

Metrologische Apparaturen zur Messung thermophysikalischer Materialeigenschaften bei sehr hohen Temperaturen im EU-Projekt Hi-TRACE

Kevin Knopp, Amir Shandy, Jochen Manara, Stephan Vidi, Jürgen Hartmann

Short Facts

Projektlaufzeit: 01.07.2018–31.12.2021

Fördersumme: 1,6 Mio. €, FHWS 116 T €

Förderträger: EU (FKZ-17IND11)

1 EINLEITUNG

Industriezweige wie die Glas-Industrie, die Kraftwerkstechnik sowie die Luft- und Raumfahrt-technik müssen kontinuierlich neue Methoden entwickeln, sowie bestehende Verfahren optimieren, um in ihren Bereichen wettbewerbsfähig zu sein bzw. neue Anforderungen an Umwelt- und Klimaschutz zu erfüllen. Dies beinhaltet oft die Entwicklung neuer Materialien, die leichter zu fabrizieren sind und sowohl mechanisch als auch thermisch höheren Belastungen standhalten. Für die genannten Industriezweige sind Prozesse mit hohen Betriebstemperaturen bis zu 3.000 °C kennzeichnend und damit ist die Kenntnis von Materialeigenschaften bei diesen extremen Temperaturen von großer Bedeutung. Auch wenn es bereits einige Messapparaturen für die Bestimmung von thermophysikalischen Materialdaten bei hohen Temperaturen gibt, muss die Rückführung dieser auf die SI Basiseinheiten gewährleistet werden, um die Zuverlässigkeit der gemessenen Daten für die Anforderung der genannten Branchen sicherzustellen.

Diese Aufgabe ist das Ziel des EMPIR-(European Metrology Programme for Innovation and Research) Projektes Hi-TRACE [1]. Hi-TRACE zielt darauf ab, Referenzapparaturen und neue Methoden für die Messung von thermophysikalischen Materialeigenschaften, (thermische Diffusivität, spezifische Wärme, Emissionsgrad und Schmelztemperatur) sowie der Haftung von Schichten über 1.000 °C zu bestimmen.

Das Projekt ist in vier technische Arbeitspakete (AP) unterteilt. In AP1 wird basierend auf dem Laser-Flash-Verfahren eine Methode zur Bestimmung der thermischen Diffusivität mit einer geplanten erweiterten Messunsicherheit von wenigen Prozent bis zu Temperaturen von 3.000 °C entwickelt. Daneben wird ein Ringvergleich mit den beteiligten Industriepartnern für diese Messgröße durchgeführt. Einwurf-Kalorimeter werden in AP2 entwickelt mit einer geplanten erweiterten Messunsicherheit von 0,5 % unterhalb und 1,5 % oberhalb 1.000 °C. Andere Messmethoden für die Kalorimetrie basierend auf der ohmschen oder gepulsten Laserheizung werden auf hohe Temperaturen hin angepasst und mit dem entwickelten Einwurf-Kalorimeter verglichen. In AP3 werden Emissionsgrade (normal spektral und gesamt hemisphärisch) mit einer zu entwickelnden Referenzapparatur gemessen. Auf induktiver, ohmscher und laser-basierter Heizung aufbauende Apparaturen werden entwickelt, um die Emissionsgrade und die Schmelztemperaturen bis zu 3.000 °C zu messen. In AP4 wird der thermische Kontaktwiderstand zwischen einzelnen Schichten, sowie zum Substrat ermittelt und es wird ein numerisches 3D-Modell für die thermische Ausbreitung in Zwei- und Dreischichtsysteme entwickelt, um die durchgeführten Messungen auswerten zu können. Als Referenzsysteme dienen sowohl Zweischichtsysteme aus einer keramischen Wärmedämmschicht auf Stahl als auch Dreischichtsysteme aus zwei hochleitfähigen Schichten (Graphit

und Kupfer) mit einer schlecht leitfähigen Zwischenschicht aus einem Kunststoffmaterial für niedrige Temperaturen und aus einer Keramik für hohe Temperaturen.

Die FHWS entwickelt in enger Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Zentrum für angewandte Energieforschung e.V. (ZAE) in diesem Projekt innovative Methoden zur Bestimmung der thermischen Diffusivität, des Emissionsgrades und des thermischen Kontaktwiderstandes. Im Abschnitt 2 werden die Methoden und erste Ergebnisse zur Bestimmung der thermischen Diffusivität präsentiert. In Abschnitt 3 folgt die Bestimmung der spezifischen Wärme. Abschnitt 4 ist der Messung des Emissionsgrades gewidmet und in Abschnitt 5 werden die Methoden zur Bestimmung des thermischen Widerstandes dargelegt.

