

Kapitel 3

Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

3.1 Messmethodik

Zur Durchführung der Experimente wird eine Transienten-Methode nach Schilling verwendet (1999). Der Messaufbau ist in einem Ofen platziert, mit dem Temperaturen bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden können. Damit ist die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur möglich. Das hier angewandte Verfahren ist eine dynamische Methode, bei der ein Temperaturanstieg durch einen Heizpuls auf einer Seite der Probe erzeugt wird. Das dadurch entstandene thermische Ungleichgewicht bewirkt einen Temperatursausgleich innerhalb der Probe. Der zeitliche Verlauf dieses Prozesses wird auf der anderen Seite der Probe bestimmt. Zur Erzeugung eines Temperaturunterschiedes wird ein Wärmeimpuls von mehreren Sekunden Länge verwendet. Durch die Versuchsführung und die hohe Zeit- und Temporaturauflösung, kann der Wärmetransport durch die Probe in unterschiedliche Mechanismen unterteilt werden. In Abb. 3.1 sind die unterschiedlichen Mechanismen und deren Anteile am gesamten Wärmetransport dargestellt.

Direkter Anteil durch Strahlung: In transparenten oder semitransparenten Mineralen kann ein Teil der Wärmestrahlung die Probe mit Lichtgeschwindigkeit durchqueren (in Abb. 3.1 mit (1) bezeichnet). Ein Thermoelement auf der Rückseite der Probe zeichnet den Wärmeimpuls auf, ohne dass es zu einer messbaren zeitlichen Verzögerung durch die Materialeigenschaften kommt.

Ballistischer Anteil: Durchquert die direkte Strahlung die Probe, wird ein Teil der Wärmestrahlung innerhalb der Probe vom Kristallgitter absorbiert und in Gitterschwingungen (Phononen) umgewandelt. Diese innerhalb der Probe erzeugten Phononen legen einen kürzeren Weg zurück als Phononen, die an der Probenoberfläche entstanden sind. In Abb. 3.1

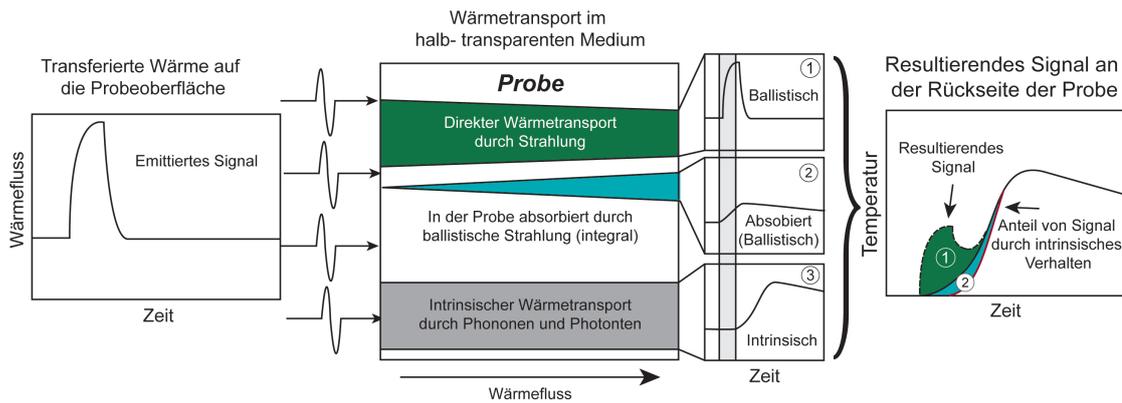


Abbildung 3.1: Der Einfluss der unterschiedlichen Mechanismen des Wärmetransportes auf das Messsignal (Höfer and Schilling, 2002).

ist der ballistische Anteil des Wärmetransportes mit (2) gekennzeichnet.

Intrinsic Anteil: Das Ziel dieser Experimente ist die Bestimmung des intrinsic Wärmetransportes in Karbonaten. Dieser Mechanismus ist allein von den Eigenschaften des Kristallgitters abhängig (in Abb. 3.1 mit (3) bezeichnet). Die Wärme wird in der Hauptsache durch Phononen, die an der Probenoberfläche entstanden sind, durch die Probe transportiert.

