerte verschiedener Autoren in bestimmten Bereichen. In diesen sind die wahren Werte für die Schallgeschwindigkeit zu verorten. Allgemein ist dabei zu erkennen, dass die IAPWS-95 [104] die gemessenen Schallgeschwindigkeiten nicht exakt wiedergibt. Es treten für jede Isotherme systematische Abweichungen in Form eines S-Schlags auf. Bis etwa 50 MPa sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten kleiner als die mit der Zustandsgleichung berechneten. Bei Drücken darüber sind sie größer. Bei 273 K sind die relativen Abweichungen mit rund $1000 \cdot 10^{-6}$ am stärksten ausgeprägt. Sie nehmen mit steigender Temperatur deutlich ab. Hingegen reproduziert die Zustandsgleichung von Holton et al. [178] die Schallgeschwindigkeitsmesswerte im Temperaturbereich von 273 K bis 298 K gut und mit wesentlich geringeren Abweichungen als die IAPWS-95 [104].

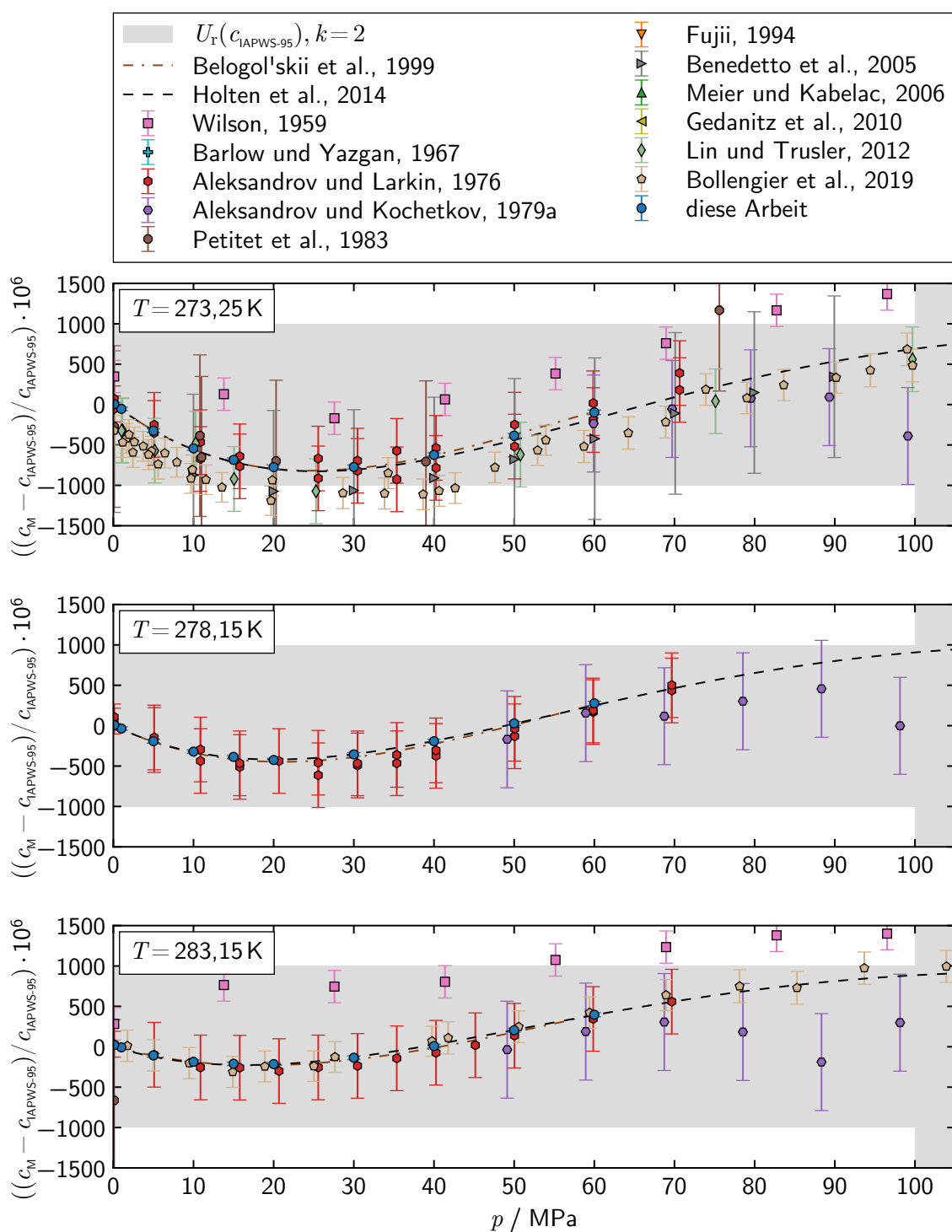


Abbildung 6.2: relative Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]

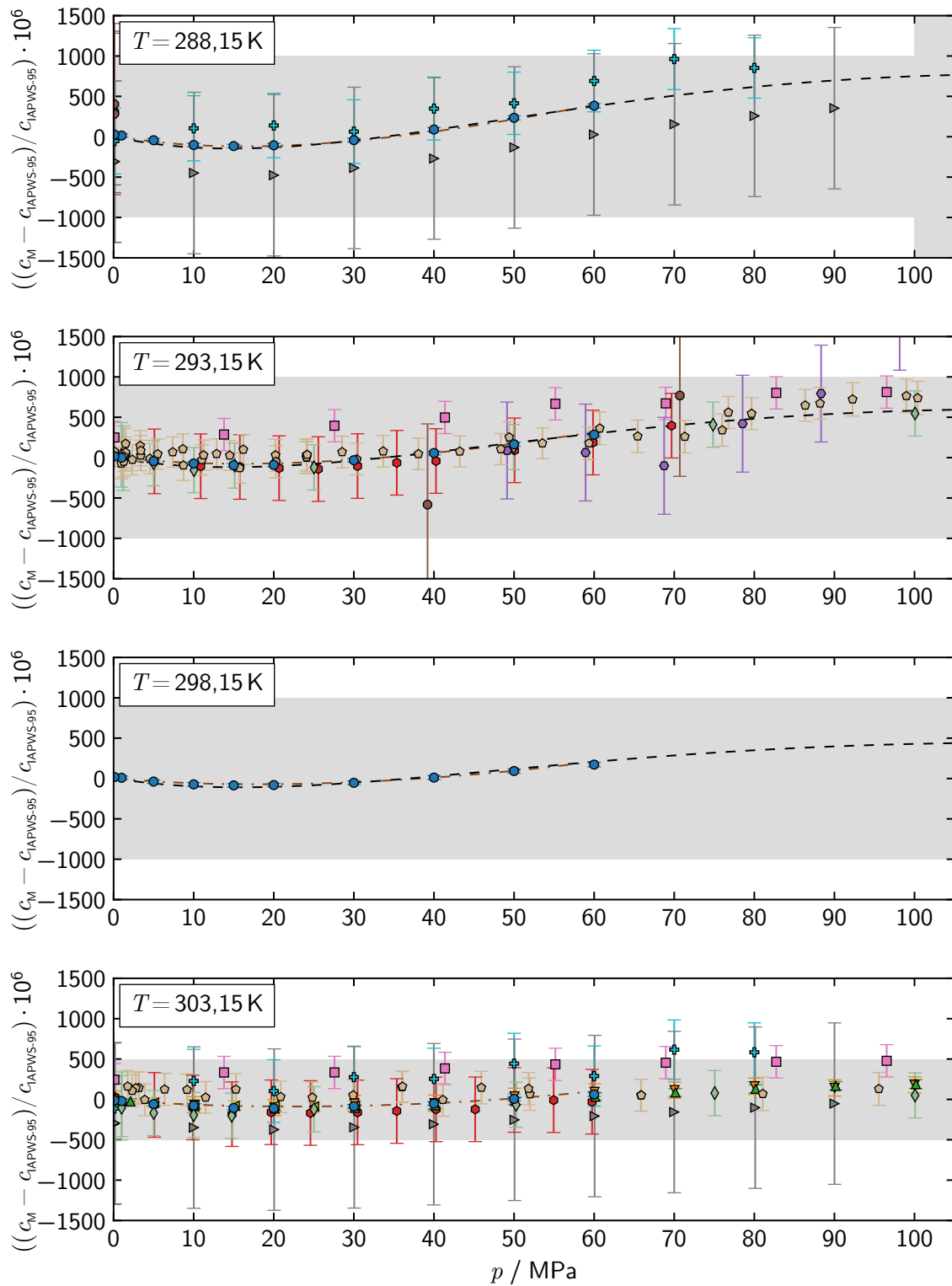


Abbildung 6.3: relative Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]

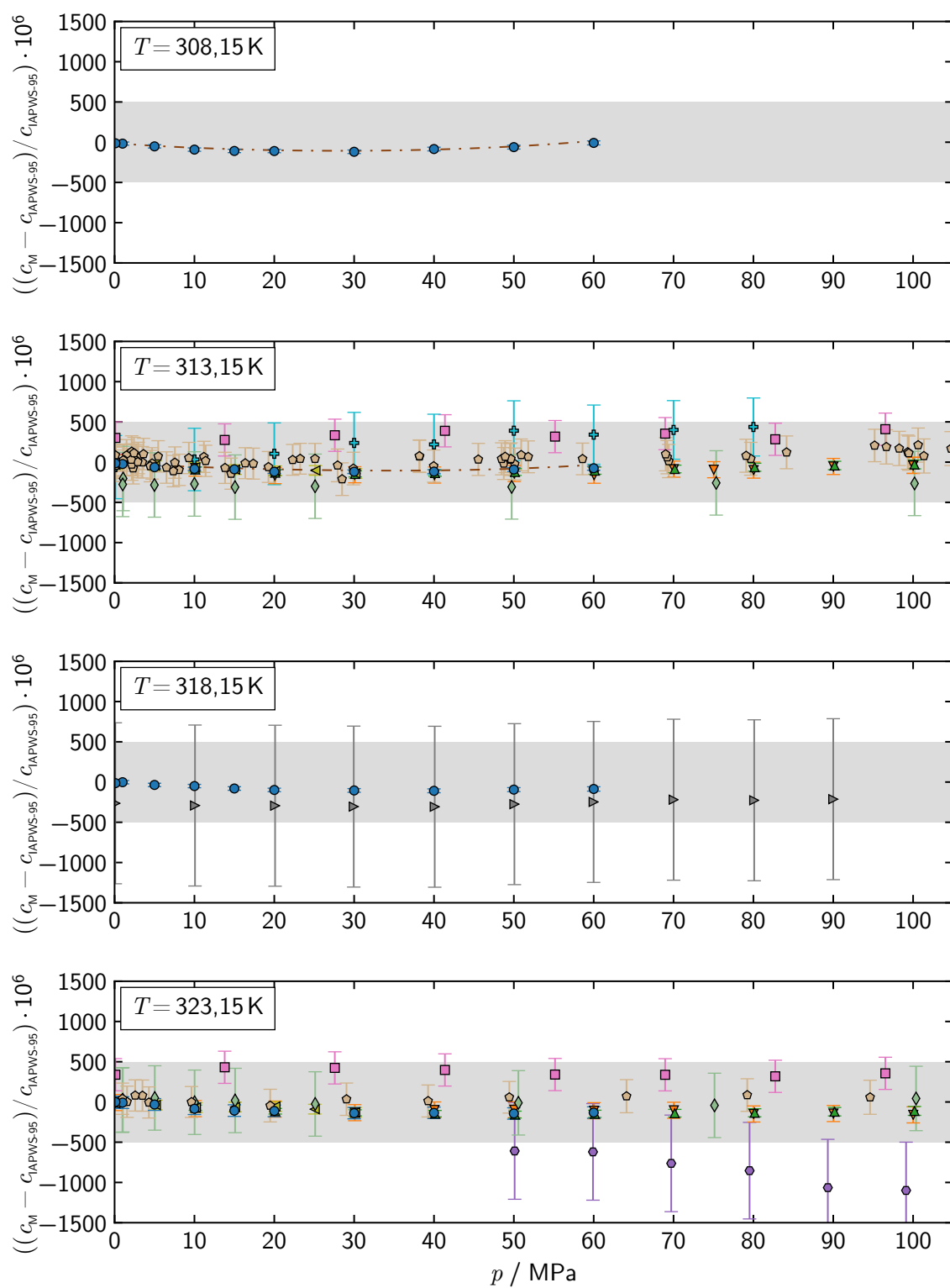


Abbildung 6.4: relative Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]

Auf den Abbildungen fallen die Messwerte von Wilson [137] auf. Gleiches gilt für vereinzelte Werte von Barlow und Yazgan [142], Aleksandrov und Kochetkov [155] sowie Bollengier et al. [67]. Diese Werte weichen von den Daten der anderen Autoren mit mehreren $100 \cdot 10^{-6}$ oder sogar $1000 \cdot 10^{-6}$ vergleichsweise stark ab. Gleichzeitig sind ihre Messunsicherheiten so klein, dass ihre Unsicherheitsbalken nicht mit denen der anderen Daten überlappen. Dadurch ergibt sich ein inkonsistentes Bild, so dass diese Werte beziehungsweise ihre Messunsicherheiten nicht glaubwürdig erscheinen.

Wilsons Messwerte [137] liegen für alle Isothermen höher als der Großteil der übrigen Daten und weisen andere Verläufe auf. Sie unterscheiden sich um bis zu $1000 \cdot 10^{-6}$ von den Vergleichswerten, besitzen jedoch nur eine Messunsicherheit von $100 \cdot 10^{-6}$. Folglich ist ihre Messunsicherheit deutlich unterschätzt worden. Diese beträgt, wie von Wagner und Thol [179] veranschlagt, wahrscheinlich eher $1000 \cdot 10^{-6}$.

Auch Barlow und Yazgan [142] haben die Messunsicherheit zumindest für einige ihrer Messwerte mit $200 \cdot 10^{-6}$ offenbar zu niedrig bilanziert. Das ist daran zu erkennen, dass die Unsicherheitsbalken mancher Messwerte nicht mit denen der Vergleichswerte überlappen. Im Gesamtvergleich liegen die Schallgeschwindigkeiten von Barlow und Yazgan [142] für alle Isothermen allgemein um einige $100 \cdot 10^{-6}$ zu hoch. Wagner und Thol [179] ordnen den Ergebnissen von Barlow und Yazgan [142] deshalb Messunsicherheiten von $600 \cdot 10^{-6}$ bis $1000 \cdot 10^{-6}$ zu.

Für die Messergebnisse von Aleksandrov und Kochetkov [155] setzen Wagner und Thol [179] als Messunsicherheit nicht die von den Autoren genannten $300 \cdot 10^{-6}$, sondern $1000 \cdot 10^{-6}$ an. Anlass dafür ist, dass die Messergebnisse von den übrigen Daten vor allem ab 80 MPa inkonsistent abweichen, da ihre Messunsicherheiten zu klein sind. Darüber hinaus unterscheiden sich die gemessenen Schallgeschwindigkeiten bei 323 K von der IAPWS-95 [104] teilweise um mehr als $1000 \cdot 10^{-6}$.

Bei den Messwerten von Bollengier et al. [67] sind die Messunsicherheiten insbesondere bei 273 K und zum Teil auch bei höheren Temperaturen fraglich. Grund ist, dass die Messwerte bei 273 K im Vergleich um $200 \cdot 10^{-6}$ bis $400 \cdot 10^{-6}$ niedriger liegen als der Großteil der Daten. So sind die Messunsicherheiten dieser Messwerte mit maximal $170 \cdot 10^{-6}$ zu gering angesetzt, $400 \cdot 10^{-6}$ erscheinen realistisch.

Zusammengenommen beschreiben die Ergebnisse dieser Arbeit und die Datensätze von Aleksandrov und Larkin [149], Petit et al. [164], Fujii [167], Belogol'skii et al. [168], Benedetto et al. [100], Meier und Kabelac [70], Gedanitz et al. [71] sowie Lin und Trusler [74] die Schallgeschwindigkeit in den dargestellten Temperatur- und Druckbereichen konsistent und präzise. Trotz vorhandener Abweichungen überschnei-

den sich die Unsicherheitsbalken sämtlicher Messwerte widerspruchsfrei. Das ist ein Beleg für die Plausibilität der genannten Datensätze und für die Vertrauenswürdigkeit der angegebenen Messunsicherheiten.

Für die Isothermen von 273 K bis 298 K und die Isothermen 308 K und 318 K besitzen die Messwerte dieser Arbeit mit maximal $15 \cdot 10^{-6}$ die mit Abstand geringsten Messunsicherheiten. Im gesamten Temperaturbereich von 273 K bis 313 K ist ihre Übereinstimmung mit der Korrelationsgleichung von Belogol'skii et al. [168] wesentlich besser als mit allen anderen Datensätzen und bemerkenswert gut. Die Unterschiede zur Korrelationsgleichung betragen vielfach weniger als $10 \cdot 10^{-6}$ und maximal nur $40 \cdot 10^{-6}$. Dadurch erfährt die von Holten et al. [178] getroffene Aussage Bestätigung, dass es sich bei den von Belogol'skii et al. durchgeführten Messungen [168] um die bisher genauesten in den betrachteten Temperatur- und Druckbereichen handelt. Weil Belogol'skii et al. [168] keine Messunsicherheit angegeben haben, wurde diese von Holten et al. [178] auf $100 \cdot 10^{-6}$ geschätzt. Der Vergleich mit den Daten dieser Arbeit legt sogar eine Messunsicherheit von nur $50 \cdot 10^{-6}$ nahe. Für die hohe Genauigkeit der von Belogol'skii et al. [168] und der in dieser Arbeit ermittelten Messwerte spricht außerdem ihre sehr gute Übereinstimmung mit der von Holten et al. [178] entwickelten Zustandsgleichung. Beide Datensätze weichen von dieser Zustandsgleichung maximal rund $80 \cdot 10^{-6}$ und im Mittel nur etwa $20 \cdot 10^{-6}$ ab.

Wie bereits im Zusammenhang mit Tabelle 6.1 erwähnt, liegen die bisher genauesten Messwerte, die die Schallgeschwindigkeit in Wasser bei hohen Drücken beschreiben, für die Isothermen 303 K, 313 K und 323 K vor. Diese stammen von Fujii [167], Meier und Kabelac [70] sowie Gedanitz et al. [71]. Zwecks präzisen Vergleichs zeigt Abbildung 6.5 deren Datensätze, den dieser Arbeit und die Korrelationsgleichung von Belogol'skii et al. [168] noch einmal in Detailansichten für die genannten Isothermen.

Die bisher geringsten kombinierten Standardmessunsicherheiten haben mit $15 \cdot 10^{-6}$ bis rund $30 \cdot 10^{-6}$ Meier und Kabelac [70] für ihre Daten bilanziert, gefolgt von Gedanitz et al. [71] mit $30 \cdot 10^{-6}$ und Fujii [167] mit $50 \cdot 10^{-6}$. Die Messergebnisse dieser Arbeit besitzen mit maximal $15 \cdot 10^{-6}$ jedoch teils noch etwas kleinere Messunsicherheiten. Das gilt mit Ausnahme der Isotherme 323 K, für die die Messunsicherheiten dieser Arbeit mit maximal rund $40 \cdot 10^{-6}$ ähnlich groß sind wie die der anderen Datensätze. Innerhalb der genannten Messunsicherheiten sind die vier Datensätze konsistent zueinander. Zudem finden sie Bestätigung durch die Korrelationsgleichung von Belogol'skii et al. [168]. Somit sind sowohl die Korrelationsgleichung als auch sämtliche Messwerte mit ihren Messunsicherheiten plausibel und glaubwürdig.

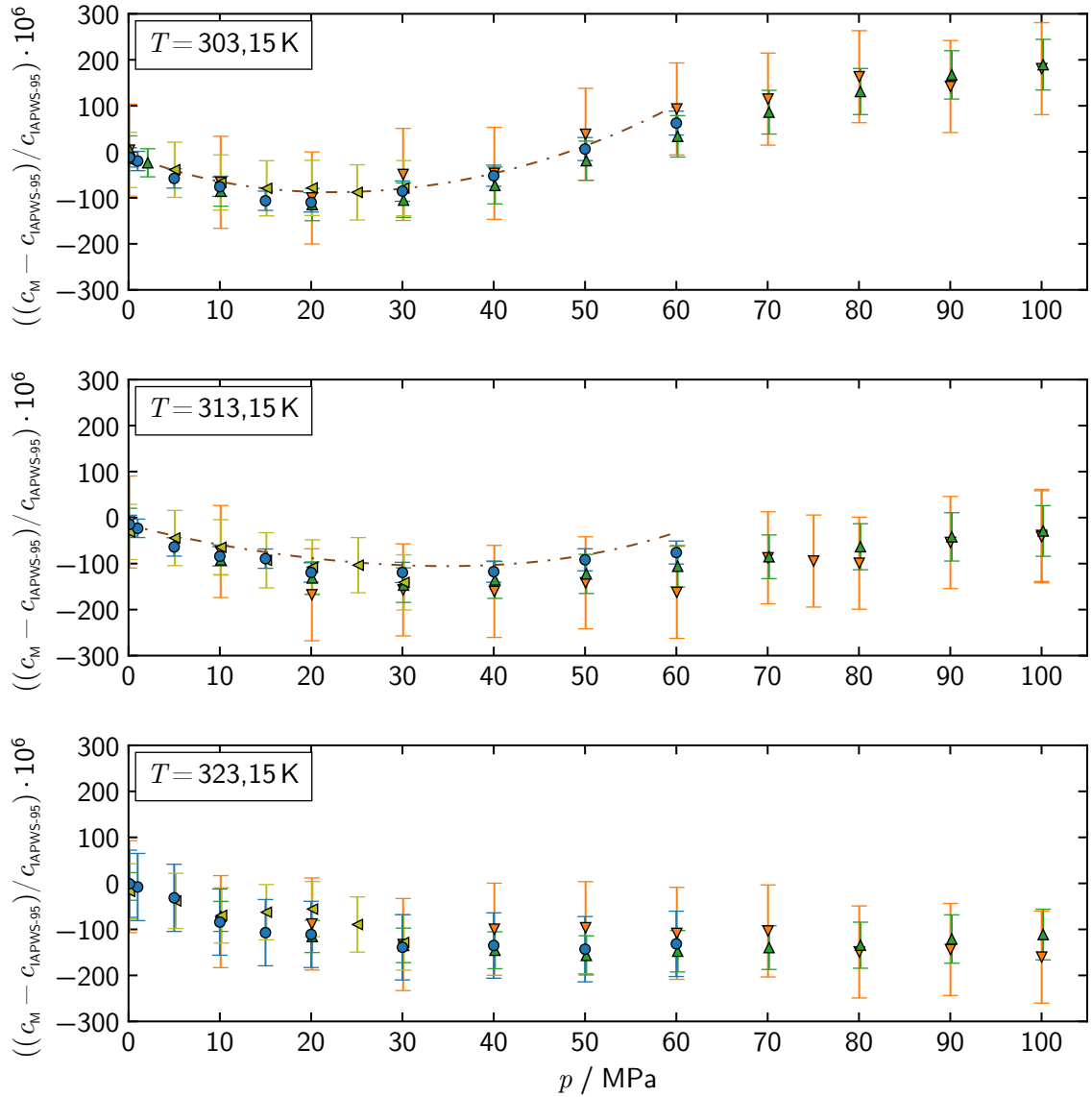


Abbildung 6.5: relative Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] - Detailansichten

Bei 303 K liegen die in dieser Arbeit gemessenen Schallgeschwindigkeiten meistens mittig zwischen denen, die Fujii [167] sowie Meier und Kabelac [70] ermittelt haben. Sie weichen von der Korrelationsgleichung zwischen 30 MPa und 50 MPa nur minimal ab. Bei Drücken darunter und darüber sind sie niedriger als die Werte der Korrelationsgleichung. Die Messergebnisse dieser Arbeit sind auch kleiner als die von Gedanz et al. [71] erzielten Schallgeschwindigkeiten. Insgesamt betragen die Unterschiede zwischen den vier Datensätzen oft weniger als $10 \cdot 10^{-6}$, im Maximum erreichen sie bis zu $40 \cdot 10^{-6}$.

Bei 313 K befinden sich die Ergebnisse dieser Arbeit bis 10 MPa wiederum zwischen denen, die von Fujii [167] sowie von Meier und Kabelac [70] bestimmt worden sind. Ab 20 MPa liegen sie wenige $10 \cdot 10^{-6}$ oberhalb der beiden zuletzt genannten Datensätze, jedoch unterhalb der von Gedanitz et al. [71] und Belogol'skii et al. [168] veröffentlichten Werte. Die Übereinstimmung mit den Messergebnissen von Fujii [167] ist schlechter als mit denen aus den übrigen Quellen. Ein Grund dafür besteht darin, dass die innere Konsistenz von Fujiis Daten [167] bei 313 K auf Grund von Schwankungen geringer ist als bei 303 K.

Die Unterschiede zwischen den vier Datensätzen sind bei 323 K kleiner als $60 \cdot 10^{-6}$ und betragen oft nur wenige $10 \cdot 10^{-6}$. Die Messergebnisse dieser Arbeit liegen erneut zwischen denen, die Fujii [167] sowie Meier und Kabelac [70] genannt haben. Die Schallgeschwindigkeiten von Gedanitz et al. [71] zeigen zwischen 10 MPa und 30 MPa einen auffällig unsteten Verlauf und sind höher als die Vergleichswerte.

Zusammengefasst reproduzieren die Messergebnisse dieser Arbeit die bestehende Datenlage aus Literaturwerten und thermodynamischen Zustandsgleichungen verlässlich und widerspruchsfrei. Die Konsistenz mit den bisher präzisesten Daten für die Schallgeschwindigkeit ist überzeugend. Sowohl die erzielten Messwerte als auch die bilanzierten Messunsicherheiten sind plausibel und vertrauenswürdig. Insgesamt ist die hohe Qualität der Ergebnisse ein Beleg für die ausgezeichnete Funktion, Verlässlichkeit und Präzision des Messplatzes. Das gilt im Speziellen vor allem für die neuartigen Schallgeschwindigkeitssensoren mit den innovativen Doppelreflektoren. Die eingesetzten Mess- und Auswerteverfahren sind zweckmäßig, robust und akkurat. Die vorgenommene Bilanzierung der Messunsicherheiten ist als sorgfältig, umfassend und zutreffend zu bewerten. Auf Grundlage dieser Feststellungen ist das Fazit der Validierung von Messplatz und Sensoren überaus positiv. Der Messplatz ist in seiner Gesamtheit geeignet, die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bei hohen Drücken mit weltweit geringsten Messunsicherheiten zu ermitteln.

Über die Reproduktion bekannter Daten hinausgehend, wurde die Schallgeschwindigkeit in Wasser oberhalb von Normaldruck so genau wie von noch keinem anderen Autor gemessen. Diese neuen Referenzdaten erweitern und präzisieren mit relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von großteils unter $15 \cdot 10^{-6}$ das bestehende Wissen über die Schallgeschwindigkeit. Die Messunsicherheiten der bisher genauesten Messwerte, die von Fujii [167], Meier und Kabelac [70] sowie Gedanitz et al. [71] für die Isothermen 303 K und 313 K ermittelt worden sind, wurden teils geringfügig und teils um bis zu Faktor vier unterschritten. Ähnliche große Verbesserungen

wurden im Temperaturbereich von 273 K und 313 K gegenüber der Korrelationsgleichung von Belogol'skii et al. [168] erreicht, wenn dieser eine niedrige Unsicherheit von $50 \cdot 10^{-6}$ zugeordnet wird. Bei 318 K ist die Schallgeschwindigkeit nun wesentlich genauer bekannt, als durch die zuvor präzisesten Messwerte von Benedetto et al. [100].

6.1.3 Potential zur Verbesserung von Zustandsgleichungen

Die relativen Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] fasst Abbildung 6.6 für alle Isothermen und Isobaren zusammen. Die Abweichungen sind zwischen $-800 \cdot 10^{-6}$ und $400 \cdot 10^{-6}$ groß. Bei Normaldruck stimmen Messwerte und Zustandsgleichung für alle Isothermen sehr gut überein. Die Unterschiede sind nur wenige $10 \cdot 10^{-6}$ groß. Mit steigendem Druck nehmen die Abweichungen kontinuierlich und deutlich zu. Bei 60 MPa sind die Abweichungen aller Isothermen relativ gleichmäßig im Bereich von $-100 \cdot 10^{-6}$ bis $400 \cdot 10^{-6}$ verteilt. Speziell für die Isotherme 273 K sind die Abweichungen vergleichsweise groß und erreichen bei etwa 25 MPa mit $-800 \cdot 10^{-6}$ ihr betragliches Maximum.

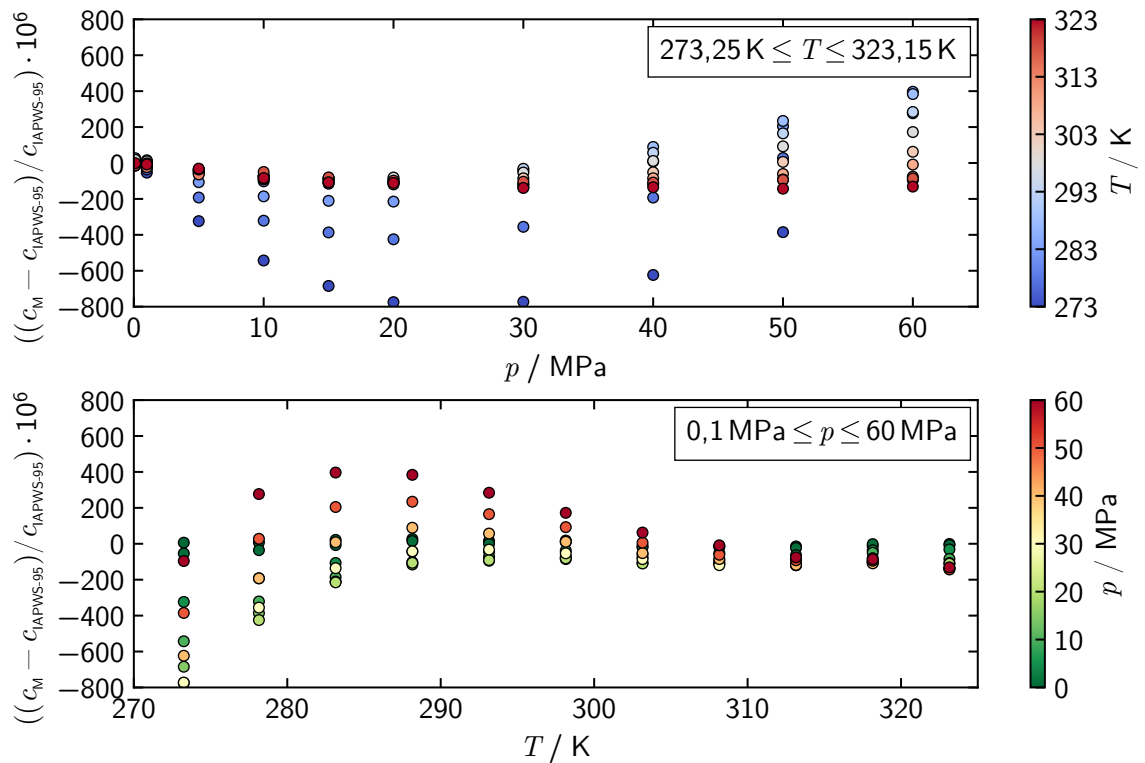


Abbildung 6.6: relative Abweichungen der in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104]

Wie die Isobaren-Darstellung zeigt, stimmen Messwerte und Zustandsgleichung bei Temperaturen oberhalb von 305 K gut überein. Die Abweichungen betragen weniger als $150 \cdot 10^{-6}$. Mit kleiner werdender Temperatur nehmen sie deutlich zu und verteilen sich über immer breitere Bereiche. Bei 273 K erstreckt sich der Bereich von $-800 \cdot 10^{-6}$ bis etwa zur Nulllinie.

Im Gegensatz dazu betragen die Unterschiede zwischen den gemessenen Schallgeschwindigkeiten und der von Holten et al. [178] entwickelten Zustandsgleichung maximal $80 \cdot 10^{-6}$. Daraus ergibt sich als Schlussfolgerung, dass die Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] in den untersuchten Temperatur- und Druckbereichen durch die Messergebnisse dieser Arbeit mindestens auf dasselbe Niveau verbessert werden kann. Vielmehr besitzen die erzielten Messwerte noch größeres Potential, um beide Zustandsgleichungen weiterzuentwickeln und deren Unsicherheiten deutlich zu senken. Unsicherheiten in der Höhe von etwa $15 \cdot 10^{-6}$ statt der bisherigen $1000 \cdot 10^{-6}$ sind möglich, da die Messergebnisse dieser Arbeit die Schallgeschwindigkeit unter hohen Drücken erstmals so genau beziffern.

6.1.4 Korrelationsgleichung

Die erzielten Messergebnisse sind im Anhang A.1 tabelliert. Damit sie unkompliziert und universell genutzt werden können, ist im Folgenden eine Korrelationsgleichung angegeben. Diese reproduziert die Messwerte innerhalb ihrer Messunsicherheiten. Mit der Korrelationsgleichung ist außerdem die Interpolation der Schallgeschwindigkeit für beliebige Temperaturen und Drücke in den untersuchten Messbereichen möglich. Eine Extrapolation für tiefere oder höhere Temperaturen und Drücke ist nur in engen Grenzen und unter Berücksichtigung stark zunehmender Unsicherheiten zulässig.

Die Gleichungen (6.1) und (6.2) beschreiben zusammen die Korrelationsgleichung. Es handelt sich um ein zweidimensionales Polynom, das die Schallgeschwindigkeit als Fläche über normierter Temperatur und normiertem Druck beschreibt. Ein weiteres Polynom zweiten Grades staucht und dehnt diese Fläche temperaturabhängig. Die insgesamt 15 Koeffizienten der beiden Gleichungen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Dazu wurde die Summe der Fehlerquadrate X^2 in Gleichung (6.3) minimiert, die pro Messwert ein Fehlerquadrat umfasst. Das Fehlerquadrat für einen Messwert ergibt sich aus der quadrierten Differenz der berechneten und der gemessenen Schallgeschwindigkeit, die auf die quadrierte absolute Messunsicherheit des Messwerts normiert ist.

$$\frac{c_{\text{KG}}(T, p)}{\frac{\text{m}}{\text{s}}} = 1000 \cdot \left(\sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^3 m_{ij} \cdot \left(\frac{T}{1000 \text{ K}} \right)^i \cdot \left(\frac{p}{100 \text{ MPa}} \right)^j \right)^{n(T)} \quad (6.1)$$

$$n(T) = \sum_{i=0}^2 n_i \cdot \left(\frac{T}{1000 \text{ K}} \right)^i \quad (6.2)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{c_{\text{KG},i} - c_{\text{M},i}}{u(c_{\text{M},i})} \right)^2 \quad (6.3)$$

Damit die Korrelationsgleichung die Messwerte möglichst genau wiedergibt, wurde eine Evolutionsstrategie mit Kovarianzmatrix-Adaptation (CMA-ES) [105, 106] als Optimierungsverfahren eingesetzt. Die Evolutionsstrategie minimierte die Summe der Fehlerquadrate, indem sie die Koeffizienten der Korrelationsgleichung optimierte. Die auf diese Art ermittelten Koeffizienten sind im Anhang in Tabelle A.6 aufgelistet. Mit ihnen reproduziert die Korrelationsgleichung die gemessenen Schallgeschwindigkeiten innerhalb ihrer erweiterten Messunsicherheiten. Das gilt für einen Erweiterungsfaktor von zwei.

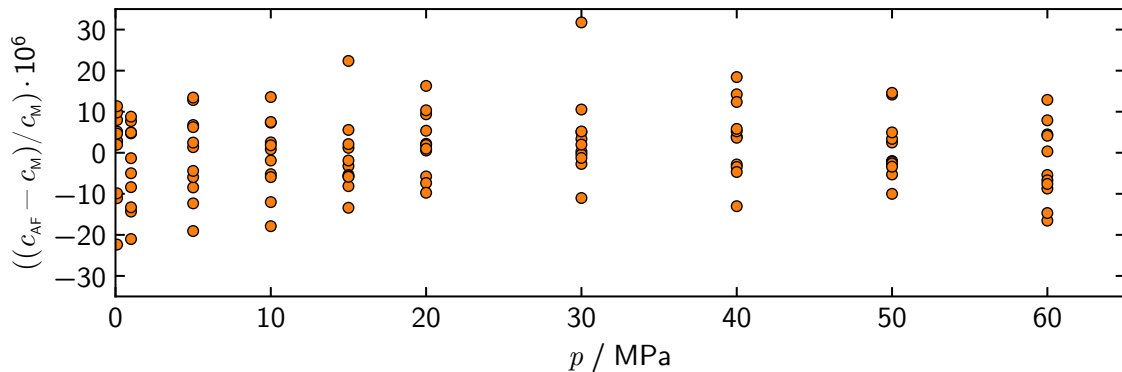


Abbildung 6.7: relative Abweichungen der Korrelationsgleichung von den in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten

Abbildung 6.7 zeigt die relativen Abweichungen der mit der Korrelationsgleichung berechneten Schallgeschwindigkeiten von den gemessenen. Sie sind für alle Isothermen über dem Druck aufgetragen. Die meisten Abweichungen sind betraglich kleiner als $20 \cdot 10^{-6}$. Nur eine einzelne ist größer als $30 \cdot 10^{-6}$. Die Abweichungen sind für die meisten Drücke gleichmäßig und in ähnlich Weise um die Nulllinie verteilt. Ein minimaler parabelförmiger Verlauf, der eine Amplitude von etwa $10 \cdot 10^{-6}$ besitzt, ist über dem Druck als kleine systematische Auffälligkeit zu erkennen.

6.2 Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser

Die Schallgeschwindigkeitsmessungen in Schwerem Wasser fanden im Temperaturbereich von 278 K bis 313 K bei Drücken von maximal 60 MPa statt. Sie umfassten acht Isothermen, zwischen denen jeweils 5 K lagen. Bis einschließlich 20 MPa erfolgten die Messungen in Abständen von 5 MPa und bei Drücken darüber in Abständen von 10 MPa. Zudem wurde bei Normaldruck, 1 MPa und 2,5 MPa gemessen. Das untersuchte Schwere Wasser stammte von der Deutero GmbH und hatte einen Deuterierungsgrad von 99,95 %. Das heißt, der Stoffmengenanteil von Schwerem Wasser (D_2O) betrug 99,95 %. Die restlichen Stoffmengenanteile machten Wasser (H_2O) und Halbschweres Wasser (HDO) aus. Unmittelbar vor der Messung wurde das Schwere Wasser entgast, um ungelöste und gelöste Luft zu entfernen, siehe Abschnitt 5.7.1.

Für die insgesamt 92 Messpunkte wurde die Schallgeschwindigkeit mit relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von weniger als $20 \cdot 10^{-6}$ gemessen. Die Messergebnisse sind im Anhang in Tabelle A.2 aufgelistet. Neben den gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind zusätzlich extrapolierte Schallgeschwindigkeiten angegeben, die für Schweres Wasser mit einem Stoffmengenanteil von 100 % berechnet wurden. Die Extrapolation erfolgte dabei so, wie sie von Mathieson und Conway [180] zuerst angewendet und von Chen und Millero [181] übernommen worden ist. Sie basiert auf der Erkenntnis, dass sich die Schallgeschwindigkeit in einem Gemisch aus Wasser und Schwerem Wasser weitestgehend linear mit den Stoffmengenanteilen verändert. Eventuell in der Probe vorhandenes Halbschweres Wasser blieb bei dieser Art der Extrapolation jedoch unberücksichtigt.

6.2.1 Stand des Wissens

Schweres Wasser ist für technische und medizinische Anwendungen von Bedeutung. Es wird insbesondere als Neutronenmoderator und Kühlmittel in Kernkraftwerken und als Lösungsmittel bei der Kernspinresonanzspektroskopie eingesetzt. Allgemein sind dessen Eigenschaften nicht so gut bekannt wie die von Wasser, da es deutlich seltener untersucht worden ist. In Tabelle 6.2 sind die wesentlichen Veröffentlichungen zusammengefasst, die die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser auf Grundlage von Experimenten beschreiben. Zu jeder Veröffentlichung sind Autoren, Erscheinungsjahr, Messbereiche für Temperatur und Druck sowie Anzahl der Messwerte aufgeführt. Zudem ist die maximale relative Standardunsicherheit der Messwerte genannt.

Tabelle 6.2: Datensätze für Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser

Autor(en)	Jahr	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	Werte	$\frac{u_{k,r}(c)}{10^{-6}}$
McMillan und Lagemann [182]	1947	278–333	0,101325	9	1000
Heusinger [183]	1949	278–366	0,101325	10	300
Pancholy [184]	1953	278–363	0,101325	14	—
Wilson [185]	1961	278–360	0,1–97	136	120
Fine und Millero [186]	1975	277–363	0,101325	18	40
Gupta et al. [150]	1976	277–354	0,101325	15	—
Aleksandrov und Larkin [187]	1977	271–648	0,1–71	190	200
Chen und Millero [181]	1977	277–333	0,1–100	132	70
Aleksandrov und Larkin [188]	1978	277–373	0,101325	15	80
Evstefeev et al. [159]	1979	423–573	0,1–11	139	2000
Erokhin und Kompaniets [189]	1980	433–644	0,6–21	41	7400
Conde [163]	1982	259–356	0,101325	32	5000
Marczak [190]	1999	293–313	0,101325	5	200
Ivanov et al. [191]	2009	283–338	0,101325	4	400
Wegge et al. [77]	2016	278–353	0,1–20	72	55
diese Arbeit	2020	278–313	0,1–60	92	20

Die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser ist bei Normaldruck von Fine und Millero [186], Wegge et al. [77], Chen und Millero [181] sowie Aleksandrov und Larkin [188] bisher am genauesten gemessen worden. Deren Messergebnisse haben relativen kombinierten Standardunsicherheiten von $40 \cdot 10^{-6}$, $55 \cdot 10^{-6}$, $70 \cdot 10^{-6}$ und $80 \cdot 10^{-6}$. Bei hohen Drücken beschreiben die Daten von Wegge et al. [77], Chen und Millero [181] sowie Wilson [185] die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser mit den bislang kleinsten Messunsicherheiten von $55 \cdot 10^{-6}$, $70 \cdot 10^{-6}$ und $120 \cdot 10^{-6}$.