2 THERMISCHE DIFFUSIVITÄT

Das von Parker et. al [2] Anfang der 1960-er Jahre zur Bestimmung der thermischen Diffusivität entwickelte Laser-Flash-Verfahren beruht auf der kurzzeitigen Erhitzung der Probenunterseite (Probenvorderseite) mittels eines Lasers und der Messung der Temperatur auf der Probenoberseite (Probenrückseite) mittels eines Infrarotdetektors (Abbildung 1). Aus dem zeitlichen Verlauf der Temperatur lässt sich die thermische Diffusivität α eines Materials durch Lösen der Wärmeleitungsgleichung berechnen. Zu deren einfachen Bestimmung in einem Einschichtsystem reicht es aus, die Zeit $t_{1/2}$ bis zum Erreichen der maximalen Temperaturerhöhung zu bestimmen und folgende Gl. (1) anzuwenden:

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

Für die Berechnung der thermischen Diffusivität α im eindimensionalen adiabatischen Fall gehen neben der erwähnten Zeit $t_{1/2}$ nur noch die Dicke d der Probe ein [2].

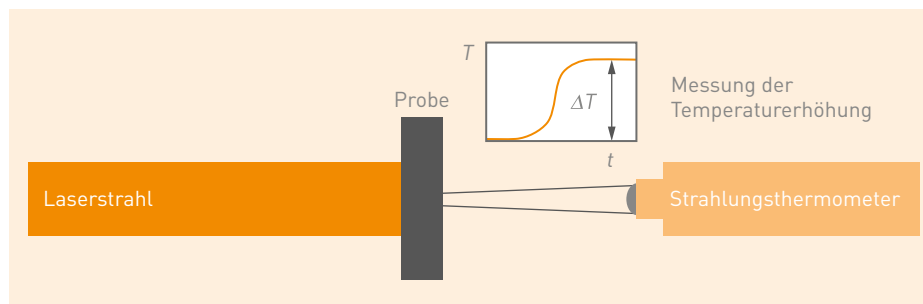


Abbildung 1: Prinzip des Laser-Flash-Verfahrens

Seit der Entwicklung der Laser-Flash-Methode wurde eine Vielzahl unterschiedlicher analytischer Lösungen für Ein- und Mehrschichtsysteme unter Berücksichtigung zusätzlicher Terme zur Beschreibung der Konvektions-, sowie Strahlungsverluste veröffentlicht (siehe z. B. [3]).

An der FHWS wurde eine konventionelle Laser-Flash-Apparatur von der Firma Netzsch so erweitert, dass neben der Detektion der Strahlung auf der Probenrückseite die Untersuchung der thermischen Materialeigenschaften auf der Probenvorderseite möglich ist. Nachfolgende Abbildung 2 zeigt eine Prinzipskizze der ExDyMa-Anlage (Experimentierplattform für dynamische Materialuntersuchung [4]) sowie dessen reale Umsetzung im Labor. Mithilfe dieses Aufbaus können nun Proben auf Vorder- und Rückseite – je nach Messaufgabe – simultan

durch Laserstrahlung angeregt und die von der Probe emittierte Strahlung detektiert werden. Dabei verfolgt die ExDyMa-Anlage u. a. das langfristige Ziel der Messung der thermischen Kontaktwiderstände an den Grenzflächen von Mehrschichtsystemen.

In Abbildung 2 (rechts) wurde die ExDyMa-Anlage auf Vorder- und Rückseite mit zwei Strahlungsthermometern des Typs Metis MQ22 (Spektralbereich $\lambda_{\text{Mess}} = 1,45 \mu\text{m} - 1,8 \mu\text{m}$) ausgestattet. Anschließend wurde ein einleitender Versuch zur späteren Identifizierung der Kontaktwiderstände durchgeführt, in dem eine einschichtige, auf beiden Seiten mit Graphitspray beschichtete, NiCrAl-Probe ($d = 4 \text{ mm}$) auf $904,6 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und von der Unterseite mit einem Laserpuls (Laserwellenlänge $\lambda_{\text{Laser}} = 1.064 \text{ nm}$, Pulslänge $\tau = 1 \text{ ms}$) bestrahlt wurde. Es erfolgte eine Aufzeichnung der Temperaturhübe auf Probenvorder- und rückseite, woraus sich die thermische Diffusivität der Probenvorder- und -rückseite berechnen lässt. Die Temperaturhübe sowie die Filtergebnisse sind aus Abbildung 3 zu entnehmen.