Durch die Versuchsführung werden die durch Wärmestrahlung induzierten Prozesse effektiv unterdrückt. Der untersuchte intrinsic Anteil des Wärmetransportes erfolgt mehr oder weniger nur durch Phononen.

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Für die Messung wird die Probe in der Apparatur zur Temperaturleitfähigkeitsbestimmung platziert. In Abb. 3.2 ist die Anordnung, der für die Messung relevanten Elemente in der Apparatur dargestellt. Die Probe ist auf einem Probenhalter – einem Dreifuß – zentral im Ofen platziert. Damit wird der direkte Kontakt zwischen Probe und Apparatur minimiert. Zwei der Füße bestehen aus Keramik und sind Teil einer Vier-Loch-Kapillare, die ein Differenzthermoelement enthält. Der dritte Fuß ist der obere Messpunkt des Differenzthermoelementes.

Der doppelgewickelte Ofen verursacht nur minimale Induktion in der Probe. Um die Messung vor elektromagnetischer Strahlung abzuschirmen, wird ein Edeltahlutubus über den Messaufbau gestellt. Oberhalb der Probe ist eine Heizwendel installiert. Mit der Heizwendel wird ein Heizpuls erzeugt. Nach dem Emittieren des Heizpulses und der darauf folgenden Energieabsorption, kommt es zu einem Temperaturengleichungsprozess innerhalb der Probe. Durch die Puls-

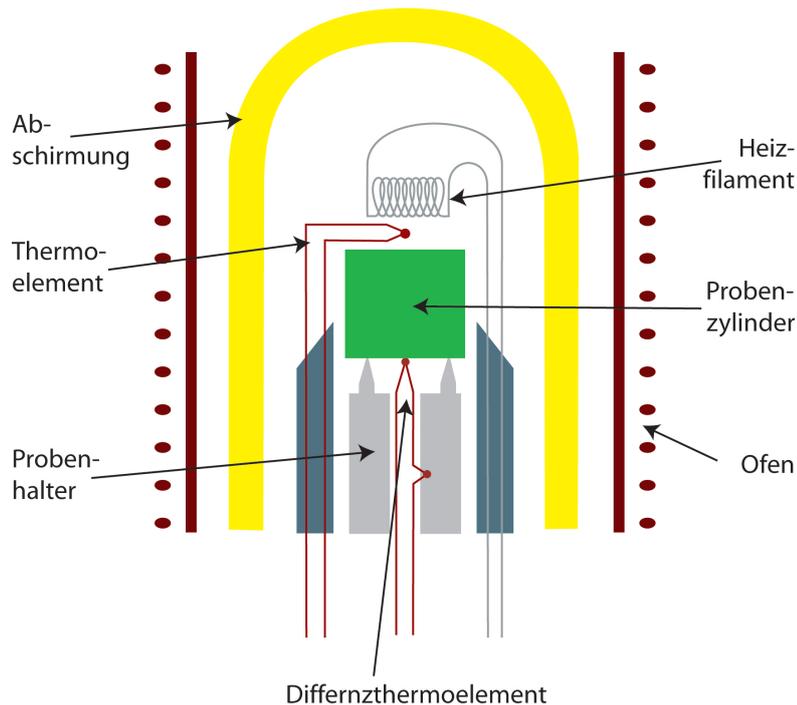


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau.