6.2.2 Vergleich mit Literaturwerten und Zustandsgleichung

Abbildung 6.8 gibt sämtliche Schallgeschwindigkeiten bildlich wieder, die im Rahmen dieser Arbeit in Schwerem Wasser gemessen wurden. Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten betragen zwischen 1320 m s^{-1} und 1520 m s^{-1} . Wie der Vergleich mit Abbildung 6.1 zeigt, ist die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser unter

identischen Bedingungen generell um etwa 100 m s^{-1} niedriger als in Wasser. Im Messbereich steigt die Schallgeschwindigkeit sowohl mit der Temperatur als auch dem Druck an.

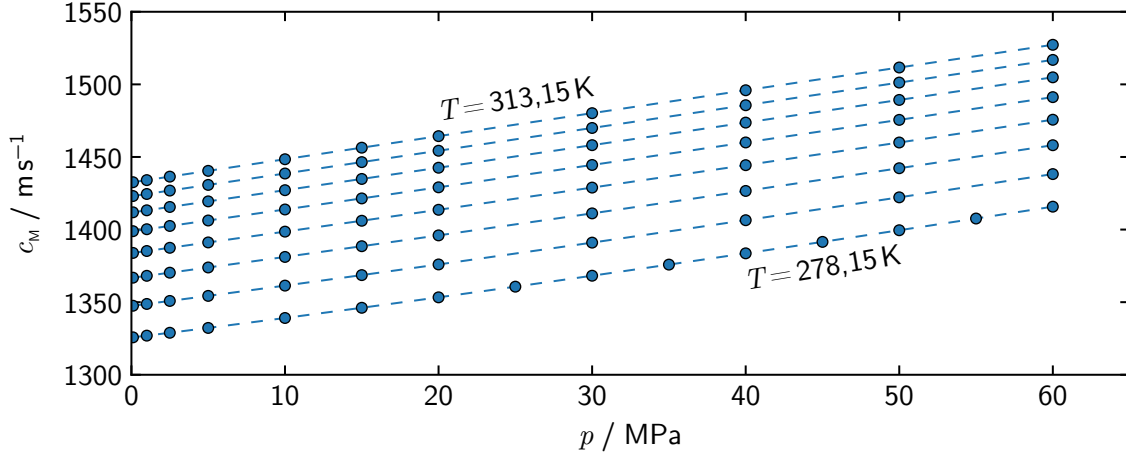


Abbildung 6.8: in Schwerem Wasser gemessene Schallgeschwindigkeiten

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind zu Vergleichszwecken zusammen mit den zuvor genannten genauesten Literaturwerten auf den Abbildungen 6.9 bis 6.12 dargestellt. Anstatt der Schallgeschwindigkeiten selbst, sind deren relative Abweichungen von der IAPWS-17 [192] abgebildet, bei der es sich um eine aktuelle und präzise thermodynamische Zustandsgleichung für Schweres Wasser handelt. Diese Darstellungsform hebt die kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen Datensätzen deutlich hervor, wodurch die Datensätze detailgenau einzuordnen und zu bewerten sind. Die Abweichungen sind für jede gemessene Isotherme gesondert gezeigt und über dem Druck bis hin zu 100 MPa aufgetragen. Die Temperaturangabe auf jeder Graphik nennt die Temperatur, bei der die Schallgeschwindigkeitsmessungen dieser Arbeit stattfanden. Die abgebildeten Werte aus der Literatur sind bei ähnlichen Temperaturen entstanden, die sich um höchstens 2 K von der angegebenen unterscheiden.

Damit der Vergleich der Datensätze exakt erfolgt, wurden in der Literatur gemachte Temperaturangaben in die Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) [96] konvertiert [176, 177], falls sie unter Verwendung der veralteten Temperaturskalen IPTS-48 [174] und IPTS-68 [175] veröffentlicht worden sind. Zwecks einfacher visueller Bewertung sind die erweiterten Messunsicherheiten der Messwerte als Unsicherheitsbalken in die Graphiken eingezeichnet, wobei ein Erweiterungsfaktor von zwei zu Grunde liegt. Die grau dargestellten Bereiche veranschaulichen die erweiterten Unsicherheiten der IAPWS-17 [192].

Im Überblick ist festzustellen, dass die Datenlage für die einzelnen Isothermen merklich variiert. Sie unterscheidet sich in Umfang und Konsistenz. Bei vielen Temperaturen liegen Daten aus verschiedenen Quellen in weiten Druckbereichen stärker auseinander, als es mit ihren Messunsicherheiten vereinbar ist. Zudem befinden sich einige Messwerte inklusive ihrer Messunsicherheiten außerhalb der Unsicherheitsbereiche der Zustandsgleichung. Demzufolge sind die Messunsicherheiten einiger Datensätze offenbar unterschätzt worden.

Hinsichtlich der Messunsicherheit ist der Datensatz von Chen und Millero [181] besonders auffällig. Manche seiner Daten befinden nicht einmal mehr mit Unsicherheitsbalken innerhalb der grauen Bereiche. Die Abweichungen von der Zustandsgleichung betragen teilweise hohe $1000 \cdot 10^{-6}$. Zudem weichen viele Werte aus dem Datensatz,

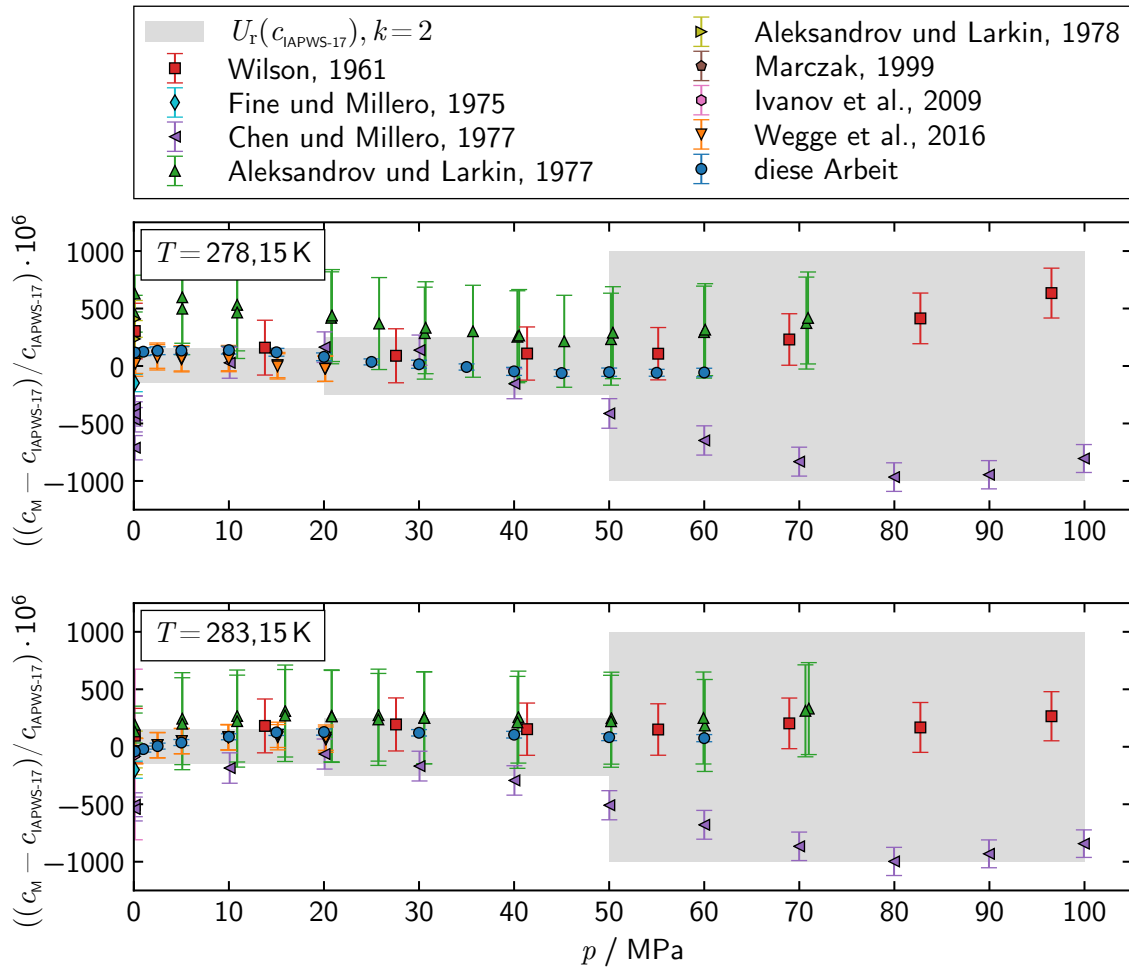


Abbildung 6.9: relative Abweichungen der in Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192]

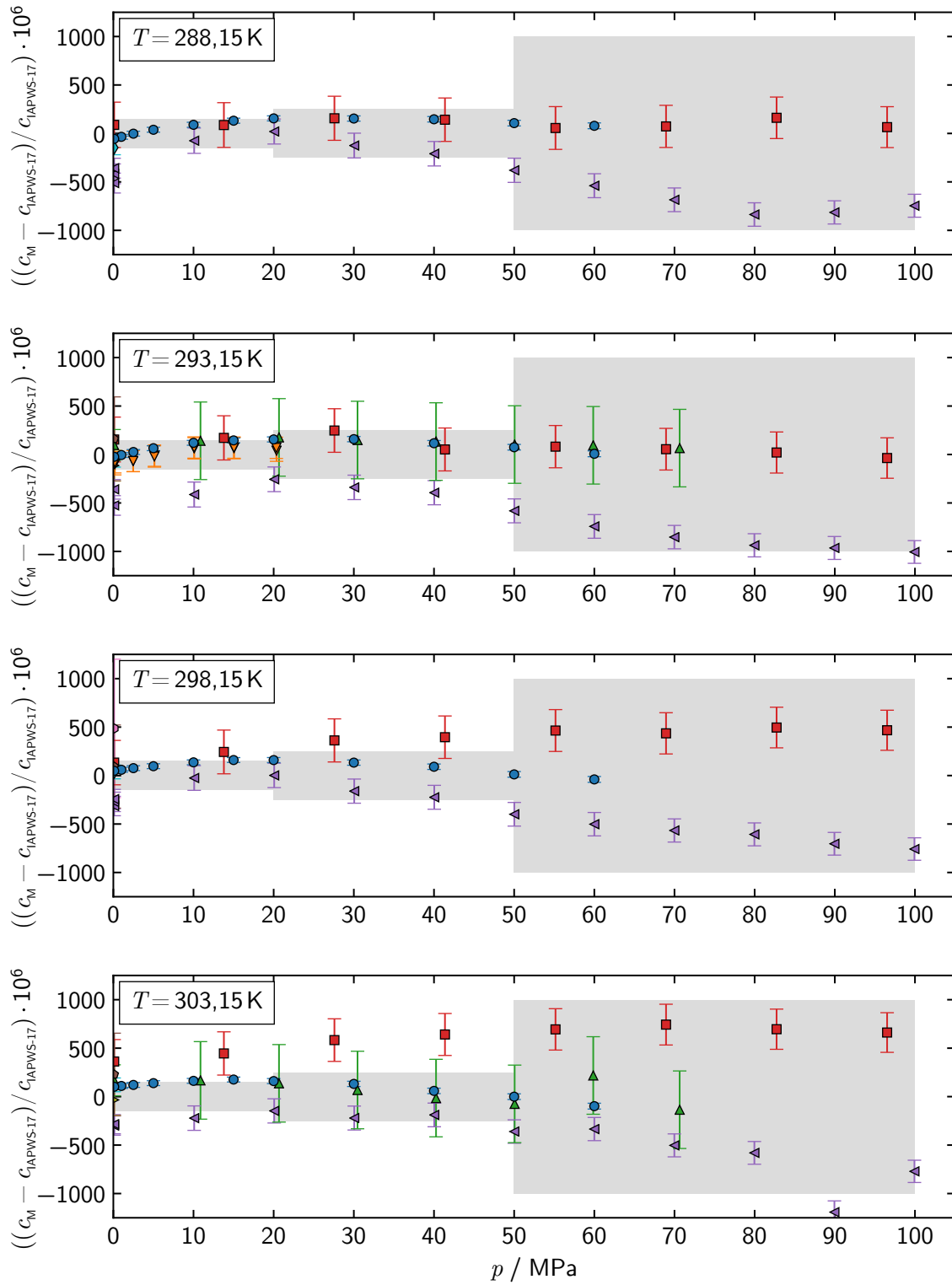


Abbildung 6.10: relative Abweichungen der in Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192]

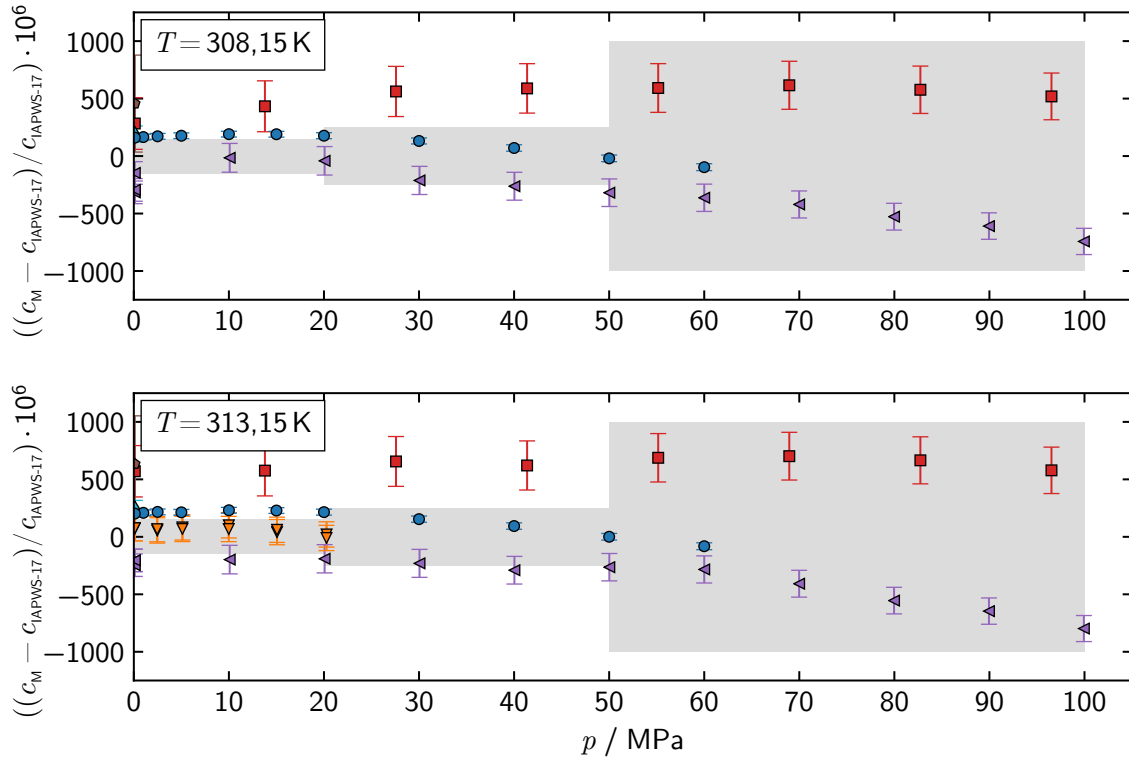


Abbildung 6.11: relative Abweichungen der in Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192]

insbesondere bei Normaldruck und bei Drücken ab 50 MPa, deutlich stärker von den übrigen Literaturwerten ab, als es die Messunsicherheiten zulassen. Demnach ist die Messunsicherheit dieses Datensatz mit $70 \cdot 10^{-6}$ zu gering angegeben. Vergleiche im gesamten Messbereich legen vielmehr eine Messunsicherheit von $500 \cdot 10^{-6}$ nahe, was die Relevanz dieses Datensatzes wesentlich reduziert.

Wilsons Messwerte [185] sind für Temperaturen von 278 K bis 293 K innerhalb der Messunsicherheiten konsistent zu denen von Aleksandrov und Larkin [187], Wegge et al. [77] und denen dieser Arbeit. Zudem liegen sie in den Unsicherheitsbereichen der Zustandsgleichung. Ab 298 K nehmen die Übereinstimmungen mit den genannten Datensätzen und der Zustandsgleichung zu höheren Temperaturen hin jedoch ab. Bei 313 K sind sie letztlich nicht mehr gegeben. Anscheinend sind bei den Untersuchungen unerkannte Schwierigkeiten mit der Temperierung oder Temperaturmessung aufgetreten. Mindestens für die betroffenen Daten ab 298 K ist eine Messunsicherheit von $700 \cdot 10^{-6}$ anzunehmen, die die ursprünglichen $120 \cdot 10^{-6}$ deutlich übersteigt.

Die von Aleksandrov und Larkin [187] veröffentlichten Messergebnisse sind im Ganzen plausibel und glaubwürdig. Allein bei 278 K liegen sie vergleichsweise hoch

und unterscheiden sich um bis zu $600 \cdot 10^{-6}$ von den übrigen Datensätzen und der Zustandsgleichung. Diese großen Unterschiede sind nicht durch die Messunsicherheiten gedeckt. Deshalb beträgt die Unsicherheit der betroffenen Messwerte eher $500 \cdot 10^{-6}$ anstelle der angegebenen $200 \cdot 10^{-6}$.

Die Datenlage ist insbesondere für die Isothermen 283 K und 293 K umfangreich und konsistent. Insgesamt besitzen die Daten dieser Arbeit und die von Wilson [185], Aleksandrov und Larkin [187] sowie Wegge et al. [77] untereinander nur Abweichungen, die im Einklang mit ihren Messunsicherheiten sind. Die Verläufe der vier Datensätze ähneln sich sehr. Für die Isotherme 278 K ist die Datenlage wegen der erwähnten, etwas zu hohen Schallgeschwindigkeiten von Aleksandrov und Larkin [187] weniger konsistent. Jedoch stimmen die Ergebnisse dieser Arbeit und die, die Wilson [185] und Wegge et al. [77] nennen, innerhalb der Unsicherheiten überein.

Für die Isothermen 288 K, 298 K und 308 K ist die Datenbasis kleiner. Weil für die Werte von Chen und Millero [181], wie oben abgeschätzt, eine relativ große Messunsicherheit von $500 \cdot 10^{-6}$ realistisch ist, sind im Wesentlichen nur Vergleiche von Wilsons [185] und dieser Arbeit zweckmäßig. Für 288 K fällt ein solcher Vergleich positiv aus, da sich die Datensätze nur geringfügig und um weniger als $150 \cdot 10^{-6}$ voneinander unterscheiden. Wegen der zuvor beschriebenen Auffälligkeiten, die Wilsons Datensatz [185] ab 298 K zeigt, fehlen für 298 K und 308 K Vergleichswerte zu den in dieser Arbeit erfassten Schallgeschwindigkeiten, die annähernd ebenbürtige Messunsicherheiten haben. Bei 303 K stimmen die Messwerte dieser Arbeit und die von Aleksandrov und Larkin [187] ermittelten, mit Ausnahme eines Ausreißers bei 60 MPa, innerhalb von $100 \cdot 10^{-6}$ und im Rahmen der Messunsicherheiten überein. Von diesen Messwerten weichen die von Wilson [185] sowie die von Chen und Millero [181] bestimmten Schallgeschwindigkeiten um $200 \cdot 10^{-6}$ bis $700 \cdot 10^{-6}$ auf Grund der unterschätzten Messunsicherheiten inkonsistent ab.

Insgesamt beschreiben der Datensatz von Wegge et al. [77] und der dieser Arbeit die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser am genauesten und zudem weitestgehend übereinstimmend und konsistent. Die Messwerte von Wegge et al. [77] weisen mit maximal $100 \cdot 10^{-6}$ die geringsten relativen Abweichungen von der Zustandsgleichung aller Datensätze auf. Die Ergebnisse dieser Arbeit weichen mit maximal $200 \cdot 10^{-6}$ teils stärker von der Zustandsgleichung ab. Allerdings existieren Werte von Wegge et al. [77], anders als bei dieser Arbeit, nur für vier Temperaturen und nur bis zu Drücken von 20 MPa. Die Messunsicherheit, die Wegge et al. [77] für ihre Daten bilanziert haben, ist mit $55 \cdot 10^{-6}$ gering. Die Messwerte dieser Arbeit haben mit maximal

$20 \cdot 10^{-6}$ noch erheblich niedrige Messunsicherheiten. Dementsprechend unterscheiden sich die Datensätze nur in Feinheiten. Deshalb sind sie zum detailgenauen Vergleich noch einmal in vergrößerten Ansichten auf Abbildung 6.12 dargestellt.

Bei 283 K sind die Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen am geringsten und betragen nur einige $1 \cdot 10^{-6}$ bis zu wenigen $10 \cdot 10^{-6}$. Für 278 K und 293 K sind sie etwa $40 \cdot 10^{-6}$ bis $80 \cdot 10^{-6}$ groß, wobei die Messwerte dieser Arbeit höher liegen. Für diese drei Isothermen sind die beiden Datensätze konsistent. Für die vierte Isotherme bei 313 K ist das nur selten der Fall. Meist überlappen sich die Unsicherheitsbalken der Messwerte nicht. Die Unterschiede sind mit rund $150 \cdot 10^{-6}$ größer als es die Messunsicherheiten zulassen.

Es ist nicht mit Sicherheit zu benennen, welche der betroffenen Werte zu geringe Messunsicherheiten besitzen. Entweder stammen sie von Wegge et al. [77] oder aus dieser Arbeit. Eventuell sind sogar Werte aus beiden Datenquellen von zu niedrig bilanzierten Messunsicherheiten betroffen. Dass sich die Messergebnisse dieser Arbeit bei 313 K außerhalb der Unsicherheitsbereiche der Zustandsgleichung befinden, ist ein Indiz für die zu geringe Messunsicherheit dieser Daten. Andererseits sind die Ergebnisse dieser Arbeit, die bei Normaldruck erzielt wurden, ab 288 K konsistent zu den präzisen Messwerten von Fine und Millero [186]. Das trifft für die von Wegge et al. [77] veröffentlichten Ergebnisse nicht zu. So ist es denkbar und möglich, dass sowohl die Daten von Wegge et al. [77] als auch die IAPWS-17 [192] insbesondere bei 313 K zu niedrig liegen beziehungsweise zu geringe Unsicherheiten haben.

Zusammengefasst reproduzieren und bestätigen die in dieser Arbeit gemessenen Schallgeschwindigkeiten die bisherige Datenlage verlässlich und genau. Zudem ergänzen und präzisieren sie als neue Referenzdaten mit relativen kombinierten Standardunsicherheiten von unter $20 \cdot 10^{-6}$ das Wissen über die Schallgeschwindigkeit in Schwerem Wasser substantiell. Die Messunsicherheiten der präzisesten Literaturwerte werden um Faktoren von zwei bis 30 unterschritten. Allein bei 313 K sind Auffälligkeiten festzustellen, weil kleinere Inkonsistenzen gegenüber der IAPWS-17 [192] und den Daten von Wegge et al. [77] vorliegen. Diese Auffälligkeiten sind anhand der aktuellen Datenlage jedoch nicht sicher und eindeutig aufzulösen. Im Hinblick auf die glaubwürdigen und widerspruchsfreien Referenzdaten, die für die Schallgeschwindigkeit in Wasser erzielt wurden, liegt der Grund für die Inkonsistenzen wahrscheinlich nicht in den Messergebnissen dieser Arbeit. Insgesamt bekräftigen die Messergebnisse durch ihren Referenzcharakter das sehr positive Fazit, das nach den Messungen in Wasser für die Validierung von Messplatz und Sensoren gezogen wurde. Das

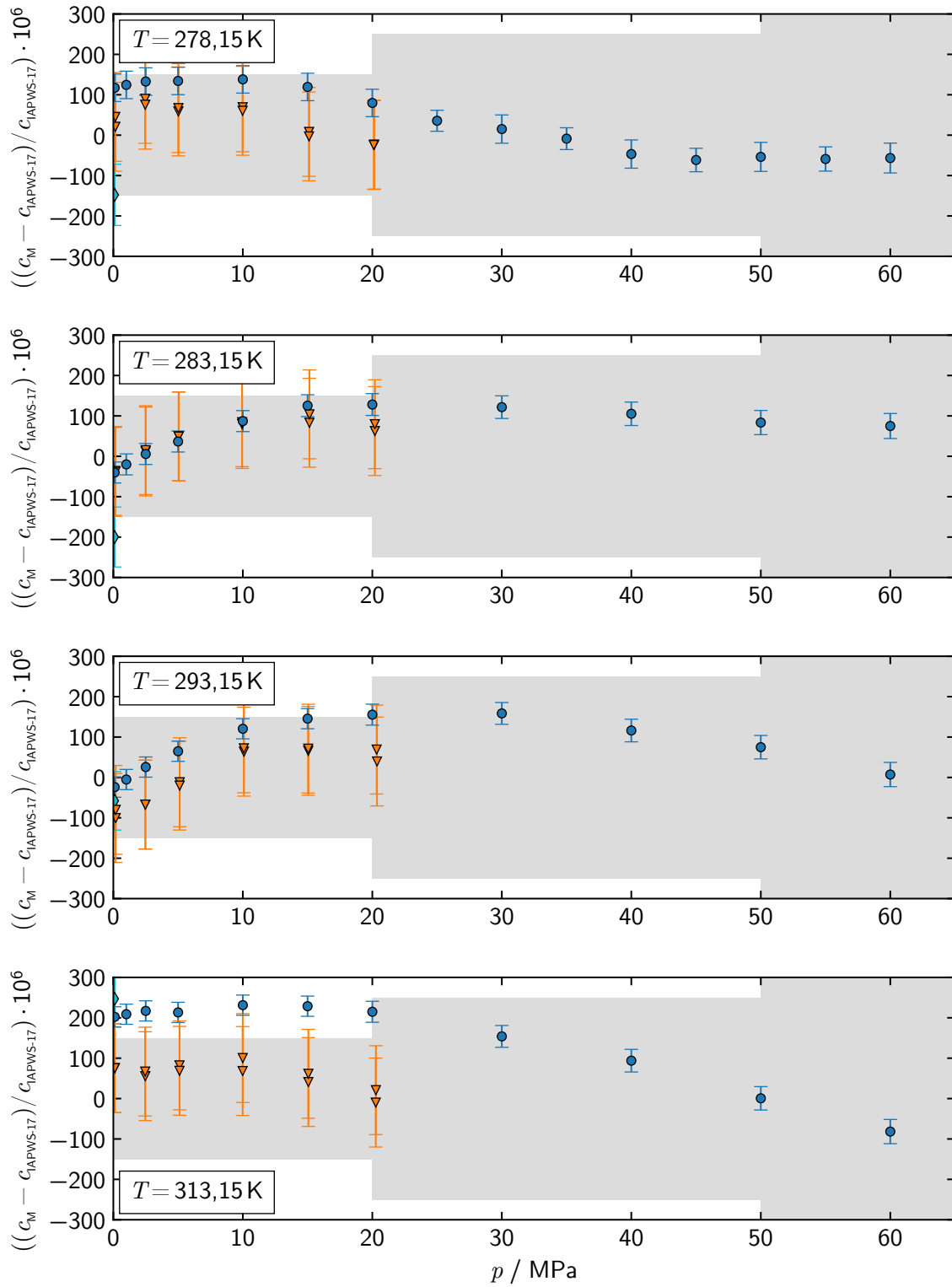


Abbildung 6.12: relative Abweichungen der in Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192] - Detailansichten

Validierungsergebnis, dass der Messplatz die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bei hohen Drücken mit weltweit geringsten Messunsicherheiten ermittelt, ist somit in seiner Allgemeingültigkeit und Verlässlichkeit bestärkt.

6.2.3 Potential zur Verbesserung der Zustandsgleichung

Abbildung 6.13 fasst die relativen Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192] zusammen. Oben sind sie in Isothermen-Darstellung und unten in Isobaren-Darstellung gezeigt. Die Abweichungen betragen zwischen $-100 \cdot 10^{-6}$ und $250 \cdot 10^{-6}$. Meist sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten größer als die, die sich durch die Zustandsgleichung ergeben. In Isothermen-Darstellung verlaufen die Abweichungen in Form eines Parabelbogens, der bei etwa 10 MPa sein Maximum hat. Bei Normaldruckdruck variieren die Abweichungen zwischen $-50 \cdot 10^{-6}$ und $200 \cdot 10^{-6}$ in einem weiten Bereich. Mit steigendem Druck nimmt ihre Variation deutlich ab und erreicht bei 30 MPa, mit Ausnahme einer Isotherme, ein Minimum von $40 \cdot 10^{-6}$. Bis zu 60 MPa wird die Spreizung der Abweichungen wieder größer und erreicht dort $200 \cdot 10^{-6}$.

In Isobaren-Darstellung ist kein eindeutiger systematischer Verlauf ersichtlich. Die Datenpunkte sind gleichmäßig und symmetrisch um die Nulllinie verteilt. Das gilt insbesondere für Temperaturen bis 300 K. Bei höheren Temperaturen sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten tendenziell höher als die der Zustandsgleichung.

Zusammengefasst stimmen Messergebnisse und Zustandsgleichung gut bis sehr gut überein. Die Abweichungen sind mit weniger als $250 \cdot 10^{-6}$ auf niedrigem Niveau. Das macht der Vergleich mit Abbildung 6.6 deutlich. Die ähnlich präzisen Ergebnisse für Wasser unterscheiden sich von der Zustandsgleichung IAPWS-95 [104] um bis zu $800 \cdot 10^{-6}$. Es ist allerdings anzumerken, dass die IAPWS-17 [192] unter Einbeziehung von vorläufigen Messergebnissen dieser Arbeit von Herrig et al. [193] entwickelt worden ist. So sind geringe Abweichungen von der Zustandsgleichung zwar nicht selbstverständlich, da zahlreiche weitere Datensätze eingeflossen sind, jedoch liegen sie näher, als wenn die Zustandsgleichung unabhängig von dieser Arbeit entstanden wäre. Diese Betrachtung gilt allerdings gleichermaßen für alle Datensätze, die auf den Abbildungen 6.9 bis 6.11 dargestellt sind. Grund ist, dass auch diese in die Entwicklung der IAPWS-17 [192] einbezogen worden sind.

Indem die Messergebnisse dieser Arbeit für die Ausarbeitung der IAPWS-17 [192] herangezogen worden sind, ist der Großteil ihres Potentials bereits genutzt

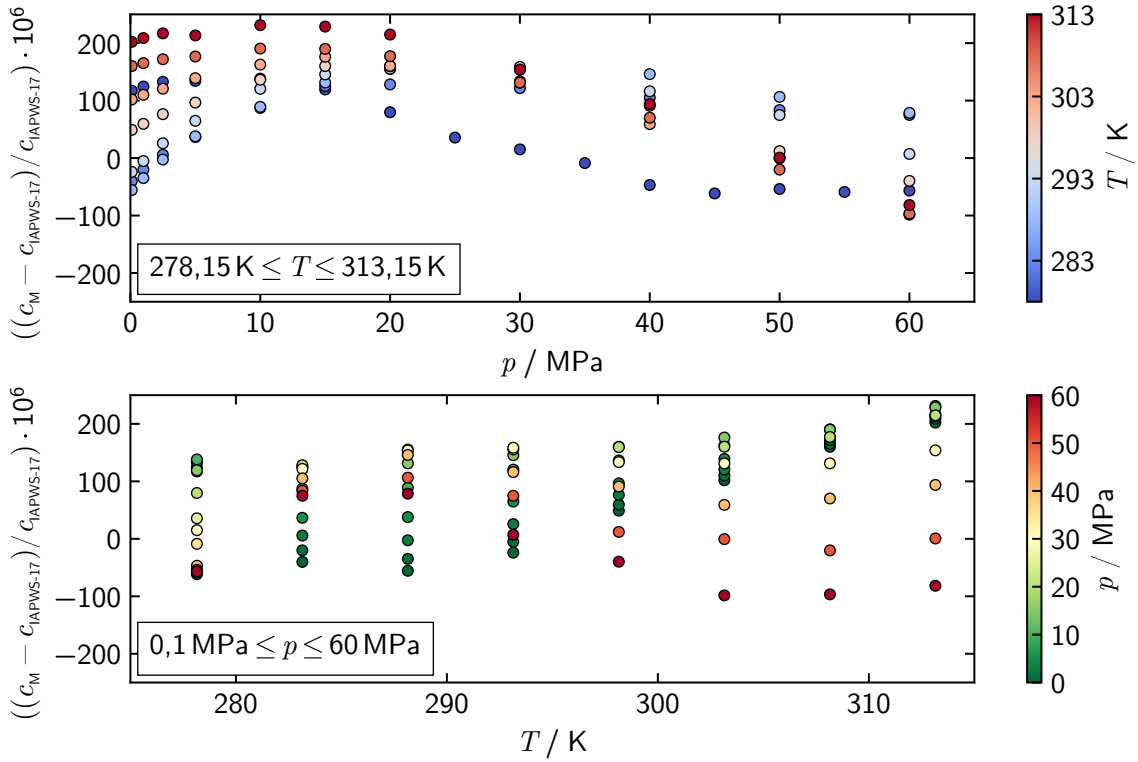


Abbildung 6.13: relative Abweichungen der in Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung IAPWS-17 [192]

worden, um die vorige Zustandsgleichung IAPS-84 [194] zu verbessern. Zusätzliches Potential für weitergehende Verbesserungen besitzen die Messergebnisse, weil sie nur in vorläufiger Form für die Entwicklung der Zustandsgleichung zur Verfügung standen. Auf Grund nicht abgeschlossener Bilanzierungen sind sie mit sehr konservativ und hoch abgeschätzten Messunsicherheiten in die Zustandsgleichungen eingegangen. So ist es mit den endgültigen Messergebnissen möglich, die Standardunsicherheit der Zustandsgleichung im Messbereich mindestens auf das Niveau von $50 \cdot 10^{-6}$ zu reduzieren. Das zeigt die Zustandsgleichung, die von Blahut et. al [195] unter anderem mit den Ergebnissen dieser Arbeit für kaltes und unterkühltes Schweres Wasser entwickelt worden ist.

6.2.4 Korrelationsgleichung

Eine Korrelationsgleichung gibt die Schallgeschwindigkeiten, die in Schwerem Wasser gemessen wurden, innerhalb ihrer erweiterten Messunsicherheiten wieder. Das gilt für einen Erweiterungsfaktor von zwei. Die Korrelationsgleichung ist dieselbe wie

für Wasser und wird durch die Gleichungen (6.1) und (6.2) beschrieben. Insgesamt wurden zwei Sätze von Koeffizienten für die Korrelationsgleichung generiert. Der erste Satz beschreibt die Schallgeschwindigkeiten, die in Schwerem Wasser mit dem Stoffmengenanteil von 99,95 % gemessen wurden. Der zweite gibt die Schallgeschwindigkeiten wieder, die für Schweres Wasser mit einem Stoffmengenanteil von 100 % anhand der Messwerte extrapoliert wurden. Beide Koeffizientensätze sind im Anhang in den Tabellen A.7 und A.8 angegeben.

Abbildung 6.14 oben gibt die relativen Abweichungen der mit der Korrelationsgleichung berechneten Schallgeschwindigkeiten von den gemessenen wieder. Sie sind für alle Isothermen über dem Druck dargestellt. Allgemein sind sie vom Betrag kleiner als $10 \cdot 10^{-6}$, nur wenige erreichen $15 \cdot 10^{-6}$. Systematische Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten sind nicht ersichtlich. Ein sehr ähnliches Bild zeigt auch das untere Diagramm auf Abbildung 6.14, das die relativen Abweichungen der Korrelationsgleichung von den Schallgeschwindigkeiten veranschaulicht, die für Schweres Wasser mit einem Stoffmengenanteil von 100 % extrapoliert wurden.

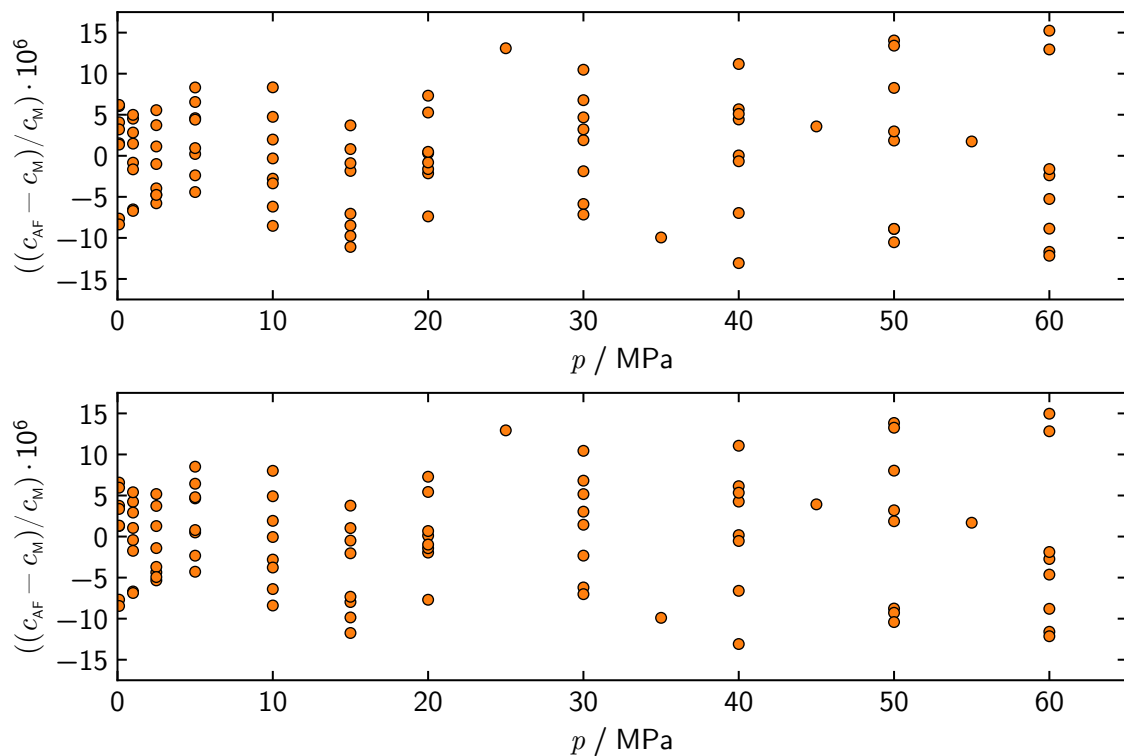


Abbildung 6.14: relative Abweichungen der Korrelationsgleichungen von den Schallgeschwindigkeiten, die einerseits in 99,95 %igem Schwerem Wasser gemessenen wurden (oben) und die andererseits für 100 %iges Schweres Wasser extrapoliert wurden (unten)

6.3 Schallgeschwindigkeit in Standard-Seewasser

Die Schallgeschwindigkeit in Seewasser wurde in ozeanographisch relevanten Bereichen gemessen. Die Messungen fanden bei Temperaturen von 273 K bis 313 K und Drücken von maximal 60 MPa statt. Um den Einfluss der Salinität auf die Schallgeschwindigkeit zu erfassen, wurden Seewasserproben untersucht, die mit 15,606 und 35,050 unterschiedliche Praktischen Salinitäten hatten. Zudem beziffern die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Messergebnisse die Schallgeschwindigkeit in Wasser, das keinen Salzgehalt hat. Beide Messkampagnen in Seewasser erstreckten sich im genannten Temperaturbereich über neun Isothermen, die jeweils 5 K auseinanderliegen. Für jede Isotherme erfolgten Messungen bei 13 Drücken. Der Druck wurde, jeweils von 60 MPa ausgehend, in Schritten von 5 MPa bis auf Normaldruck gesenkt.

Die Messungen fanden zwecks Vergleichbarkeit mit bisherigen und zukünftigen Untersuchungen in Standard-Seewasser statt. Standard-Seewasser ist von der *International Association for the Physical Sciences of the Ocean* (IAPSO) standardisiert und wird seit mehr als 100 Jahren mit gleichbleibender Zusammensetzung aus Oberflächenwasser des nordöstlichen Atlantiks hergestellt. Seine Aufbereitung erfolgt seither unverändert durch Filtration und Sterilisation. Standard-Seewasser hat grundsätzlich eine Praktische Salinität von 35, die sich durch Konzentration oder Verdünnung verändern lässt.

Das untersuchte Standard-Seewasser stammt von Ocean Scientific International Ltd. und wurde in einem 5 Liter Kanister mit der Kennzeichnung *Bottle 2* und dem Datum 06.03.2014 geliefert. Unmittelbar vor den Messkampagnen fand eine vorsichtige Entgasung des Seewassers statt, um ihm ungelöste und gelöste Luft zu entziehen. Weil sich der Salzgehalt des Seewassers beim Entgasen durch den unvermeidlichen Entzug von Wasserdampf verändert, wurde er jeweils erst nach dem Entgasen anhand einer Probe ermittelt. Außerdem wurde der Druckmesszelle nach jeder abgeschlossenen Messkampagne eine Probe für eine weitere Salinitätsbestimmung entnommen. Durch die wiederholten Salinitätsmessungen konnten unbeabsichtigte Veränderungen des Seewassers, wie beispielsweise durch Korrosion, ausgeschlossen werden.

In Seewasser der Praktischen Salinität von 35,050 wurde die Schallgeschwindigkeit mit relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von maximal $15 \cdot 10^{-6}$ gemessen. Die Messergebnisse für Seewasser der Praktischen Salinität von 15,606 haben etwas größere Messunsicherheiten. Diese sind jedoch immer kleiner als $30 \cdot 10^{-6}$. Eine Degeneration der Sensorköpfe, wie sie auch zum Ende der in Wasser durchgeführten

Messkampagne auftrat, ist für die höheren Messunsicherheiten ursächlich. Weitere Details dazu sind Abschnitt 5.6.4 zu entnehmen. Die Ergebnisse, die durch die beiden Messkampagnen für insgesamt 222 Messpunkte ermittelt wurden, sind im Anhang in den Tabellen A.3 und A.4 aufgelistet.

6.3.1 Stand des Wissens

Die wesentlichen Veröffentlichungen von experimentell in Seewasser bestimmten Schallgeschwindigkeiten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Sie stellen insgesamt den Stand des Wissens dar. Die Tabelle nennt Autoren, Veröffentlichungsjahr sowie Messbereiche für Temperatur, Druck und Praktische Salinität der einzelnen Veröffentlichungen. Auch die Anzahl der publizierten Messwerte und deren maximale relative kombinierte Standardmessunsicherheit sind jeweils aufgeführt.