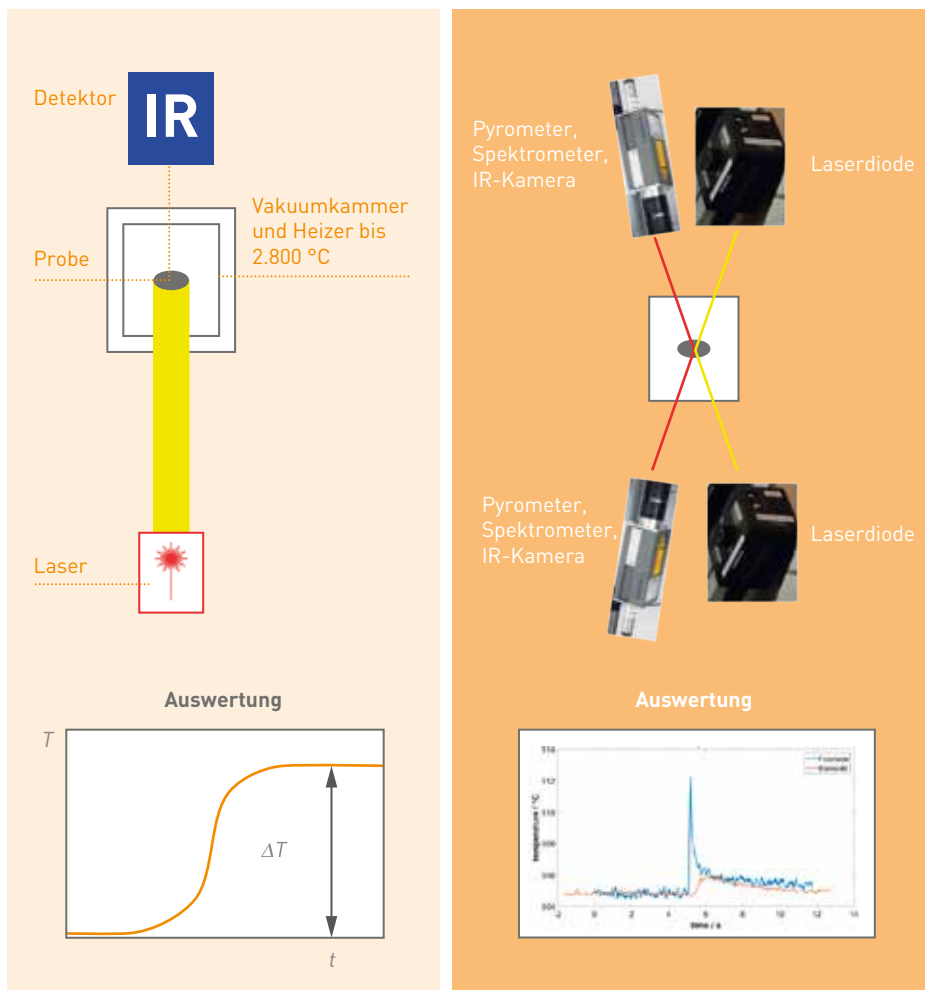


Abbildung 2: Prinzip des ExDyMa (oben), reale Umsetzung (links)

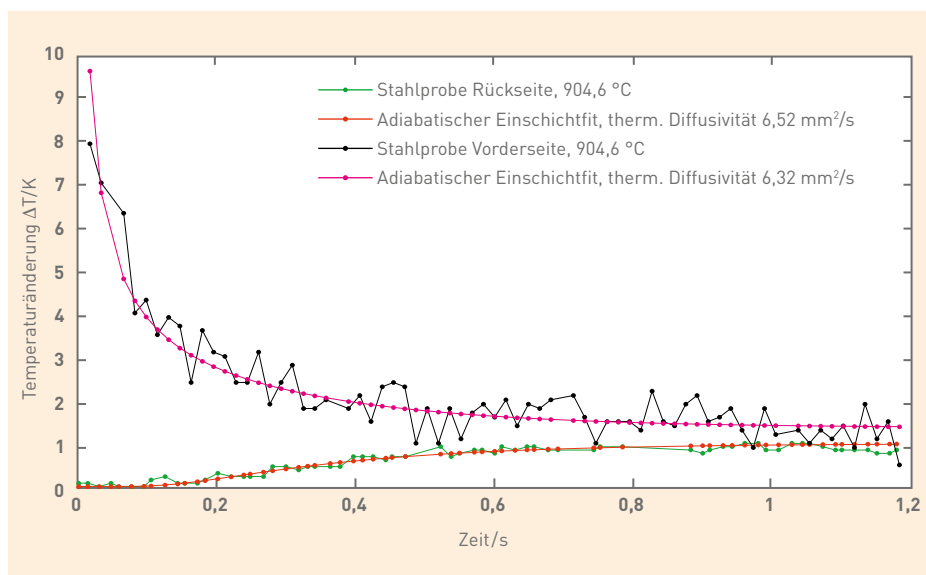


Abbildung 3: Simultan gemessene Vorder- und Rückseitentemperatur an einer Stahlprobe bei einer Ist-Probentemperatur von ca. 905 °C und relative Temperaturänderung nach einer Laser-Puls-Heizung ($\tau = 1 \text{ ms}$) an der Vorderseite zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ sowie die an die Messdaten angepassten Fitkurven

