

**Elektrisch leitende Keramik als Sensormaterial
für die Hochtemperaturrauschthermometrie**

Von der Fakultät für
Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der
Rheinisch - Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom - Physiker

Dieter Hoffmann

aus Koblenz

Referent : Professor Dr. rer.nat. W. Krönert

Korreferenten : Professor Dr. rer.nat. R. Hecker
Universitätsprofessor Dr.-Ing. F. Müller

Tag der mündlichen Prüfung : 10. Juli 1992

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Ungekürzt veröffentlicht in der Reihe Berichte der KFA Jülich

Elektrisch leitende Keramik als Sensormaterial für die Hochtemperaturrauschthermometrie

- Kurzfassung -

Vom Einsatz keramischer Sensormaterialien verspricht man sich für die Rauschthermometrie, ein Verfahren zur Messung der absoluten Temperatur über das thermische Rauschen, höhere Standzeiten und somit genauere Messungen, insbesondere bei hohen Temperaturen, als mit herkömmlichen Rauschwiderständen, die aus dünnen Metalldrähten bestehen, die durch eine Viellochkeramik gefädelt oder gewandelt werden.

Eine Aussage über die Eignung eines Sensormaterials ist erst möglich, wenn es gelingt, einen kompletten Rauschfühler, bestehend aus Widerstand, Isolierung, Kontaktierung in Vierleitertechnik und Schutzrohr zu bauen, was bei hohen Temperaturen aufgrund von Materialunverträglichkeiten oft problematisch ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Materialien und Fühlertypen untersucht:

Für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre wurden Widerstände aus Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen hergestellt und getestet, sowie Rauschsensoren aus dotiertem Lanthanchromit untersucht. Die Cermets sind langfristig bis etwa 1400°C, kurzfristig bis 1600°C einsetzbar, dotiertes Lanthanchromit kann höchstens bis 1000°C eingesetzt werden.

Widerstände aus Siliziumkarbid (SiC) verschiedener Herstellungstechnik, Borkarbid und Graphit waren Gegenstand der Untersuchung für den Einsatz in inerter Atmosphäre. Hierbei wurden unterschiedliche Varianten der Kontaktierung getestet, wobei eine Kontaktierung mit langen Graphitschnüren günstiger ist als eine Variante, bei der Rheniumröhrchen an zwei kurze Schnüre angeklebt werden und die weitere Kontaktierung mit je zwei angeschweißten Rheniumdrähten erfolgt. Rekristallisiertes und dichtgesintertes SiC eignen sich als Sensormaterialien bis mindestens 1800°C, Borkarbid hat zwar ein geeignetes Temperaturspektrum bis 2000°C, die Leitfähigkeit ist allerdings etwas hoch.

Die besten Ergebnisse erzielt man mit Fühlern, bei denen sowohl Sensor als auch Zuleitungen aus Graphitschnur bestehen, die aus Endlosfilamenten geflochten und gereinigt ist. Solche Fühler messen recht genau bis über 2000°C und überstehen zahlreiche Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und 2000°C unbeschadet. Sie sind somit sowohl Fühlern mit herkömmlichen Rauschwiderständen aus dünnen Wolfram-Rhenium-Drähten, als auch Thermoelementen überlegen.

Hafniumoxid erwies sich bei Leitfähigkeitsmessungen und Stabilitätstests als vielversprechendes Isolationsmaterial.

Das für die Hochtemperaturrauschthermometrie wichtige Problem der Materialverträglichkeit wird anhand konkreter Beispiele diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Einführung und Problemstellung | 1 |
| 2. | Grundzüge der Rauschthermometrie und Anforderungen an das Material | 3 |
| 2.1. | Grundzüge der Rauschthermometrie | 3 |
| 2.2. | Anforderungen an das Sensormaterial | 6 |
| 2.3. | Anforderungen an die übrigen Fühlermaterialien | 9 |
| 3. | Sensoren für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre | 11 |
| 3.1. | Sensoren aus Edelmetall - Hafniumoxid - Verbundwerkstoffen | 11 |
| 3.1.1. | Untersuchte Verbindungen und Probenherstellung ... | 11 |
| 3.1.2. | Der Übergang Isolator - Leiter | 14 |
| 3.1.3. | Bestimmung der interessanten Metall - Gehalte ... | 15 |
| 3.1.4. | Temperaturabhängige Widerstandsmessungen und Untersuchungen zur Stabilität des elektrischen Widerstandes | 19 |
| 3.1.5. | Rauschmessungenl | 26 |
| 3.1.6. | Gefügeuntersuchungen | 35 |
| 3.2. | Messungen an Sensoren aus dotiertem Lanthanchromit | 39 |
| 3.3. | Yttriumoxid und andere keramische Materialien | 41 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4. | Sensoren für den Einsatz in inerter Atmosphäre | 47 |
| 4.1. | Sensoren aus Siliziumkarbid (SiC) | 47 |
| 4.1.1. | Eigenschaften von SiC | 47 |
| 4.1.2. | Zur Frage der Kontaktierung | 48 |
| 4.1.3. | Herstellung der SiC - Sensoren | 51 |
| 4.1.4. | Aufbau der Meßfühler | 52 |
| 4.1.5. | Messungen mit Sensoren aus SiC | 53 |
| 4.1.6. | Gefügeuntersuchungen | 60 |
| 4.2. | Sensoren aus Borkarbid | 63 |
| 4.2.1. | Eigenschaften von Borkarbid und Probenherstellung | 63 |
| 4.2.2. | Messungen mit Borkarbid als Sensormaterial | 65 |
| 4.3. | Sensoren aus Graphit | 69 |
| 4.3.1. | Warum Graphit ? | 69 |
| 4.3.2. | Messungen mit Sensoren aus Graphit | 72 |
| 5. | Entwicklung und Test von Hochtemperatur- isolierkeramik | 79 |
| 6. | Kompatibilitätsuntersuchungen | 85 |
| 7. | Zusammenfassung und Ausblick | 87 |