Tabelle 6.3: Datensätze für Schallgeschwindigkeit in Seewasser

Autor(en)	Jahr	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	S_P	Werte	$\frac{u_{k,r}(c)}{10^{-6}}$
Weissler u. Del Grosso [196]	1951	293–303	0,101325	36–37	18	700
Del Grosso [197]	1952	273–313	0,101325	0–40	49	700
Wilson [198]	1960	270–364	0,1–97	33–37	669	130
Del Grosso [148]	1970	273–313	0,101325	30–41	50	35
Del Grosso und Mader [40]	1972	273–313	0,1–104	30–41	627	35
Millero und Kubinski [199]	1975	273–313	0,101325	5–40	89	30
Kroebel und Mahrt [151]	1976	278–292	0,101325	35	4	40
Chen und Millero [200]	1977	273–313	0,1–100	5–40	375	140
Millero und Huang [201]	2011	298–368	0,101325	5–56	166	35
Lago et al. [76]	2015	273–313	0,1–70	10–38	185	500
von Rohden et al. [84]	2015	275–313	0,101325	36–37	293	50
diese Arbeit	2020	273–313	0,1–60	15–35	222	30

Die Schallgeschwindigkeit in Seewasser ist bei Normaldruck von Millero und Kubinski [199], Del Grosso [148] sowie Del Grosso und Mader [40] bisher am genauesten gemessen worden. Die Messwerte der genannten Autoren beschreiben die Schallgeschwindigkeit mit relativen Standardmessunsicherheiten von $30 \cdot 10^{-6}$, $35 \cdot 10^{-6}$ und wiederum $35 \cdot 10^{-6}$. Bei hohen Drücken von bis zu 104 MPa ist die

Schallgeschwindigkeit in Seewasser mit einer Messunsicherheit von $35 \cdot 10^{-6}$ von Del Grosso und Mader [40] mit Abstand am präzisesten erfasst worden. Die Messergebnisse, die Wilson [198] sowie Chen und Millero [200] für die Schallgeschwindigkeit bei hohen Drücken ermittelt haben, besitzen mit $130 \cdot 10^{-6}$ und $140 \cdot 10^{-6}$ die nächstgrößeren Messunsicherheiten. Die von Chen und Millero [200] erzielten Messwerte decken dabei den größten Salinitätsbereich von 5 bis 40 ab, wohingegen die von Wilson [198] den weitesten Temperaturbereich von 270 K bis 364 K umfassen.

6.3.2 Seewasser mit Praktischer Salinität von 35,050

Die Messergebnisse dieser Arbeit für Standard-Seewasser der Praktischen Salinität von 35,050 sind auf Abbildung 6.15 dargestellt. Die gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind in Isothermen-Darstellung über dem Druck aufgetragen. Bei 273 K und Normaldruck beträgt die Schallgeschwindigkeit ca. 1450 m s^{-1} . Sie nimmt mit dem Druck zu und erreicht bei 60 MPa etwa 1550 m s^{-1} . Mit der Temperatur steigt sie ebenso und wächst auf rund 1560 m s^{-1} bei 313 K und Normaldruck an. Durch den Salzgehalt ist die Schallgeschwindigkeit in Seewasser dieser Salinität unter identischen Bedingungen etwa 40 m s^{-1} größer als in Wasser, wie der Vergleich mit Abbildung 6.1 verdeutlicht.

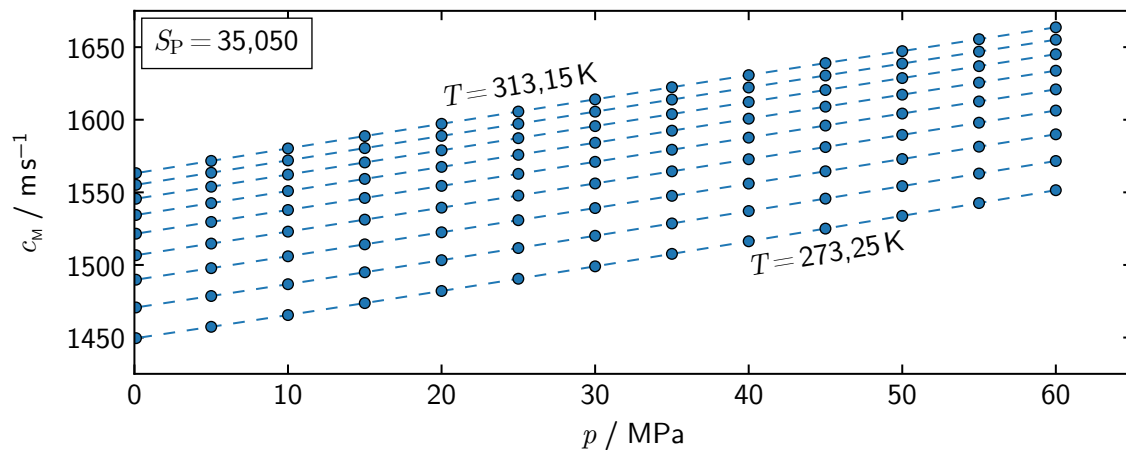


Abbildung 6.15: in Standard-Seewasser gemessene Schallgeschwindigkeiten

6.3.2.1 Vergleich mit Literaturwerten und Zustandsgleichung

Die ermittelten Schallgeschwindigkeiten sind den genauesten Literaturwerten aus Tabelle 6.3 auf den Abbildungen 6.16 bis 6.19 vergleichend gegenübergestellt. Damit

die nur geringfügigen Unterschiede zwischen den Datensätzen im Detail deutlich ersichtlich und gut zu beurteilen sind, zeigen die Abbildungen die relativen Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]. Bei dieser handelt es sich um die derzeit genaueste thermodynamische Zustandsgleichung für Seewasser. Um die optische Bewertung und Einordnung der verschiedenen Datensätze zu erleichtern, sind die erweiterten Messunsicherheiten aller Messwerte als Unsicherheitsbalken auf den Abbildungen eingezeichnet. Dabei liegt ein Erweiterungsfaktor von zwei zu Grunde.

Die relativen Abweichungen sind für jede gemessene Isotherme gesondert und jeweils über dem Druck bis hin zu 105 MPa aufgetragen. Zu jeder Graphik sind die Praktische Salinität und die Temperatur genannt, für die die Schallgeschwindigkeiten in dieser Arbeit gemessen wurden. Die abgebildeten Daten aus der Literatur sind bei Temperaturen und Salinitäten erfasst worden, die sich von den angegebenen Werten um maximal 2 K beziehungsweise 0,5 unterscheiden. Zwecks exakten Datenvergleichs wurden in der Literatur angegebene Temperaturen und Salinitäten, falls erforderlich, in aktuelle Skalen überführt. Temperaturen wurden von der IPTS-48 [174] und der IPTS-68 [175] in die ITS-90 [96] konvertiert [176, 177]. In der Knudsen Salinität [202, 203] gegebene Werte für den Salzgehalt wurden in die Praktische Salinitätsskala von 1978 (PSS-78) [204] überführt [6]. Für Berechnungen und Vergleiche mit der TEOS-10 [6] erfolgten Konvertierungen von der Praktischen Salinität in die Absolute Salinität gemäß den in [6] gemachten Vorgaben.

Grundsätzlich beschreiben die Datensätze von Del Grosso und Mader [40], Lago et al. [76] sowie der dieser Arbeit die Schallgeschwindigkeit über alle Isothermen hinweg übereinstimmend und konsistent. Die Unterschiede zwischen den Messwerten sind immer mit den zugehörigen Messunsicherheiten vereinbar. Insofern sind sämtliche Messwerte mit ihren Messunsicherheiten plausibel und glaubwürdig, die in den genannten Datensätzen enthalten sind.

Eine Betrachtung im Detail zeigt, dass die Daten von Chen und Millero [200] zumindest teilweise eine zu geringe Messunsicherheit haben. Vor allem bei 308 K weichen die Daten von Chen und Millero [200] von den Ergebnissen dieser Arbeit bei zahlreichen Drücken mit über $500 \cdot 10^{-6}$ stärker ab, als es die Messunsicherheiten erlauben. Auch bei 273 K, 278 K und 283 K liegen die von Chen und Millero erfassten Schallgeschwindigkeiten [200] vergleichsweise hoch und sind nicht mit denen von Del Grosso und Mader [40] und denen dieser Arbeit konsistent. Das ist an nicht überlappenden Unsicherheitsbalken abzulesen.

Um den Datensatz von Chen und Millero [200] zu berichtigen, haben Millero und Li [205] sowie auch Feistel [206] Korrekturen für ihn vorgeschlagen. Diese verbessern ihn allerdings nicht, wie Feistel in [206] feststellt. Deshalb ist er in dieser Arbeit nur in seiner ursprünglich veröffentlichten Form gezeigt. So ist allerdings festzuhalten, dass

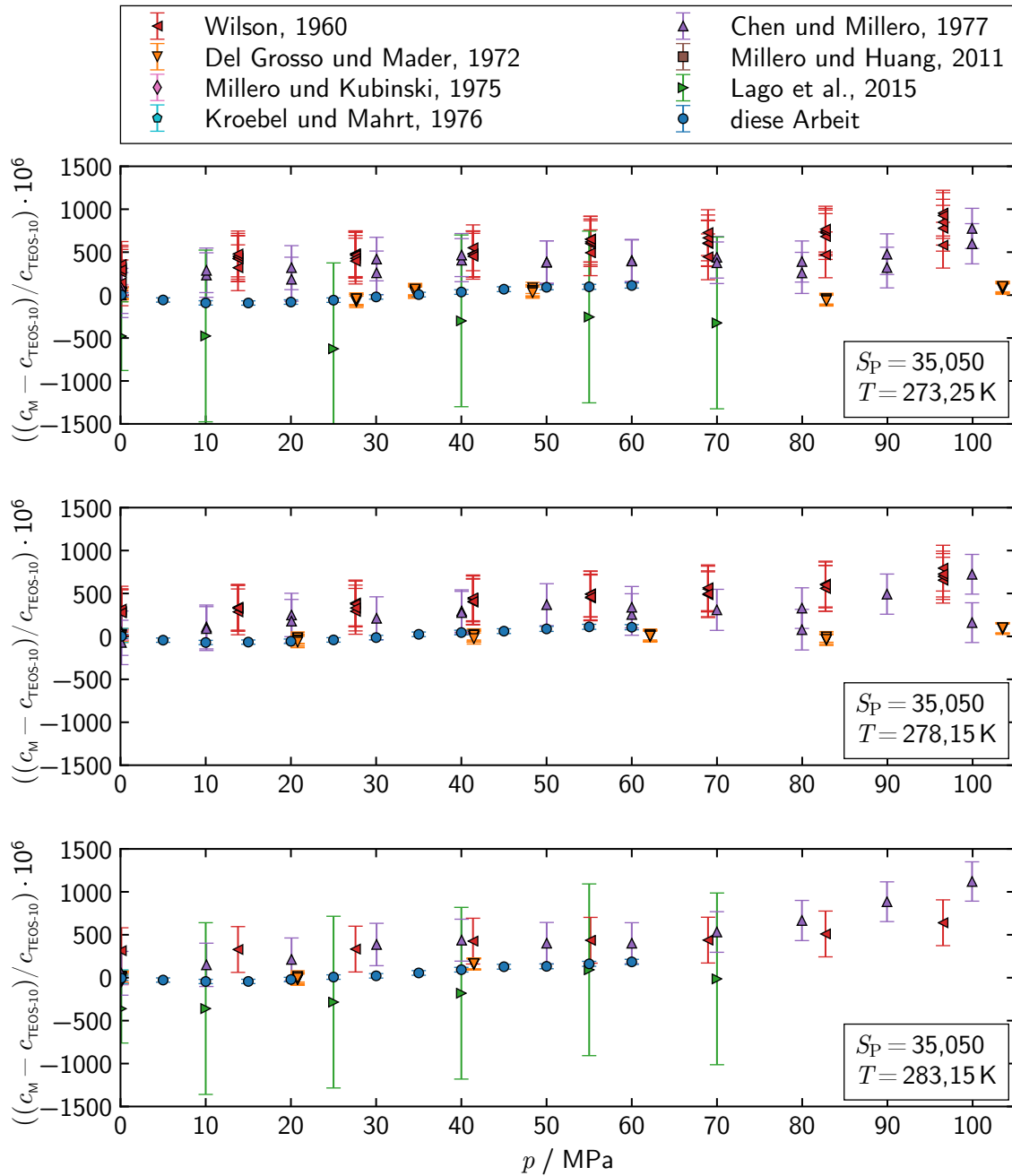


Abbildung 6.16: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

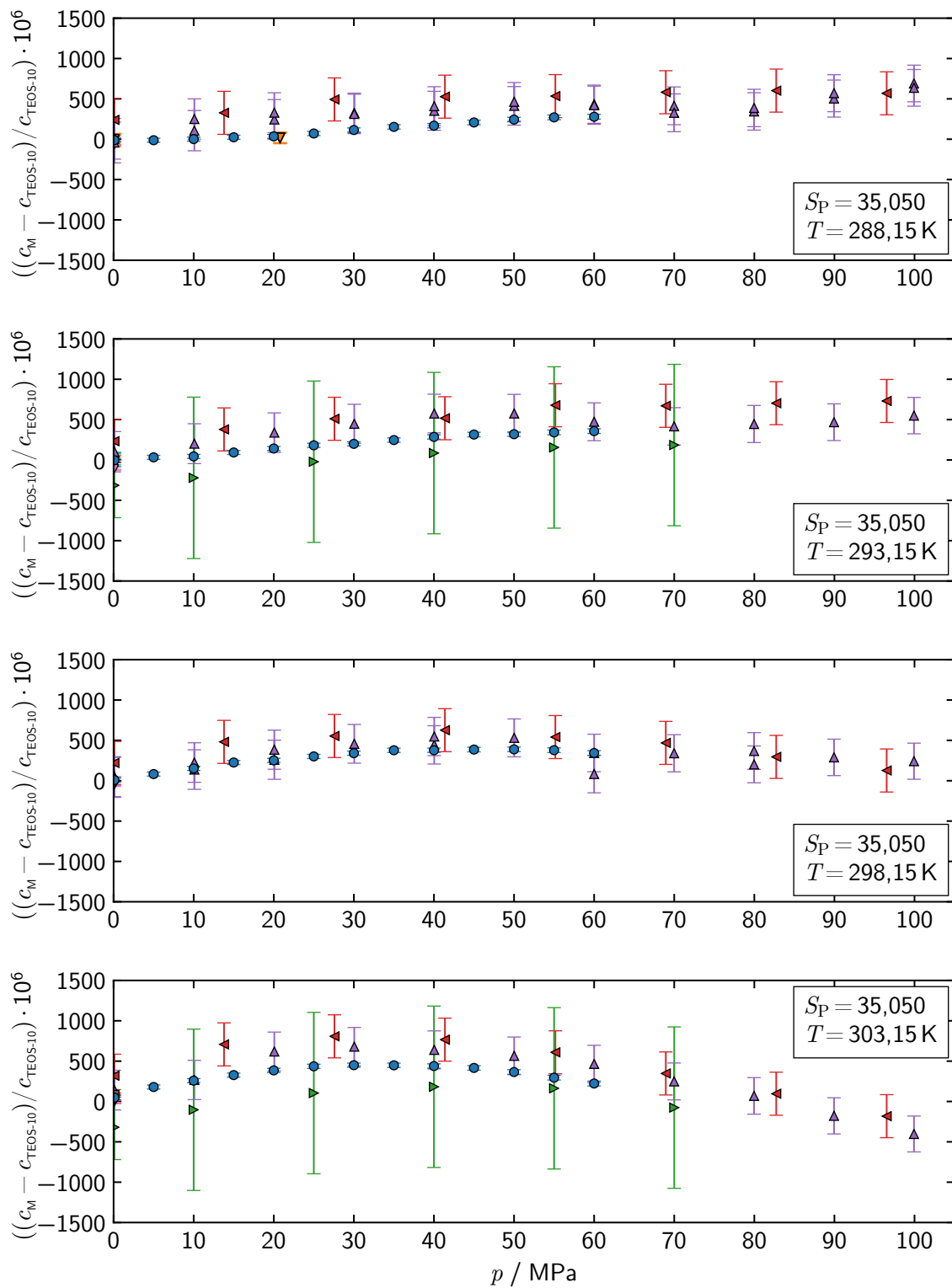


Abbildung 6.17: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

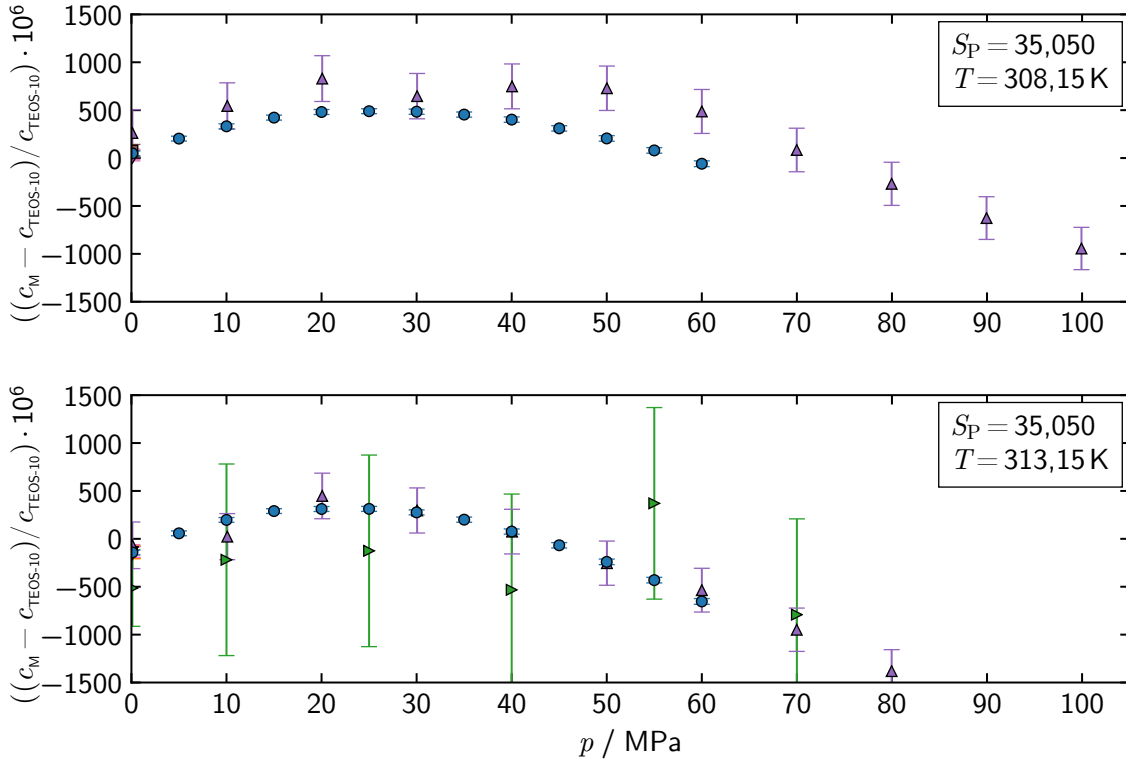


Abbildung 6.18: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

seine Messunsicherheit in Anbetracht der aufgeführten Abweichungen im Maximum eher $400 \cdot 10^{-6}$ als $140 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

Auch Wilsons Daten [198] weisen trotz hoher innerer Konsistenz zu geringe Messunsicherheiten auf. Sie nehmen für sämtliche Isothermen sehr ähnliche Verläufe wie die von Del Grosso und Mader [40] und die dieser Arbeit. Jedoch zeigen sie einen Versatz hin zu höheren Schallgeschwindigkeiten, der je nach Isotherme $300 \cdot 10^{-6}$ bis $700 \cdot 10^{-6}$ groß ist. Insofern ist die Messunsicherheit von Wilson [198] mit $130 \cdot 10^{-6}$ deutlich zu klein angegeben. Im Maximum erscheinen rund $600 \cdot 10^{-6}$ für seine Daten realistisch.

Die Messwerte von Del Grosso und Mader [40] und die dieser Arbeit besitzen mit $35 \cdot 10^{-6}$ und maximal $15 \cdot 10^{-6}$ die mit Abstand geringsten relativen Standardmessunsicherheiten. Im Rahmen dieser Unsicherheiten sind beide Datensätze konsistent zueinander. Zudem weichen sie von der Zustandsgleichung wesentlich weniger ab als alle anderen Datensätze. Für einen genauen Vergleich und eine Bewertung im Detail sind diese Datensätze auf Abbildung 6.19 noch einmal vergrößert für die Isothermen von 273 K bis 288 K dargestellt.

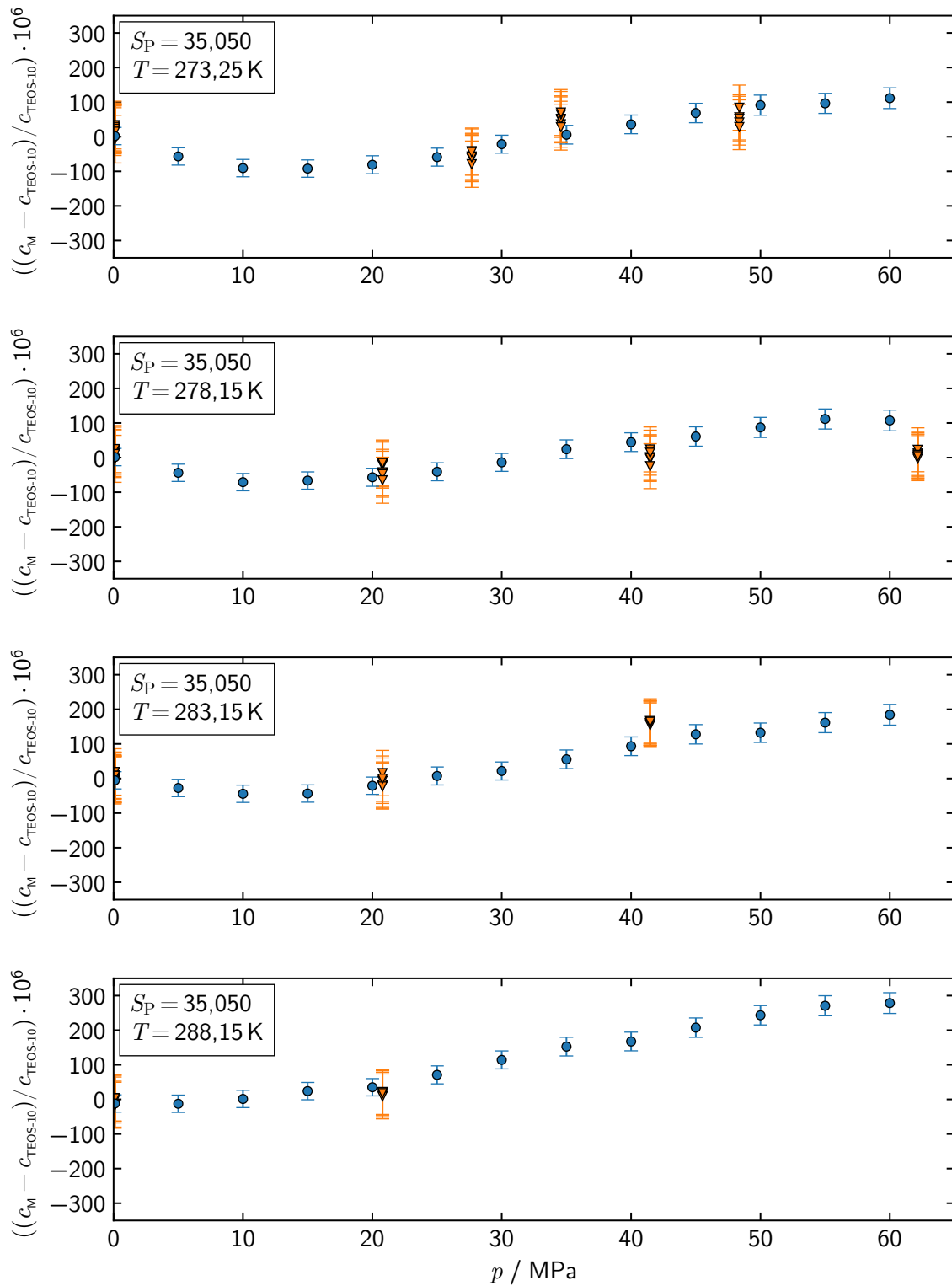


Abbildung 6.19: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6] - Detailansichten

Die in dieser Arbeit gemessenen Schallgeschwindigkeiten bestätigen die Messwerte und Messunsicherheiten von Del Grosso und Mader [40] eindeutig und widerspruchsfrei. Die Messergebnisse unterscheiden sich über alle Temperaturen und Drücke hinweg nur um wenige $1 \cdot 10^{-6}$ bis hin zu einigen $10 \cdot 10^{-6}$. Diese Unterschiede überschreiten die zugehörigen Messunsicherheiten nicht. Die kritischste Differenz tritt bei 278 K und etwa 60 MPa auf. Weil die Datensätze keine Messwerte beim selben Druck besitzen, lässt sich die vergleichsweise große Differenz von etwa $80 \cdot 10^{-6}$ nur indirekt beurteilen. Das gilt umso mehr, da in dieser Arbeit nicht bei noch höherem Druck gemessen wurde und somit kein Vergleichswert aus dem Datenverlauf interpoliert werden kann. So ist die Übereinstimmung der Messwerte innerhalb ihrer Messunsicherheiten in diesem Bereich nicht eindeutig feststellbar. Die sonst sehr konsistente Datenlage legt diese Vermutung jedoch nahe.

Zusammengefasst reproduzieren die Messergebnisse dieser Arbeit die bisher genauesten Literaturwerte nicht nur, sondern erweitern und präzisieren darüber hinaus die bestehende Kenntnis über die Schallgeschwindigkeit in Seewasser wesentlich. Die große Anzahl an fein verteilten Messwerten beschreibt die Schallgeschwindigkeit in ozeanographisch relevanten Temperatur- und Druckbereichen differenzierter, detaillierter und genauer als die Kombination aller bisheriger Datenquellen. Die Schallgeschwindigkeit ist nun mit relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von maximal $15 \cdot 10^{-6}$ bekannt. Das entspricht im Messbereich von Del Grosso und Mader [40] einer Reduktion der Messunsicherheit um einen Faktor von mehr als zwei. In den übrigen Temperatur- und Druckbereichen wurde die Messunsicherheit der Literaturwerte im Maximum sogar um einen Faktor von 30 unterschritten. Insgesamt gelang es mit dieser Messkampagne, einen wesentlichen Teil der zum Ziel gesetzten Referenzdaten für Schallgeschwindigkeit in Seewasser zu gewinnen.

6.3.2.2 Potential zur Verbesserung der Zustandsgleichung

Abbildung 6.20 fasst die gemessenen Schallgeschwindigkeiten zusammen und zeigt deren relative Abweichungen von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]. Oben sind die Abweichungen in Isothermen- und unten in Isobaren-Darstellung abgebildet. Sie betragen zwischen $-650 \cdot 10^{-6}$ und $500 \cdot 10^{-6}$. Über alle Isothermen hinweg sind die Abweichungen bei Normaldruck am geringsten und liegen im Bereich von $-150 \cdot 10^{-6}$ bis $50 \cdot 10^{-6}$. Die Spreizung der Abweichungen nimmt von $200 \cdot 10^{-6}$ bei Normaldruck mit dem Druck zu und erreicht bei 20 MPa ein Maximum von rund

$550 \cdot 10^{-6}$. Mit weiter zunehmendem Druck reduziert sich die Spreizung wieder leicht auf $400 \cdot 10^{-6}$, wenn die Isotherme 313 K außer Acht gelassen wird. Diese besitzt bei 60 MPa die bereits genannte und vom Betrag her größte Abweichung von $-650 \cdot 10^{-6}$. Insgesamt sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten meist größer als die mit der Zustandsgleichung berechneten und liegen deshalb oberhalb der Nulllinie.

Die Isobaren-Darstellung macht deutlich, dass die Messwerte von der Zustandsgleichung bis zu 285 K gut von der Zustandsgleichung beschrieben werden. Die Abweichungen betragen in diesem Temperaturbereich maximal $150 \cdot 10^{-6}$. Zu höheren Temperaturen hin werden sie deutlich größer und erreichen bis zu $650 \cdot 10^{-6}$. Insgesamt sind die Abweichungen zum Großteil positiv, verlagern sich bei 60 MPa jedoch auch stark in den negativen Bereich. Die Verläufe der Isobaren spreizen sich mit der Temperatur immer stärker auf. Bei 60 MPa ist die Spreizung am größten und beträgt etwa $1000 \cdot 10^{-6}$.

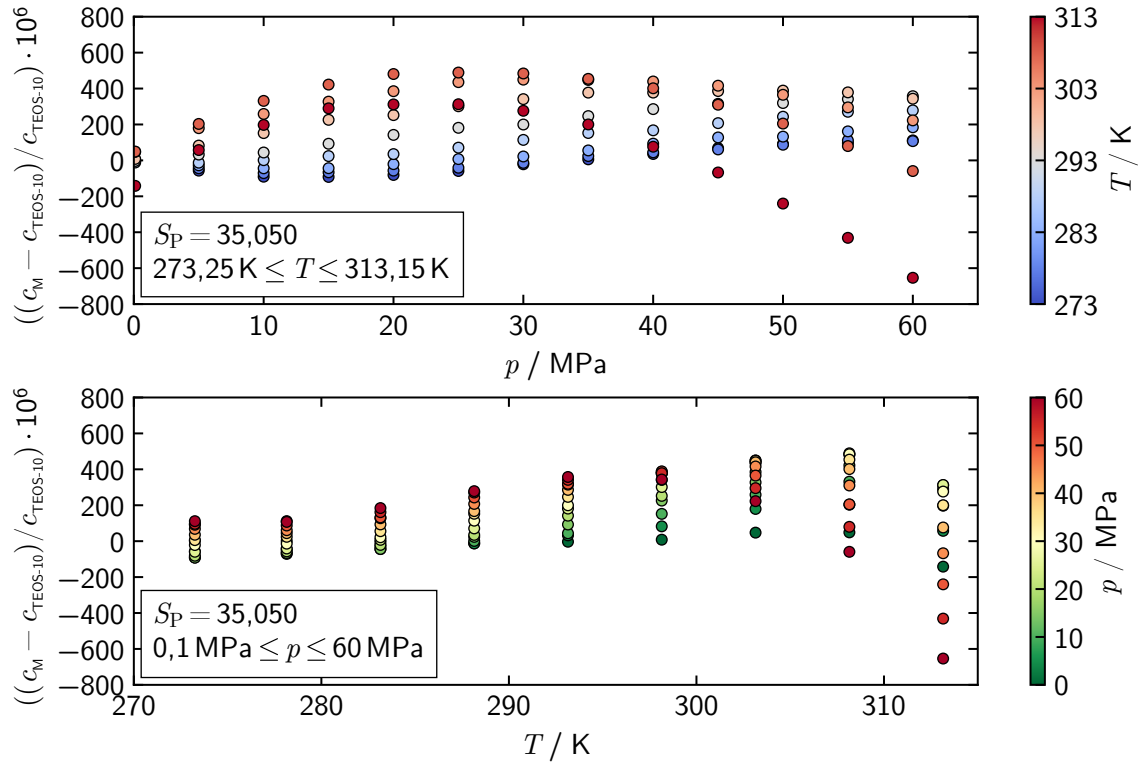


Abbildung 6.20: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6] - Detailansichten

Wie die Abbildung veranschaulicht, lässt sich die TEOS-10 [6] mit den Messergebnissen gut weiterentwickeln. Die Messergebnisse besitzen das Potential für Verbesserungen der Zustandsgleichung rund um die untersuchte Salinität. Im gesamten

Druck- und Temperaturbereich sind Verbesserungen möglich. Im Temperaturbereich ab 288 K kann die Zustandsgleichung am stärksten präzisiert werden. Präzisierungen um bis zu $600 \cdot 10^{-6}$ sind zu erreichen. Die Unsicherheit der Zustandsgleichung lässt sich durch der Messergebnisse mindestens bis auf das niedrige Niveau von $50 \cdot 10^{-6}$ reduzieren.

6.3.2.3 Korrelationsgleichung

Für die Messergebnisse, die in Standard-Seewasser der Praktischen Salinität von 35,050 erzielt wurden, ist nachfolgend eine Korrelationsgleichung angegeben. Mittels dieser sind die Messergebnisse innerhalb ihrer erweiterten Messunsicherheiten rechnerisch reproduzierbar. Das gilt für einen Erweiterungsfaktor von zwei. Zudem ermöglicht die Korrelationsgleichung die Interpolation der Schallgeschwindigkeit für beliebige Temperaturen und Drücke im Messbereich. Die Korrelationsgleichung ist dieselbe wie für Wasser und setzt sich aus den Gleichungen (6.1) und (6.2) zusammen. Ihre Koeffizienten wurden auf die Art und Weise ermittelt, die in Abschnitt 6.1.4 beschrieben ist. Die Koeffizienten sind im Anhang in Tabelle A.9 aufgeführt.

Die relativen Abweichungen der mit der Korrelationsgleichung berechneten Schallgeschwindigkeiten von den gemessenen sind auf Abbildung 6.21 dargestellt. Sie sind insgesamt symmetrisch um die Nulllinie verteilt. Eine Systematik in ihrer Verteilung ist nicht festzustellen. Die meisten Abweichungen sind geringer als $20 \cdot 10^{-6}$, die größte beträgt knapp $30 \cdot 10^{-6}$.

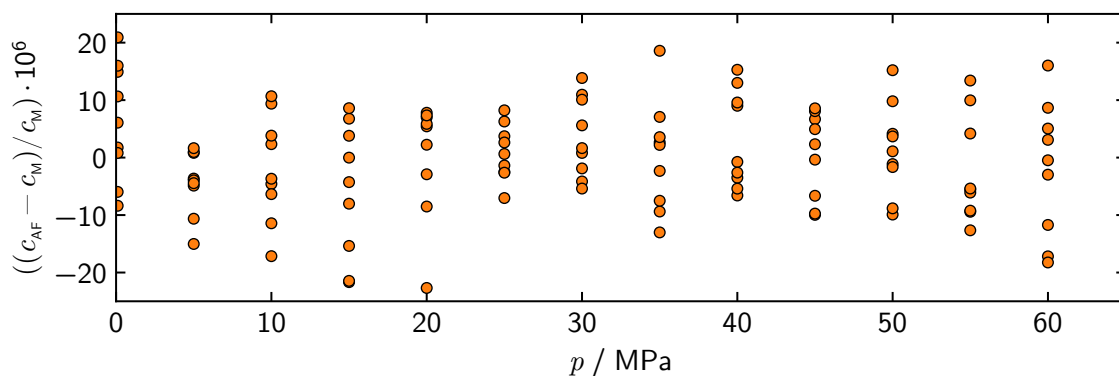


Abbildung 6.21: relative Abweichungen der Korrelationsgleichung von den Schallgeschwindigkeiten, die in Standard-Seewasser der Praktischen Salinität von 35,050 gemessenen wurden

6.3.3 Seewasser mit Praktischer Salinität von 15,606

Abbildung 6.22 fasst die Schallgeschwindigkeiten zusammen, die in dieser Arbeit in Standard-Seewasser gemessen wurden, das eine Praktische Salinität von 15,606 hatte. Die Schallgeschwindigkeiten sind in Form von Isothermen über dem Druck dargestellt und betragen zwischen 1420 m s^{-1} und 1640 m s^{-1} . Sie wurden mit relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von maximal rund $30 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Damit sind ihre Messunsicherheiten größer als die der Schallgeschwindigkeiten, die bei der vorigen Messkampagne in dem Seewasser ermittelt wurden, dessen Praktische Salinität bei 35,050 lag. Grund dafür war die Degeneration der Schallgeschwindigkeitssensoren, die in Abschnitt 5.6.4 ausführlich erläutert ist. Der Stufensensor mit Zirkonoxid-Reflektor degenerierte frühzeitig, weshalb die mit ihm erzielten Messergebnisse vollständig verworfen wurden. Die Degeneration des zweiten Stufensensors setzte ab 313 K ein, was zu einem rapiden Anstieg der Messunsicherheit und letztlich zum Abbruch der Messkampagne führte. Deshalb ist für 313 K nur ein einzelnes Messergebnis vorhanden.

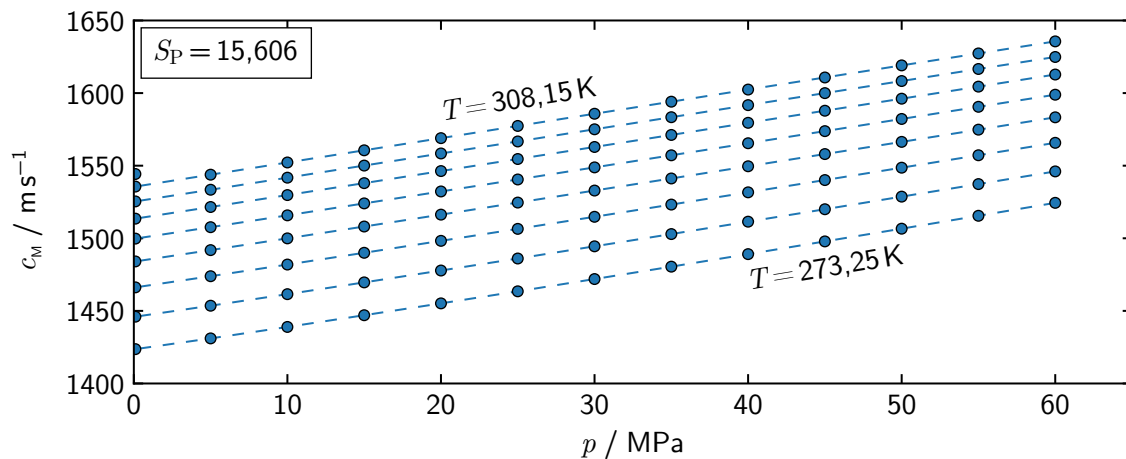


Abbildung 6.22: in Standard-Seewasser gemessene Schallgeschwindigkeiten

6.3.3.1 Vergleich mit Literaturwerten und Zustandsgleichung

In dieser Arbeit wurde die Schallgeschwindigkeit in Seewasser, das eine Praktische Salinität von annähernd 15 besitzt, erstmals bei hohen Drücken gemessen. Literaturwerte existieren bisher nur für Normaldruck. Das Seewasser, für das bei hohen Drücken ermittelte Schallgeschwindigkeiten vorliegen und dessen Praktische Salinität mit 10 den 15 am nächsten kommt, ist von Chen und Millero [200] untersucht worden.

Die Messergebnisse dieser Arbeit lassen sich allerdings nicht sinnvoll mit den von Chen und Millero [200] ermittelten vergleichen. Ursache ist, dass sich die Salzgehalte der untersuchten Seewasser so stark unterscheiden, dass zwangsläufig große Differenzen zwischen den Schallgeschwindigkeiten der beiden Datensätze auftreten. Deshalb sind die Ergebnisse dieser Arbeit nur sehr begrenzt durch direkte Vergleiche zu bewerten.

Das verdeutlichen die Abbildungen 6.23 bis 6.25, die die Ergebnisse dieser Arbeit den verfügbaren Literaturwerten gegenüberstellen, die von Millero und Kubinski [199], von Millero und Huang [201] und von von Rohden et al. [84] stammen. Die Abbildungen zeigen die relativen Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6] über dem Druck bis hin zu 60 MPa. Zu jeder abgebildeten Isotherme sind jeweils die Temperatur und die Praktische Salinität angegeben, für die die Schallgeschwindigkeiten in dieser Arbeit gemessen wurden. Die Messungen der anderen Autoren haben bei ähnlichen Temperaturen und Salinitäten stattgefunden, die sich jedoch um maximal 2 K beziehungsweise 2 von den genannten Werten unterscheiden. Die Temperaturen und Salinitäten, die von den genannten Autoren unter Verwendung von mittlerweile veralteten Skalen angegeben worden sind, wurden zwecks exakter Vergleiche auf die bereits beschriebenen Arten in die derzeit aktuellen Skalen konvertiert.

Der auf Normaldruck begrenzte Vergleich der vier Datensätze fällt grundsätzlich positiv aus, denn die Schallgeschwindigkeiten aus den verschiedenen Quellen stimmen allgemein innerhalb der Messunsicherheiten überein. Dabei beschreiben die Daten, die von Rohden et al. [84] erfasst haben, die Schallgeschwindigkeit mit der größten Messunsicherheit von $50 \cdot 10^{-6}$. Die Messwerte von Millero und Huang [201] besitzen mit $35 \cdot 10^{-6}$ die nächstkleinere Messunsicherheit. Die geringsten Messunsicherheiten haben mit maximal $30 \cdot 10^{-6}$ die von Millero und Kubinski [199] und die in dieser Arbeit bestimmten Ergebnisse.

Bei detailgenauer Betrachtung der insgesamt konsistenten und vertrauenswürdigen Datenlage fallen zwei Unstimmigkeiten auf. Bei 273 K liegt der Messwert von Millero und Kubinski [199] vergleichsweise hoch, so dass er sich von den übrigen Datensätzen etwas stärker unterscheidet als es die Messunsicherheiten erlauben. Ähnliches gilt für den Messwert, den von Rohden et al. [84] bei 303 K ermittelt haben. Auch er ist im Vergleich zur Zustandsgleichung relativ hoch und stimmt innerhalb der Messunsicherheiten nur mit den Daten überein, die Millero und Kubinski [199] sowie Millero und Huang [201] gemessen haben. Zum Messwert dieser Arbeit ist er jedoch nicht konsistent.

