

Messung von Liquiduskurven binärer Systeme mittels quasiadiabatischer Methoden

Steffen Rudtsch

Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin

Der Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) basiert auf 17 gut reproduzierbaren thermodynamischen Gleichgewichtszuständen (Fixpunkten) zwischen den Phasen reiner Substanzen. Im technisch besonders wichtigen Temperaturbereich von ca. -40 °C bis 1100 °C ist die ITS-90 über Schmelz-, Erstarrungs- und Tripelpunkttemperaturen von Metallen und Wasser definiert. Hierbei bezieht man sich auf die Phasenumwandlungstemperatur der ideal reinen Substanz bei einem vorgegebenen Druck. Weil die reine Substanz jedoch nur eine Idealvorstellung ist, muss die Konzentration und der Einfluss der Verunreinigungen bestimmt und entweder mittels einer Korrektur berücksichtigt, oder im Unsicherheitsbudget aufgeführt werden.

Dazu müssen die Anstiege der Liquiduskurven von allen relevanten Verunreinigungen bei sehr geringen Konzentrationen ($<10^{-5}$) bekannt sein, bzw. ermittelt werden. Üblicherweise liegen Phasendiagramme im Randbereich nur bis zu Konzentrationen von ca. 0,1 % vor, so dass zumeist eigene Untersuchungen erforderlich sind.

Im Beitrag werden zunächst unterschiedliche Methoden zur kalorimetrischen Untersuchung von Phasendiagrammen im Randbereich miteinander verglichen. Anschließend werden zwei quasiadiabatische Verfahren vorgestellt, welche Untersuchungen von Phasendiagrammen bis zu Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mit besonders kleinen Unsicherheiten bei der Temperaturmessung (10^{-4} K) gestatten. Es wird diskutiert welche Einflussgrößen für die erreichbaren Messunsicherheiten von signifikanter Bedeutung sind und welche Optimierungsmöglichkeiten bestehen. Hierbei wird insbesondere auf die Einflüsse der Unterkühlung und heterogenen Keimbildung, der Diffusion von Verunreinigungen sowie von parasitären Wärmeverlusten eingegangen.

Anhand von experimentellen Beispielen wird exemplarisch aufgezeigt, wie zusätzlich zur Messung des Anstiegs der Liquiduskurve, auch Fragen zur Löslichkeit einer Verunreinigung in der flüssigen und festen Fixpunksubstanz und zur Segregation und Ausfällung, z.B. durch Oxidation, beantwortet werden können.