In der nachfolgenden adiabatischen Vorder- und Rückseitenauswertung wurden Wärmeverluste (und Kontaktwiderstände) vorerst vernachlässigt. Die für die Auswertung verwendeten Formeln sind in [2] und [3] gezeigt. Für die Auswertung der Probenrückseitentemperatur berechnete sich eine thermische Diffusivität von $6,52 \text{ mm}^2/\text{s}$ und für die Vorderseitentemperatur in Höhe von $6,32 \text{ mm}^2/\text{s}$. Die berechneten Ergebnisse liegen im Rahmen der abgeschätzten Unsicherheit von 7,5 %.

Mit diesem Vorversuch steht nun eine Basis zur künftigen dezidierten Auswertung von Schichtparametern zur Verfügung. Insbesondere bei Messung der absoluten Temperatur und der Kenntnis, dass sich beide Temperaturverläufe für lange Zeiten angleichen müssen, lassen sich auch Aussagen über die spezifische Wärmekapazität und/oder des Emissionsgrades der Probe gewinnen.

Die dem Projekt Hi-TRACE zugeordneten Messungen der thermischen Diffusivität bei hohen Temperaturen wurden durchgeführt, indem drei verschiedene Materialproben (isotropisches Graphit IG210, $d = 1,99 \text{ mm}$, Molybdän 99,9 %, $d = 1,98 \text{ mm}$ und Wolfram 99,95 %, $d = 1,97 \text{ mm}$) während eines Messzyklus startend bei Raumtemperatur bis hin zu 2.800 °C untersucht wurden. Das Experiment beinhaltet zwei direkt aufeinanderfolgende Zyklen sowie eine abschließende Messung der thermischen Diffusivität bei Raumtemperatur. Bei jeder Temperaturstufe wurden drei Messungen durchgeführt und daraus das arithmetische Mittel der thermischen Diffusivität berechnet. Die Ergebnisse der thermischen Diffusivitäten mit zugehöriger Referenzmessung (POCO-Graphit) sind in Abbildung 4 aufgetragen.

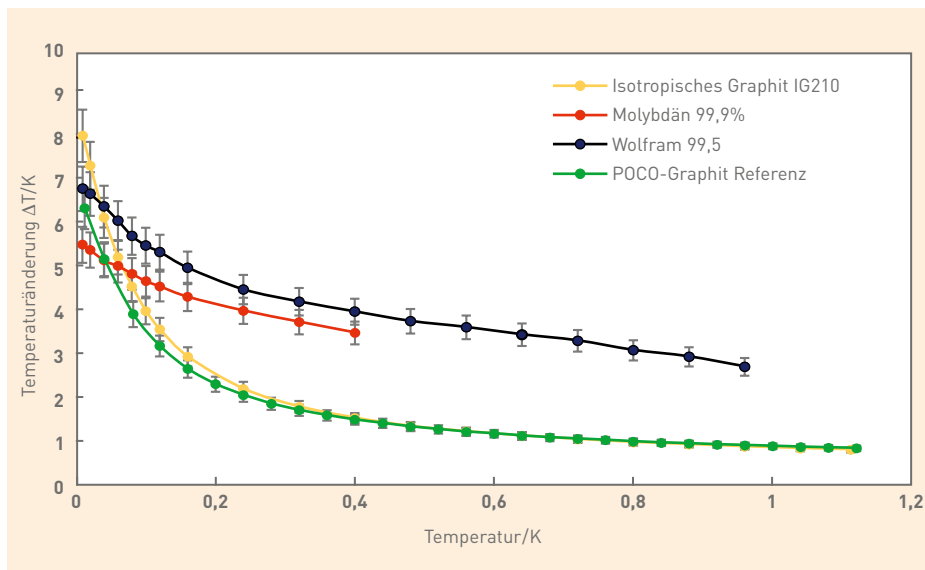


Abbildung 4: Gemessene thermische Diffusivitäten von isotropischem und POCO-Graphit, Molybdän und Wolfram; mit einer abgeschätzten Unsicherheit von 7,5 %