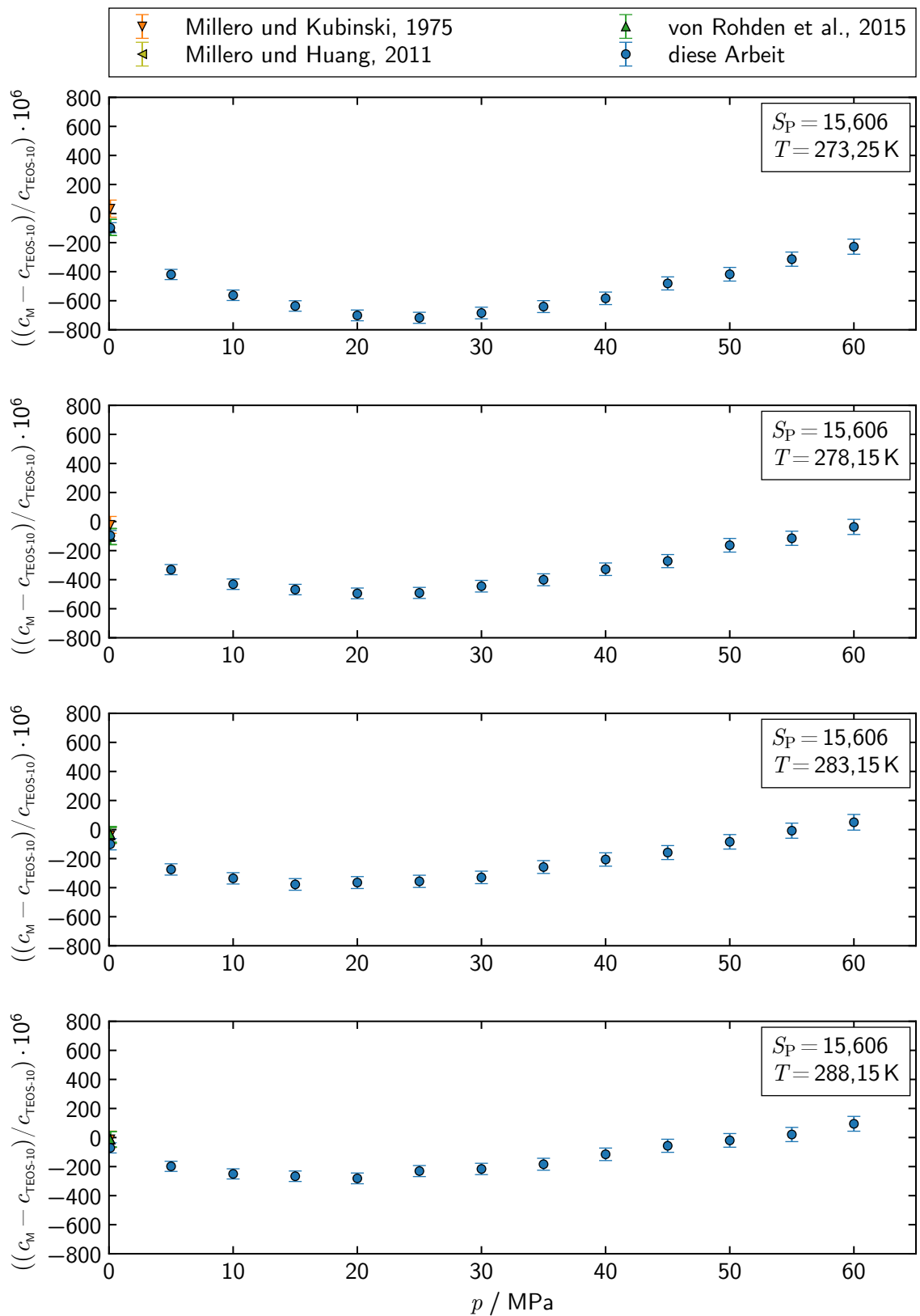


Abbildung 6.23: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

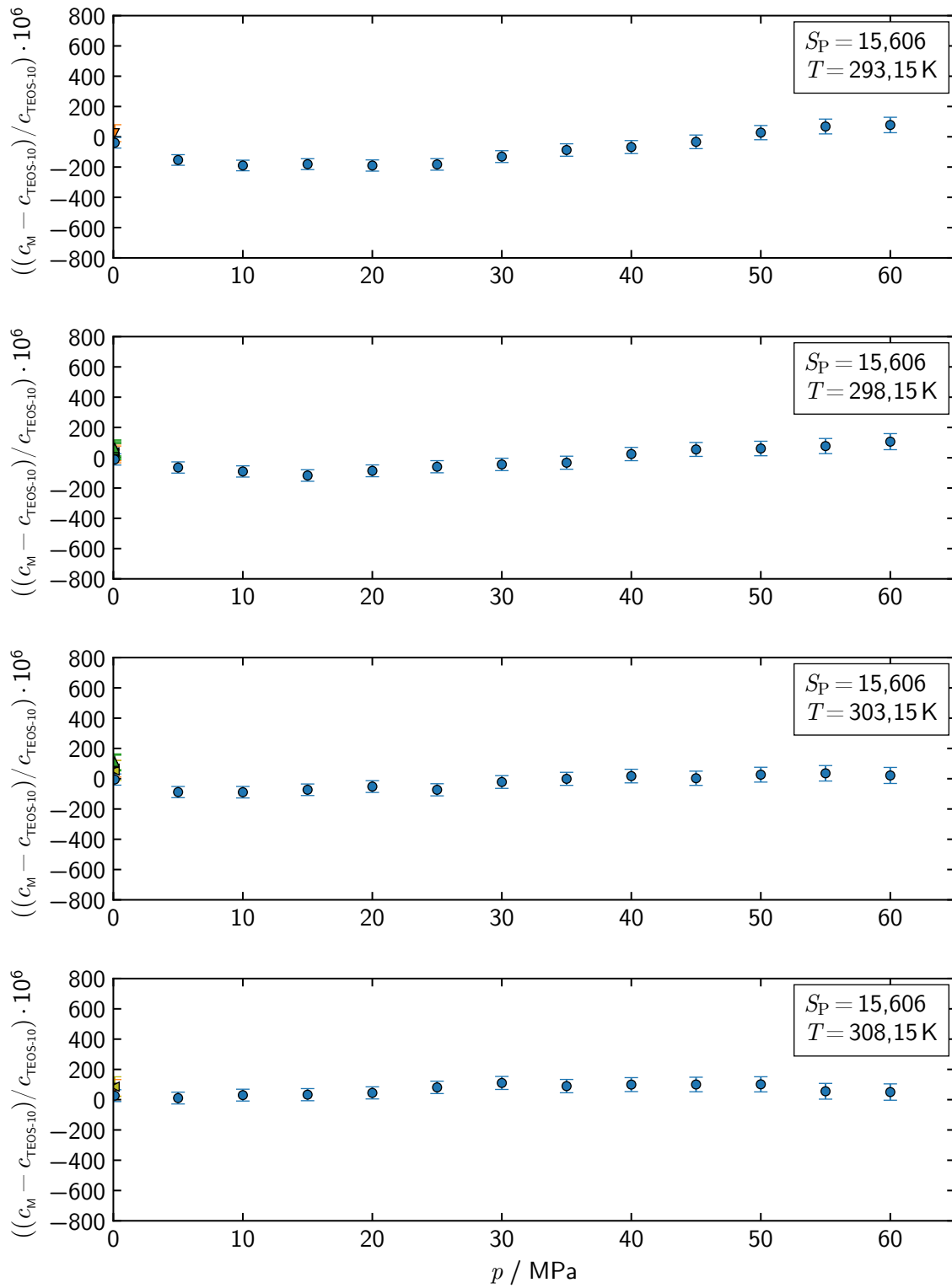


Abbildung 6.24: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

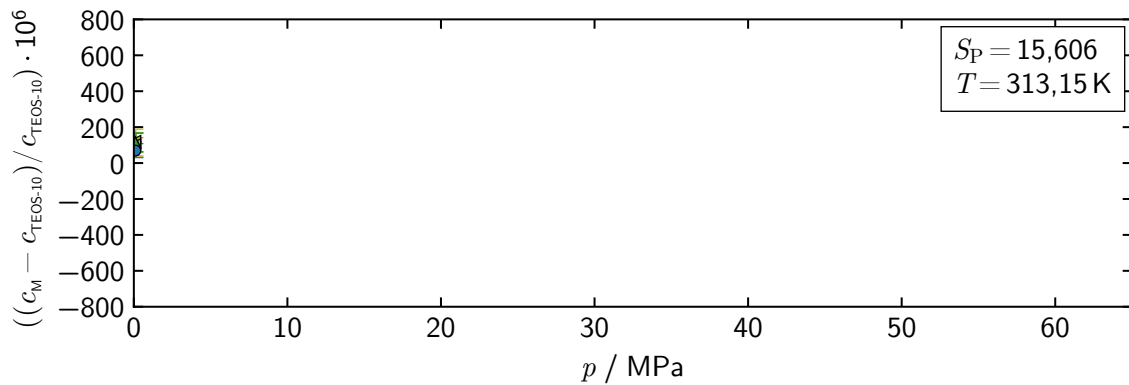


Abbildung 6.25: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

Die meisten Messergebnisse dieser Arbeit sind mangels Vergleichswerten nur indirekt und für sich allein zu bewerten. Ihre relativen Abweichungen von der Zustandsgleichung erreichen vom Betrag her maximal $700 \cdot 10^{-6}$ und weisen für alle Isothermen in sich konsistente Verläufe über dem Druck auf. Die Abweichungen variieren mit dem Druck nur geringfügig und in einem Maß, das im Hinblick auf die Messunsicherheiten der Daten plausibel ist. Zudem sind die Abweichungen hinsichtlich Größe und Verteilung denen sehr ähnlich, die für Seewasser mit der Praktischen Salinität von 35,050 ermittelt wurden, siehe Abbildungen 6.16 bis 6.18. Nicht zuletzt sprechen die bei den vorigen drei Messkampagnen erzielten Referenzdaten dafür, dass Messwerte und Messunsicherheiten ebenso in diesem Fall verlässlich sind.

Zusammengefasst gelang es mit dieser vierten Messkampagne, den letzten Teil der zum Ziel gesetzten neuen Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit zu bestimmen. Diese weiteren Referenzdaten beschreiben erstmals die Schallgeschwindigkeit, die bei hohen Drücken in Seewasser der Praktischen Salinität von etwa 15 vorherrscht. Mit ihren niedrigen relativen kombinierten Standardmessunsicherheiten von maximal $30 \cdot 10^{-6}$ erweitern diese Daten das Wissen über die Schallgeschwindigkeit in Seewasser in den untersuchten, aber auch in darüber hinausgehenden Bereichen erheblich.

6.3.3.2 Potential zur Verbesserung der Zustandsgleichung

Abbildung 6.26 fasst die relativen Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6] zusammen. Oben sind die Abweichungen in Isothermen- und unten in Isobaren-Darstellung gezeigt. Insgesamt sind sie

zwischen $-700 \cdot 10^{-6}$ und $100 \cdot 10^{-6}$ groß. Bei Normaldruck sind sie mit $-100 \cdot 10^{-6}$ bis $100 \cdot 10^{-6}$ vergleichsweise gering. Sie nehmen vom Betrag her zunächst mit dem Druck zu und erreichen bei 25 MPa bis zu $-700 \cdot 10^{-6}$. Die Spreizung der Abweichungen beträgt bei diesem Druck $800 \cdot 10^{-6}$. Mit weiter steigendem Druck reduzieren sich die Abweichungen wieder. Gleiches gilt für deren Spreizung. Diese ist bei 60 MPa noch etwa $350 \cdot 10^{-6}$ groß. Die Isobaren-Darstellung veranschaulicht, dass die Unterschiede zwischen Messdaten und Zustandsgleichung für Temperaturen oberhalb von 300 K mit weniger als $100 \cdot 10^{-6}$ klein sind. Mit abnehmender Temperatur steigen sie vom Betrag her kontinuierlich an. Bei 273 K belaufen sich die Unterschiede auf bis zu $-700 \cdot 10^{-6}$.

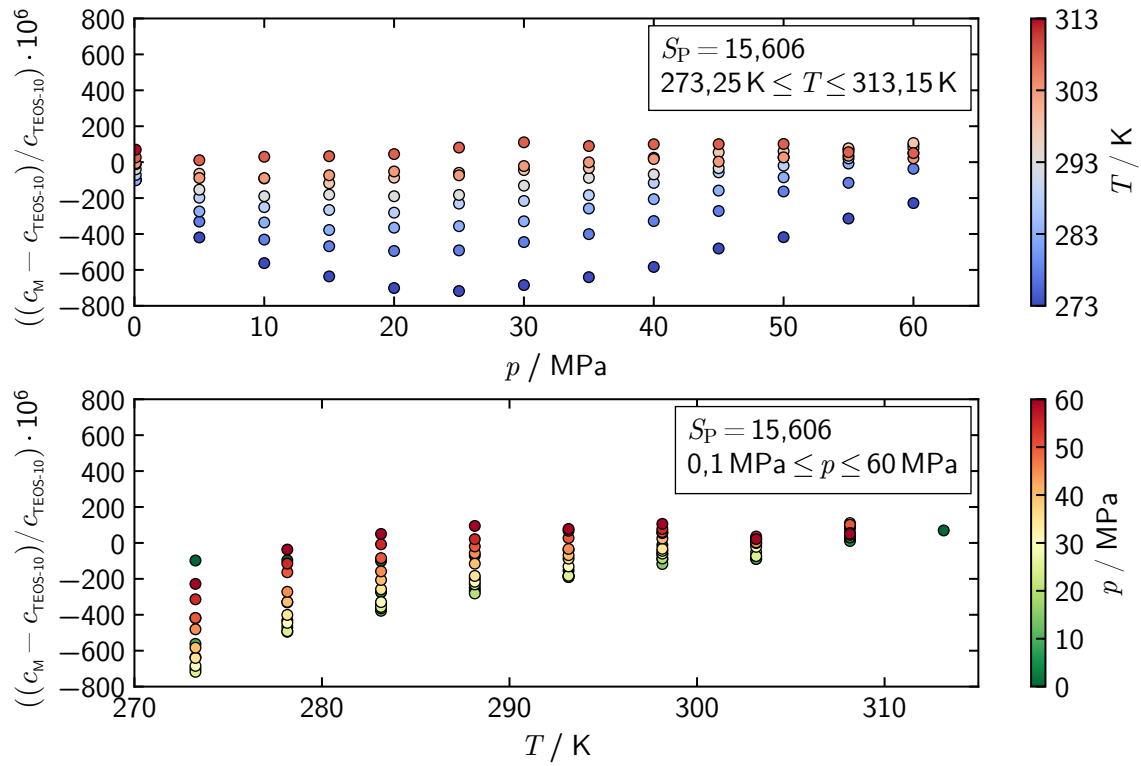


Abbildung 6.26: relative Abweichungen der in Standard-Seewasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten von der Zustandsgleichung TEOS-10 [6]

Die dargestellten Messergebnisse beschreiben die Schallgeschwindigkeit in Seewasser, das eine Praktische Salinität von 15,606 hat, und ermöglichen für sich genommen lokale Verbesserungen der TEOS-10 [6] in den untersuchten Temperatur- und Druckbereichen rund um die genannte Salinität. Mit ihnen sind Präzisierungen der Zustandsgleichung um maximal $650 \cdot 10^{-6}$ zu erreichen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 300 K.

Insgesamt besitzen die Messergebnisse dieser Arbeit jedoch noch beträchtlich größeres Potential für eine Weiterentwicklung der TEOS-10 [6]. Zusammengenommen ermöglichen die drei Datensätze, die einerseits die Schallgeschwindigkeit in Wasser und andererseits die Schallgeschwindigkeit in Seewasser für zwei unterschiedliche Salinitäten mit weltweit geringsten Messunsicherheiten beziffern, wesentlich umfassendere und weitreichendere Verbesserungen der Zustandsgleichung als einzeln betrachtet. Das gilt, weil sie zusammen allgemein beschreiben, wie sich die Schallgeschwindigkeit in ozeanographischen Bereichen mit der Temperatur, dem Druck und der Salinität verändert. Deshalb kann mit ihnen die TEOS-10 [6] in ozeanographischen Bereichen erheblich präzisiert und die Unsicherheit der Zustandsgleichung auf etwa $50 \cdot 10^{-6}$ gesenkt werden.

6.3.3.3 Korrelationsgleichung

Auch für diesen Datensatz wurde eine Korrelationsgleichung erstellt. Sie gibt die gemessenen Schallgeschwindigkeiten innerhalb ihrer erweiterten Messunsicherheiten wieder, was für einen Erweiterungsfaktor von zwei gilt. Zudem ermöglicht sie die Interpolation der Schallgeschwindigkeit in den untersuchten Temperatur- und Druckbereichen. Die Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die durch die Gleichungen (6.1) und (6.2) beschrieben ist, sind im Anhang in Tabelle A.10 aufgelistet. Die relativen Unterschiede zwischen den mit der Korrelationsgleichung berechneten und den gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind auf Abbildung 6.27 über dem Druck dargestellt. Sie betragen generell weniger als $40 \cdot 10^{-6}$ und sind bei den meisten Drücken gleichmäßig um die Nulllinie verteilt.

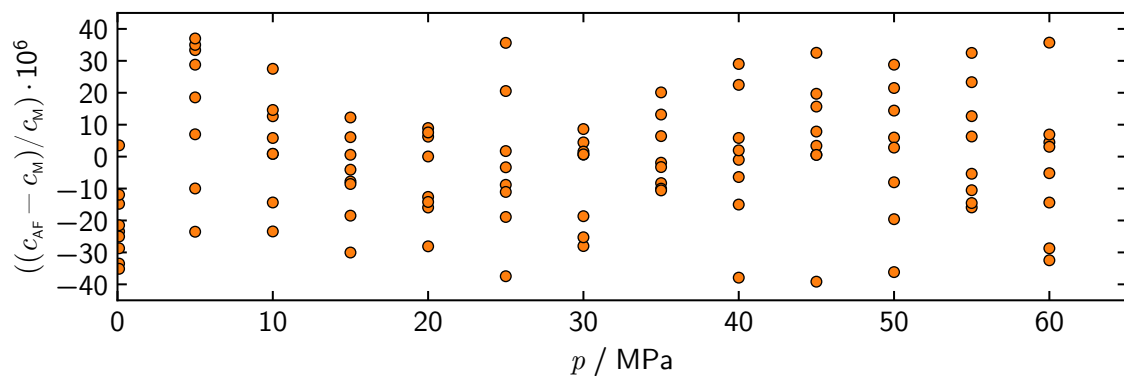


Abbildung 6.27: relative Abweichungen der Korrelationsgleichung von den Schallgeschwindigkeiten, die in Standard-Seewasser der Praktischen Salinität von 15,606 gemessen wurden

7 Fazit und Ausblick

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist ein hochpräziser Messplatz für Schallgeschwindigkeit. Vom Stand der Technik ausgehend, wurde der Messplatz von Grund auf neu konzipiert, ausgelegt und konstruiert. Mit ihm kann die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten im Temperaturbereich von -10°C bis 100°C bei hohen Drücken von maximal 100 MPa mit weltweit kleinsten Messunsicherheiten bestimmt werden. Durch die gewählten Konstruktionen und verwendeten Werkstoffe eignet er sich auch für Untersuchungen von leitfähigen und korrosiven Flüssigkeiten. Umfangreiche Messkampagnen sind mit dem Messplatz auf Grund seiner Automatisierung effizient und verlässlich durchführbar. Der sichere Betrieb des Messplatzes ist durch die Einzelabnahme eines TÜV abgesichert und durch diverse Sicherheitsvorkehrungen jederzeit gewährleistet.

Zwei neuartige, hochpräzise Schallgeschwindigkeitssensoren sind Hauptbestandteile des Messplatzes und wesentliche Errungenschaften dieser Arbeit. Ihre Entwicklung erfolgte mit Erkenntnissen aus zuvor durchgeführten Analysen von etablierten Präzisionssensoren. Grundsätzlich basieren sie auf dem akustischen Flugzeitverfahren. Mit innovativen Doppelreflektoren verbessern sie speziell das bewährte und bereits sehr genaue Doppelpfad-Impuls-Echo-Verfahren. Jeder der beiden Sensoren verfügt über einen piezoelektrischen Schallwandler, der zur Messung der Schallgeschwindigkeit einen Ultraschallimpuls durch die zu untersuchende Flüssigkeit zu einem Doppelreflektor aussendet. Von den beiden unterschiedlich weit entfernten Reflexionsflächen des Reflektors wird der Impuls zurückgeworfen, so dass zwei Echos zum Schallwandler zurückkehren. Dieser detektiert die Echos wegen der verschiedenen langen Messpfade zeitlich versetzt nach unterschiedlichen Flugzeiten. Unter Anwendung einer vorteilhaften Differenzbetrachtung ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit über den Zusammenhang von zurückgelegter Strecke pro Zeit aus der doppelten Differenz der Pfadlängen und der Differenz der Flugzeiten.

Durch die Innovation des Doppelreflektors sind die zwei Messpfade erstmals nicht auf gegenüberliegenden, sondern auf derselben Seite des Schallwandlers angeordnet. Dadurch lassen sich die Korrekturen, die für exakte Schallgeschwindigkeitsmessungen

erforderlich sind, direkter und somit präziser als für die etablierten Präzisionssensoren vornehmen. Das gilt, weil die Pfadlängendifferenz und ihre temperatur- und druckbedingten Änderungen nicht mehr, wie bei bisherigen Sensorkonstruktionen, auf mehrere Bauteile und ihre Verbindungen, sondern allein auf den Doppelreflektor zurückgehen. Darüber hinaus konnte der Schallwandler durch die Entwicklung des Doppelreflektors elektrisch isoliert und vor Korrosion geschützt werden, ohne dass sich die Isolation, wie bei allen vorigen Sensoren mit Doppelpfad, nachteilig auf die Messunsicherheit auswirkt. Als Resultat dieser Verbesserungen erreichen beide neuartigen Schallgeschwindigkeitssensoren äußerst geringe Messunsicherheiten, selbst für leitfähige und korrosive Flüssigkeiten.

Der Messplatz unterschreitet diese Messunsicherheiten insgesamt sogar noch, indem zeitgleich erfasste Einzelergebnisse beider Sensoren unter Gewichtung ihrer Messunsicherheiten gemittelt und zu genaueren Gesamtergebnissen zusammengefasst werden. Dieses Vorgehen ist möglich, weil die Sensoren für den gleichzeitigen Einsatz konzipiert wurden und über Doppelreflektoren aus unterschiedlichen Werkstoffen verfügen. So messen sie die Schallgeschwindigkeit weitgehend unabhängig voneinander, was die Grundlage für die gewichtete Mittelung ihrer Ergebnisse ist.

Präzision und Zuverlässigkeit von Schallgeschwindigkeitssensoren und Messplatz wurden durch umfassende Messkampagnen in Wasser und Schwerem Wasser erfolgreich validiert und belegt. Durch die Validierung erwiesen sich die Mess- und Auswerteverfahren, die anhand zahlreicher Untersuchungen speziell für die Sensoren erarbeitet und entworfen worden sind, als wirkungsvoll, akkurat und robust. Das gilt für die optimierten Anregungssignale, die hochfrequente Signalerfassung und die auf Fourier-Transformationen basierende Signalaufbereitung durch Frequenzfilterung und Interpolation. Ebenso trifft es auf die spezifisch angewandte Kreuzkorrelation zu, mit der die Flugzeitdifferenz gemessen wird. Auch die komplexen Simulationen und Berechnungen zur Schallausbreitung und Schallbeugung stellten sich durch die Validierung als umfassend und korrekt heraus, genauso wie die Bilanzierung der Messunsicherheiten.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit umfangreiche Schallgeschwindigkeitsmessungen in Wasser, in Schwerem Wasser und in Seewasser durchgeführt, jeweils bei hohen Drücken. Sie erfolgten bei Temperaturen von 273 K bis 323 K und Drücken bis zu 60 MPa. Standard-Seewasser mit Praktischen Salinitäten von 15,606 und 36,050 wurde untersucht. Somit deckten die Untersuchungen ozeanographisch relevante Bereiche von Temperatur, Druck und Salinität ab. Im Ergebnis wurden für alle drei Wasser experimentell neue Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit erzielt.

Zusammengefasst reproduzieren die Messergebnisse die bestehende Datenlage aus Literaturwerten und thermodynamischen Zustandsgleichungen zuverlässig und nahezu widerspruchsfrei. Ihre Übereinstimmung und ihre Konsistenz mit den bisher genauesten Literaturwerten sind überzeugend. Des Weiteren präzisieren und verbessern die gewonnenen Daten die Kenntnis der Schallgeschwindigkeit erheblich. Oberhalb von Normaldruck beschreiben sie die Schallgeschwindigkeit in jedem der drei Wasser genauer und durch ihre große Anzahl zudem differenzierter und detaillierter als sämtliche bekannten Datensätze. Für Seewasser mit einer Praktischen Salinität zwischen 10 und 20 quantifizieren sie erstmals die Schallgeschwindigkeit bei hohen Drücken. Die relativen erweiterten Messunsicherheiten der insgesamt 424 Messwerte betragen bei einem Erweiterungsfaktor von zwei meist weniger als $30 \cdot 10^{-6}$. Im Minimum sind sie $21 \cdot 10^{-6}$ und im Maximum $73 \cdot 10^{-6}$ groß. Allgemein sind die Messunsicherheiten der Messwerte um bis zu Faktor 35 kleiner als die der bisher präzisesten Daten. Um eine direkte und vielseitige Nutzung der Messergebnisse zu ermöglichen, wurde für jedes Wasser eine Korrelationsgleichung erstellt. Diese reproduziert die Messergebnisse innerhalb ihrer Messunsicherheiten und interpoliert die Schallgeschwindigkeit in den untersuchten Messbereichen für beliebige Temperaturen und Drücke.

Die zum Zweck der Validierung gemessenen Referenzdaten für Schweres Wasser flossen in vorläufiger Fassung bereits nutzbringend in die Entwicklung der IAPWS-17 [192, 193] ein. Sie trugen beträchtlich zur hohen Präzision der bedeutenden thermodynamischen Zustandsgleichung für Schweres Wasser bei. Auch für die Realisierung einer sehr präzisen empirischen Zustandsgleichung für kaltes und unterkühltes Schweres Wasser waren sie schon förderlich und wertvoll [195].

Mit den Referenzdaten für Wasser und Seewasser wurde das Ziel dieser Arbeit erreicht. Wie beabsichtigt, ermöglichen diese mit weltweit kleinsten Messunsicherheiten eine Präzisierung der TEOS-10 [6], der derzeit genauesten thermodynamischen Zustandsgleichung für Seewasser. Hinsichtlich der Schallgeschwindigkeit und weiterer, von der Schallgeschwindigkeit ableitbarer Stoffeigenschaften sind durch die Messergebnisse Verbesserungen der TEOS-10 um bis zu $800 \cdot 10^{-6}$ realistisch. Weil die TEOS-10 renommierten Klimamodellen als Quelle für die Stoffeigenschaften von Seewasser dient, bei denen es sich um bedeutsame und einflussreiche Simulationsparameter handelt, wirken sich Verbesserungen an ihr unmittelbar und stark aus. Sie führen zu präziseren und verlässlicheren Klimavorhersagen, die übergeordnet Motivation für diese Arbeit waren. Somit leistete diese Arbeit mit neuen Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit indirekt einen wichtigen Beitrag zur Klimaforschung.

Im Ausblick bieten sich mit dem Messplatz weitere Messungen von Seewasser an. Untersuchungen weiterer Salinitäten und Messungen bei Drücken bis zu 100 MPa sowie bei Temperaturen bis zu 100 °C sind aussichtsreich. Diese lieferten zusätzliche ozeanographisch relevante, aber auch über den Fokus von Klimasimulationen hinausgehende Erkenntnisse, beispielsweise für industrielle Anwendungen von Seewasser. Außerdem erscheint es naheliegend und lohnenswert, die Schallgeschwindigkeit in weiteren Flüssigkeiten bei hohen Drücken mit weltweit geringsten Messunsicherheiten zu bestimmen und so weitere Referenzdaten zu gewinnen. Darüber hinaus ist der Anwendungsbereich des Messplatzes mit wenig Aufwand auf Gase erweiterbar. Dazu sind lediglich die Kappen an den Sensorköpfen der Schallgeschwindigkeitssensoren zu modifizieren oder zu entfernen, die die Impedanzanpassung für Messungen in Flüssigkeiten bewirken.

Um das neuartige Sensorkonzept mit innovativem Doppelreflektor auch dauerhaft erfolgreich für Messungen bei deutlich höheren Temperaturen und Drücken als in dieser Arbeit nutzen zu können, empfehlen sich konstruktive Änderungen an den Sensorköpfen der Schallgeschwindigkeitssensoren. Diese Änderungen sollen die Degeneration der Sensorköpfe vermeiden, die bei lange währenden Messungen unter hohen Drücken und insbesondere unter hohen Temperaturen auftritt und sich nachteilig auf die Messpräzision auswirkt. Mittels einer Kapselung in Metall könnten der piezokeramische Schallwandler und die dahinterliegende Dämpfungsschicht beispielsweise von Druckbelastungen befreit werden. Durch die Wahl einer Piezokeramik und eines Klebstoffs mit hoher Temperaturbeständigkeit wäre ein großer Temperatureinsatzbereich zu verwirklichen. Alternativ könnte der Schallwandler auch durch einen Wellenleiter vor hohen Temperaturen und Drücken geschützt werden.

A Anhang

A.1 Tabellierte Schallgeschwindigkeiten

Tabelle A.1: in Wasser gemessene Schallgeschwindigkeiten

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
273,2547	59,9988	1503,666	$28 \cdot 10^{-6}$
273,2547	49,9996	1485,706	$27 \cdot 10^{-6}$
273,2548	40,0005	1468,086	$26 \cdot 10^{-6}$
273,2548	29,9996	1450,876	$25 \cdot 10^{-6}$
273,2549	19,9977	1434,171	$26 \cdot 10^{-6}$
273,2549	15,0001	1426,065	$24 \cdot 10^{-6}$
273,2551	9,9997	1418,101	$24 \cdot 10^{-6}$
273,2551	4,9999	1410,318	$23 \cdot 10^{-6}$
273,2556	0,9998	1404,276	$21 \cdot 10^{-6}$
273,2552	0,1013	1402,921	$23 \cdot 10^{-6}$
278,1524	59,9995	1526,589	$26 \cdot 10^{-6}$
278,1524	50,0001	1509,000	$25 \cdot 10^{-6}$
278,1523	40,0000	1491,656	$24 \cdot 10^{-6}$
278,1522	30,0003	1474,614	$23 \cdot 10^{-6}$
278,1522	20,0001	1457,931	$22 \cdot 10^{-6}$
278,1522	14,9996	1449,777	$21 \cdot 10^{-6}$
278,1522	10,0003	1441,717	$23 \cdot 10^{-6}$
278,1523	5,0000	1433,798	$23 \cdot 10^{-6}$
278,1533	1,0000	1427,578	$21 \cdot 10^{-6}$
278,1524	0,1014	1426,191	$21 \cdot 10^{-6}$
283,1508	59,9997	1547,426	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1507	49,9992	1530,148	$25 \cdot 10^{-6}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
283,1507	40,0002	1513,010	$24 \cdot 10^{-6}$
283,1508	30,0002	1496,102	$23 \cdot 10^{-6}$
283,1507	20,0001	1479,446	$22 \cdot 10^{-6}$
283,1508	14,9996	1471,239	$21 \cdot 10^{-6}$
283,1508	9,9996	1463,098	$21 \cdot 10^{-6}$
283,1509	4,9998	1455,070	$21 \cdot 10^{-6}$
283,1523	0,9999	1448,727	$21 \cdot 10^{-6}$
283,1507	0,1014	1447,307	$21 \cdot 10^{-6}$
288,1506	60,0007	1565,973	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1506	49,9988	1548,914	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1505	39,9987	1531,954	$24 \cdot 10^{-6}$
288,1511	30,0002	1515,115	$23 \cdot 10^{-6}$
288,1511	20,0000	1498,468	$22 \cdot 10^{-6}$
288,1510	15,0001	1490,212	$22 \cdot 10^{-6}$
288,1505	10,0001	1482,008	$21 \cdot 10^{-6}$
288,1505	4,9996	1473,890	$21 \cdot 10^{-6}$
288,1512	1,0001	1467,427	$21 \cdot 10^{-6}$
288,1512	0,1014	1465,973	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1501	59,9990	1582,394	$26 \cdot 10^{-6}$
293,1499	50,0002	1565,489	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1497	39,9994	1548,637	$23 \cdot 10^{-6}$
293,1495	29,9997	1531,858	$22 \cdot 10^{-6}$
293,1496	19,9995	1515,167	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1496	14,9999	1506,874	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1501	10,0003	1498,627	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1509	4,9995	1490,393	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1495	1,0000	1483,832	$21 \cdot 10^{-6}$
293,1495	0,1014	1482,369	$21 \cdot 10^{-6}$
298,1504	60,0002	1596,938	$27 \cdot 10^{-6}$
298,1505	49,9991	1580,149	$26 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
298,1506	39,9996	1563,354	$24 \cdot 10^{-6}$
298,1506	30,0002	1546,580	$23 \cdot 10^{-6}$
298,1507	19,9995	1529,852	$23 \cdot 10^{-6}$
298,1505	14,9993	1521,496	$22 \cdot 10^{-6}$
298,1506	9,9999	1513,162	$22 \cdot 10^{-6}$
298,1504	4,9998	1504,850	$22 \cdot 10^{-6}$
298,1505	1,0000	1498,223	$22 \cdot 10^{-6}$
298,1503	0,1013	1496,729	$22 \cdot 10^{-6}$
303,1527	60,0000	1609,743	$26 \cdot 10^{-6}$
303,1526	49,9988	1593,010	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1526	39,9991	1576,230	$23 \cdot 10^{-6}$
303,1526	30,0000	1559,442	$22 \cdot 10^{-6}$
303,1527	19,9999	1542,613	$21 \cdot 10^{-6}$
303,1526	14,9997	1534,199	$21 \cdot 10^{-6}$
303,1527	9,9995	1525,809	$21 \cdot 10^{-6}$
303,1528	4,9996	1517,380	$21 \cdot 10^{-6}$
303,1526	0,9997	1510,655	$21 \cdot 10^{-6}$
303,1527	0,1014	1509,142	$21 \cdot 10^{-6}$
308,1561	59,9993	1620,984	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1562	49,9986	1604,246	$24 \cdot 10^{-6}$
308,1561	39,9994	1587,472	$23 \cdot 10^{-6}$
308,1560	29,9998	1570,594	$22 \cdot 10^{-6}$
308,1560	19,9996	1553,689	$21 \cdot 10^{-6}$
308,1557	15,0000	1545,192	$21 \cdot 10^{-6}$
308,1557	9,9999	1536,691	$21 \cdot 10^{-6}$
308,1557	4,9995	1528,194	$20 \cdot 10^{-6}$
308,1558	0,9996	1521,376	$20 \cdot 10^{-6}$
308,1559	0,1014	1519,837	$20 \cdot 10^{-6}$
313,1555	59,9987	1630,710	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1553	49,9986	1613,991	$24 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
313,1554	39,9993	1597,140	$23 \cdot 10^{-6}$
313,1555	29,9997	1580,204	$22 \cdot 10^{-6}$
313,1555	19,9997	1563,138	$21 \cdot 10^{-6}$
313,1554	15,0001	1554,599	$21 \cdot 10^{-6}$
313,1554	9,9994	1545,981	$21 \cdot 10^{-6}$
313,1553	5,0001	1537,348	$20 \cdot 10^{-6}$
313,1553	0,9999	1530,446	$20 \cdot 10^{-6}$
313,1555	0,1014	1528,891	$20 \cdot 10^{-6}$
318,1538	59,9985	1639,123	$27 \cdot 10^{-6}$
318,1538	49,9987	1622,351	$25 \cdot 10^{-6}$
318,1538	39,9991	1605,420	$24 \cdot 10^{-6}$
318,1537	30,0000	1588,365	$23 \cdot 10^{-6}$
318,1536	19,9995	1571,143	$22 \cdot 10^{-6}$
318,1537	14,9992	1562,489	$22 \cdot 10^{-6}$
318,1538	9,9993	1553,807	$21 \cdot 10^{-6}$
318,1538	4,9993	1545,049	$21 \cdot 10^{-6}$
318,1539	1,0002	1538,041	$21 \cdot 10^{-6}$
318,1539	0,1013	1536,431	$21 \cdot 10^{-6}$
323,1527	59,9989	1646,174	$71 \cdot 10^{-6}$
323,1527	49,9995	1629,309	$71 \cdot 10^{-6}$
323,1525	39,9993	1612,297	$71 \cdot 10^{-6}$
323,1527	29,9996	1595,080	$71 \cdot 10^{-6}$
323,1529	19,9995	1577,714	$72 \cdot 10^{-6}$
323,1527	14,9995	1568,935	$72 \cdot 10^{-6}$
323,1527	9,9995	1560,130	$72 \cdot 10^{-6}$
323,1528	4,9992	1551,311	$73 \cdot 10^{-6}$
323,1559	0,9994	1544,186	$73 \cdot 10^{-6}$
323,1554	0,1014	1542,582	$73 \cdot 10^{-6}$

Tabelle A.2: in 99,95 %igem Schwerem Wasser gemessene und für 100 %iges Schweres Wasser extrapolierte Schallgeschwindigkeiten

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$c_{\text{ep}} / \text{m s}^{-1}$	$U_{\text{r}}(c), k=2$
278,1512	59,9987	1415,823	1415,768	$37 \cdot 10^{-6}$
278,1495	54,9991	1407,659	1407,604	$30 \cdot 10^{-6}$
278,1512	49,9988	1399,591	1399,536	$36 \cdot 10^{-6}$
278,1496	45,0009	1391,573	1391,518	$29 \cdot 10^{-6}$
278,1512	39,9992	1383,685	1383,631	$35 \cdot 10^{-6}$
278,1498	35,0012	1375,924	1375,870	$27 \cdot 10^{-6}$
278,1510	29,9997	1368,265	1368,212	$35 \cdot 10^{-6}$
278,1497	25,0001	1360,725	1360,672	$26 \cdot 10^{-6}$
278,1509	20,0000	1353,377	1353,324	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1510	15,0006	1346,185	1346,133	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1510	9,9996	1339,154	1339,102	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1509	4,9999	1332,309	1332,258	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1511	2,4998	1328,978	1328,927	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1511	0,9998	1326,999	1326,949	$34 \cdot 10^{-6}$
278,1511	0,1014	1325,823	1325,773	$34 \cdot 10^{-6}$
283,1493	59,9988	1438,265	1438,210	$31 \cdot 10^{-6}$
283,1492	49,9990	1422,246	1422,193	$30 \cdot 10^{-6}$
283,1492	40,0001	1406,498	1406,445	$29 \cdot 10^{-6}$
283,1492	30,0008	1391,062	1391,010	$28 \cdot 10^{-6}$
283,1494	19,9998	1376,025	1375,973	$27 \cdot 10^{-6}$
283,1493	14,9998	1368,689	1368,637	$27 \cdot 10^{-6}$
283,1491	9,9997	1361,453	1361,402	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1493	5,0000	1354,373	1354,323	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1493	2,4997	1350,895	1350,845	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1492	1,0000	1348,822	1348,773	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1495	0,1014	1347,585	1347,536	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1487	59,9990	1458,147	1458,094	$30 \cdot 10^{-6}$
288,1476	50,0001	1442,300	1442,247	$29 \cdot 10^{-6}$
288,1477	39,9997	1426,653	1426,600	$28 \cdot 10^{-6}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$c_{\text{ep}} / \text{m s}^{-1}$	$U_{\text{r}}(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.				
288,1476	30,0000	1411,198	1411,146	$27 \cdot 10^{-6}$
288,1477	20,0002	1396,046	1395,995	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1487	15,0002	1388,584	1388,533	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1475	9,9996	1381,201	1381,151	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1476	4,9999	1373,943	1373,893	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1487	2,4995	1370,351	1370,301	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1487	1,0000	1368,202	1368,152	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1475	0,1014	1366,914	1366,865	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1476	59,9983	1475,705	1475,652	$30 \cdot 10^{-6}$
293,1476	49,9989	1460,015	1459,962	$29 \cdot 10^{-6}$
293,1475	40,0001	1444,406	1444,354	$28 \cdot 10^{-6}$
293,1475	30,0003	1428,961	1428,910	$27 \cdot 10^{-6}$
293,1475	19,9997	1413,671	1413,620	$26 \cdot 10^{-6}$
293,1475	14,9998	1406,119	1406,068	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1476	9,9997	1398,628	1398,578	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1476	4,9998	1391,191	1391,141	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1478	2,5002	1387,497	1387,448	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1475	1,0001	1385,283	1385,234	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1475	0,1014	1383,963	1383,913	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1490	59,9982	1491,259	1491,206	$30 \cdot 10^{-6}$
298,1490	49,9993	1475,601	1475,549	$29 \cdot 10^{-6}$
298,1489	40,0001	1460,049	1459,997	$28 \cdot 10^{-6}$
298,1490	30,0006	1444,542	1444,490	$27 \cdot 10^{-6}$
298,1489	19,9996	1429,148	1429,097	$26 \cdot 10^{-6}$
298,1489	14,9996	1421,502	1421,452	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1488	10,0001	1413,880	1413,830	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1488	4,9997	1406,300	1406,250	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1488	2,4997	1402,538	1402,488	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1488	0,9998	1400,283	1400,234	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1488	0,1014	1398,936	1398,887	$25 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.				

A.1 Tabellierte Schallgeschwindigkeiten

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$c_{\text{ep}} / \text{m s}^{-1}$	$U_{\text{r}}(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.				
303,1510	59,9982	1504,904	1504,852	$30 \cdot 10^{-6}$
303,1509	49,9984	1489,336	1489,284	$29 \cdot 10^{-6}$
303,1509	39,9990	1473,730	1473,678	$28 \cdot 10^{-6}$
303,1512	30,0003	1458,184	1458,133	$27 \cdot 10^{-6}$
303,1513	19,9995	1442,642	1442,592	$26 \cdot 10^{-6}$
303,1515	15,0002	1434,913	1434,864	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1516	9,9998	1427,174	1427,125	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1517	4,9999	1419,462	1419,413	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1518	2,5004	1415,615	1415,566	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1517	0,9999	1413,312	1413,263	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1517	0,1014	1411,933	1411,884	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1551	59,9982	1516,902	1516,850	$30 \cdot 10^{-6}$
308,1550	49,9989	1501,295	1501,244	$29 \cdot 10^{-6}$
308,1551	40,0004	1485,687	1485,636	$28 \cdot 10^{-6}$
308,1551	29,9995	1470,021	1469,971	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1550	20,0001	1454,346	1454,296	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1551	14,9998	1446,505	1446,455	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1551	9,9997	1438,659	1438,610	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1551	4,9999	1430,812	1430,763	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1552	2,4998	1426,899	1426,851	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1552	0,9995	1424,550	1424,501	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1552	0,1014	1423,142	1423,094	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1542	59,9984	1527,303	1527,251	$30 \cdot 10^{-6}$
313,1542	50,0002	1511,674	1511,623	$29 \cdot 10^{-6}$
313,1541	40,0005	1495,998	1495,947	$28 \cdot 10^{-6}$
313,1540	29,9996	1480,216	1480,166	$27 \cdot 10^{-6}$
313,1540	20,0000	1464,395	1464,346	$26 \cdot 10^{-6}$
313,1541	14,9997	1456,449	1456,400	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1540	10,0000	1448,483	1448,434	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1539	4,9998	1440,486	1440,437	$25 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.				