länge von mehreren Sekunden Dauer wird der Temperaturgradient in der Probe gering gehalten. Dadurch sind auch Messungen nahe an Phasenumwandlungen möglich (Schilling, 1999). Um die emittierte Energie zu quantifizieren ist ein schnell ansprechendes Ni/ NiCr- Thermoelement (Typ K) zwischen Heizwendel und Probe platziert. Alle drei Elemente sind nahe aneinander angeordnet, jedoch ohne Kontakt zueinander. An der Rückseite der Probe ist ein zweites, schnell ansprechendes, Differenzthermoelement (Typ K) mit direktem Kontakt zur Oberfläche der Probe installiert. Es erfasst die Temperaturdifferenz zwischen dem Messpunkt an der Probenoberfläche und einem Referenzpunkt ca. 40 mm unterhalb der Probe im Ofen. Das gemessene Temperatursignal des Differenzthermoelementes wird 10.000 fach verstärkt. Da es im Ofen einen Temperaturgradienten von einigen Kelvin gibt, misst das Differenzthermoelement nicht nur den Temperaturanstieg in der Probe, sondern auch den Temperaturgradienten zwischen beiden Messpunkten. Bei höheren Temperaturen ist die Gefahr sehr groß, dass der gemessene Wert außerhalb des Arbeitsbereiches des Verstärkers (0 V bis 50 μ V) für das Signal des Differenzthermoelementes liegt. Durch das Erzeugen einer Gegenspannung (Kompensationsspannung) wird der Arbeitsbereich des Verstärker verschoben. Die Einstellung des Messbereiches wird durch die Einspeisung einer Kompensationsspannung in den Differenzthermoelementverstärker durchgeführt. Dabei wird die eingespeiste Spannung solange erhöht, bis der kompensierte und verstärkte Spannungs-

wert einen vorher festgelegten Grenzwert erreicht hat und der Verstärker in einem optimalen Messbereich arbeiten kann.

Das Temperatursignal des Thermoelementes zwischen Heizwendel und Probe wird ebenfalls verstärkt. Da die Spannung des Heizsignales jedoch stärker als die des Differenzthermoelementes ist, wird es nur 100-fach verstärkt. Beide verstärkten Temperatursignale liegen nach der Verstärkung im selben Spannungsbereich und werden anschließend gefiltert. Als Analogfilter wird ein 2-Kanal-Butterworthfilter 4. Ordnung verwendet. Die derartig aufbereiteten Temperatursignale werden von einem Computer synchron erfasst, aufbereitet, digital gefiltert und gespeichert.

Während der eigentlichen Messung sind verschiedene Prozesse zu steuern und mehrere Werte synchron zu erfassen. Dazu gehören die Kompensation des Differenzthermoelementverstärkers, das Schalten des Heizpulses, sowie die Datenerfassung und Datenspeicherung. Dazu wurde ein umfangreiches Programm mit LabView[®] geschrieben. In Abhängigkeit von der Art der Messung – Einzelmessung, Messreihe oder temperaturabhängige Messreihe – gibt es verschiedene Versionen des Messprogramms. Das Programm zur temperaturabhängigen Messung enthält im Unterschied zum Programm „Einzelmessung“ ein Modul zum Eingeben bzw. Aufrufen eines Temperaturprogrammes. Außerdem gibt es die Möglichkeit Änderung von Messparametern, wie die Pulslänge und Pulsintensität, vorzunehmen. Durch das Messprogramm wird nach der Erfassung und Aufbereitung der Messdaten eine Datei erzeugt. Diese Datei kann mit einer speziellen Programmroutine ausgewertet oder von diversen Programmen eingelesen und dargestellt werden.

Das Messprogramm läuft in mehreren Schritten ab. Auf der Benutzeroberfläche können probenspezifische Angaben gemacht werden. Die Angabe der Probenabmessungen sind für die Auswertung notwendig und somit zwingend einzugeben. Alle diese Eingaben werden nach der Messung, der zu erzeugenden Datei hinzugefügt. Dadurch wird auch die Zuordnung der Messung zu einer bestimmten Probe und Messung erleichtert. Bei Messreihen wird dem vorgegebenen Dateinamen automatisch eine fortlaufende Nummer angehängt, so dass auch eine große Zahl von Messungen automatisch erfolgen kann. Das verwendete Messprogramm ist im Anhang enthalten.

3.2 Probenpräparation

Um die Anisotropie eines Materials zu bestimmen, wurde das Probenmaterial entsprechend der kristallographischen Achsen orientiert. Die Proben wurden visuell, anhand von gut ausgebildeten Kristallflächen orientiert. Die Genauigkeit der visuell orientierten Proben ist besser als $\pm 2^\circ$. Einige Karbonatproben (Rhodochrosit, Smithsonit, Witherit und Strontianit) lagen in Form

von radialstrahlig gewachsenen Mineralaggregaten vor. Diese Proben wurden anhand der bevorzugten Wachstumsrichtung orientiert. Die experimentell bestimmten Temperaturleitfähigkeiten konnten daher keiner kristallographischen Orientierung zugeordnet werden, sondern repräsentieren maximale und minimale Werte in Bezug auf das Wachstumsverhalten der Minerale.