3 SPEZIFISCHE WÄRME

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_p steht am ZAE eine Puls kalorimetrie-Apparatur (PISA) zur Verfügung. Damit können elektrisch leitfähige Materialien bei hohen Temperaturen bis hin zum Schmelzpunkt charakterisiert werden (Abbildung 5). Dazu wird die Probe mit Hilfe eines Strompulses mittels ohmscher Heizung in sehr kurzer Zeit auf die gewünschten Temperaturen gebracht (Abbildung 6). Zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_p werden dabei die elektrischen Größen Strom und Spannung, aber auch, mittels eines Hochgeschwindigkeits-Strahlungsthermometers, der Temperaturverlauf in der Mitte der Probe gemessen. Die Messung dauert wenige Sekunden und wird aufgrund der hohen Temperaturen im Vakuum oder unter Schutzgas durchgeführt.

Unter Verwendung der »long thin rod« Näherung Gl. (2) kann schließlich die spezifische Wärme c_p ermittelt werden.

$$c_p = \frac{1}{\delta l S^2} \cdot \frac{\rho l^2}{\frac{\partial T}{\partial T_{\text{heat}}} - \frac{\partial T}{\partial T_{\text{cool}}}} \quad (2)$$

Dabei werden der Aufheizvorgang und der Abkühlvorgang bei jeweils gleicher Temperatur verglichen. Hierbei ist ρ der spezifische elektrische Widerstand, I der Strom durch die Probe, S die Querschnittsfläche und l die Länge der Probe, δ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität der Probe.

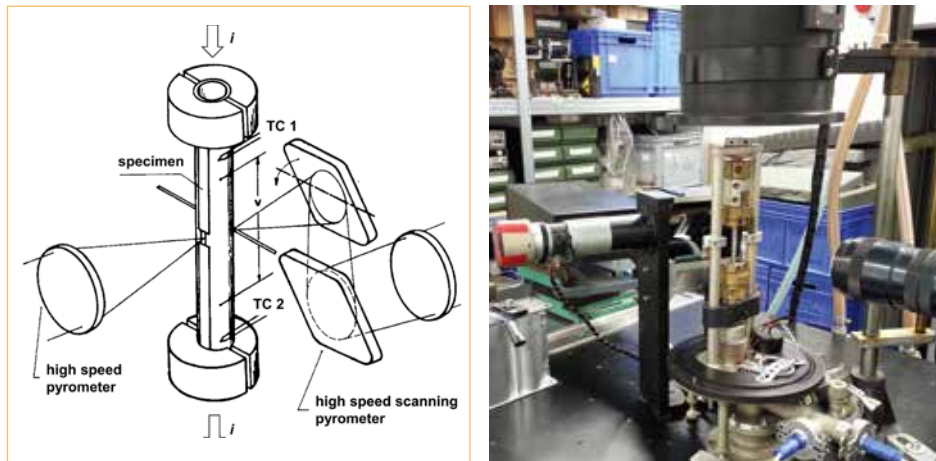


Abbildung 5: Schematischer Messaufbau der PISA (links) und Foto des Versuchsaufbaus (rechts)

