

Untersuchungen an hochreinen Metallen für Temperaturfixpunkte

Steffen Rudtsch

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr 2-12, 10587, Berlin,

steffen.rudtsch@ptb.de

Fixpunkte und Temperaturskala

Weil die Reproduzierbarkeit von Temperaturfixpunkten etwa eine Größenordnung besser als die von Primärverfahren zur Bestimmung thermodynamischer Temperaturen ist, werden diese als Basis zur Darstellung und Weitergabe der Temperatureinheit verwendet.

Es hat sich gezeigt, dass hierfür Phasenumwandlungen erster Art, d.h. Schmelz-, Erstarrungs-, bzw. Tripelpunkttemperaturen verschiedener Reinstoffe am besten geeignet sind.

Daher sind sowohl die Temperatureinheit, das Kelvin, als auch die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) über Fixpunkte definiert. Im technisch besonders wichtigen Temperaturbereich werden von $-38,8344\text{ °C}$ (Tripelpunkt von Quecksilber) bis $1084,62\text{ °C}$ (Erstarrungspunkt von Kupfer) Metalle höchster Reinheit verwendet.

Bei der Darstellung der Skala sind zwei Aspekte zu beachten. Zunächst muss sichergestellt werden, dass diese an jedem Ort der Welt hinreichend genau reproduziert werden kann. Ebenso wichtig ist die der Langzeitstabilität der Skalenrealisierung. Um diese gewährleisten zu können, bezieht man sich bei der Definition der Fixpunkttemperatur immer auf die Eigenschaften der ideal reinen Substanz. Auf diese Weise kann die Unabhängigkeit der Skalenrealisierung von den zu einem bestimmten Zeitpunkt verfügbaren Reinigungsverfahren für die Fixpunktmaterialien erreicht werden.

Dies ist deshalb von Bedeutung, weil die Ergebnisse von Präzisionsmessungen thermodynamischer bzw. thermophysikalischer Stoffeigenschaften wegen des damit verbundenen Aufwandes oftmals für viele Jahrzehnte Bestand haben und daher bei jeder Änderung einer Temperaturskala korrigiert werden.

Phasendiagramme und Einfluss von Verunreinigungen

Weil die reine Substanz jedoch nur eine Idealvorstellung ist, muss die Konzentration und der Einfluss der Verunreinigungen (bzw. der Isotopenzusammensetzung) bestimmt und entweder mittels einer Korrektur berücksichtigt, oder im Unsicherheitsbudget aufgeführt werden. Lange Zeit ist man davon ausgegangen, dass hierfür eine Beschreibung mittels des Raoult'schen Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung ausreichend ist. Dieses besagt, dass unabhängig von der Art der Verunreinigung eine Gefrierpunktserniedrigung auftritt und diese nur von deren Konzentration an der Phasengrenze abhängt. Inzwischen weiß man, dass zwar die Mehrzahl der

Verunreinigungen eine Erniedrigung der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur verursachen, Vorzeichen und Betrag der Temperaturänderung jedoch bei genauerer Betrachtung sowohl vom Reinstoff, als auch von der Art der Verunreinigung abhängen. Es sind sogar Systeme bekannt, bei denen bestimmte Verunreinigungen eine Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur verursachen.

Hieraus ergeben sich zwei wesentliche Aufgaben, die quantitative (und rückgeführte) Bestimmung der Konzentration aller Verunreinigung und die Untersuchung der entsprechenden Phasendiagramme bei sehr kleinen Verunreinigungskonzentrationen ($< 10\text{ ppm}$). Die chemische Analyse erfolgt mittels GD-MS (glow discharge – mass spectrometry), welche durch weitere Verfahren ergänzt wird. Hiermit sind quantitative Analysen bis zu Konzentrationen im ppb-Bereich ($\mu\text{g/kg}$) möglich. Diese Untersuchungen werden im Rahmen einer Kooperation von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt.

In der Arbeitsgruppe für Angewandte Thermometrie der PTB werden derzeit Phasendiagramme im Konzentrationsbereich von ca. $0,5\text{ }\mu\text{g/g}$ bis ca. $50\text{ }\mu\text{g/g}$ untersucht. Hierzu werden sowohl modifizierte Fixpunktzellen als auch ein neu entwickeltes adiabatisches Kalorimeter verwendet.

Verbesserte Temperaturfixpunkte

Weitere Untersuchungen dienen der Optimierung des Designs der derzeit verwendeten Fixpunktziegel. Dies hängt damit zusammen, dass ein gemessenes Schmelz- oder Erstarrungsplateau nicht völlig flach ist. Die hierbei festgestellte Änderung der Phasenumwandlungstemperatur als Funktion des geschmolzenen Anteils hängt sowohl von Art und Konzentration der Verunreinigungen als auch von der Wärmean Kopplung zwischen Ofen und Fixpunkt ab. Es wurde eine Methode entwickelt, um den Einfluss der Wärmean Kopplung zu messen.

Das übergeordnete Ziel der Arbeiten ist der Aufbau einer neuen Generation von Fixpunktzellen für die Darstellung und Weitergabe der ITS-90. Dies wird sowohl durch eine rückgeführte chemische Analyse und die Berücksichtigung des Einflusses von Verunreinigungen, als auch Verbesserungen bezüglich des Wärmeaustausches zwischen Fixpunktzelle und Ofen erreicht.