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit stellt keine speziellen Anforderungen in Bezug auf die Probengröße oder Probenform. Um exakte Messungen durchführen zu können, sind jedoch planparallele und gut polierte Stirnflächen notwendig. Die Genauigkeit der Parallelität liegt bei $\pm 0,5^\circ$. Die Ausbildung der Seitenflächen ist nur von geringer Bedeutung für die Messungen. Die Probenkörper weisen nach der Präparation unterschiedliche Formen, Würfel, Zylinder o.a., auf. Nachdem die Orientierung und Präparation der Proben erfolgt ist, wird die Orientierung der Probenkörper mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen überprüft.

Abhängig von der Probenmenge wird eine der drei folgenden Präparationsmethoden angewendet:

- A → das Herstellen von Bohrkernen,
- B → der Herstellen von würfelförmigen Messkörpern,
- C → der Herstellung unregelmäßiger Probenkörper.

Die Herstellung von Bohrkernen

Wenn genügend Probenmaterial vorhanden ist, werden orientierte Bohrkernen mit einem Durchmesser von 8 – 13 mm hergestellt. Diese Bohrkern müssen mit Hilfe einer exakt parallel schneidenden Säge, in 9 – 12 mm lange Zylinder gesägt werden. Anschließend werden die entstandenen Flächen geschliffen und poliert.

Die Herstellung von würfelförmigen Messkörpern

Bei kleinen Probenmengen ist es jedoch notwendig den Materialverlust so gering wie möglich zu halten. Mit Hilfe einer parallel schneidenden Säge wird das Probenmaterial schrittweise in Würfel geteilt. Die entstandenen Flächen müssen anschließend geschliffen und poliert werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass es möglich ist mehrere Messungen in unterschiedliche kristallographische Richtungen an der selben Probe vornehmen zu können. Die Anisotropie eines Materials kann damit bei Raumtemperatur mit Hilfe eines einzelnen Messkörpers bestimmt werden. Andererseits ist diese Art der Präparation sehr zeitaufwendig. Bei Messungen der Temperaturleitfähigkeit bei hohen Temperaturen kann eine Probe nur einmal verwendet werden. Beim

Abkühlen der Probe entstehen Mikrorisse, die den thermischen Widerstand an den Korngrenzen erhöht und damit zu einer Verminderung der Temperaturleitfähigkeit führt.

Die Herstellung von Proben mit unregelmäßigen Seitenflächen

Ist nicht genügend Material vorhanden um Würfel zu präparieren, wird die Probe orientiert und anschließend mit planparallelen Flächen versehen. Diese Flächen werden abschließend geschliffen und poliert. Die unregelmäßigen Seitenflächen dieser Körper verfälschen die Messergebnisse nicht nachweisbar, da die Probe freistehend in der Apparatur platziert wird.

3.3 Datenauswertung

Der typische Verlauf einer Temperatur- Zeit- Kurve einer einzelnen Messung ist in Abb. 3.3 dargestellt. Zur Auswertung werden keine absoluten Temperaturen benötigt (ähnlich wie bei „Flash- Experimenten“, Parker et al., 1961).

Die übertragene Wärme ist eine irreguläre Funktion der Zeit. Aus diesem Grund gibt es keine einfache mathematische Lösung der Temperaturantwort auf der Rückseite der Probe. Die Temperatur- Zeit- Kurve, die mit dem Thermoelement (1) aufgezeichnet wird (Heizpuls), benutzt man, um eine Temperatur- Zeit- Kurve des Temperaturverlaufes an der Rückseite der Probe zu simulieren. Dazu wird eine Finite- Differenz- Methode verwendet (Schilling, 1999). Bis zu 100 „Finite Elemente“ gleicher Größe werden zur Berechnung eines eindimensionalen Wärmeflusses nach Gl. 3.1 verwendet (Höfer and Schilling, 2002).