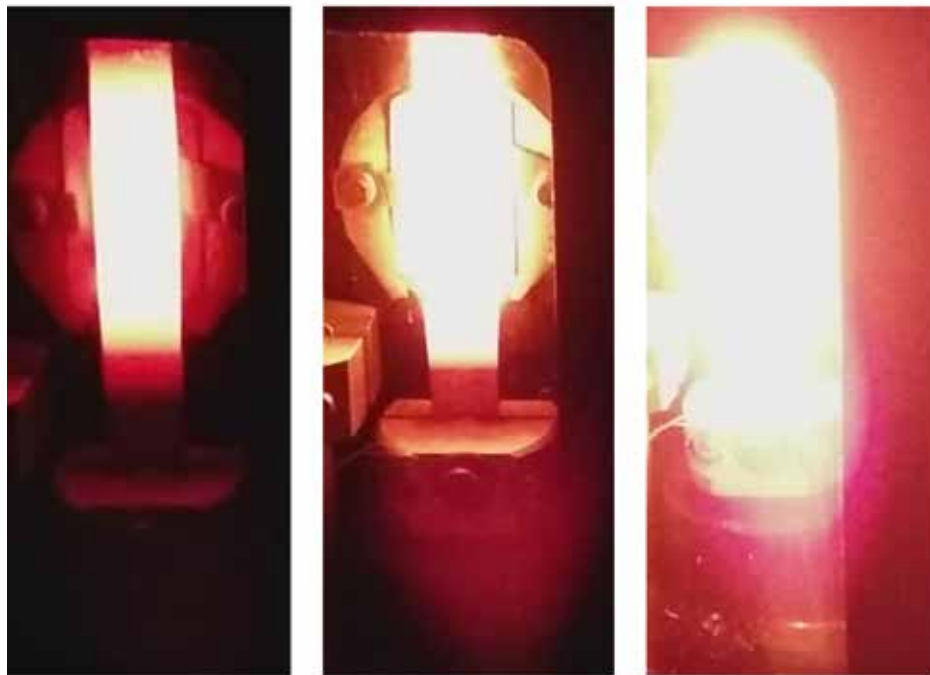


Abbildung 6: Aufnahme der Probe in der PISA während des Heizvorgangs

4 EMISSIONSGRAD UND SCHMELZTEMPERATUR

Zur Bestimmung des Emissionsgrades bei hohen Temperaturen wird die am ZAE bestehende Emissionsgradmessanlage EMMA weiterentwickelt und für extreme Temperaturen optimiert. Dies ermöglicht die Messung des gerichtet-spektralen Emissionsgrades ε_g in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , dem Abstrahlwinkel θ und der Temperatur T (Abbildung 7). Die Probe wird dazu in einem Vakuumbehälter positioniert und auf die Probentemperatur T_p geheizt. Die Innenwand des Vakuumbehälters ist mit einer hoch emittierenden Beschichtung (Nextel Velvet-Coating 811-21) versehen und wird auf der Umgebungstemperatur T_u gehalten. Die vom Detektor erfasste Intensität i_{mess} einer opaken Probe setzt sich zusammen aus der

von der Probe selbst abgestrahlten Intensität i_e und der Intensität i_r , die von der Schwarzkörperumgebung vor der Probe auf die Probe fällt und von dieser reflektiert wird:

$$i_{mess}(\lambda, T_p, T_u) = i_e(\lambda, T_p) + i_r(\lambda, T_p, T_u) = \varepsilon_g(\lambda, T_p) \cdot i_{bb}(\lambda, T_p) + \rho_{gh}(\lambda, T_p) \cdot i_{bb}(\lambda, T_u) \quad (3)$$

Da für opake Materialien die Summe aus gerichtetem Emissionsgrad ε_g und dem gerichtet-hemisphärischem Reflexionsgrad ρ_{gh} gleich 1 ist, kann Gl. (3) umgeformt werden. Es folgt der gerichtet-spektrale Emissionsgrad als Funktion der gemessenen Intensität i_{mess} und den berechneten Intensitäten eines schwarzen Strahlers bei der Probertemperatur $i_{bb}(T_p)$ und der Umgebungstemperatur $i_{bb}(T_u)$:

$$\varepsilon_g(\lambda, T_p) = \frac{i_{mess}(\lambda, T_p, T_u) - i_{bb}(\lambda, T_u)}{i_{bb}(\lambda, T_p) - i_{bb}(\lambda, T_u)} \quad (4)$$

Dabei besteht zusätzlich die Möglichkeit die Proben bis zur Schmelztemperatur aufzuheizen, um dadurch die Änderung des Emissionsgrades beim Phasenwechsel sowie die Schmelztemperatur zu erfassen.

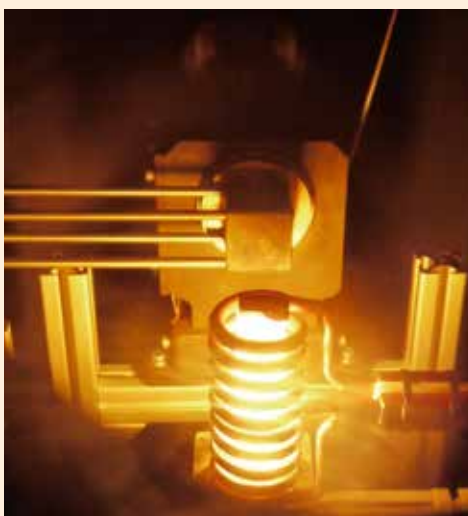
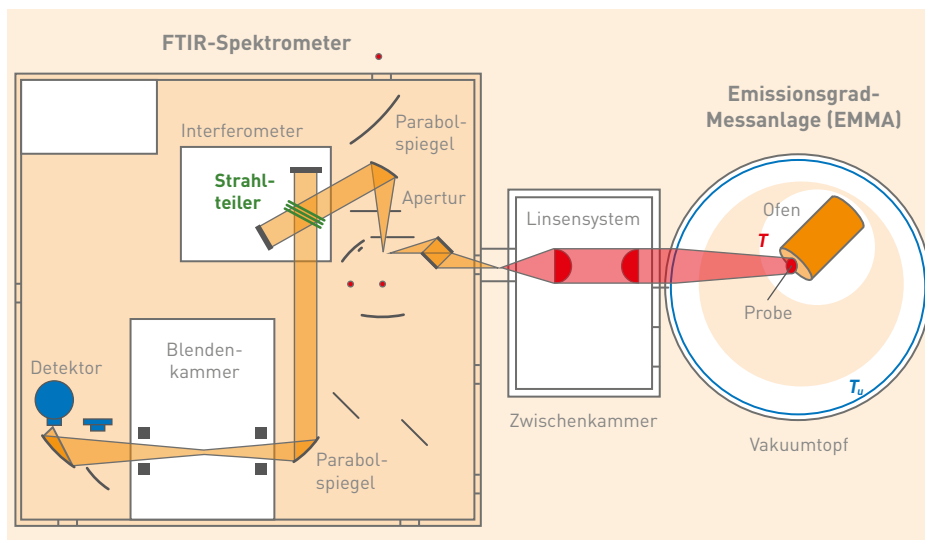