A Anhang

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$c_{\text{ep}} / \text{m s}^{-1}$	$U_{\text{r}}(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.				
313,1539	2,5006	1436,507	1436,459	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1539	0,9999	1434,104	1434,056	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1538	0,1014	1432,663	1432,615	$25 \cdot 10^{-6}$

Tabelle A.3: in Standard-Seewasser, $S_p = 35,050$, gemessene Schallgeschwindigkeiten

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
273,2542	59,9981	1551,476	$30 \cdot 10^{-6}$
273,2543	54,9980	1542,612	$29 \cdot 10^{-6}$
273,2543	49,9982	1533,808	$29 \cdot 10^{-6}$
273,2543	44,9981	1525,028	$28 \cdot 10^{-6}$
273,2543	40,0001	1516,295	$27 \cdot 10^{-6}$
273,2544	35,0014	1507,630	$27 \cdot 10^{-6}$
273,2544	29,9999	1499,033	$26 \cdot 10^{-6}$
273,2545	24,9999	1490,498	$26 \cdot 10^{-6}$
273,2544	19,9999	1482,063	$26 \cdot 10^{-6}$
273,2544	15,0000	1473,726	$25 \cdot 10^{-6}$
273,2544	9,9995	1465,490	$25 \cdot 10^{-6}$
273,2545	4,9998	1457,389	$25 \cdot 10^{-6}$
273,2546	0,1014	1449,574	$25 \cdot 10^{-6}$
278,1518	59,9981	1571,590	$30 \cdot 10^{-6}$
278,1518	54,9982	1562,953	$29 \cdot 10^{-6}$
278,1519	49,9982	1554,301	$29 \cdot 10^{-6}$
278,1518	44,9991	1545,682	$28 \cdot 10^{-6}$
278,1518	40,0009	1537,120	$27 \cdot 10^{-6}$
278,1518	35,0011	1528,593	$27 \cdot 10^{-6}$
278,1518	30,0001	1520,085	$26 \cdot 10^{-6}$
278,1519	25,0003	1511,647	$26 \cdot 10^{-6}$
278,1519	19,9999	1503,278	$26 \cdot 10^{-6}$
278,1519	14,9999	1494,975	$25 \cdot 10^{-6}$
278,1518	9,9998	1486,736	$25 \cdot 10^{-6}$
278,1518	4,9999	1478,603	$25 \cdot 10^{-6}$
278,1518	0,1013	1470,720	$25 \cdot 10^{-6}$
283,1501	59,9985	1589,967	$30 \cdot 10^{-6}$
283,1499	54,9981	1581,453	$29 \cdot 10^{-6}$
283,1501	49,9982	1572,948	$28 \cdot 10^{-6}$
283,1500	44,9999	1564,504	$28 \cdot 10^{-6}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
283,1500	40,0003	1556,035	$27 \cdot 10^{-6}$
283,1500	35,0017	1547,590	$27 \cdot 10^{-6}$
283,1500	30,0002	1539,176	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1501	25,0002	1530,826	$26 \cdot 10^{-6}$
283,1499	19,9997	1522,486	$25 \cdot 10^{-6}$
283,1497	14,9998	1514,190	$25 \cdot 10^{-6}$
283,1500	9,9999	1505,964	$25 \cdot 10^{-6}$
283,1500	4,9997	1497,798	$25 \cdot 10^{-6}$
283,1501	0,1014	1489,842	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1493	59,9981	1606,340	$30 \cdot 10^{-6}$
288,1491	54,9980	1597,973	$29 \cdot 10^{-6}$
288,1487	49,9982	1589,582	$28 \cdot 10^{-6}$
288,1490	45,0004	1581,194	$28 \cdot 10^{-6}$
288,1490	40,0008	1572,808	$27 \cdot 10^{-6}$
288,1493	35,0014	1564,478	$27 \cdot 10^{-6}$
288,1489	29,9998	1556,121	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1488	25,0001	1547,778	$26 \cdot 10^{-6}$
288,1489	20,0001	1539,465	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1493	14,9998	1531,209	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1489	9,9999	1522,952	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1491	5,0000	1514,729	$25 \cdot 10^{-6}$
288,1489	0,1014	1506,711	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1494	59,9983	1620,907	$29 \cdot 10^{-6}$
293,1492	54,9982	1612,595	$29 \cdot 10^{-6}$
293,1491	49,9982	1604,277	$28 \cdot 10^{-6}$
293,1490	44,9984	1595,992	$28 \cdot 10^{-6}$
293,1489	40,0010	1587,678	$27 \cdot 10^{-6}$
293,1490	35,0010	1579,353	$27 \cdot 10^{-6}$
293,1489	30,0000	1571,022	$26 \cdot 10^{-6}$
293,1489	25,0000	1562,747	$26 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
293,1491	20,0002	1554,449	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1492	14,9998	1546,144	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1490	10,0000	1537,849	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1489	4,9996	1529,619	$25 \cdot 10^{-6}$
293,1490	0,1014	1521,528	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1501	59,9981	1633,770	$29 \cdot 10^{-6}$
298,1499	54,9981	1625,550	$29 \cdot 10^{-6}$
298,1499	49,9983	1617,291	$28 \cdot 10^{-6}$
298,1498	45,0005	1609,019	$28 \cdot 10^{-6}$
298,1498	40,0013	1600,740	$27 \cdot 10^{-6}$
298,1497	35,0018	1592,480	$27 \cdot 10^{-6}$
298,1497	29,9997	1584,165	$26 \cdot 10^{-6}$
298,1496	25,0002	1575,856	$26 \cdot 10^{-6}$
298,1496	19,9999	1567,538	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1496	14,9999	1559,263	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1496	9,9999	1550,920	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1496	4,9997	1542,589	$25 \cdot 10^{-6}$
298,1496	0,1014	1534,423	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1518	59,9981	1645,130	$30 \cdot 10^{-6}$
303,1516	54,9980	1636,921	$29 \cdot 10^{-6}$
303,1516	49,9981	1628,711	$29 \cdot 10^{-6}$
303,1517	44,9981	1620,474	$28 \cdot 10^{-6}$
303,1516	39,9993	1612,202	$27 \cdot 10^{-6}$
303,1516	35,0009	1603,915	$27 \cdot 10^{-6}$
303,1515	29,9999	1595,622	$26 \cdot 10^{-6}$
303,1516	24,9996	1587,316	$26 \cdot 10^{-6}$
303,1516	20,0000	1578,963	$26 \cdot 10^{-6}$
303,1516	14,9995	1570,607	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1517	9,9997	1562,246	$25 \cdot 10^{-6}$
303,1517	5,0001	1553,878	$25 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
303,1518	0,1014	1545,603	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1548	59,9983	1655,112	$30 \cdot 10^{-6}$
308,1548	54,9983	1646,918	$29 \cdot 10^{-6}$
308,1549	49,9983	1638,703	$29 \cdot 10^{-6}$
308,1548	44,9999	1630,463	$28 \cdot 10^{-6}$
308,1549	40,0010	1622,210	$28 \cdot 10^{-6}$
308,1550	34,9995	1613,902	$27 \cdot 10^{-6}$
308,1549	30,0001	1605,576	$27 \cdot 10^{-6}$
308,1549	24,9998	1597,225	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1550	20,0002	1588,872	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1550	14,9999	1580,456	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1550	9,9999	1572,009	$26 \cdot 10^{-6}$
308,1549	4,9997	1563,522	$25 \cdot 10^{-6}$
308,1549	0,1014	1555,182	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1541	59,9981	1663,653	$30 \cdot 10^{-6}$
313,1541	54,9983	1655,483	$29 \cdot 10^{-6}$
313,1540	49,9982	1647,256	$29 \cdot 10^{-6}$
313,1539	44,9995	1639,005	$28 \cdot 10^{-6}$
313,1539	40,0009	1630,716	$27 \cdot 10^{-6}$
313,1540	35,0014	1622,409	$27 \cdot 10^{-6}$
313,1539	30,0001	1614,041	$26 \cdot 10^{-6}$
313,1538	25,0001	1605,635	$26 \cdot 10^{-6}$
313,1538	19,9999	1597,196	$26 \cdot 10^{-6}$
313,1538	14,9997	1588,753	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1538	9,9999	1580,230	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1538	4,9999	1571,664	$25 \cdot 10^{-6}$
313,1538	0,1014	1563,207	$25 \cdot 10^{-6}$

Tabelle A.4: in Standard-Seewasser, $S_p = 15,606$, gemessene Schallgeschwindigkeiten

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
273,2550	59,9986	1524,410	$52 \cdot 10^{-6}$
273,2550	54,9991	1515,497	$49 \cdot 10^{-6}$
273,2550	49,9990	1506,611	$47 \cdot 10^{-6}$
273,2551	44,9994	1497,847	$45 \cdot 10^{-6}$
273,2549	39,9996	1489,085	$43 \cdot 10^{-6}$
273,2550	35,0003	1480,460	$41 \cdot 10^{-6}$
273,2551	29,9997	1471,921	$40 \cdot 10^{-6}$
273,2550	24,9997	1463,470	$38 \cdot 10^{-6}$
273,2550	20,0002	1455,167	$37 \cdot 10^{-6}$
273,2549	15,0001	1447,008	$36 \cdot 10^{-6}$
273,2549	9,9998	1438,939	$36 \cdot 10^{-6}$
273,2550	5,0003	1431,049	$35 \cdot 10^{-6}$
273,2550	0,1015	1423,652	$35 \cdot 10^{-6}$
278,1522	59,9995	1546,056	$52 \cdot 10^{-6}$
278,1521	54,9987	1537,326	$49 \cdot 10^{-6}$
278,1522	49,9988	1528,686	$47 \cdot 10^{-6}$
278,1521	44,9998	1519,999	$45 \cdot 10^{-6}$
278,1522	39,9991	1511,438	$43 \cdot 10^{-6}$
278,1521	35,0011	1502,905	$41 \cdot 10^{-6}$
278,1522	29,9995	1494,461	$40 \cdot 10^{-6}$
278,1521	25,0003	1486,070	$38 \cdot 10^{-6}$
278,1521	20,0000	1477,795	$37 \cdot 10^{-6}$
278,1522	15,0003	1469,620	$36 \cdot 10^{-6}$
278,1521	9,9998	1461,513	$36 \cdot 10^{-6}$
278,1522	5,0002	1453,556	$35 \cdot 10^{-6}$
278,1520	0,1015	1446,008	$35 \cdot 10^{-6}$
283,1501	59,9996	1565,746	$54 \cdot 10^{-6}$
283,1500	54,9985	1557,181	$52 \cdot 10^{-6}$
283,1500	49,9996	1548,620	$50 \cdot 10^{-6}$
283,1501	44,9996	1540,094	$48 \cdot 10^{-6}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
283,1500	40,0011	1531,643	$46 \cdot 10^{-6}$
283,1502	35,0006	1523,218	$44 \cdot 10^{-6}$
283,1502	29,9981	1514,795	$43 \cdot 10^{-6}$
283,1503	25,0005	1506,484	$42 \cdot 10^{-6}$
283,1502	20,0007	1498,233	$41 \cdot 10^{-6}$
283,1501	14,9998	1490,010	$40 \cdot 10^{-6}$
283,1501	9,9999	1481,907	$39 \cdot 10^{-6}$
283,1502	5,0007	1473,870	$39 \cdot 10^{-6}$
283,1502	0,1015	1466,194	$39 \cdot 10^{-6}$
288,1490	59,9996	1583,309	$51 \cdot 10^{-6}$
288,1489	54,9986	1574,815	$49 \cdot 10^{-6}$
288,1490	50,0002	1566,397	$47 \cdot 10^{-6}$
288,1490	44,9995	1558,000	$45 \cdot 10^{-6}$
288,1492	39,9999	1549,593	$43 \cdot 10^{-6}$
288,1490	35,0004	1541,192	$41 \cdot 10^{-6}$
288,1494	30,0005	1532,870	$39 \cdot 10^{-6}$
288,1495	25,0008	1524,597	$38 \cdot 10^{-6}$
288,1492	20,0011	1516,290	$37 \cdot 10^{-6}$
288,1491	15,0005	1508,103	$36 \cdot 10^{-6}$
288,1492	9,9995	1499,939	$35 \cdot 10^{-6}$
288,1489	4,9992	1491,849	$35 \cdot 10^{-6}$
288,1497	0,1015	1484,060	$35 \cdot 10^{-6}$
293,1492	59,9985	1598,881	$51 \cdot 10^{-6}$
293,1492	54,9991	1590,552	$49 \cdot 10^{-6}$
293,1490	50,0005	1582,185	$47 \cdot 10^{-6}$
293,1488	44,9996	1573,793	$45 \cdot 10^{-6}$
293,1489	40,0000	1565,457	$43 \cdot 10^{-6}$
293,1488	35,0007	1557,156	$41 \cdot 10^{-6}$
293,1489	30,0010	1548,829	$39 \cdot 10^{-6}$
293,1487	25,0007	1540,499	$38 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
293,1487	20,0010	1532,250	$37 \cdot 10^{-6}$
293,1486	14,9999	1524,033	$36 \cdot 10^{-6}$
293,1487	10,0000	1515,801	$35 \cdot 10^{-6}$
293,1487	4,9994	1507,644	$35 \cdot 10^{-6}$
293,1486	0,1015	1499,778	$35 \cdot 10^{-6}$
298,1497	59,9989	1612,776	$53 \cdot 10^{-6}$
298,1498	54,9987	1604,444	$50 \cdot 10^{-6}$
298,1497	50,0011	1596,140	$48 \cdot 10^{-6}$
298,1498	45,0002	1587,850	$46 \cdot 10^{-6}$
298,1496	40,0005	1579,527	$44 \cdot 10^{-6}$
298,1496	35,0009	1571,166	$43 \cdot 10^{-6}$
298,1496	30,0000	1562,879	$41 \cdot 10^{-6}$
298,1496	25,0004	1554,591	$40 \cdot 10^{-6}$
298,1496	20,0012	1546,288	$39 \cdot 10^{-6}$
298,1496	14,9992	1537,976	$38 \cdot 10^{-6}$
298,1494	9,9997	1529,757	$37 \cdot 10^{-6}$
298,1494	4,9998	1521,536	$37 \cdot 10^{-6}$
298,1495	0,1014	1513,522	$37 \cdot 10^{-6}$
303,1520	59,9985	1624,861	$53 \cdot 10^{-6}$
303,1518	54,9984	1616,600	$51 \cdot 10^{-6}$
303,1519	49,9989	1608,300	$49 \cdot 10^{-6}$
303,1520	44,9991	1599,974	$47 \cdot 10^{-6}$
303,1519	39,9996	1591,707	$45 \cdot 10^{-6}$
303,1520	35,0004	1583,387	$43 \cdot 10^{-6}$
303,1520	30,0002	1575,059	$42 \cdot 10^{-6}$
303,1520	25,0009	1566,682	$40 \cdot 10^{-6}$
303,1520	20,0008	1558,415	$39 \cdot 10^{-6}$
303,1520	14,9999	1550,076	$38 \cdot 10^{-6}$
303,1520	10,0002	1541,742	$38 \cdot 10^{-6}$
303,1520	5,0004	1533,428	$37 \cdot 10^{-6}$
Fortsetzung auf der nächsten Seite.			

T / K	p / MPa	$c / \text{m s}^{-1}$	$U_r(c), k=2$
Fortsetzung von der vorigen Seite.			
303,1521	0,1014	1525,400	$37 \cdot 10^{-6}$
308,1549	59,9992	1635,604	$54 \cdot 10^{-6}$
308,1549	54,9989	1627,309	$52 \cdot 10^{-6}$
308,1548	49,9994	1619,072	$50 \cdot 10^{-6}$
308,1548	44,9993	1610,750	$48 \cdot 10^{-6}$
308,1550	39,9998	1602,423	$46 \cdot 10^{-6}$
308,1549	35,0008	1594,075	$44 \cdot 10^{-6}$
308,1549	30,0001	1585,767	$43 \cdot 10^{-6}$
308,1549	25,0005	1577,375	$41 \cdot 10^{-6}$
308,1549	20,0007	1568,965	$40 \cdot 10^{-6}$
308,1550	14,9993	1560,584	$40 \cdot 10^{-6}$
308,1548	9,9996	1552,211	$39 \cdot 10^{-6}$
308,1549	4,9996	1543,804	$39 \cdot 10^{-6}$
308,1548	0,1015	1535,612	$39 \cdot 10^{-6}$
313,1537	0,1013	1544,268	$39 \cdot 10^{-6}$

A.2 Koeffizienten der Korrelationsgleichungen

Tabelle A.5: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die Referenzdaten für die Schallgeschwindigkeit in Wasser bei Normaldruck beschreibt

i	n_i
0	$-1,29083744711898 \cdot 10^4$
1	$1,06963642127189 \cdot 10^2$
2	$4,05551535127675 \cdot 10^{-2}$
3	$-2,72623857150844 \cdot 10^{-3}$
4	$1,07469592032995 \cdot 10^{-5}$
5	$1,75397388082240 \cdot 10^{-8}$
6	$1,07688501806113 \cdot 10^{-11}$

Tabelle A.6: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die in Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten beschreibt

i	j	m_{ij}	n_i
0	0	$-1,939765208517334 \cdot 10^2$	$-7,967474865116344 \cdot 10^{-1}$
0	1	$-2,061860480504378 \cdot 10^2$	6,703014770499749
0	2	$1,351881987241382 \cdot 10^2$	$-1,106685924380861 \cdot 10^1$
1	0	$1,910252033332371 \cdot 10^3$	
1	1	$2,118581619053048 \cdot 10^3$	
1	2	$-1,238530689718544 \cdot 10^3$	
2	0	$-6,208918796730174 \cdot 10^3$	
2	1	$-7,229860120085847 \cdot 10^3$	
2	2	$3,803324465430588 \cdot 10^3$	
3	0	$6,894294064688848 \cdot 10^3$	
3	1	$8,317508241144596 \cdot 10^3$	
3	2	$-3,896132947867698 \cdot 10^3$	

Tabelle A.7: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die in 99,95 %igem Schwerem Wasser gemessenen Schallgeschwindigkeiten beschreibt

i	j	m_{ij}	n_i
0	0	$-1,975345024605642 \cdot 10^2$	$-1,407496467609775$
0	1	$-2,765084762327133 \cdot 10^2$	$1,061342591100265 \cdot 10^1$
0	2	$1,916631997067589 \cdot 10^2$	$-1,736751453949660 \cdot 10^1$
1	0	$1,975174883436042 \cdot 10^3$	
1	1	$2,819819171068310 \cdot 10^3$	
1	2	$-1,793617804558340 \cdot 10^3$	
2	0	$-6,540906889395746 \cdot 10^3$	
2	1	$-9,573305060487099 \cdot 10^3$	
2	2	$5,621275921952787 \cdot 10^3$	
3	0	$7,354172044906984 \cdot 10^3$	
3	1	$1,091237078611296 \cdot 10^4$	
3	2	$-5,883796069504927 \cdot 10^3$	

Tabelle A.8: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die für 100 %iges Schweres Wasser extrapolierten Schallgeschwindigkeiten beschreibt

i	j	m_{ij}	n_i
0	0	$-1,979911606367828 \cdot 10^2$	$-1,406826371669695$
0	1	$-2,772194426786346 \cdot 10^2$	$1,060891457674052 \cdot 10^1$
0	2	$1,917494057565968 \cdot 10^2$	$-1,736171556241879 \cdot 10^1$
1	0	$1,979849852477575 \cdot 10^3$	
1	1	$2,827089249318135 \cdot 10^3$	
1	2	$-1,794227036683696 \cdot 10^3$	
2	0	$-6,557017811591850 \cdot 10^3$	
2	1	$-9,598213443200915 \cdot 10^3$	
2	2	$5,622543272096043 \cdot 10^3$	
3	0	$7,373032845954191 \cdot 10^3$	
3	1	$1,094111406396369 \cdot 10^4$	
3	2	$-5,884377595388764 \cdot 10^3$	

Tabelle A.9: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die in Standard-Seewasser, $S_p = 35,050$, gemessenen Schallgeschwindigkeiten beschreibt

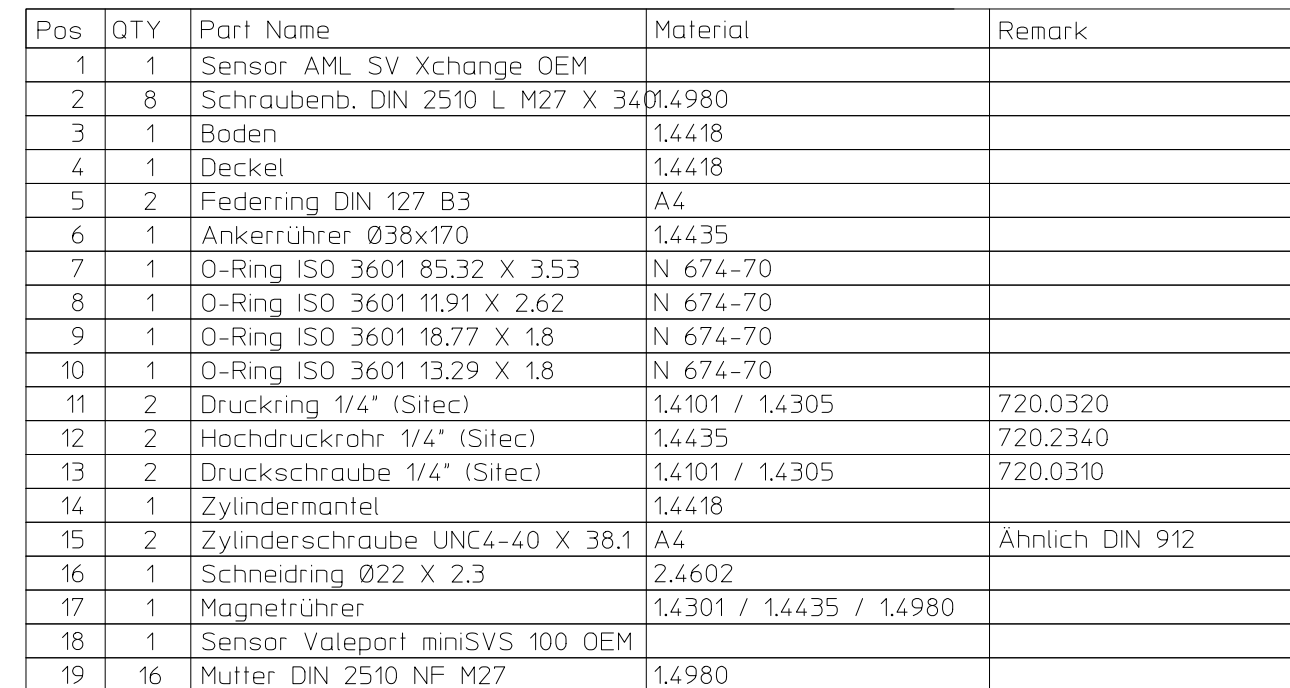
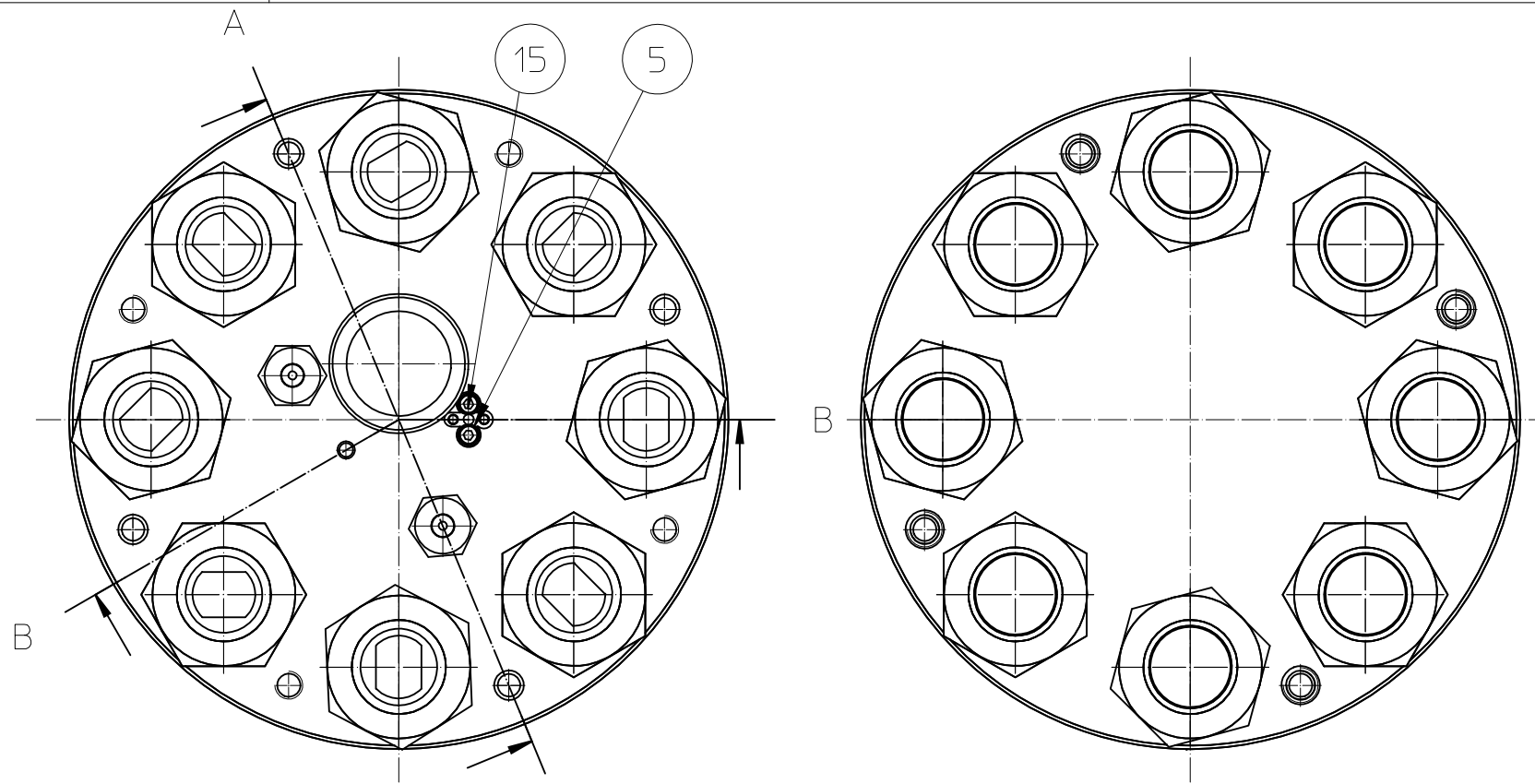
i	j	m_{ij}	n_i
0	0	$-2,562038529014990 \cdot 10^2$	$-8,463427748559873 \cdot 10^{-1}$
0	1	$-1,951274324368171 \cdot 10^2$	7,024657676474646
0	2	$1,414134401855088 \cdot 10^2$	$-1,171911328818851 \cdot 10^1$
1	0	$2,607282062103754 \cdot 10^3$	
1	1	$2,101796892179572 \cdot 10^3$	
1	2	$-1,287697579866062 \cdot 10^3$	
2	0	$-8,767584642438103 \cdot 10^3$	
2	1	$-7,478455758538590 \cdot 10^3$	
2	2	$3,928435493054500 \cdot 10^3$	
3	0	$1,004343164897617 \cdot 10^4$	
3	1	$8,958964251526249 \cdot 10^3$	
3	2	$-3,991687200518040 \cdot 10^3$	

Tabelle A.10: Koeffizienten der Korrelationsgleichung, die die in Standard-Seewasser, $S_p = 15,606$, gemessenen Schallgeschwindigkeiten beschreibt

i	j	m_{ij}	n_i
0	0	$-7,765184201662578 \cdot 10^2$	$3,613224675136735 \cdot 10^{-1}$
0	1	$-7,464905295926903 \cdot 10^2$	$-2,317541305512350$
0	2	$1,924980352697194 \cdot 10^2$	5,844584684113215
1	0	$7,544575700512332 \cdot 10^3$	
1	1	$7,496379582771097 \cdot 10^3$	
1	2	$-1,617718726347846 \cdot 10^3$	
2	0	$-2,396976005125541 \cdot 10^4$	
2	1	$-2,475686677025081 \cdot 10^4$	
2	2	$4,564333744458444 \cdot 10^3$	
3	0	$2,515582083560789 \cdot 10^4$	
3	1	$2,706073728489480 \cdot 10^4$	
3	2	$-4,320693225932208 \cdot 10^3$	

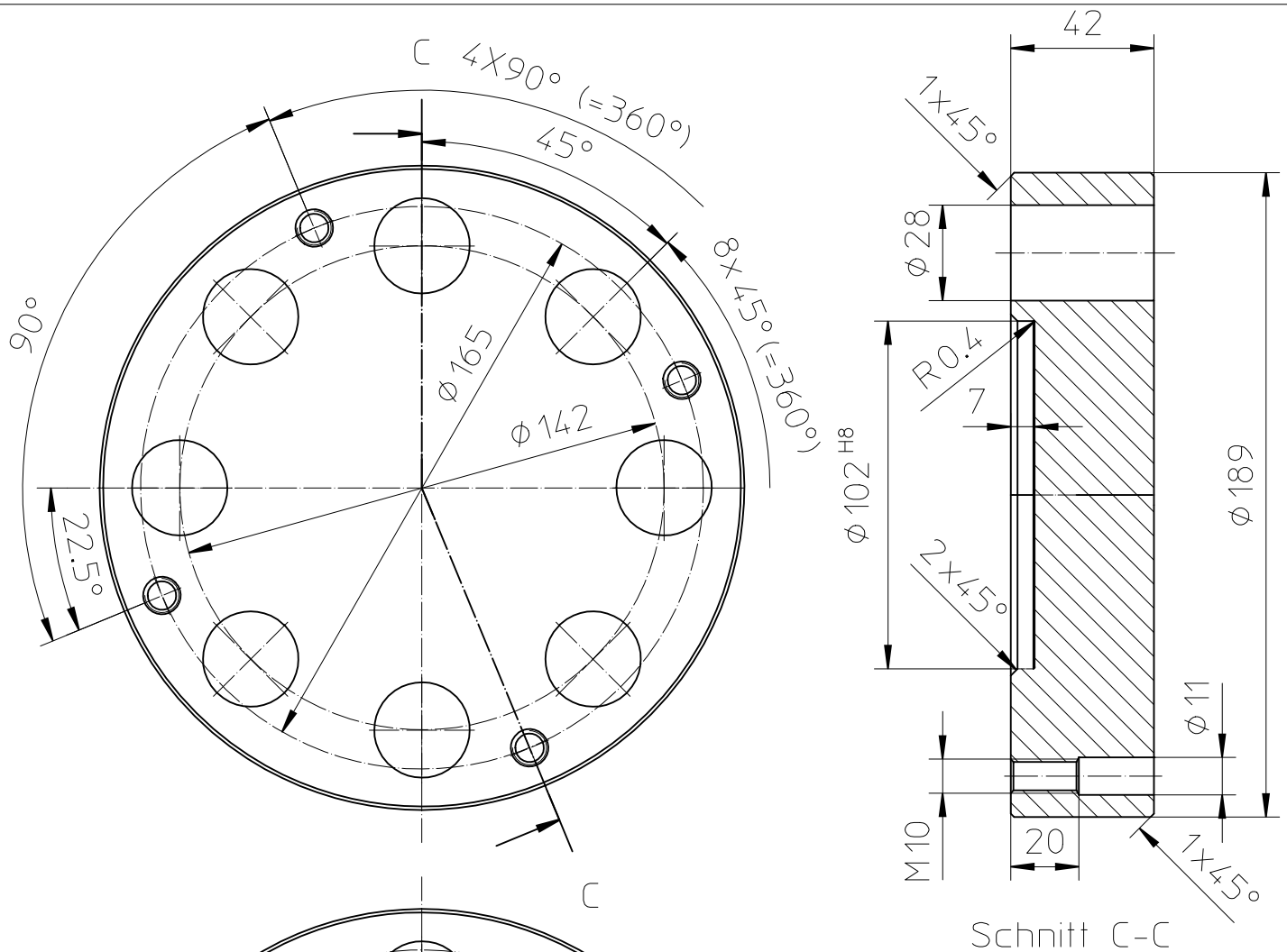
A.3 Technische Zeichnungen

Im Folgenden sind die technischen Zeichnungen der Druckmesszelle und der Schallgeschwindigkeitssensoren aus Eigenentwicklung wiedergegeben. Es ist zu beachten, dass die Zeichnungen in der Druckversion dieser Arbeit teilweise skaliert und damit nicht maßstabsgerecht abgebildet sind.



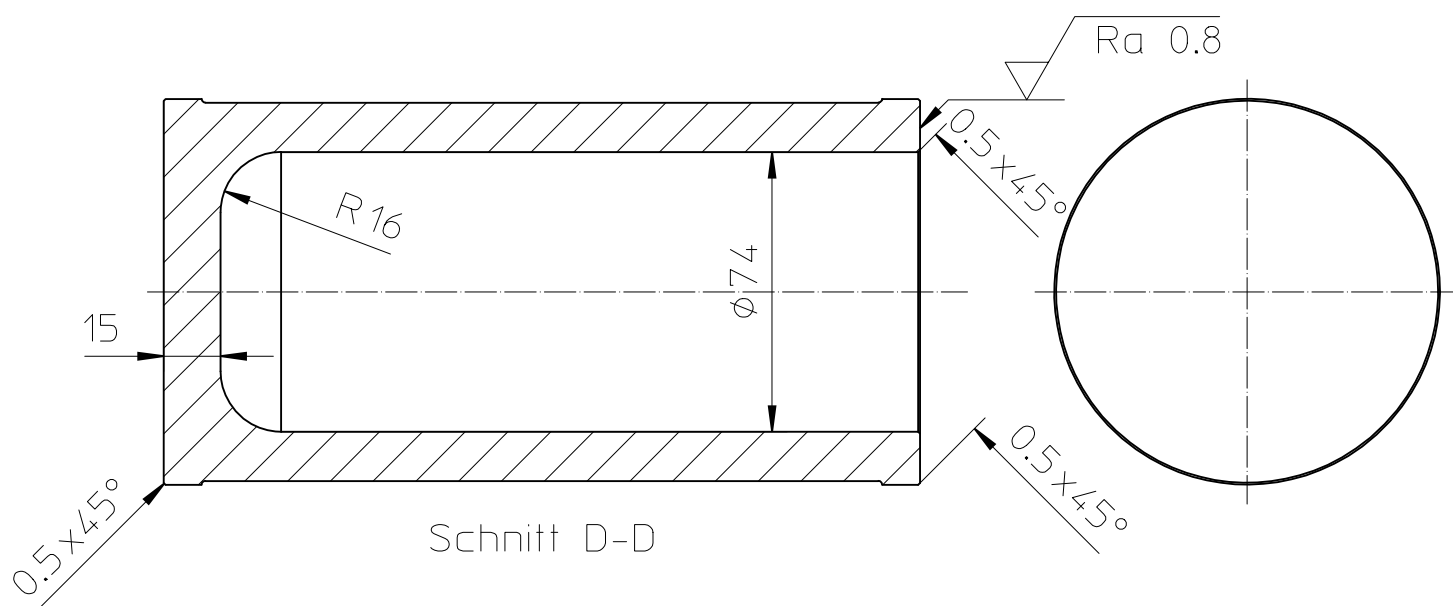
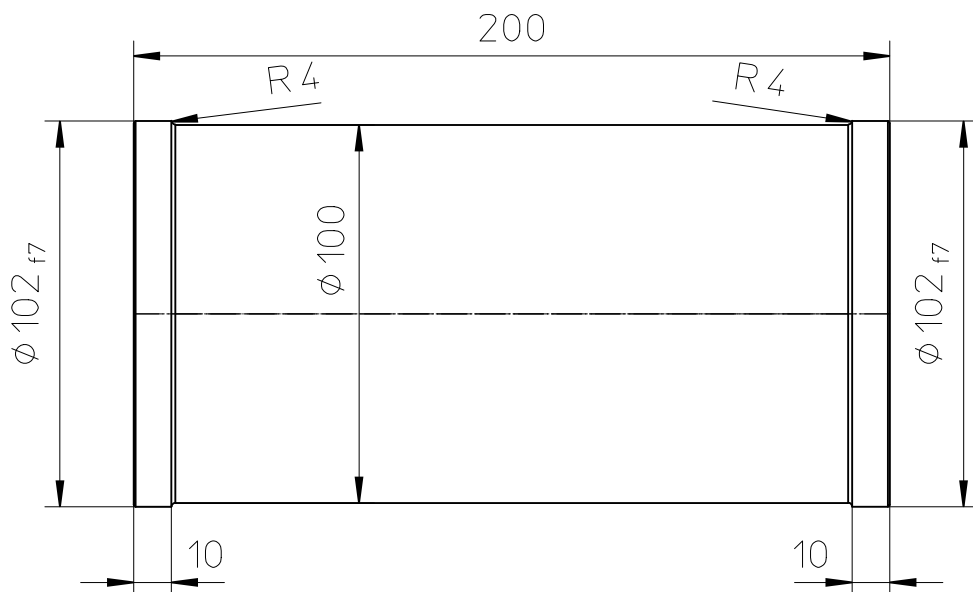
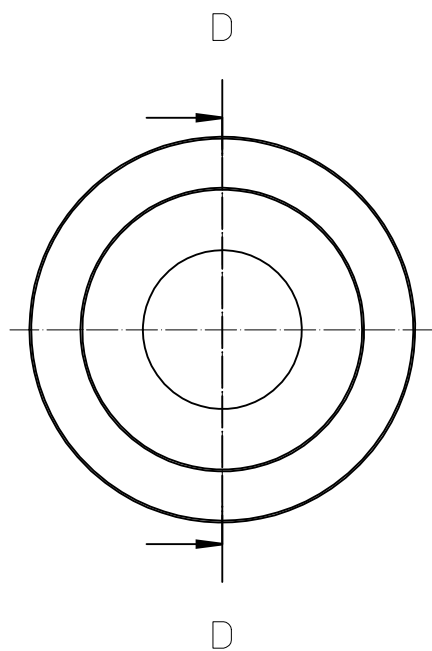
PTB SOS MR 1
PS 1000 bar
V 0,8 l
TSmin 0 °C
TSmax 100 °C
1.4418 +QT760
07.2014

USE RANGE				TOLERANCE		SURFACE		ARCHIVE		SCALE 1:2	
								MATERIAL			
A	Fertigung	04.07.2014	Fehres		DATE	NAME		DESCRIPTION Druckmesszelle Schallgeschwindigkeit MR			
				DRAWN	05.11.2013	Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
								DRAWING-NUMBER 742-2013-SOS-MR		SHEET 1	
										OF 4	
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.		