$$dT = D \frac{\Delta T}{\Delta x^2} \Delta t. \quad (3.1)$$

Mit dieser Formel wird die Änderung der Temperatur eines Elementes dT für ein finites Zeitintervall Δt zwischen zwei einzelnen Elementen berechnet. Dabei steht Δx für den Abstand und ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen zwei Finiten Elementen. Der Wert der Temperaturleitfähigkeit D wird systematisch geändert, um die beste Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Temperatur- Zeit- Kurve zu finden (Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate). In Abb. 3.3 ist ein Beispiel für die Qualität einer solchen Kurvenanpassung dargestellt. Die Gerade zeigt einen linearen Anstieg bei einer Steigung von eins; d.h. die berechnete Kurve stimmt optimal mit der berechneten Temperatur- Zeit- Kurve überein. Die Finite- Differenz- Methode erlaubt auch den Wärmeverlust über die Probenoberfläche, durch Strahlung und Konduktion, zu berücksichtigen. Durch den geringen thermischen Gradienten zwischen Probe und der Gleichgewichtstemperatur des Ofens ($< 10 K$) kann der Wärmeverlust an der Probenoberfläche mit einer linearen Funktion ($\Delta T \propto \Delta Q$) angenähert werden. Der relative Wärmeverlust der

Probe wird aus dem letzten Drittel der gemessenen Temperatur- Zeit- Kurve bestimmt und ist abhängig von den experimentellen Bedingungen (Probengeometrie, Temperatur, Abstrahlcharakteristik der Oberfläche).

3.3.1 Messgenauigkeit

Abhängig von der Probengeometrie, der Temperatur und der Homogenität der Proben beträgt die Reproduzierbarkeit der Methode zwischen 1 und 3% (Schilling, 1998, 1999). Die externe Genauigkeit berechnet sich aus Ungenauigkeiten der Auswertungsroutine ($\ll 1\%$) und der Messung der Probenlänge ($\ll 1\%$). Die Wärmeabsorption durch die Probenoberfläche und das Thermoelement ist unterschiedlich und darüber hinaus temperaturabhängig. Diese Ungenauigkeit wird mit maximal 2% angenommen. Die verwendeten Thermoelemente (Typ K) weisen bei geringen Temperaturen ein nicht lineares Verhalten auf, das einen Fehler von $< 0,5\%$ bedingen kann. Daraus ergibt sich, bei einer Annahme einer statistischen Verteilung der Fehler (Fehlerfortpflanzung), eine externe Genauigkeit der Methode von $< 5\%$ (Schilling, 1998, 1999).

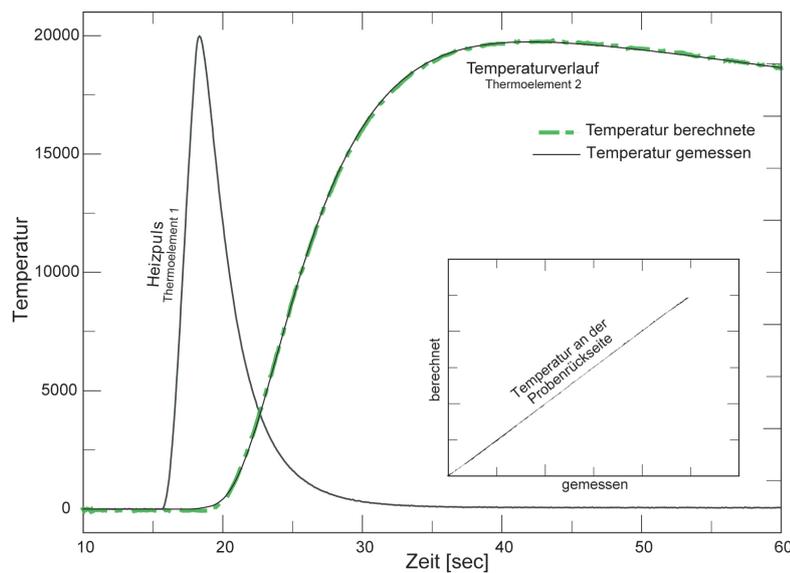


Abbildung 3.3: Temperatur- Zeit- Kurve einer Messung bei Raumtemperatur (Dolomit). Dargestellt sind die zwei Messkurven der Thermoelemente (durchgezogene Linien) und die berechnete Kurve (gebrochene Linie). Das eingeschobene Diagramm zeigt die Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Kurve.