Abbildung 7:
Schematischer Aufbau der Emissionsgradmessanlage EMMA mit FTIR-Spektrometer, Zwischenkammer und Vakuumbehälter mit Induktionsheizung (oben) sowie Induktionsheizer mit aufgeheiztem Referenzstrahler (links)

Zur Quantifizierung der thermischen und mechanischen Haftung von Schichten werden die in Kapitel 2 und 4 beschriebenen Messaufbauten entsprechend modifiziert und angepasst. Darüber hinaus wurde ein Messaufbau zur Detektion von lokalen Delaminationen entworfen, der im Folgenden kurz beschrieben wird. Auf die beschichtete Probe bzw. das mehrlagige Schichtsystem wird mittels eines Lasers Energie in die Oberfläche eingebracht. Durch Verwendung eines Lichtwellenleiters wird die Strahlung auf eine definierte Stelle der Oberfläche gelenkt. Durch Variation von Bestrahlungsdauer, Position und Strahldurchmesser kann die Energiedichte auf der Oberfläche eingestellt werden. Für die Erfassung des resultierenden Temperaturprofils auf der Oberfläche wurde eine Thermografiekamera (Infratec VarioCAM®) eingesetzt. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt.

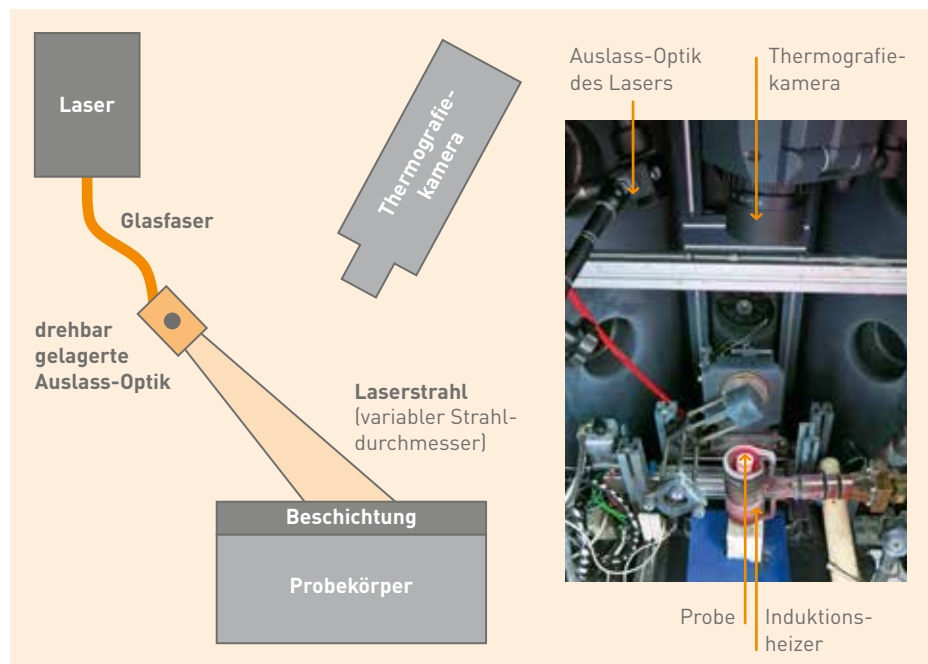


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Messverfahrens zur berührungslosen und zerstörungsfreien Prüfung von Beschichtungen mittels aktiver Thermografie (links) und Foto des Versuchsaufbaus (rechts)