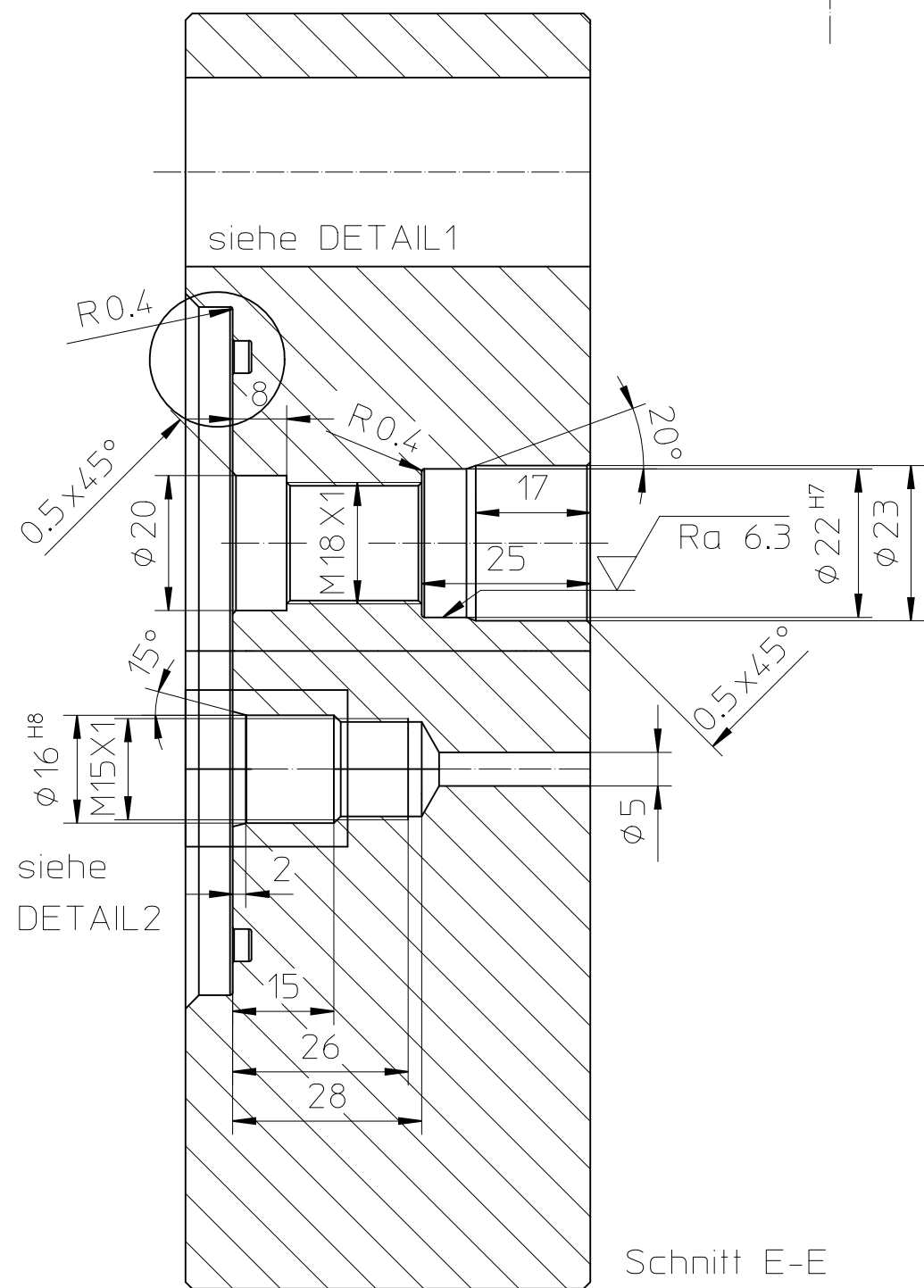
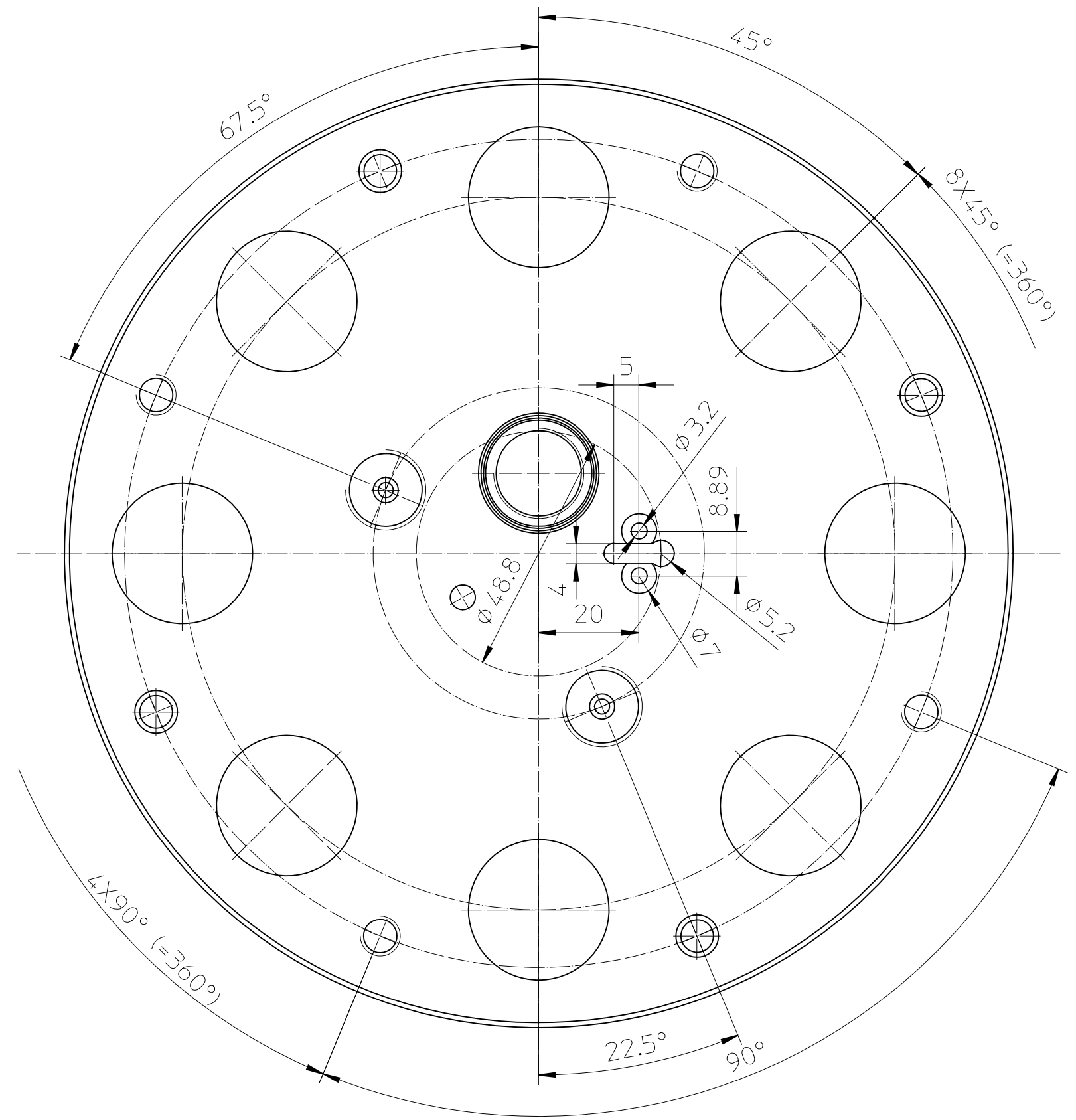
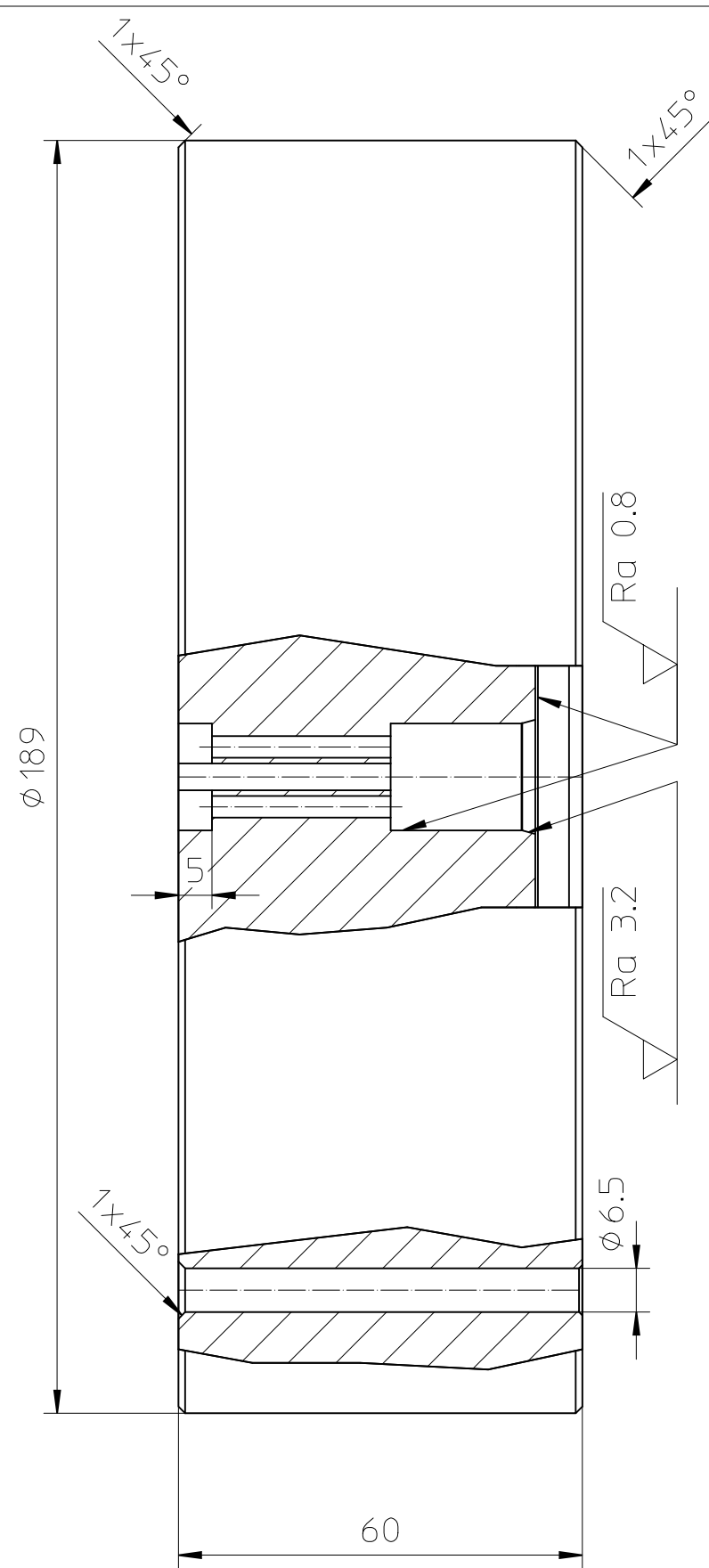
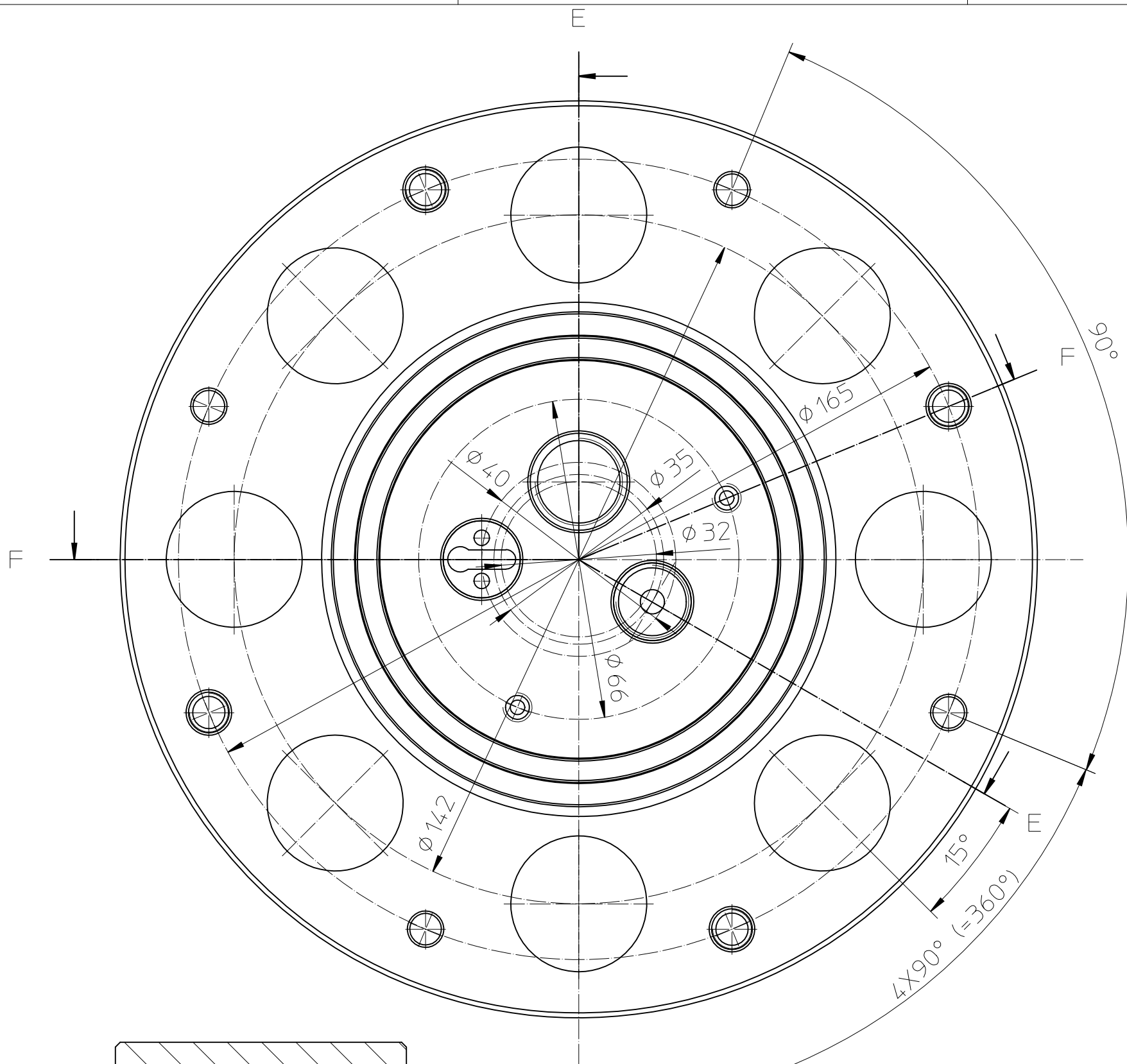


Schnitt C-C

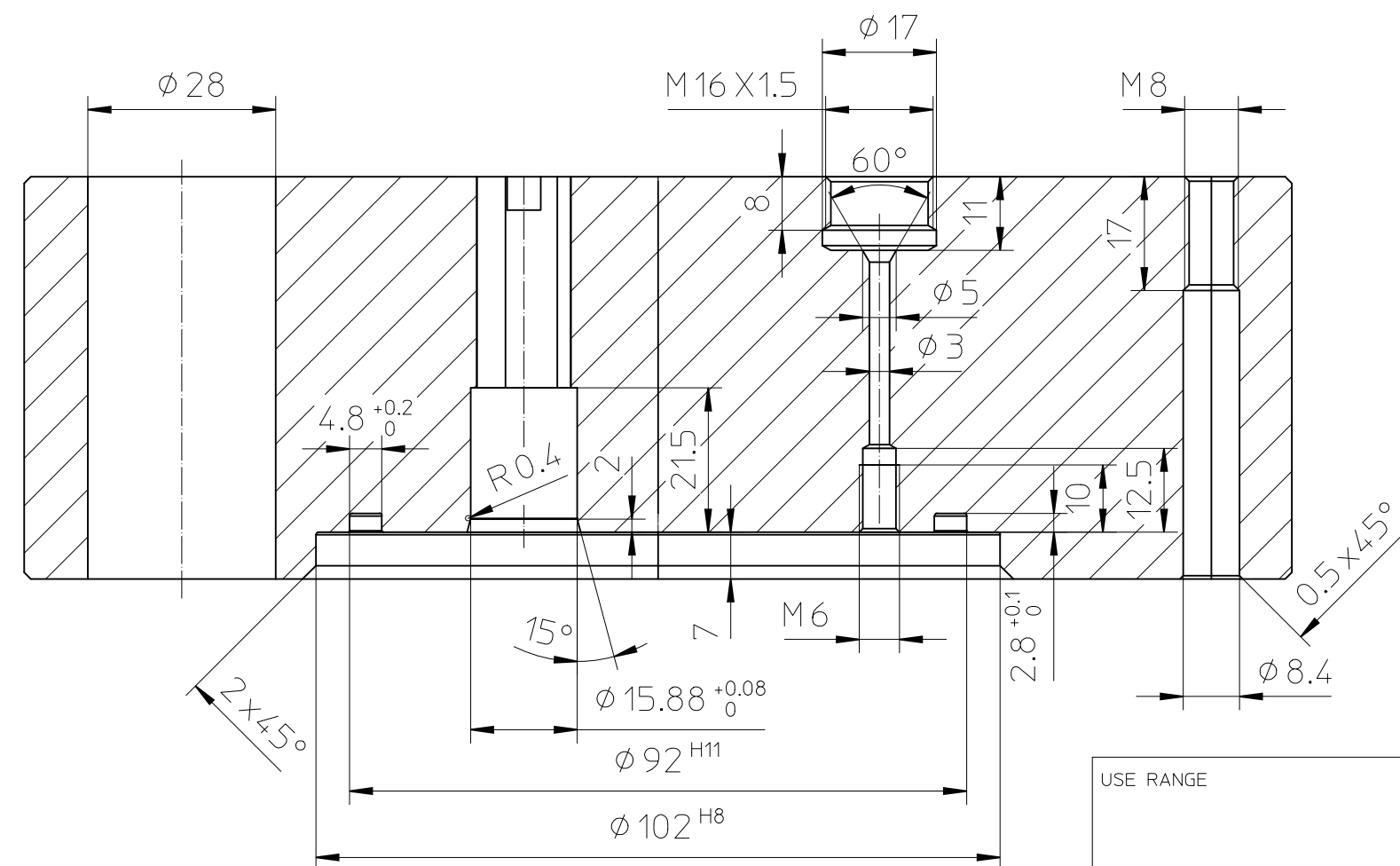
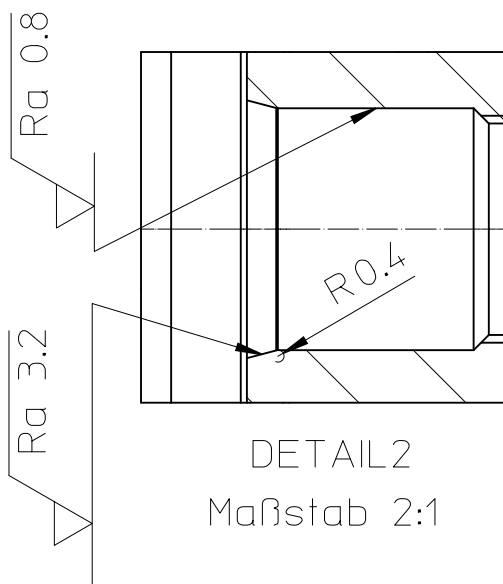
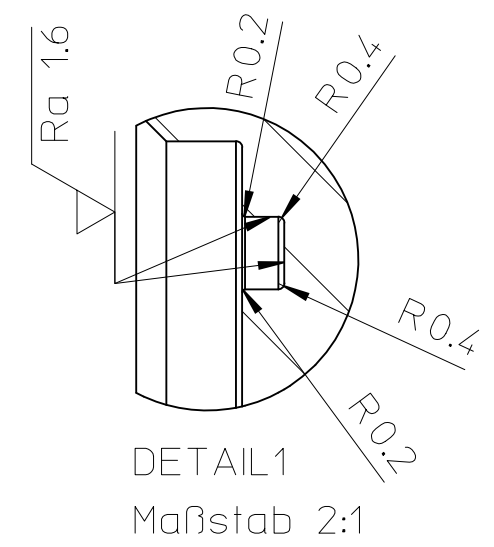
USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:2		
							MATERIAL Rd 190 1.4418 +QT760 EN10272				
A	Fertigung	04.07.2014	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Boden				
B	Montagevorr.	19.09.2014	Fehres	DRAWN	05.11.2013	Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
							DRAWING-NUMBER			SHEET	
							742-2013-SOS-MR			2	
										OF 4	
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.		



USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:2		
							MATERIAL Rd 120 1.4418 +QT760 EN10272				
					DATE	NAME	DESCRIPTION Zylindermantel				
				DRAWN	05.11.2013	Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
							DRAWING-NUMBER 742-2013-SOS-MR				SHEET 3
											OF 4
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.		

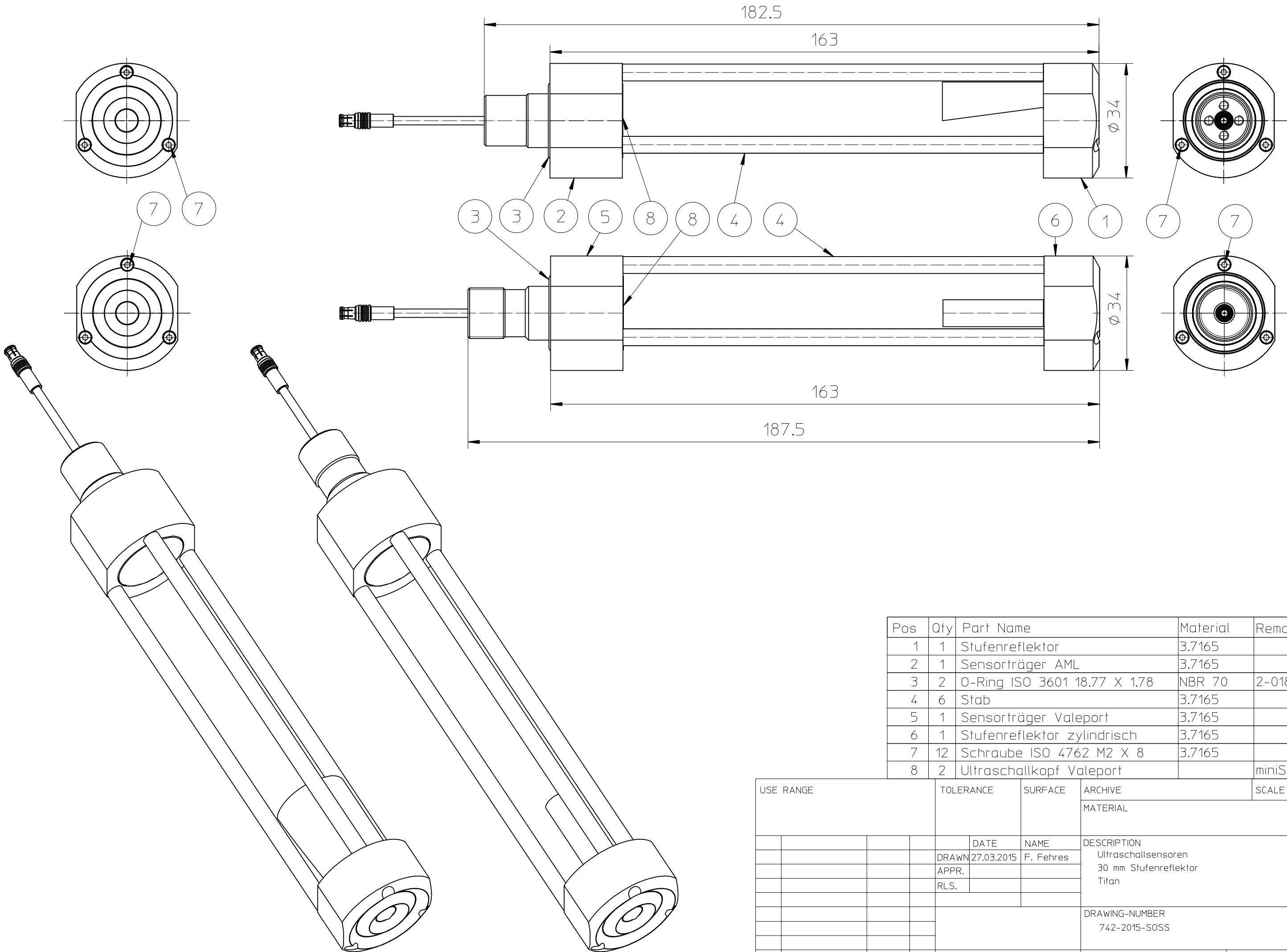


Schnitt E-E



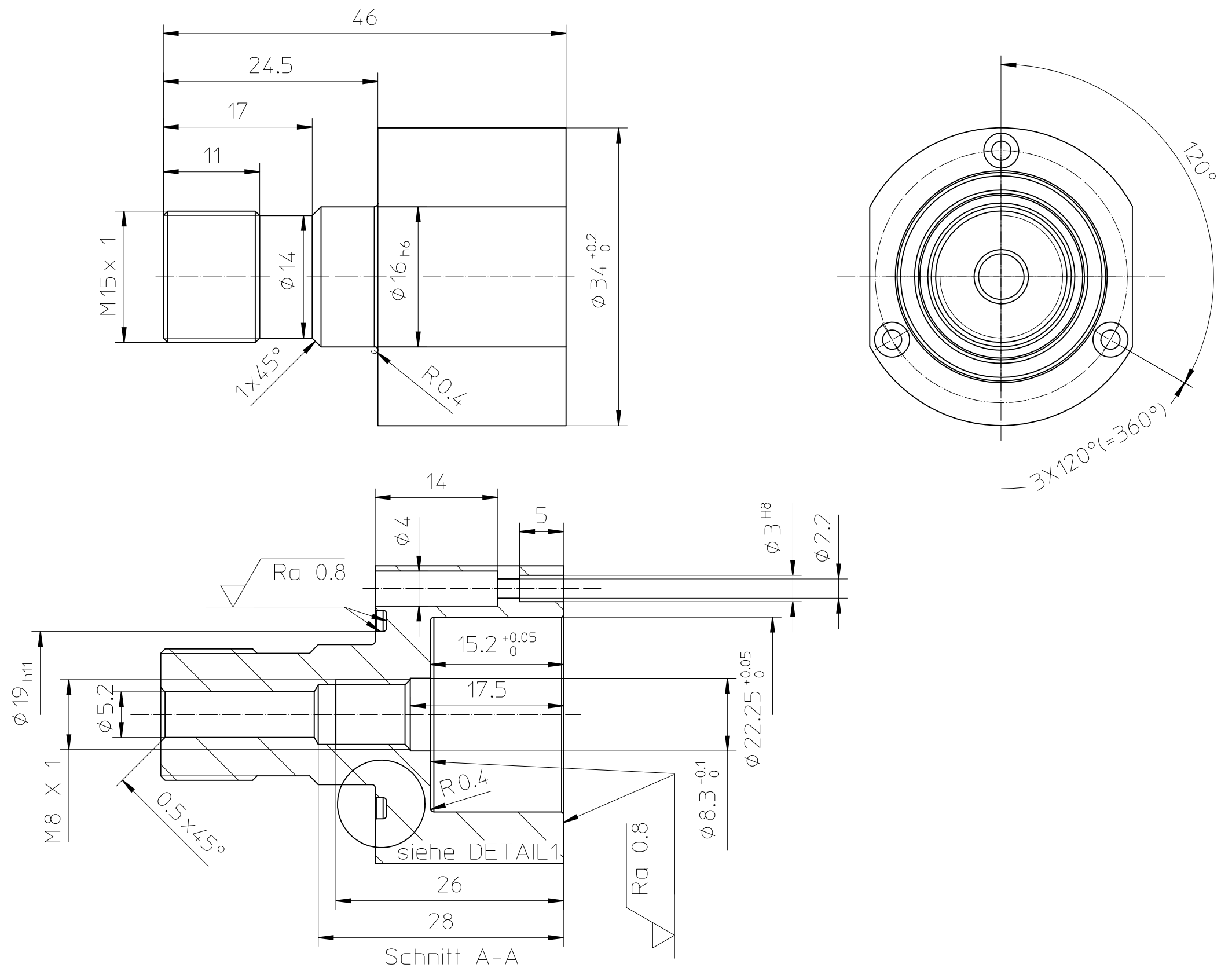
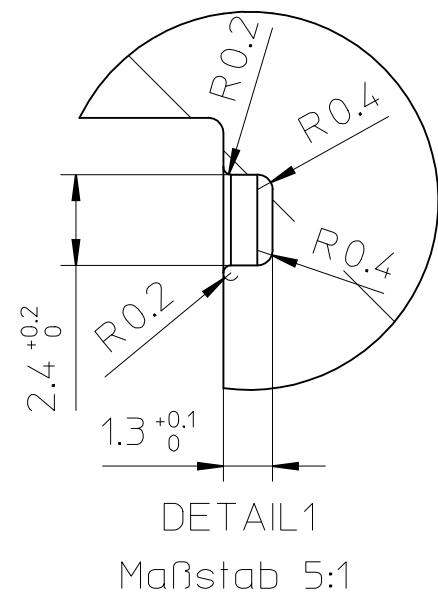
Schnitt F-F

USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m		SURFACE	ARCHIVE	SCALE 1:1
							MATERIAL Rd 190 1.4418 +QT760 EN 10272	
A	Fertigung	04.07.2014	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION	
B	Durchführung	21.01.2016	Fehres	DRAWN	05.11.2013	Fehres	Deckel	
				APPR.				
				RLS.				
							DRAWING-NUMBER 742-2013-SOS-MR	SHEET 4
								OF 4
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			IEXCH.F.	IEXCH.TH.

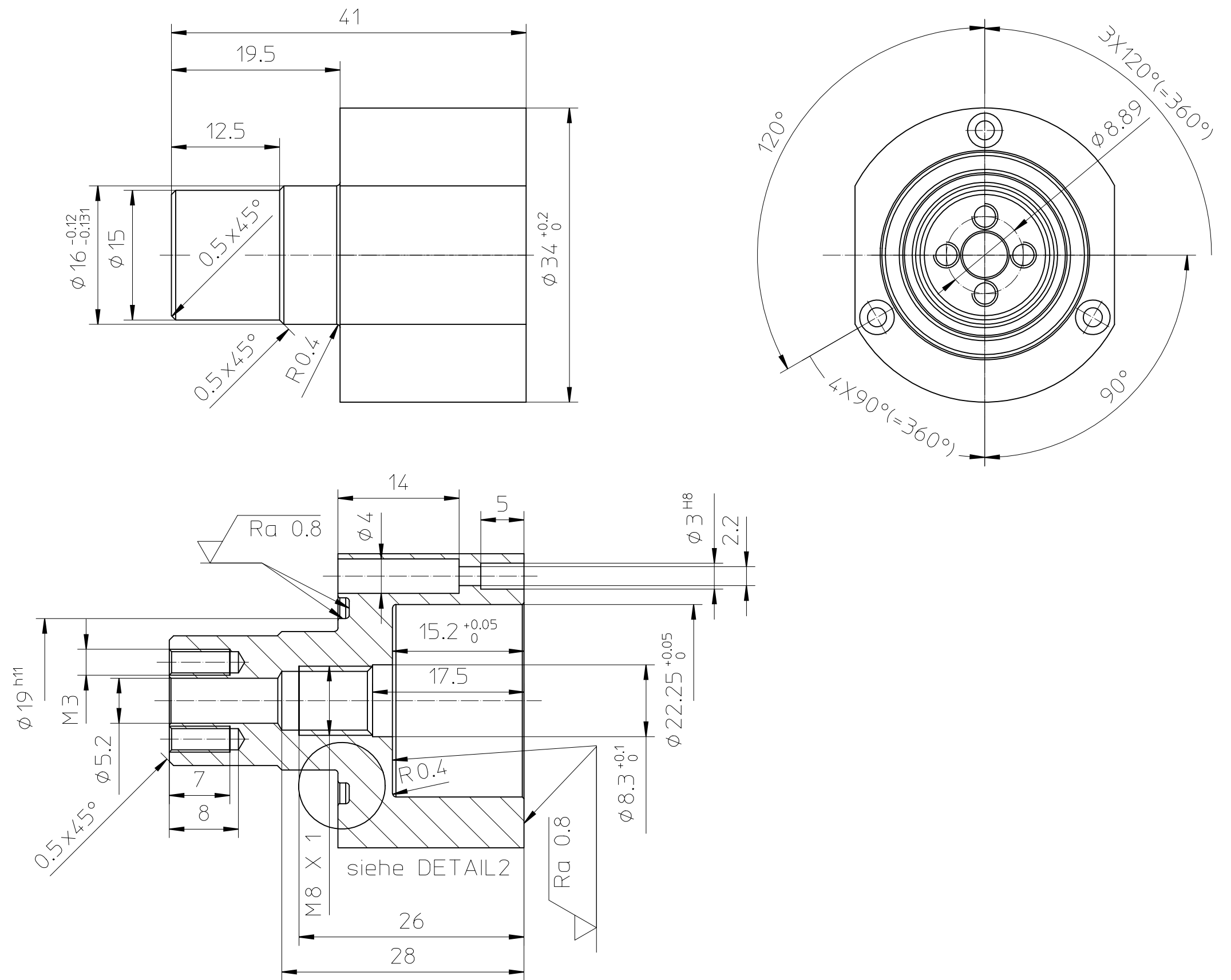
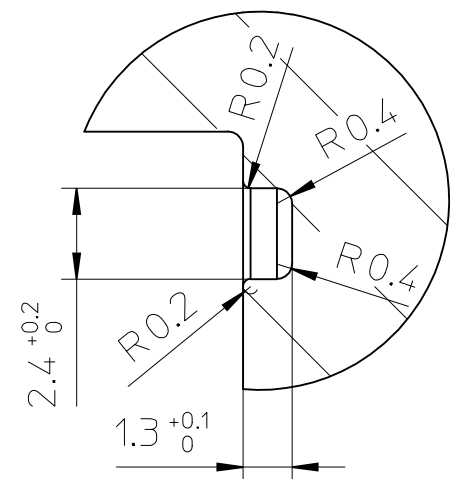


Pos	Qty	Part Name	Material	Remark
1	1	Stufenreflektor	3.7165	
2	1	Sensorträger AML	3.7165	
3	2	O-Ring ISO 3601 18.77 X 1.78	NBR 70	2-018
4	6	Stab	3.7165	
5	1	Sensorträger Valeport	3.7165	
6	1	Stufenreflektor zylindrisch	3.7165	
7	12	Schraube ISO 4762 M2 X 8	3.7165	
8	2	Ultraschallkopf Valeport		miniSVS

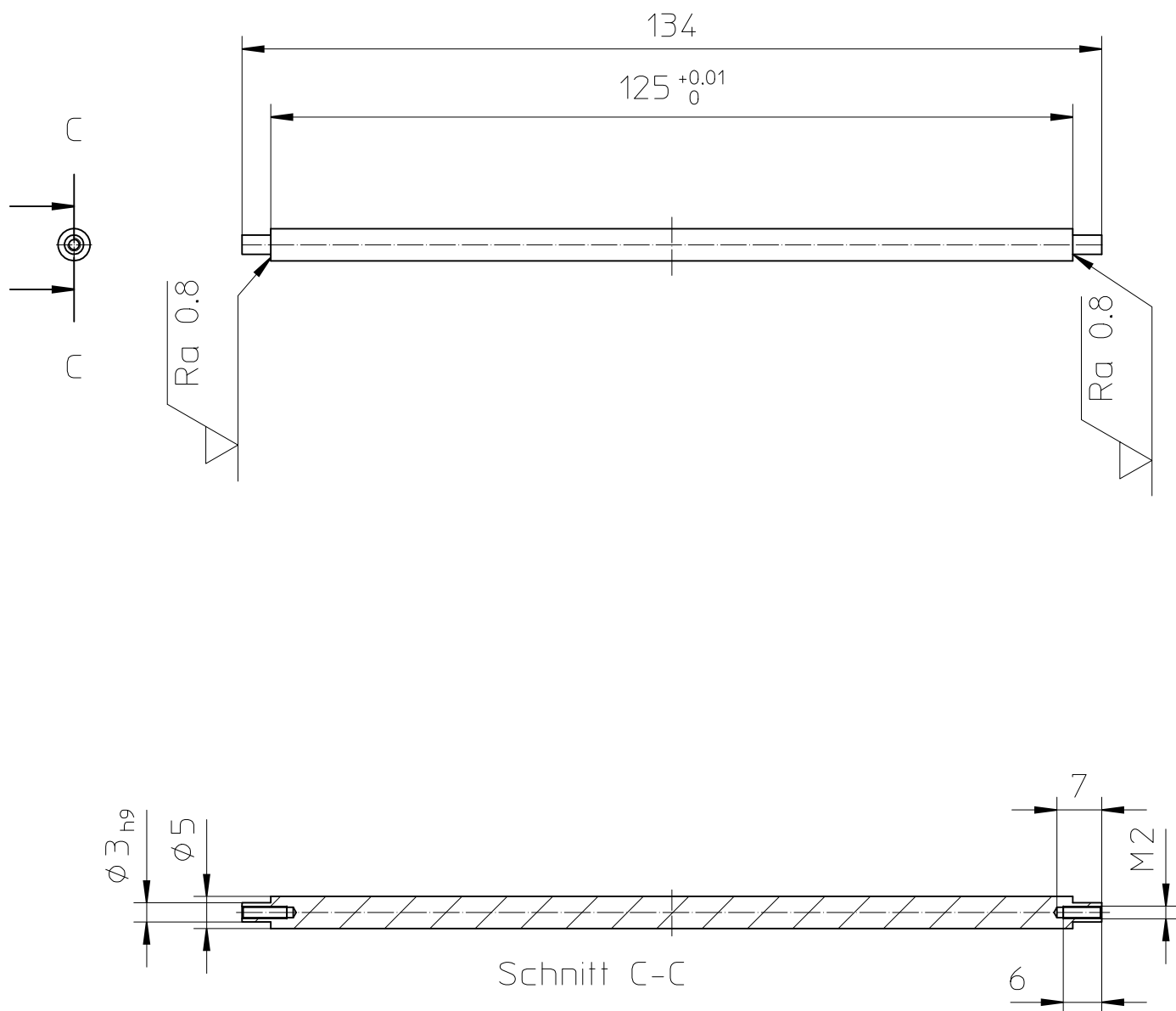
USE RANGE				TOLERANCE		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:1			
							MATERIAL					
					DATE	NAME	DESCRIPTION Ultraschallsensoren 30 mm Stufenreflektor Titan					
				DRAWN	27.03.2015	F. Fehres						
				APPR.								
				RLS.								
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS					SHEET 1
												OF 6
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.			



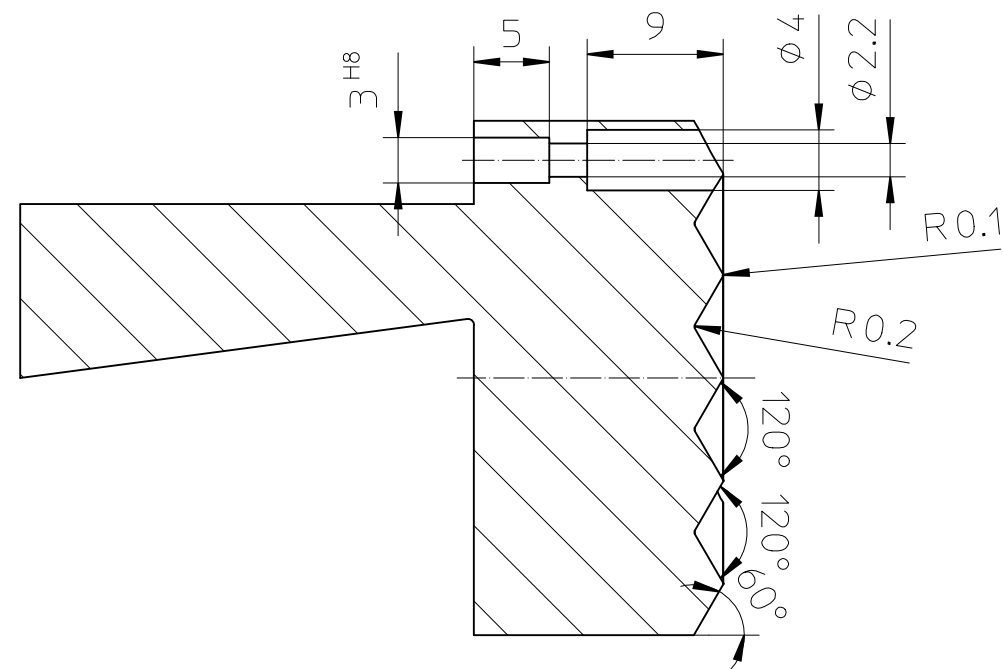
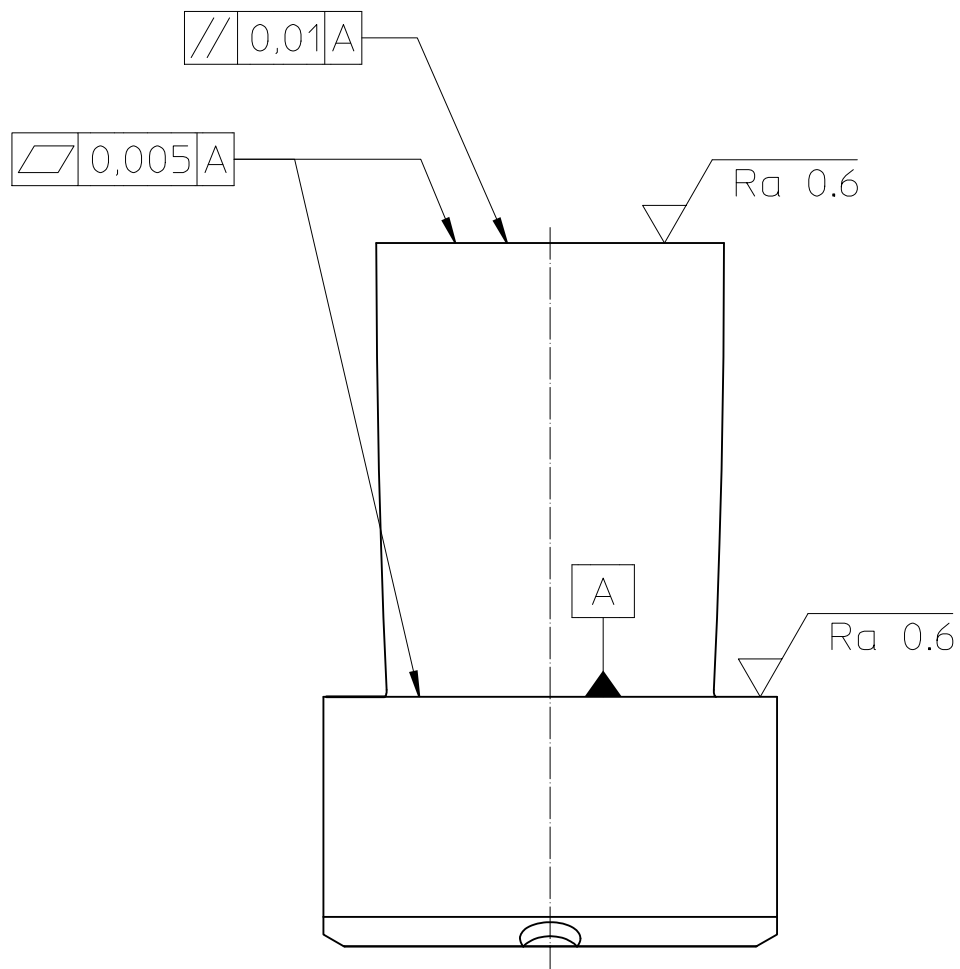
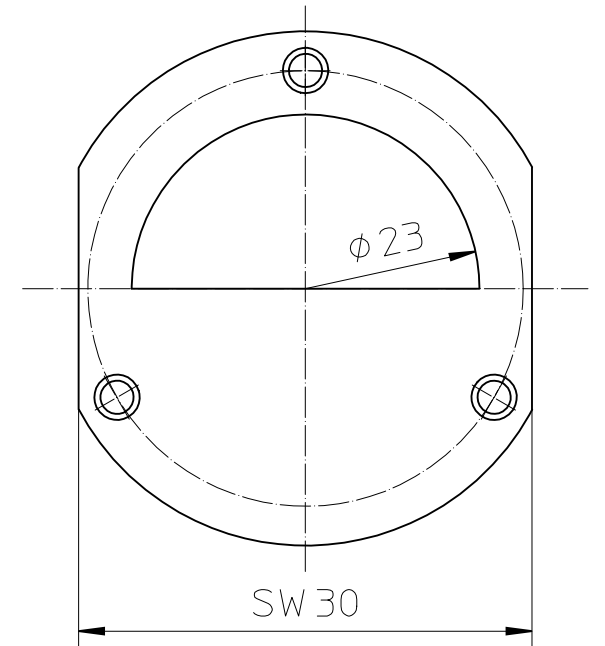
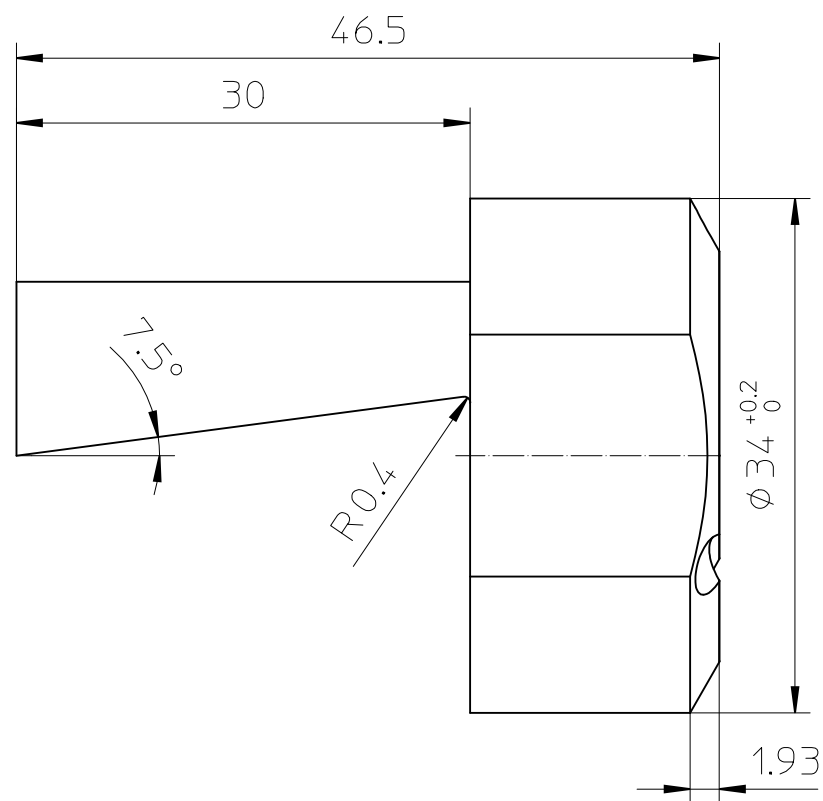
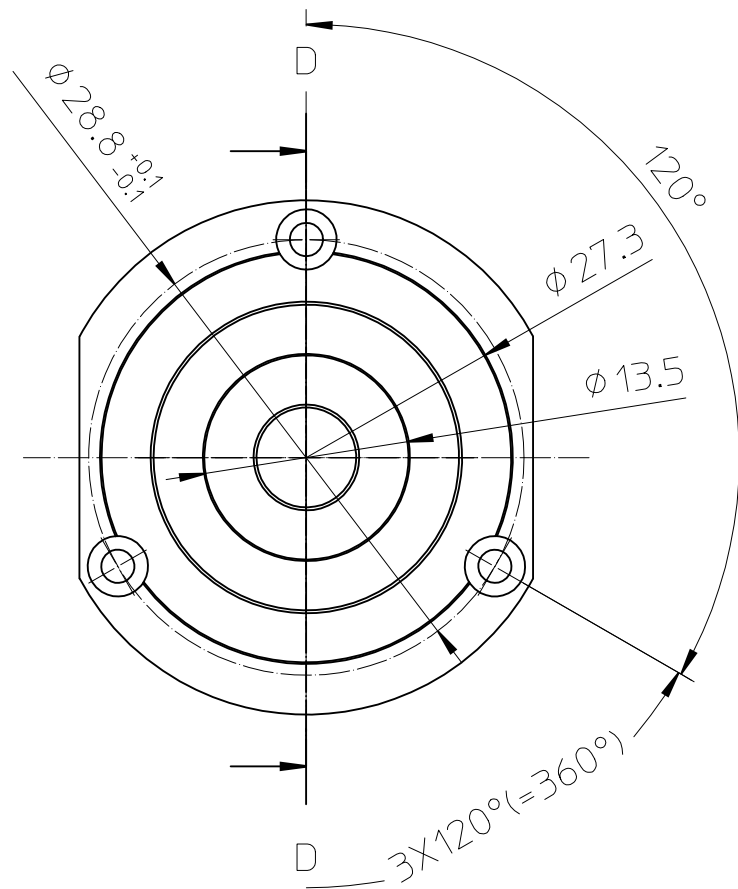
USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 2:1			
							MATERIAL 3.7165					
					DATE	NAME	DESCRIPTION Sensorträger Valeport					
				DRAWN	27.03.2015	F. Fehres						
				APPR.								
				RLS.								
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS				SHEET 2	
											OF 6	
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.			I.EXCH.TH.		



USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE		ARCHIVE		SCALE 2:1	
								MATERIAL 3.7165			
A	Schlüsselw.	18.05.2015	Fehres		DATE	NAME		DESCRIPTION Sensorträger AML			
				DRAWN	27.03.2015	F. Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
								DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS			
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL		I.EXCH.F.			I.EXCH.TH.		

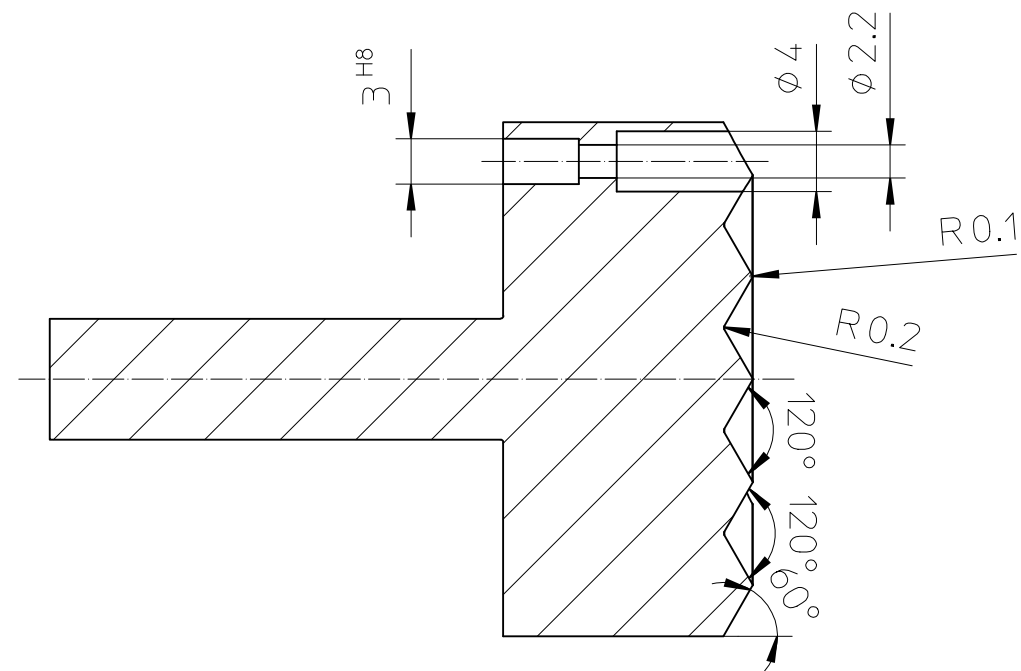
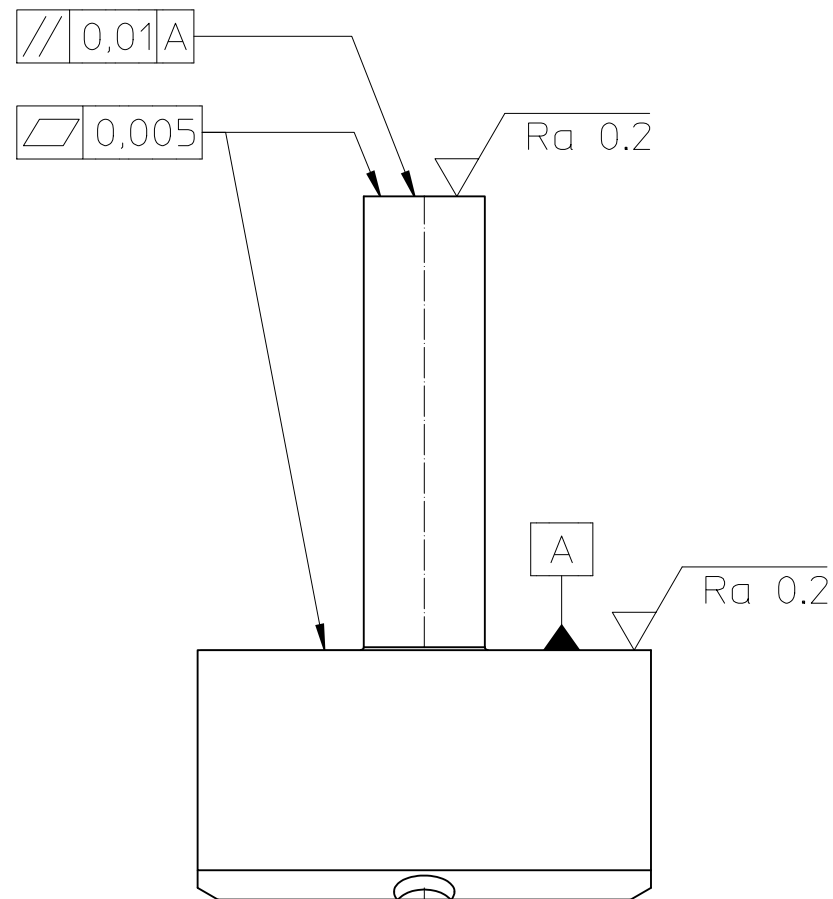
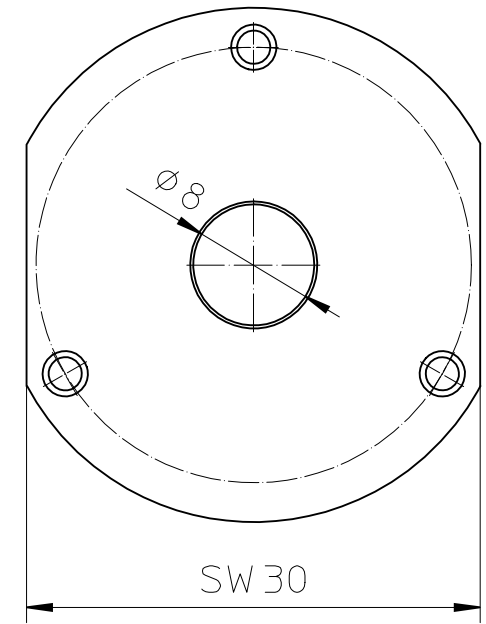
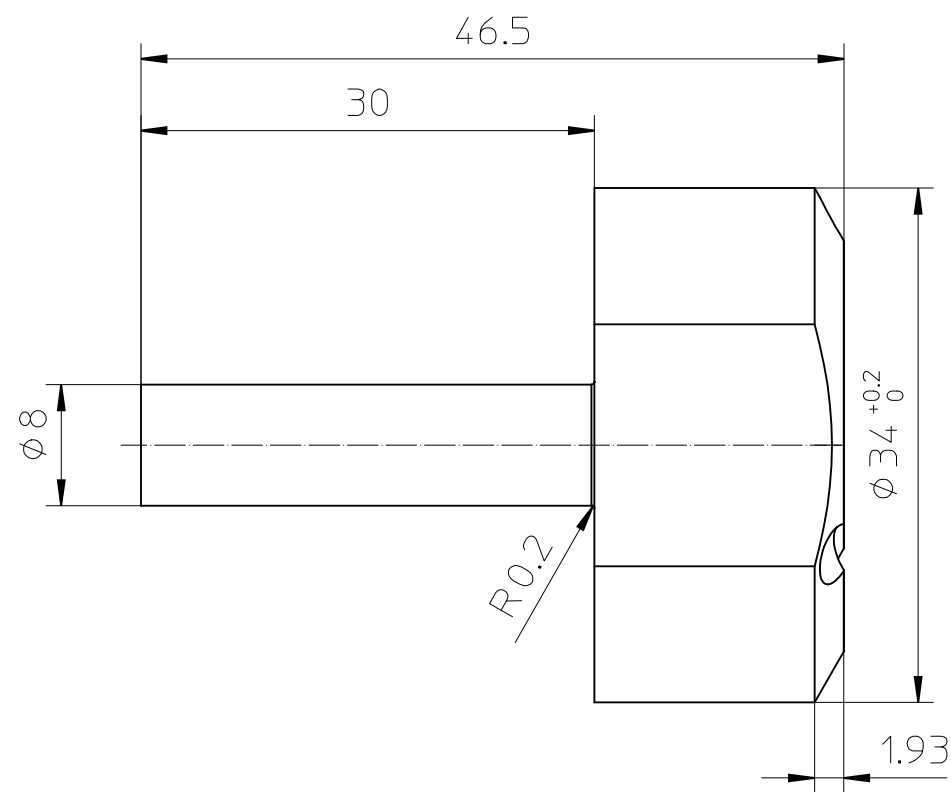
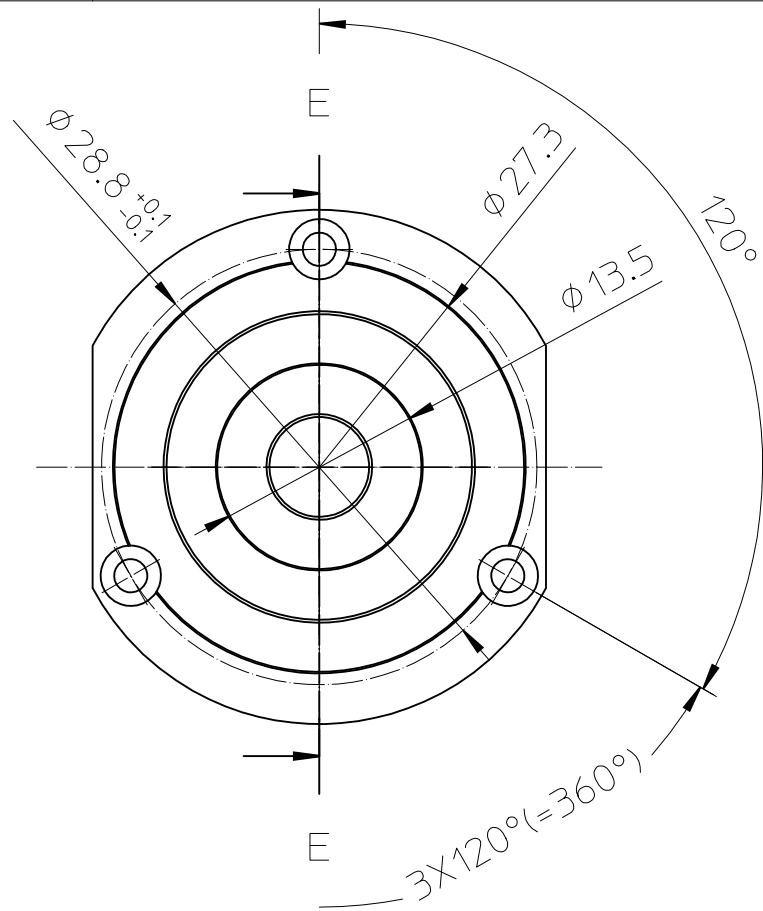


USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:1	
							MATERIAL 3.7165			
A	Toleranz	24.04.2015	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Stab			
B	Toleranz	01.09.2015	Fehres	DRAWN	27.03.2015	F. Fehres				
				APPR.						
				RLS.						
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS			SHEET 4
										OF 6
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.	



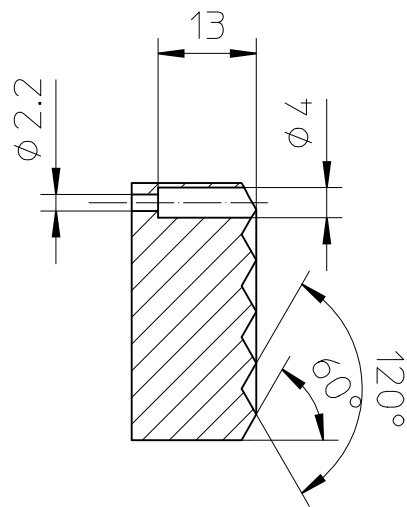
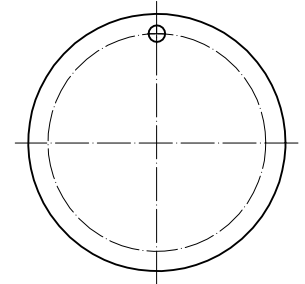
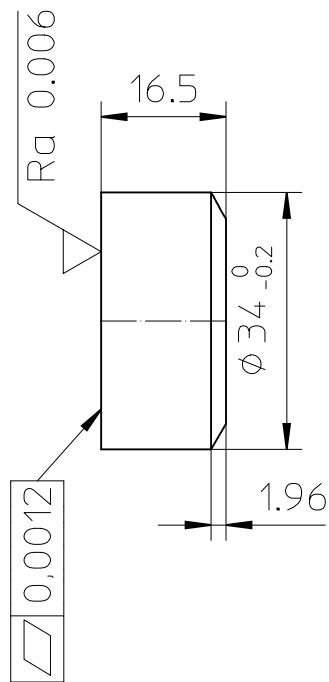
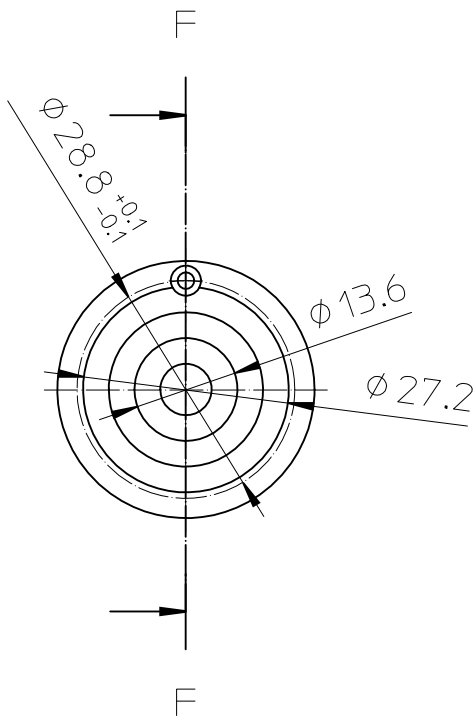
Schnitt D-D

USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 2:1	
							MATERIAL 3.7165			
A	Toleranzen	24.04.2015	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Stufenreflektor			
B	Schlüsselw.	18.05.2015	Fehres	DRAWN	27.03.2015	F. Fehres				
C	Radien	01.09.2015	Fehres	APPR.						
				RLS.						
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS			SHEET 5
										OF 6
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.	



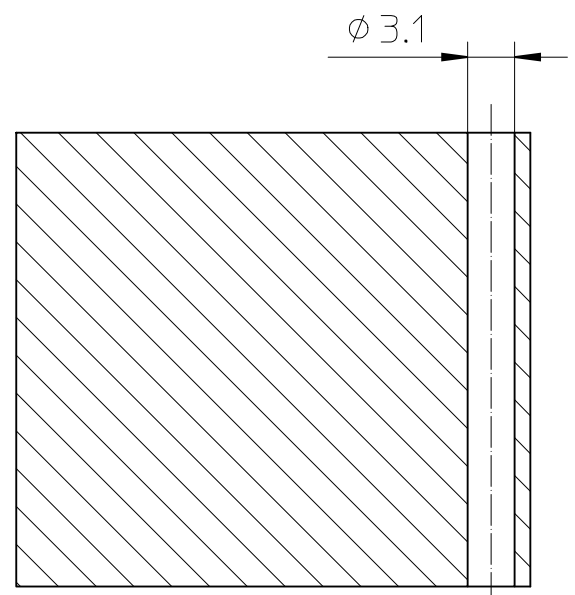
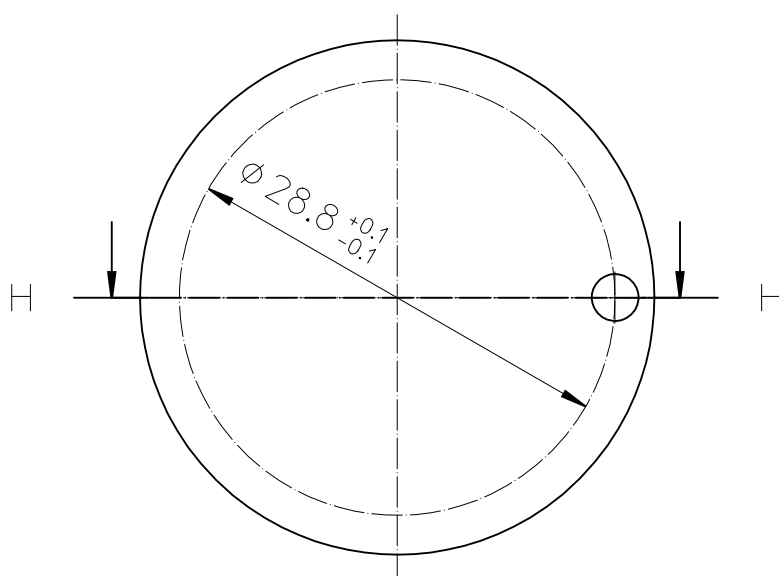
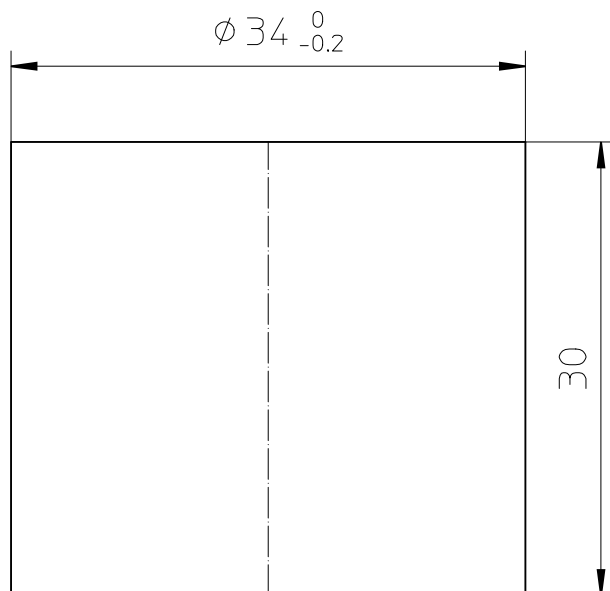
Schnitt E-E

USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 2:1	
							MATERIAL 3.7165			
A	Toleranzen	24.04.2015	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Stufenreflektor zylindrisch			
B	Schlüsselw.	18.05.2015	Fehres	DRAWN	27.03.2015	F. Fehres				
C	Radien	01.09.2015	Fehres	APPR.						
				RLS.						
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS		SHEET 6	
									OF 6	
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.	



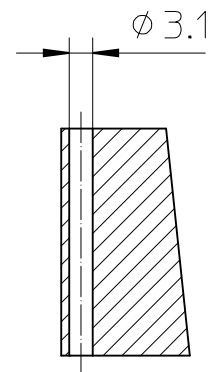
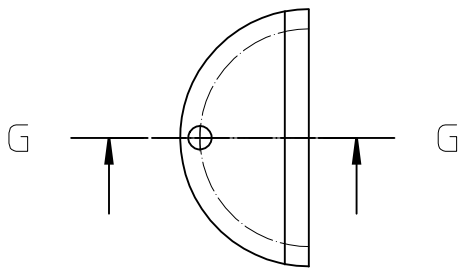
Schnitt F-F

USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- Toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:1		
							MATERIAL Z-700				
A	Senkung	04.08.2015	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Stufenreflektor Unterteil				
				DRAWN	11.06.2015	F. Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS-2				SHEET 1
											OF 4
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.		

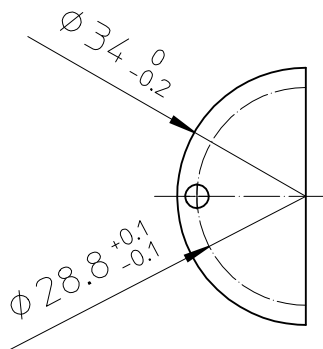
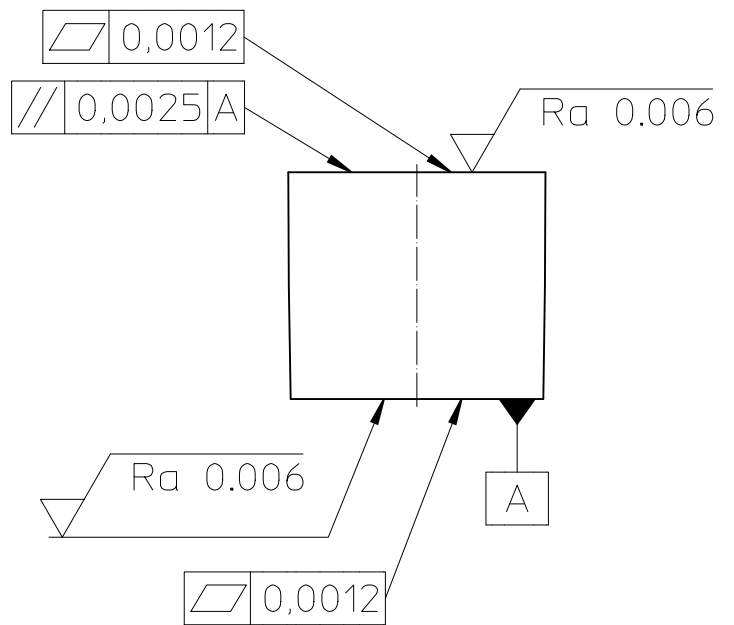
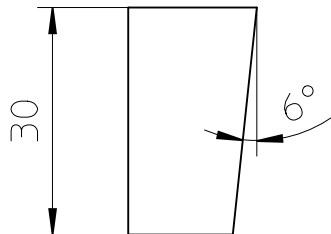


Schnitt H-H

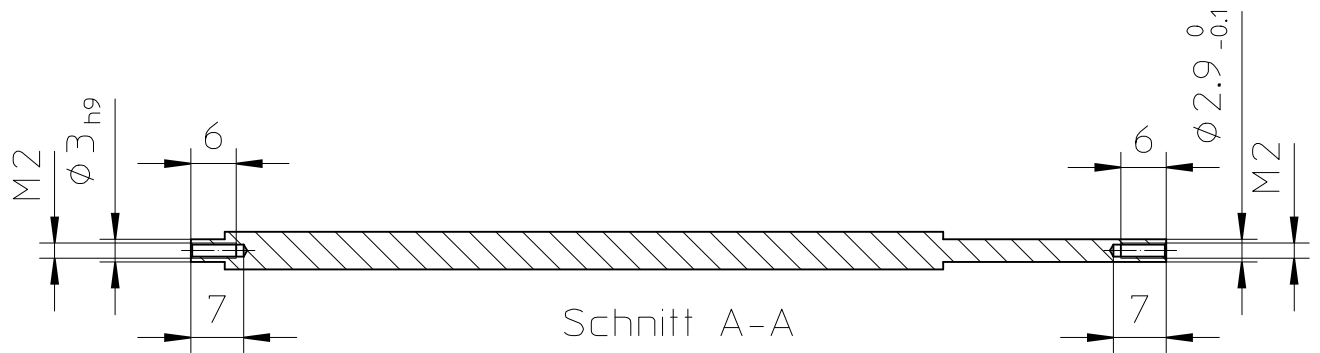
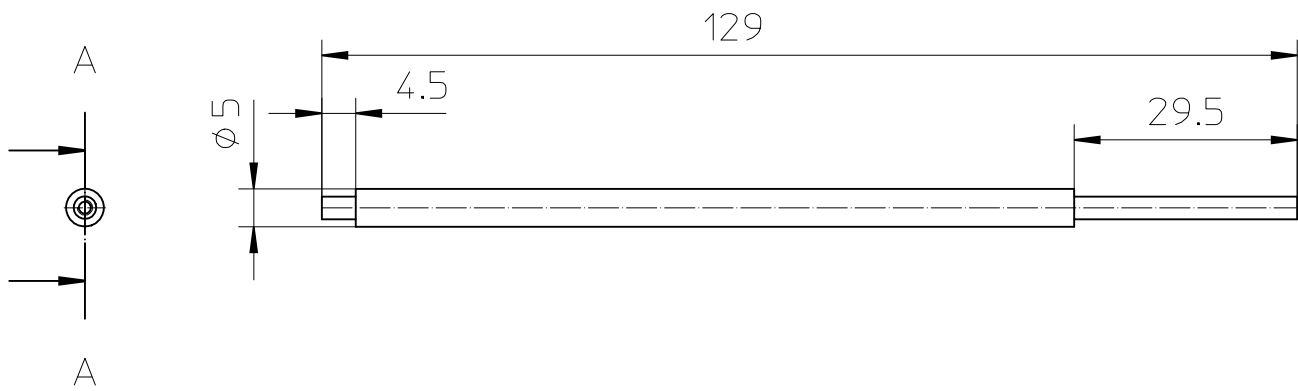
USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- Toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 2:1	
							MATERIAL Z-700			
					DATE	NAME	DESCRIPTION Stufenreflektor Oberteil (Rohteil)			
				DRAWN	11.06.2015	F. Fehres				
				APPR.						
				RLS.						
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS-2			SHEET 2
							OF 4			
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.	



Schnitt G-G



USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- Toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:1		
							MATERIAL Z-700				
					DATE	NAME	DESCRIPTION Stufenreflektor Oberteil				
				DRAWN	11.06.2015	F. Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
							DRAWING-NUMBER			SHEET	
							742-2015-SOSS-2			3	
										OF 4	
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME	ORIGINAL			I.EXCH.F.		I.EXCH.TH.		



USE RANGE				TOLERANCE Allgemein- toleranzen DIN ISO 2768-m-K		SURFACE	ARCHIVE		SCALE 1:1		
							MATERIAL 3.7165				
A	Toleranz	02.09.2015	Fehres		DATE	NAME	DESCRIPTION Stab (langer Absatz)				
				DRAWN	20.08.2015	F. Fehres					
				APPR.							
				RLS.							
							DRAWING-NUMBER 742-2015-SOSS-2			SHEET 4	
							OF 4				
INDEX	DESCRIPTION	DATE	NAME				ORIGINAL			I.EXCH.F.	

Literaturverzeichnis

- [1] IPCC; CORE WRITING TEAM, R. K. P. (Hrsg.); MEYER, L. A. (Hrsg.): *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Genf: IPCC, 2014 https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf. – Abruf: 27.04.2020
- [2] IPCC; MASSON-DELMOTTE, V. (Hrsg.); ZHAI, P. (Hrsg.); PÖRTNER, H. O. (Hrsg.); ROBERTS, D. (Hrsg.); SKEA, J. (Hrsg.); SHUKLA, P. R. (Hrsg.); PIRANI, A. (Hrsg.); MOUFOUMA-OKIA, W. (Hrsg.); PÉAN, C. (Hrsg.); PIDCOCK, R. (Hrsg.); CONNORS, S. (Hrsg.); MATTHEWS, J. B. R. (Hrsg.); CHEN, Y. (Hrsg.); ZHOU, X. (Hrsg.); GOMIS, M. (Hrsg.); LONNOY, E. (Hrsg.); MAYCOCK, T. (Hrsg.); TIGNOR, M. (Hrsg.); WATERFIELD, T. (Hrsg.): *Global warming of 1.5 °C. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. IPCC, 2018 https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf. – Abruf: 27.04.2020
- [3] SIEDLER, G. (Hrsg.); GRIFFIES, S. M. (Hrsg.); GOULD, J. (Hrsg.); CHURCH, J. A. (Hrsg.): *Ocean Circulation and Climate: A 21st Century Perspective*. 2. Aufl. Amsterdam: Academic Press, 2013. – ISBN 9780123918512
- [4] COCHRAN, J. K. (Hrsg.); BOKUNIEWICZ, H. J. (Hrsg.); YAGER, P. L. (Hrsg.): *Encyclopedia of Ocean Sciences*. 3. Aufl. Amsterdam: Academic Press, 2019. – ISBN 9780128130827
- [5] IPCC; PÖRTNER, H.-O. (Hrsg.); ROBERTS, D.C. (Hrsg.); MASSON-DELMOTTE, V. (Hrsg.); ZHAI, P. (Hrsg.); TIGNOR, M. (Hrsg.); POLOCZANSKA, E. (Hrsg.); ALEGRÍA, K. Mintenbeck A. (Hrsg.); (Hrsg.); NICOLAI, M. (Hrsg.);

- OKEM, A. (Hrsg.); PETZOLD, J. (Hrsg.); RAMA, B. (Hrsg.); WEYER, N. M. (Hrsg.): *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. IPCC, 2019 https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/3/2019/12/SROCC_FullReport_FINAL.pdf. – Abruf: 23.10.2019
- [6] IOC; SCOR; IAPSO: *The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties*. UNESCO, 2010 (Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides 56). http://www.teos-10.org/pubs/TEOS-10_Manual.pdf. – Abruf: 27.04.2020
- [7] FOX-KEMPER, B.; ADCROFT, A.; BÖNING, C. W.; CHASSIGNET, E. P.; CURCHITSER, E.; DANABASOGLU, G.; EDEN, C.; ENGLAND, M. H.; GERDES, R.; GREATBATCH, R. J.; GRIFFIES, S. M.; HALLBERG, R. W.; HANERT, E.; HEIMBACH, P.; HEWITT, H. T.; HILL, C. N.; KOMURO, Y.; LEGG, S.; LE SOMMER, J.; MASINA, S.; MARSLAND, S. J.; PENNY, S. G.; QIAO, F.; RINGLER, T. D.; TREGUIER, A. M.; TSUJINO, H.; UOTILA, P.; YEAGER, S. G.: Challenges and Prospects in Ocean Circulation Models. In: *Frontiers in Marine Science* 6 (2019), Nr. 65. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00065>
- [8] KABELAC, S.: Die Schallgeschwindigkeit als thermodynamische Zustandsgröße. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 64 (1998), Nr. 3, S. 47–54. <https://doi.org/10.1007/PL00010851>
- [9] SPAN, R.: *Multiparameter Equations of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Berlin: Springer, 2000 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04092-8>
- [10] GOODWIN, A. R. H.; TRUSLER, J. P. M.: Speed of Sound. In: GOODWIN, A. R. H. (Hrsg.); MARSH, K. N. (Hrsg.); WAKEHAM, W. A. (Hrsg.): *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases*. Amsterdam: Elsevier, 2003, Kapitel 6, S. 237–323. [https://doi.org/10.1016/S1874-5644\(03\)80009-7](https://doi.org/10.1016/S1874-5644(03)80009-7)
- [11] SCHMIDT, H.; WOLF, H.; HASSEL, E.: A method to measure the density of seawater accurately to the level of 10^{-6} . In: *Metrologia* 53 (2016), Nr. 2, S. 770–786. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/2/770>
- [12] SCHMIDT, H.; SEITZ, S.; HASSEL, E.; WOLF, H.: The density–salinity relation of standard seawater. In: *Ocean Science* 14 (2018), Nr. 1, S. 15–40. <https://doi.org/10.5194/os-14-15-2018>

-
- [13] DUSHAW, B. D.; WORCESTER, P. F.; MUNK, W. H.; SPINDEL, R. C.; MERCER, J. A.; HOWE, B. M.; METZGER, K.; BIRDSALL, T. G.; ANDREW, R. K.; DZIECIUCH, M. A.; CORNUELLE, B. D.; MENEMENLIS, D.: A decade of acoustic thermometry in the North Pacific Ocean. In: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 114 (2009), S. C07021. <https://doi.org/10.1029/2008jc005124>
- [14] HOLTON, G.; HAGELBERG, M. P.; KAO, S.; JOHNSON, W. H.: Ultrasonic-Velocity Measurements in Water at Pressures to 10 000 kg/cm². In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 43 (1968), Nr. 1, S. 102–107. <https://doi.org/10.1121/1.1910739>
- [15] WIRYANA, S.; SLUTSKY, L. J.; BROWN, J. M.: The equation of state of water to 200°C and 3.5 GPa: model potentials and the experimental pressure scale. In: *Earth and Planetary Science Letters* 163 (1998), Nr. 1–4, S. 123–130. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00180-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00180-0)
- [16] ABRAMSON, E. H.; BROWN, J. M.: Equation of state of water based on speeds of sound measured in the diamond-anvil cell. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (2004), Nr. 8, S. 1827–1835. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.020>
- [17] DECREMPS, F.; DATCHI, F.; POLIAN, A.: Hypersonic velocity measurement using Brillouin scattering technique. Application to water under high pressure and temperature. In: *Ultrasonics* 44, Supplement (2006), S. e1495–e1498. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.150>
- [18] ASAHARA, Y.; MURAKAMI, M.; OHISHI, Y.; HIRAO, N.; HIROSE, K.: Sound velocity measurement in liquid water up to 25 GPa and 900 K: Implications for densities of water at lower mantle conditions. In: *Earth and Planetary Science Letters* 289 (2010), Nr. 3, S. 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.037>
- [19] SANCHEZ-VALLE, C.; MANTEGAZZI, D.; BASS, J. D.; REUSSER, E.: Equation of state, refractive index and polarizability of compressed water to 7 GPa and 673 K. In: *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), Nr. 5, S. 054505. <https://doi.org/10.1063/1.4789359>

- [20] TRUSLER, J. P. M.: *Physical acoustics and metrology of fluids*. Bristol: Adam Hilger, 1991. – ISBN 0750301139
- [21] MEHL, J. B.; MOLDOVER, M. R.: Spherical Acoustic Resonators. In: HESS, P. (Hrsg.): *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. Berlin: Springer, 1989, Kapitel 4, S. 61–83. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83851-4_4
- [22] MEHL, J. B.; MOLDOVER, M. R.: Precision acoustic measurements with a spherical resonator: Ar and C₂H₄. In: *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981), Nr. 7, S. 4062–4077. <https://doi.org/10.1063/1.441587>
- [23] MEHL, J. B.; MOLDOVER, M. R.: Precondensation phenomena in acoustic measurements. In: *The Journal of Chemical Physics* 77 (1982), Nr. 1, S. 455–465. <https://doi.org/10.1063/1.443627>
- [24] MEHL, J. B.: Spherical acoustic resonator: Effects of shell motion. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 78 (1985), Nr. 2, S. 782–788. <https://doi.org/10.1121/1.392448>
- [25] MEHL, J. B.: Acoustic resonance frequencies of deformed spherical resonators. II. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 79 (1986), Nr. 2, S. 278–285. <https://doi.org/10.1121/1.393568>
- [26] MEHL, J. B.; MOLDOVER, M. R.: Measurement of the ratio of the speed of sound to the speed of light. In: *Physical Review A* 34 (1986), Nr. 4, S. 3341–3344. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.3341>
- [27] MOLDOVER, M. R.; MEHL, James B.; GREENSPAN, M.: Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 79 (1986), Nr. 2, S. 253–272. <https://doi.org/10.1121/1.393566>
- [28] MEHL, J. B.; MOLDOVER, M. R.; PITRE, L.: Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry. In: *Metrologia* 41 (2004), Nr. 4, S. 295–304. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/4/011>
- [29] MOLDOVER, M. R.; TRUSLER, J. P. M.; EDWARDS, T. J.; MEHL, J. B.; DAVIS, R. S.: Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical

- Acoustic Resonator. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), Nr. 4, S. 249–252. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.249>
- [30] PITRE, L.; SPARASCI, F.; TRUONG, D.; GUILLOU, A.; RISEGARI, L.; HIMBERT, M. E.: Measurement of the Boltzmann Constant k_B Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator. In: *International Journal of Thermophysics* 32 (2011), Nr. 9, S. 1825–1886. <https://doi.org/10.1007/s10765-011-1023-x>
- [31] PITRE, L.; RISEGARI, L.; SPARASCI, F.; PLIMMER, M. D.; HIMBERT, M. E.; ALBO, P. A. G.: Determination of the Boltzmann constant k from the speed of sound in helium gas at the triple point of water. In: *Metrologia* 52 (2015), Nr. 5, S. S263–S273. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/5/S263>
- [32] GAVIOSO, R. M.; RIPA, D. M.; STEUR, P. P. M.; GAISER, C.; TRUONG, D.; GUIANVARC'H, C.; TARIZZO, P.; STUART, F. M.; DEMATTEIS, R.: A determination of the molar gas constant R by acoustic thermometry in helium. In: *Metrologia* 52 (2015), Nr. 5, S. S274–S304. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/5/S274>
- [33] PITRE, L.; SPARASCI, F.; RISEGARI, L.; GUIANVARC'H, C.; MARTIN, C.; HIMBERT, M. E.; PLIMMER, M. D.; ALLARD, A.; MARTY, B.; ALBO, P. A. G.; GAO, B.; MOLDOVER, M. R.; MEHL, J. B.: New measurement of the Boltzmann constant k by acoustic thermometry of helium-4 gas. In: *Metrologia* 54 (2017), Nr. 6, S. 856–873. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7bf5>
- [34] DE PODESTA, M.; MARK, D. F.; DYMCK, R. C.; UNDERWOOD, R.; BACQUART, T.; SUTTON, G.; DAVIDSON, S.; MACHIN, G.: Re-estimation of argon isotope ratios leading to a revised estimate of the Boltzmann constant. In: *Metrologia* 54 (2017), Nr. 5, S. 683–692. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7880>
- [35] FENG, X. J.; ZHANG, J. T.; MOLDOVER, M. R.; YANG, I.; PLIMMER, M. D.; LIN, H.: Determination of the molar mass of argon from high-precision acoustic comparisons. In: *Metrologia* 54 (2017), Nr. 3, S. 339–347. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa68c7>
- [36] STURTEVANT, B. T.; PANTEA, C.; SINHA, D. N.: An acoustic resonance measurement cell for liquid property determinations up to 250 °C. In: *Review*