Zur Demonstration des entwickelten Messverfahrens wurde die in Abbildung 9 links gezeigte Probe eines beschichteten Substrats mit definiert eingebrachter Delamination untersucht, die optisch nicht sichtbar ist (siehe Foto in Abbildung 8). Dabei erfolgte ein Wärmeeintrag mittels Laserpuls und die Oberflächentemperatur sowie deren Änderung wurde in Abhängigkeit von der Zeit während der Aufheizung und der anschließenden Abkühlung mit einer Thermografiekamera erfasst. Eine Auswahl resultierender, thermografischer Bilder ist in Abbildung 9 rechts dargestellt. Auf dem ersten Bild ist keine Struktur zu erkennen, da Oberfläche und Umgebung die gleiche Temperatur aufweisen. Nach dem Einschalten des Lasers steigt die Oberflächentemperatur an, wobei der Temperaturanstieg an der Position des Luftspalts deutlich größer ist, als an den Positionen ohne Luftspalt. Dies ist bedingt durch den höheren thermischen Kontaktwiderstand (bzw. den geringeren Wärmeübergangskoeffizienten) des Luftspalts im Vergleich zu den Positionen ohne Luftspalt. Nach dem Abschalten des Lasers sinkt die Oberflächentemperatur und schließlich verschwinden die Temperaturunterschiede, wobei die Oberflächentemperatur am Ende insgesamt etwas höher ist, als am Anfang.

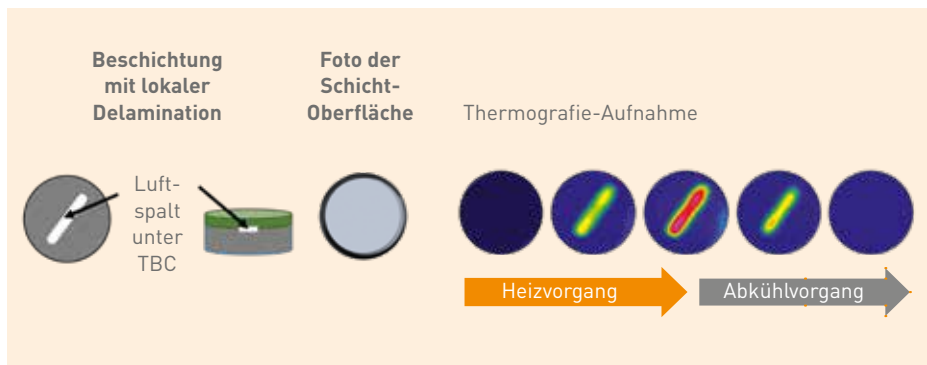


Abbildung 9: Keramische Beschichtung auf Stahlsubstrat mit definierter partieller Delamination (links) und mittels aktiver Thermografie ermittelte Temperaturverteilungen (rechts)

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen des Projektes Hi-TRACE wurden neue Messtechniken und hochgenaue Referenzanlagen zur Bestimmung der thermophysikalischen Größen Temperatur T_f , thermischer Kontaktwiderstand R_c , thermische Diffusivität α , spezifische Wärme c_p und Emissionsgrad ϵ bis zu 3.000 °C entwickelt. Dies beinhaltet zuverlässige Kalibriermethoden und validierte Unsicherheitsbudgets sowie rückführbare Referenzmaterialien für den Hochtemperaturbereich.

Die zuverlässige thermophysikalische Charakterisierung von Hochtemperaturmaterialien ermöglicht nationalen und internationalen Industrieunternehmen die Energieeffizienz erheblich zu steigern, Schadstoffemissionen zu reduzieren, die Sicherheit zu erhöhen und die Zuverlässigkeit kritischer Anwendungen zu verbessern. Durch den Ausbau dieser Kompetenzen an bayerischen Hochschulen und Instituten werden diese auch zukünftig in der Lage sein, bayerischen, deutschen und europäischen Unternehmen messtechnische Leistungen anzubieten, um aktuelle Materialentwicklungen zielführend begleiten zu können und damit sowohl den Wissenschaftsstandort als auch den Industriestandort Bayern zu stärken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] www.hi-trace.eu
- [2] Parker W.J.; Jenkins, R.J.; Butler, C.P.; Abbott, G.L. (1961), »Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity«, Journal of Applied Physics. 32, Nr. 9
- [3] Vozár, L.; Hohenauer, W. (2004), »Flash method of measuring the thermal diffusivity«, A review in High temperatures-High pressures, 36, 3, S. 253–264.
- [4] Hartmann, J.; Manara, J.; Zipf, M.; Stark, T.; Knopp, K.; Zänglein, M.; Schreiber, E.; Schmidt, F.; Brunner, M.; Müller, M. (2018), »Experimental set-up for dynamic material investigation at high temperatures«, ITG-Fachbericht 281, S. 516–519