- of Scientific Instruments* 83 (2012), Nr. 11, S. 115106. <https://doi.org/10.1063/1.4765746>
- [37] STURTEVANT, B. T.; PANTEA, C.; SINHA, D. N.: Measured sound speeds and acoustic nonlinearity parameter in liquid water up to 523 K and 14 MPa. In: *AIP Advances* 6 (2016), Nr. 7, S. 075310. <https://doi.org/10.1063/1.4959196>
- [38] DEL GROSSO, V. A.; MADER, C. W.: Speed of Sound in Pure Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 52 (1972), Nr. 5B, S. 1442–1446. <https://doi.org/10.1121/1.1913258>
- [39] FUJII, K.-I.; MASUI, R.: Accurate measurements of the sound velocity in pure water by combining a coherent phase-detection technique and a variable path-length interferometer. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 93 (1993), Nr. 1, S. 276–282. <https://doi.org/10.1121/1.405661>
- [40] DEL GROSSO, V. A.; MADER, C. W.: Speed of Sound in Sea-Water Samples. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 52 (1972), Nr. 3B, S. 961–974. <https://doi.org/10.1121/1.1913202>
- [41] O'DONNELL, M.; BUSSE, L. J.; MILLER, J. G.: Piezoelectric Transducers. In: EDMONDS, P. D. (Hrsg.): *Ultrasonics*. New York: Academic Press, 1981, Kapitel 1, S. 29–65. [https://doi.org/10.1016/S0076-695X\(08\)60332-4](https://doi.org/10.1016/S0076-695X(08)60332-4)
- [42] BREAZEALE, M. A.; CANTRELL, J. H.; HEYMAN, J. S.: Ultrasonic Wave Velocity and Attenuation Measurements. In: EDMONDS, P. D. (Hrsg.): *Ultrasonics*. New York: Academic Press, 1981, Kapitel 2, S. 67–135. [https://doi.org/10.1016/S0076-695X\(08\)60333-6](https://doi.org/10.1016/S0076-695X(08)60333-6)
- [43] MEIER, K.: *Das Puls-Echo Verfahren für Präzisionsmessungen der Schallgeschwindigkeit in Fluiden*. Hamburg, Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr Hamburg, Fachbereich Maschinenbau, Habilitation, 2006
- [44] KAATZE, U.; EGGERS, F.; LAUTSCHAM, K.: Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution–techniques, selected applications and perspectives. In: *Measurement Science and Technology* 19 (2008), Nr. 6, S. 062001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/6/062001>

- [45] CEDRONE, N. P.; CURRAN, D. R.: Electronic Pulse Method for Measuring the Velocity of Sound in Liquids and Solids. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 26 (1954), Nr. 6, S. 963–966. <https://doi.org/10.1121/1.1907461>
- [46] GREENSPAN, M.; TSCHIEGG, C. E.: Sing-Around Ultrasonic Velocimeter for Liquids. In: *Review of Scientific Instruments* 28 (1957), Nr. 11, S. 897–901. <https://doi.org/10.1063/1.1715758>
- [47] MYERS, A.; MACKINNON, L.; HOARE, F. E.: Modifications to Standard Pulse Techniques for Ultrasonic Velocity Measurements. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 31 (1959), Nr. 2, S. 161–162. <https://doi.org/10.1121/1.1907687>
- [48] FORGACS, R. L.: Improvements in the Sing-Around Technique for Ultrasonic Velocity Measurements. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 32 (1960), Nr. 12, S. 1697–1698. <https://doi.org/10.1121/1.1907994>
- [49] YOUNGLOVE, B. A.: Speed of Sound in Fluid Parahydrogen. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 38 (1965), Nr. 3, S. 433–438. <https://doi.org/10.1121/1.1909707>
- [50] AINDOW, J. D.; CHIVERS, R. C.: A narrow-band sing-around ultrasonic velocity measurement system. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 15 (1982), Nr. 10, S. 1027–1030. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/15/10/019>
- [51] ERNST, S.; MARCZAK, W.; MANIKOWSKI, R.; ZOREBSKI, E.; ZOREBSKI, M.: A sing-around apparatus for group velocity measurements in liquids. Testing by standard liquids and discussion of the errors. In: *Acoustics letters* 15 (1992), Nr. 7, S. 123–130
- [52] YOUNGLOVE, B. A.: Velocity of Sound in Liquid Propane. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 86 (1981), Nr. 2, S. 165–170
- [53] MCSKIMIN, H. J.: Pulse Superposition Method for Measuring Ultrasonic Wave Velocities in Solids. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 33 (1961), Nr. 1, S. 12–16. <https://doi.org/10.1121/1.1908386>

- [54] MCSKIMIN, H. J.; ANDREATCH, P.: Analysis of the Pulse Superposition Method for Measuring Ultrasonic Wave Velocities as a Function of Temperature and Pressure. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 34 (1962), Nr. 5, S. 609–615. <https://doi.org/10.1121/1.1918175>
- [55] PAPADAKIS, E. P.: Absolute Accuracy of the Pulse-Echo Overlap Method and the Pulse-Superposition Method for Ultrasonic Velocity. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 52 (1972), Nr. 3B, S. 843–846. <https://doi.org/10.1121/1.1913187>
- [56] KAMEYAMA, H.: Experimental Study of Ultrasonic Velocity Measurement Using the Pulse Superposition Method. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 26 (1987), Nr. S1, S. 79–81. <https://doi.org/10.7567/JJAP.26s1.79>
- [57] KOZHEVNIKOV, V. F.; ARNOLD, D. I.; BRIGGS, M. E.; NAURZAKOV, S. P.; VINER, J. M.; TAYLOR, P. C.: A pulsed phase-sensitive technique for acoustical measurements. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 106 (1999), Nr. 6, S. 3424–3433. <https://doi.org/10.1121/1.428196>
- [58] WILLIAMS, J.; LAMB, J.: On the Measurement of Ultrasonic Velocity in Solids. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 30 (1958), Nr. 4, S. 308–313. <https://doi.org/10.1121/1.1909579>
- [59] PAPADAKIS, E. P.: Ultrasonic Phase Velocity by the Pulse-Echo-Overlap Method Incorporating Diffraction Phase Corrections. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 42 (1967), Nr. 5, S. 1045–1051. <https://doi.org/10.1121/1.1910688>
- [60] PAPADAKIS, E. P.: New, compact instrument for pulse-echo-overlap measurements of ultrasonic wave transit times. In: *Review of Scientific Instruments* 47 (1976), Nr. 7, S. 806–813. <https://doi.org/10.1063/1.1134757>
- [61] HORVÁTH-SZABÓ, G.; HØILAND, H.; HØGSETH, E.: An automated apparatus for ultrasound velocity measurements improving the pulse-echo-overlap method to a precision better than 0.5 ppm in liquids. In: *Review of Scientific Instruments* 65 (1994), Nr. 5, S. 1644–1648. <https://doi.org/10.1063/1.1144853>

- [62] ŽAK, A.; DZIDA, M.; ZORĘBSKI, M.; ERNST, S.: A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), Nr. 4, S. 1756–1765. <https://doi.org/10.1063/1.1150533>
- [63] PANTEA, C.; RICKEL, D. G.; MIGLIORI, A.; LEISURE, R. G.; ZHANG, J.; ZHAO, Y.; EL-KHATIB, S.; LI, B.: Digital ultrasonic pulse-echo overlap system and algorithm for unambiguous determination of pulse transit time. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005), Nr. 11, S. 114902. <https://doi.org/10.1063/1.2130715>
- [64] HOFFMANN, R.; WOLFF, M.: *Intelligente Signalverarbeitung 1: Signalanalyse*. 2. Aufl. Berlin: Springer, 2014 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45323-0>
- [65] SUGASAWA, S.: Time Difference Measurement of Ultrasonic Pulses Using Cross-Correlation Function between Analytic Signals. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), Nr. Part 1, 5B, S. 3299–3307. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.3299>
- [66] HOSODA, M.; TAKAGI, K.; OGAWA, H.; NOMURA, H.; SAKAI, K.: Rapid and Precise Measurement System for Ultrasonic Velocity by Pulse Correlation Method Designed for Chemical Analysis. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005), Nr. 5A, S. 3268–3271. <https://doi.org/10.1143/jjap.44.3268>
- [67] BOLLENGIER, O.; BROWN, J. M.; SHAW, G. H.: Thermodynamics of pure liquid water: Sound speed measurements to 700 MPa down to the freezing point, and an equation of state to 2300 MPa from 240 to 500 K. In: *The Journal of Chemical Physics* 151 (2019), Nr. 5, S. 054501. <https://doi.org/10.1063/1.5097179>
- [68] MURINGER, M. J. P.; TRAPPENIERS, N. J.; BISWAS, S. N.: The Effect of Pressure on the Sound Velocity and Density of Toluene and n-heptane up to 2600 bar. In: *Physics and Chemistry of Liquids* 14 (1985), Nr. 4, S. 273–296. <https://doi.org/10.1080/00319108508080991>

- [69] KORTBEEK, P. J.; MURINGER, M. J. P.; TRAPPENIERS, N. J.; BISWAS, S. N.: Apparatus for sound velocity measurements in gases up to 10 kbar: Experimental data for argon. In: *Review of Scientific Instruments* 56 (1985), Nr. 6, S. 1269–1273. <https://doi.org/10.1063/1.1137990>
- [70] MEIER, K.; KABELAC, S.: Speed of sound instrument for fluids with pressures up to 100 MPa. In: *Review of Scientific Instruments* 77 (2006), Nr. 12, S. 123903. <https://doi.org/10.1063/1.2400019>
- [71] GEDANITZ, H.; DÁVILA, M. J.; BAUMHÖGGER, E.; SPAN, R.: An apparatus for the determination of speeds of sound in fluids. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010), Nr. 4, S. 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.11.002>
- [72] BALL, S. J.; TRUSLER, J. P. M.: Speed of Sound of n-Hexane and n-Hexadecane at Temperatures Between 298 and 373 K and Pressures up to 100 MPa. In: *International Journal of Thermophysics* 22 (2001), Nr. 2, S. 427–443. <https://doi.org/10.1023/A:1010770730612>
- [73] BENEDETTO, G.; GAVIOSO, R. M.; ALBO, P. A. G.; LAGO, S.; RIPA, D. M.; SPAGNOLO, R.: A Microwave-Ultrasonic Cell for Sound-Speed Measurements in Liquids. In: *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), Nr. 6, S. 1651–1665. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-8586-3>
- [74] LIN, C.-W.; TRUSLER, J. P. M.: The speed of sound and derived thermodynamic properties of pure water at temperatures between (253 and 473) K and at pressures up to 400 MPa. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), Nr. 9, S. 094511. <https://doi.org/10.1063/1.3688054>
- [75] ALBO, G. P. A.; LAGO, S.; ROMEO, R.; LOREFICE, S.: High pressure density and speed-of-sound measurements in n-undecane and evidence of the effects of near-field diffraction. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 58 (2013), S. 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.025>
- [76] LAGO, S.; GIULIANO ALBO, P. A.; ROHDEN, C. von; RUDTSCH, S.: Speed of sound measurements in North Atlantic Seawater and IAPSO Standard Seawater up to 70 MPa. In: *Marine Chemistry* 177 (2015), S. 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.10.007>

- [77] WEGGE, R.; RICHTER, M.; SPAN, R.: Speed of sound measurements in deuterium oxide (D₂O) over the temperature range from (278.2 to 353.2) K at pressures up to 20 MPa. In: *Fluid Phase Equilibria* 418 (2016), S. 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.034>
- [78] YE, S.; ALLIEZ, J.; LAGOURETTE, B.; SAINT-GUIRONS, H.; ARMAN, J.; XANS, P.: Réalisation d'un dispositif de mesure de la vitesse et de l'atténuation d'ondes ultrasonores dans des liquides sous pression. In: *Revue de Physique Appliquée* 25 (1990), Nr. 6, S. 555–565. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01990002506055500>
- [79] HIGGS, R. W.; LITOVITZ, T. A.: Ultrasonic Absorption and Velocity in Molten Salts. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 32 (1960), Nr. 9, S. 1108–1115. <https://doi.org/10.1121/1.1908357>
- [80] GAŁKA, J.; SUSKI, L.; TOMCZYK, P.; VASILESCU, V.: Ultrasonic velocity and compressibility of molten cadmium + cadmium halide solutions. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 9 (1977), Nr. 7, S. 665–672. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90092-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90092-1)
- [81] MIKAMI, M.; ODAWARA, O.; KAWAMURA, K.: Sound velocity in heat transfer salt (mixture of molten sodium nitrate-potassium nitrate-sodium nitrite, 7/44/49 mol %) studied by an ultrasonic pulse-echo method. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 26 (1981), Nr. 4, S. 411–413. <https://doi.org/10.1021/je00026a019>
- [82] PETITET, J. P.; DENIELOU, L.; TUFEU, R.: Thermodynamic properties of molten nitrates under pressure obtained from velocity of sound. In: *Physica B+C* 144 (1987), Nr. 3, S. 320–330. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(87\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0378-4363(87)90013-1)
- [83] RAUTENBERG, J.; FAUSTMANN, H.; MÜNCH, M.: Utilizing Leaky Lamb Waves in an Acoustic Waveguide for the Measurement of Liquid Properties. In: *Proceedings Sensor 2013*, 2013, S. 74–79
- [84] VON ROHDEN, C.; FEHRES, F.; RUDTSCH, S.: Capability of pure water calibrated time-of-flight sensors for the determination of speed of sound in

- seawater. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 138 (2015), Nr. 2, S. 651–662. <https://doi.org/10.1121/1.4926380>
- [85] MEIER, K.; KABELAC, S.: Thermodynamic Properties of Propane. IV. Speed of Sound in the Liquid and Supercritical Regions. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 57 (2012), Nr. 12, S. 3391–3398. <https://doi.org/10.1021/je300466a>
- [86] MEIER, K.; KABELAC, S.: Measurements of the Speed of Sound in the Refrigerants HFC227ea and HFC365mfc in the Liquid Region. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (2013), Nr. 2, S. 446–454. <https://doi.org/10.1021/je301164d>
- [87] MEIER, K.; KABELAC, S.: Measurements of the Speed of Sound in Propene in the Liquid and Supercritical Regions. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (2013), Nr. 6, S. 1621–1628. <https://doi.org/10.1021/je301344y>
- [88] MEIER, K.; KABELAC, S.: Measurements of the Speed of Sound in Liquid Toluene. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (2013), Nr. 5, S. 1398–1406. <https://doi.org/10.1021/je4001697>
- [89] MEIER, K.; KABELAC, S.: Speed-of-Sound Measurements in Compressed Nitrogen and Dry Air. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (2016), Nr. 11, S. 3941–3951. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00720>
- [90] DUBBERKE, F. H.; RASCHE, D. B.; BAUMHÖGGER, E.; VRABEC, J.: Apparatus for the measurement of the speed of sound of ammonia up to high temperatures and pressures. In: *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), Nr. 8, S. 084901. <https://doi.org/10.1063/1.4891795>
- [91] WEGGE, R.; RICHTER, M.; SPAN, R.: Speed of Sound Measurements in Ethanol and Benzene over the Temperature Range from (253.2 to 353.2) K at Pressures up to 30 MPa. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 60 (2015), Nr. 5, S. 1345–1353. <https://doi.org/10.1021/je501065g>
- [92] Norm DIN EN 10027-2:2015-07 2015. *Bezeichnungssysteme für Stähle - Teil 2: Nummernsystem; Deutsche Fassung EN 10027-2:2015*

- [93] VON ROHDEN, C.; WEINREBEN, S.; FEHRES, F.: The sound speed anomaly of Baltic seawater. In: *Ocean Science* 12 (2016), Nr. 1, S. 275–283. <https://doi.org/10.5194/os-12-275-2016>
- [94] VERBAND DER TÜV E. V. (VdTÜV) (Hrsg.): *AD 2000-Regelwerk: Taschenbuch-Ausgabe 2011*. 7. Aufl. Berlin: Beuth, 2011. – ISBN 9783410223689
- [95] EG – EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN: *Richtlinie 97/23/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. Mai 1997 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Druckgeräte (ABl. L 181 vom 9.7.1997, S. 1, ABl. L 265 vom 27.9.1997, S. 110), die zuletzt durch die Verordnung (EG) Nr. 1882/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. September 2003 (ABl. L 284 vom 31.10.2003) geändert worden ist*. <https://data.europa.eu/eli/dir/1997/23/2003-11-20>,
- [96] PRESTON-THOMAS, H.: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). In: *Metrologia* 27 (1990), Nr. 1, S. 3–10. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>
- [97] REUTER, M.; ZACHER, S.: *Regelungstechnik für Ingenieure: Analyse, Simulation und Entwurf von Regelkreisen*. 12. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008 <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9504-2>
- [98] OHM, J.-R.; LÜKE, H. D.: *Signalübertragung: Grundlagen der digitalen und analogen Nachrichtenübertragungssysteme*. 12., aktualis. Aufl. Berlin: Springer, 2014 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-53901-5>
- [99] DUBBERKE, F. H.; BAUMHÖGGER, E.; VRABEC, J.: Burst design and signal processing for the speed of sound measurement of fluids with the pulse-echo technique. In: *Review of Scientific Instruments* 86 (2015), Nr. 5, S. 054903. <https://doi.org/10.1063/1.4921478>
- [100] BENEDETTO, G.; GAVIOSO, R. M.; ALBO, P. A. G.; LAGO, S.; RIPA, D. M.; SPAGNOLO, R.: Speed of Sound in Pure Water at Temperatures between 274 and 394 K and at Pressures up to 90 MPa. In: *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), Nr. 6, S. 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-8587-2>

- [101] LAGO, S.; ALBO, P. A. G.; RIPA, D. M.: Speed-of-Sound Measurements in n-Nonane at Temperatures between 293.15 and 393.15 K and at Pressures up to 100 MPa. In: *International Journal of Thermophysics* 27 (2006), Nr. 4, S. 1083–1094. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0079-5>
- [102] Norm ASTM D 1193:2006 2018. *Wasser für Analysezwecke*
- [103] Norm DIN ISO 3696:1991-06 1991. *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987*
- [104] THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: *Revised Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*. IAPWS R6-95(2018), 2018. <http://www.iapws.org/relguide/IAPWS95-2018.pdf>, Abruf: 27.04.2020
- [105] HANSEN, N.; MULLER, S. D.; KOUMOUTSAKOS, P.: Reducing the time complexity of the derandomized evolution strategy with covariance matrix adaptation (CMA-ES). In: *Evolutionary Computation* 11 (2003), Nr. 1, S. 1–18. <https://doi.org/10.1162/106365603321828970>
- [106] HANSEN, N.; AKIMOTO, Y.; BAUDIS, P.: *CMA-ES/pycma on Github*. Zenodo, <https://doi.org/10.5281/zenodo.2559634>, 2019
- [107] BOYER, R. (Hrsg.); WELSCH, G. (Hrsg.); COLLINGS, E. W. (Hrsg.): *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. 4. Aufl. Materials Park: ASM International, 2007. – ISBN 9781615834457
- [108] BCE SPECIAL CERAMICS GMBH: *Vergleichstabelle technischer Keramik*. <https://www.bce-special-ceramics.de/vergleich/bce-materialtabelle.htm>, Abruf: 27.04.2020
- [109] SAKAGUCHI, S.; MURAYAMA, N.; KODAMA, Y.; WAKAI, F.: The Piosson’s ratio of engineering ceramics at elevated temperature. In: *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991), Nr. 5, S. 282–284. <https://doi.org/10.1007/BF00735658>
- [110] WAKAI, F.; SAKAGUCHI, S.; MATSUNO, Y.: Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals. In: *Advanced Ceramic Materials* 1 (1986), Nr. 3, S. 259–263

- [111] SWAIN, M. V.; ROSE, L. R. F.: Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986), Nr. 7, S. 511–518. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04785.x>
- [112] LIU, S.; CHEN, I.: Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: I, Fatigue Damage, Fracture Origins, and Lifetime Prediction. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991), Nr. 6, S. 1197–1205. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04088.x>
- [113] RUIZ, L.; READEY, M. J.: Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 9, S. 2331–2340. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08980.x>
- [114] KERN, F.; STRUMBERGER, H.; GADOW, R.: Effects of Stabilizer Content and Sintering Conditions on Y-TZP Ceramics made from Stabilizer-Coated Nanopowders. In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 9 (2017), Nr. 1, S. 7–18. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00049>
- [115] KERN, F.: Evidence of Phase Transitions and Their Role in the Transient Behavior of Mechanical Properties and Low Temperature Degradation of 3Y-TZP Made from Stabilizer-Coated Powder. In: *Ceramics* 2 (2019), Nr. 2, S. 271–285. <https://doi.org/10.3390/ceramics2020022>
- [116] LINGVALL, F.; PIWAKOWSKI, B.; ZANG, G.-M.: *DREAM Toolbox*. Software. <http://www.signal.uu.se/Toolbox/dream/>. Version: 2.1.3, 2009, Abruf: 27.04.2020
- [117] WILLIAMS, A. O.: The Piston Source at High Frequencies. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 23 (1951), Nr. 1, S. 1–6. <https://doi.org/10.1121/1.1906722>
- [118] GITIS, M. B.; KHIMUNIN, A. S.: Diffraction Effects in Ultrasonic Measurements (Review). In: *Soviet Physics - Acoustics* 14 (1969), Nr. 4, S. 413–431
- [119] KHIMUNIN, A. S.: Numerical Calculation of the Diffraction Corrections for the Precise Measurement of Ultrasound Absorption. In: *Acta Acustica united with Acustica* 27 (1972), Nr. 4, S. 173–181

- [120] HARRIS, G. R.: Review of transient field theory for a baffled planar piston. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 70 (1981), Nr. 1, S. 10–20. <https://doi.org/10.1121/1.386687>
- [121] KHIMUNIN, A. S.: Numerical Calculation of the Diffraction Corrections for the Precise Measurement of Ultrasound Phase Velocity. In: *Acta Acustica united with Acustica* 32 (1975), Nr. 3, S. 192–200
- [122] HARRIS, G. R.: Transient field of a baffled planar piston having an arbitrary vibration amplitude distribution. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 70 (1981), Nr. 1, S. 186–204. <https://doi.org/10.1121/1.386671>
- [123] GREENSPAN, M.; TSCHIEGG, C. E.: Effect of Dissolved Air on the Speed of Sound in Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 28 (1956), Nr. 3, S. 501–501. <https://doi.org/10.1121/1.1908377>
- [124] GIBSON, Frederick W.: Measurement of the Effect of Air Bubbles on the Speed of Sound in Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 48 (1970), Nr. 5B, S. 1195–1197. <https://doi.org/10.1121/1.1912260>
- [125] EATON, G.; DAKIN, D. T.: Miniature time of flight sound velocimeter offers increased accuracy over sing-around technology and CTD instrumentation. In: *Oceanology international 96: the global ocean - towards operational oceanography, [5-8 March 1996, Brighton, UK], conference proceedings, Vol. 2*. New Malden: Spearhead Exhibitions, 1996, S. 55–64
- [126] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*. JCGM 100:2008 (2008). https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf, Abruf: 27.04.2020
- [127] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method*. JCGM 101:2008 (2008). http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf, Abruf: 27.04.2020

- [128] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Supplement 2 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Extension to any number of output quantities*. JCGM102:2011 (2011). http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_102_2011_E.pdf, Abruf: 27.04.2020
- [129] COX, M. G.: The evaluation of key comparison data. In: *Metrologia* 39 (2002), Nr. 6, S. 589–595. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/39/6/10>
- [130] FAHRMEIR, L.; HEUMANN, C.; KÜNSTLER, R.; PIGEOT, I.; TUTZ, G.: *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*. 8., überarb. und erg. Auflage. Berlin: Springer, 2016 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-50372-0>
- [131] RANDALL, C.R.: Ultrasonic measurements of the compressibility of solutions and of solid particles in suspension. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 8 (1932), Nr. 1, S. 79–99. <https://doi.org/10.6028/jres.008.009>
- [132] WOODBURN, J.: Experimental Determination of Velocity of Sound in Superheated Steam by Ultrasonics. In: *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers* 71 (1949), Nr. 1, S. 65–72
- [133] SMITH, A. H.; LAWSON, A. W.: The Velocity of Sound in Water as a Function of Temperature and Pressure. In: *The Journal of Chemical Physics* 22 (1954), Nr. 3, S. 351–359. <https://doi.org/10.1063/1.1740074>
- [134] LITOVITZ, T. A.; CARNEVALE, E. H.: Effect of Pressure on Sound Propagation in Water. In: *Journal of Applied Physics* 26 (1955), Nr. 7, S. 816–820. <https://doi.org/10.1063/1.1722101>
- [135] GREENSPAN, M.; TSCHIEGG, C. E.: Speed of sound in water by a direct method. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 59 (1957), Nr. 4, S. 249–254. <https://doi.org/10.6028/jres.059.028>
- [136] MCDADE, J. C.; PARDUE, D. R.; HEDRICH, A. L.; VRATARIC, F.: Sound Velocity in Water above 212 °F. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 31 (1959), Nr. 10, S. 1380–1383. <https://doi.org/10.1121/1.1907639>

- [137] WILSON, W. D.: Speed of Sound in Distilled Water as a Function of Temperature and Pressure. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 31 (1959), Nr. 8, S. 1067–1072. <https://doi.org/10.1121/1.1907828>
- [138] NEUBAUER, W. G.; DRAGONETTE, L. R.: Experimental Determination of the Freefield Sound Speed in Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 36 (1964), Nr. 9, S. 1685–1690. <https://doi.org/10.1121/1.1919265>
- [139] WOODBURN, J.: Velocity of Sound Measurements in High-Pressure Steam. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 36 (1964), Nr. 10, S. 1918–1921. <https://doi.org/10.1121/1.1919293>
- [140] MCSKIMIN, H. J.: Velocity of Sound in Distilled Water for the Temperature Range 20°–75° C. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 37 (1965), Nr. 2, S. 325–328. <https://doi.org/10.1121/1.1909330>
- [141] BARLOW, A. J.; YAZGAN, E.: Phase change method for the measurement of ultrasonic wave velocity and a determination of the speed of sound in water. In: *British Journal of Applied Physics* 17 (1966), Nr. 6, S. 807–819. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/17/6/316>
- [142] BARLOW, A. J.; YAZGAN, E.: Pressure dependence of the velocity of sound in water as a function of temperature. In: *British Journal of Applied Physics* 18 (1967), Nr. 5, S. 645–651. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/5/315>
- [143] CARNVALE, A.; BOWEN, P.; BASILEO, M.; SPRENKE, J.: Absolute Sound-Velocity Measurement in Distilled Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 44 (1968), Nr. 4, S. 1098–1102. <https://doi.org/10.1121/1.1911201>
- [144] NOVIKOV, I. I.; AVDONIN, V. I.: Velocity of Sound in Saturated and Superheated Steam. In: *Report to 7th International Conference Properties of Water and Steam, Tokyo, Japan, 1968*, 1968
- [145] WOODBURN, J.; FOSTYK, Y. I.: Acoustic measurements in high pressure superheated steam. In: *Report to 7th International Conference Properties of Water and Steam, Tokyo, Japan, 1968*, 1968

- [146] HEYDEMANN, P. L. M.; HOUCK, J. C.: Self-Consistent Ultrasonic Method for the Determination of the Equation of State of Liquids at Very High Pressures. In: *Journal of Applied Physics* 40 (1969), Nr. 4, S. 1609–1613. <https://doi.org/10.1063/1.1657820>
- [147] WILLIAMSON, R. C.: Echo Phase-Comparison Technique and Measurement of Sound Velocity in Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 45 (1969), Nr. 5, S. 1251–1257. <https://doi.org/10.1121/1.1911597>
- [148] DEL GROSSO, V. A.: Sound Speed in Pure Water and Sea Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 47 (1970), Nr. 3B, S. 947–949. <https://doi.org/10.1121/1.1911987>
- [149] ALEKSANDROV, A. A.; LARKIN, D. K.: An experimental determination of the velocity of sound in water within a wide range of temperature and pressure. In: *Teploènergetika* 23 (1976), Nr. 2, S. 75–78
- [150] GUPTA, R. N.; JAIN, P. C.; NANDA, V. S.: Speed of sound measurements in mixtures of H₂O and D₂O. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8 (1976), Nr. 7, S. 627–629. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90013-6)
- [151] KROEBEL, W.; MAHRT, K.-H.: Recent Results of Absolute Sound Velocity Measurements in Pure Water and Sea Water at Atmospheric Pressure. In: *Acta Acustica united with Acustica* 35 (1976), Nr. 3, S. 154–164
- [152] ROUCH, J.; LAI, C. C.; CHEN, S.-H.: High frequency sound velocity and sound absorption in supercooled water and the thermodynamic singularity at 228°K. In: *The Journal of Chemical Physics* 66 (1977), Nr. 11, S. 5031–5034. <https://doi.org/10.1063/1.433807>
- [153] TRINH, E.; APFEL, R. E.: Method for the measurement of the sound velocity in metastable liquids, with an application to water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 63 (1978), Nr. 3, S. 777–780. <https://doi.org/10.1121/1.381787>
- [154] TRINH, E.; APFEL, R. E.: The sound velocity in metastable liquid water under atmospheric pressure. In: *The Journal of Chemical Physics* 69 (1978), Nr. 9, S. 4245–4251. <https://doi.org/10.1063/1.437109>

- [155] ALEKSANDROV, A. A.; KOCHETKOV, A. I.: Experimental determination of ultrasonic velocity in water at temperatures of 266–423 K and pressures up to 100 MPa. In: *Teploènergetika* 26 (1979), Nr. 9, S. 65–66
- [156] ALEKSANDROV, A. A.; KOCHETKOV, A. I.: The Investigation of Sound Velocity in Water at High Pressures. In: STRAUB, J. (Hrsg.); SCHEFFLER, K. (Hrsg.): *Water and Steam – Their Properties and Current Industrial Applications: Proceedings of the 9th International Conference on the Properties of Water and Steam*. München: Pergamon press, 1979, S. 221–224
- [157] BACRI, J.-C.; RAJAONARISON, R.: Etude ultrasonore de l'eau en surfusion jusqu'à -26°C . In: *Journal de Physique Lettres* 40 (1979), Nr. 16, S. 403–405. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:019790040016040300>
- [158] EROKHIN, N. F.; KALYANOV, B. I.: Experimental investigation of the velocity of ultrasound in the critical region of water. In: *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 17 (1979), Nr. 2, S. 290–298
- [159] EVSTEFEEV, V. N.; SKRIPOV, V. P.; CHUKANOV, V. N.: Experimental determination of ultrasonic velocity in the superheated light and heavy water. In: *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 17 (1979), Nr. 2, S. 299–304
- [160] MAMEDOV, A. M.: Speed of ultrasound in water over a wide range of pressure and temperature. In: *Journal of engineering physics* 36 (1979), Nr. 1, S. 113–117. <https://doi.org/10.1007/BF00861303>
- [161] EROKHIN, N. F.; KALYANOV, B. I.: Extremal behavior of ultrasonic velocity and of some other quantities in supercritical region of water. In: *Teploènergetika* 27 (1980), Nr. 11, S. 50–52
- [162] TRINH, E.; APFEL, R. E.: Sound velocity of supercooled water down to -33°C using acoustic levitation. In: *The Journal of Chemical Physics* 72 (1980), Nr. 12, S. 6731–6735. <https://doi.org/10.1063/1.439134>
- [163] CONDE, O.; TEIXEIRA, J.; PAPON, P.: Analysis of sound velocity in supercooled H_2O , D_2O , and water-ethanol mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* 76 (1982), Nr. 7, S. 3747–3753. <https://doi.org/10.1063/1.443413>

- [164] PETITET, J. P.; TUFEU, R.; LE NEINDRE, B.: Determination of the thermodynamic properties of water from measurements of the speed of sound in the temperature range 251.15–293.15 K and the pressure range 0.1–350 MPa. In: *International Journal of Thermophysics* 4 (1983), Nr. 1, S. 35–50. <https://doi.org/10.1007/BF00504480>
- [165] CHÁVEZ, M.; SOSA, V.; TSUMURA, R.: Speed of sound in saturated pure water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 77 (1985), Nr. 2, S. 420–423. <https://doi.org/10.1121/1.391861>
- [166] PETITET, J. P.; DENIELOU, L.; TUFEU, R.; LE NEINDRE, B.: Velocity of sound in supercritical water up to 700°C and 300 MPa. In: *International Journal of Thermophysics* 7 (1986), Nr. 5, S. 1065–1075. <https://doi.org/10.1007/BF00502378>
- [167] FUJII, K.-I.: Accurate measurements of the sound velocity in pure water under high pressure. In: *Proceedings of the 12th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, 1994*. New York: Plenum Press, 1995, S. 19
- [168] BELOGOL'SKII, V. A.; SEKOYAN, S. S.; SAMORUKOVA, L. M.; STEFANOV, S. R.; LEVTSOV, V. I.: Pressure dependence of the sound velocity in distilled water. In: *Measurement Techniques* 42 (1999), Nr. 4, S. 406–413. <https://doi.org/10.1007/BF02504405>
- [169] TASCHIN, A.; BARTOLINI, P.; ERAMO, R.; TORRE, R.: Supercooled water relaxation dynamics probed with heterodyne transient grating experiments. In: *Physical Review E* 74 (2006), Nr. 3, S. 031502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.031502>
- [170] VANCE, S.; BROWN, J. M.: Sound velocities and thermodynamic properties of water to 700 MPa and –10 to 100 °C. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 127 (2010), Nr. 1, S. 174–180. <https://doi.org/10.1121/1.3257223>
- [171] TASCHIN, A.; CUCINI, R.; BARTOLINI, P.; TORRE, R.: Does there exist an anomalous sound dispersion in supercooled water? In: *Philosophical Magazine*

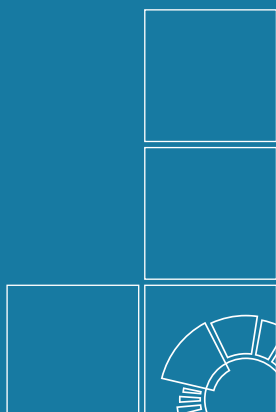
- 91 (2011), Nr. 13–15, S. 1796–1800. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.522215>
- [172] HIDALGO BALTASAR, E.; TARAVILLO, M.; BAONZA, V. G.; SANZ, P. D.; GUIGNON, B.: Speed of Sound in Liquid Water from (253.15 to 348.15) K and Pressures from (0.1 to 700) MPa. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011), Nr. 12, S. 4800–4807. <https://doi.org/10.1021/je200668a>
- [173] LI, Z.; ZHU, J.; LI, T.; ZHANG, B.: An absolute instrument for determination of the speed of sound in water. In: *Review of Scientific Instruments* 87 (2016), Nr. 5, S. 055107. <https://doi.org/10.1063/1.4949500>
- [174] STIMSON, H.: International practical temperature scale of 1948. Text revision of 1960. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry* 65A (1961), S. 139. <https://doi.org/10.6028/jres.065A.017>
- [175] COMITÉ INTERNATIONAL DES POI MESURES: The International Practical Temperature Scale of 1968 Amended Edition of 1975. In: *Metrologia* 12 (1976), Nr. 1, S. 7–17. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/12/1/003>
- [176] DOUGLAS, T. B.: Conversion of existing calorimetrically determined thermodynamic properties to the bases of the International Practical Scale of 1968. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry* 73A (1969), S. 451–470
- [177] RUSBY, R. L.; HUDSON, R. P.; DURIEUX, M.: Revised Values for $(t_{90} - t_{68})$ from 630 °C to 1064 °C. In: *Metrologia* 31 (1994), Nr. 2, S. 149–153. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/31/2/009>
- [178] HOLTEN, V.; SENGERS, J. V.; ANISIMOV, M. A.: Equation of State for Supercooled Water at Pressures up to 400 MPa. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 43 (2014), Nr. 4, S. 043101. <https://doi.org/10.1063/1.4895593>
- [179] WAGNER, W.; THOL, M.: The Behavior of IAPWS-95 from 250 to 300 K and Pressures up to 400 MPa: Evaluation Based on Recently Derived Property Data. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 44 (2015), Nr. 4, S. 043102. <https://doi.org/10.1063/1.4931475>

- [180] MATHIESON, J. G.; CONWAY, B. E.: Ultrasonic velocity in water-deuterium oxide mixtures. Basis for deuterium determination in water solutions. In: *Analytical Chemistry* 44 (1972), Nr. 8, S. 1517–1520. <https://doi.org/10.1021/ac60316a045>
- [181] CHEN, C.-T.; MILLERO, F. J.: Speed of sound in deuterium oxide relative to normal water as a function of temperature and pressure. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 62 (1977), Nr. 3, S. 553–557. <https://doi.org/10.1121/1.381573>
- [182] JR., D. R. M.; LAGEMANN, R. T.: A Precision Ultrasonic Interferometer for Liquids and some Velocities in Heavy Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 19 (1947), Nr. 6, S. 956–960. <https://doi.org/10.1121/1.1916646>
- [183] HEUSINGER, P.-P.: Schallgeschwindigkeit in leichtem und schwerem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. In: *Naturwissenschaften* 36 (1949), Nr. 9, S. 279–280. <https://doi.org/10.1007/BF00584981>
- [184] PANCHOLY, M.: Temperature Variation of Velocity and Absorption Coefficient of Ultrasonic Waves in Heavy Water (D₂O). In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 25 (1953), Nr. 5, S. 1003–1006. <https://doi.org/10.1121/1.1907192>
- [185] WILSON, W. D.: Speed of Sound in Heavy Water as a Function of Temperature and Pressure. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 33 (1961), Nr. 3, S. 314–316. <https://doi.org/10.1121/1.1908648>
- [186] FINE, R. A.; MILLERO, F. J.: The high pressure *PVT* properties of deuterium oxide. In: *The Journal of Chemical Physics* 63 (1975), Nr. 1, S. 89–95. <https://doi.org/10.1063/1.431070>
- [187] ALEKSANDROV, A. A.; LARKIN, D. K.: Experimental Determination of Ultrasonic Velocity in Heavy Water Within a Wide Range of Temperatures and Pressures. In: *Teploènergetika* 24 (1977), Nr. 1, S. 73–75
- [188] ALEKSANDROV, A. A.; LARKIN, D. K.: Speed of sound, isochoric heat capacity, and coefficient of isothermal compression of heavy water at atmospheric

- pressure. In: *Journal of Engineering Physics* 34 (1978), Nr. 1, S. 73–75.
<https://doi.org/10.1007/BF00863695>
- [189] EROKHIN, N. F.; KOMPANIETS, V. I.: Sonic speed in heavy water on saturation line and law of corresponding states. In: *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 18 (1980), Nr. 6, S. 1172–1175
- [190] MARCZAK, W.: Speed of Ultrasound, Density, and Adiabatic Compressibility for 2-Methylpyridine + Heavy Water in the Temperature Range 293 K to 313 K. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 44 (1999), Nr. 3, S. 621–625.
<https://doi.org/10.1021/je980285j>
- [191] IVANOV, E. V.; LEBEDEVA, E. Y.; ABROSIMOV, V. K.: Temperature Dependence of Speeds of Sound for Solutions of Some Tetraalkylammonium Bromides in H₂O and D₂O at Temperatures in the Range (283.15 to 338.15) K. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 54 (2009), Nr. 9, S. 2777–2779.
<https://doi.org/10.1021/je800908h>
- [192] THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: *Revised Release on the IAPWS Formulation 2017 for the Thermodynamic Properties of Heavy Water*. IAPWS R16-17(2018), 2018.
<http://www.iapws.org/relguide/Heavy-2018.pdf>, Abruf: 27.04.2020
- [193] HERRIG, S.; THOL, M.; HARVEY, A. H.; LEMMON, E. W.: A Reference Equation of State for Heavy Water. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 47 (2018), Nr. 4, S. 043102. <https://doi.org/10.1063/1.5053993>
- [194] THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: *Revised Release on the IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Heavy Water Substance*. IAPWS R3-84(2005), 2005
- [195] BLAHUT, A.; HYKL, J.; PEUKERT, P.; VINŠ, V.; HRUBÝ, J.: Relative density and isobaric expansivity of cold and supercooled heavy water from 254 to 298 K and up to 100 MPa. In: *The Journal of Chemical Physics* 151 (2019), Nr. 3, S. 034505. <https://doi.org/10.1063/1.5100604>

-
- [196] WEISSLER, A.; DEL GROSSO, V. A.: The Velocity of Sound in Sea Water. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 23 (1951), Nr. 2, S. 219–223. <https://doi.org/10.1121/1.1906748>
- [197] DEL GROSSO, V. A.: The velocity of sound in sea water at zero depth. 1952 (4002). – Forschungsbericht
- [198] WILSON, W. D.: Speed of Sound in Sea Water as a Function of Temperature, Pressure, and Salinity. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 32 (1960), Nr. 6, S. 641–644. <https://doi.org/10.1121/1.1908167>
- [199] MILLERO, F. J.; KUBINSKI, T.: Speed of sound in seawater as a function of temperature and salinity at one atmosphere. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 57 (1975), Nr. 2, S. 312–319. <https://doi.org/10.1121/1.380462>
- [200] CHEN, C.-T.; MILLERO, F. J.: Speed of sound in seawater at high pressures. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 62 (1977), Nr. 5, S. 1129–1135. <https://doi.org/10.1121/1.381646>
- [201] MILLERO, F. J.; HUANG, F.: The compressibility of seawater from 0 to 95 °C at 1 atm. In: *Marine Chemistry* 126 (2011), Nr. 1, S. 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.003>
- [202] KNUDSEN, M.: *Hydrographische Tabellen*. Hamburg: L. Friederichsen & CO., 1901
- [203] FORCH, C.; KNUDSEN, M.; SØRENSEN, S. P. L.: *Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen*. København: Bianco Lunos Bogtrykkeri, 1902 (Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Sjette Række. Naturvidenskabelig og Matematisk Afdeling. Tolvte Bind, 1.)
- [204] JPOTS: The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. In: *Tenth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards (JPOTS)*, Sidney, B.C., Canada, 1-5 September 1980. *Unesco technical papers in marine science* 36. Paris: Unesco, 1981, S. 13–21

- [205] MILLERO, F. J.; LI, X.: Comments on “On equations for the speed of sound in seawater” [J. Acoust. Soc. Am. 93, 255–275 (1993)]. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 95 (1994), Nr. 5, S. 2757–2759. <https://doi.org/10.1121/1.409844>
- [206] FEISTEL, R.: A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater. In: *Progress in Oceanography* 58 (2003), Nr. 1, S. 43–114. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(03\)00088-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(03)00088-0)

**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

Vertrieb:

Fachverlag NW in der
Carl Schünemann Verlag GmbH

Zweite Schlachtpforte 7
28195 Bremen

Telefon: (04 21) 369 03-0
Telefax: (04 21) 369 03-63
www.schuenemann-verlag.de