Anhang

| | | |
|---|--|-----------|
| A | Das Programm zur Berechnung, Simulation und Auswertung von Temperaturspektren (TSPEK.PAS) | 91 |
| B | Firmenverzeichnis | 98 |
| C | Verzeichnis der Abbildungen | 99 |
| D | Literaturverzeichnis | 108 |

1. Einführung und Problemstellung

Eine genaue Kenntnis der thermodynamischen Temperatur ist für zahlreiche technische Prozesse von großer Bedeutung, da viele Materialeigenschaften und chemische Reaktionen stark temperaturabhängig sind. In der meßtechnischen Praxis werden meist Thermometer eingesetzt, die von bekannten Zusammenhängen zwischen Temperatur und anderen Größen wie Thermospannung (im Falle der Thermoelemente) oder elektrischem Widerstand (beim Widerstandsthermometer) Gebrauch machen. Mit Ausnahme der Pyrometer, bei denen die Temperaturbestimmung über die Wärmestrahlung erfolgt, hat man es stets mit sogenannten Berührungsthermometern zu tun. Hierbei ist der temperaturempfindliche Teil des Thermometers, der Sensor, auf der zu messenden Temperatur. Bei hohen Temperaturen tritt nun das Problem auf, daß jeder Sensor seine Eigenschaften ändert, zum Beispiel durch chemische Reaktion oder Phasenumwandlungen, und der Zusammenhang zwischen Temperatur und Meßgröße infolgedessen nicht mehr bekannt ist. Dieses Verhalten nennt man Driften des Thermometers. Die einzige Methode zur Temperaturmessung, die Veränderungen des Sensors weitgehend tolerieren kann und somit frei von Driften ist, ist die Rauschthermometrie. Hierbei wird durch Analyse des thermischen Rauschens die absolute Temperatur eines Widerstandes bestimmt, ohne die Temperaturabhängigkeit von Materialeigenschaften als bekannt vorauszusetzen.

Bei der Rauschthermometrie werden bislang meist Widerstände verwendet, die aus einem dünnen Metalldraht bestehen, der durch eine Viellochkeramik gefädelt wird oder als Wendel in eine Isolierkeramik eingebettet ist (Abbildung 1). Durch die Länge des gefädelten Drahtes läßt sich der Widerstand beeinflussen. Längere Standzeiten aufgrund der größeren chemischen Beständigkeit verspricht man sich, insbesondere bei Temperaturen über 1700°C , wo die üblicherweise verwendeten Wolfram - Rhenium - Legierungen, vor allem bei schnellen Temperatur-

änderungen, nicht lange haltbar sind, von Widerständen aus keramischen Materialien.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Verwendung keramischer Materialien und Anwendung von in der Keramik üblichen Verfahren wie Gießen, Pressen und Sintern, einsatzfähige Rauschsensoren für den Hochtemperaturbereich herzustellen und ihre Verwendbarkeit zu untersuchen. Eine Aussage über die Eignung eines Sensormaterials ist erst möglich, wenn es gelingt, einen kompletten Rauschfühler, bestehend aus Sensor, Isolierkeramik, Zuleitung und Schutzrohr, zu bauen, d.h. es müssen vorher verträgliche Materialien für diese Bauteile gefunden werden.

Welche Anforderungen an die Materialien im einzelnen zu stellen sind, wird im nächsten Kapitel nach einer näheren Charakterisierung der Rauschthermometrie beschrieben.

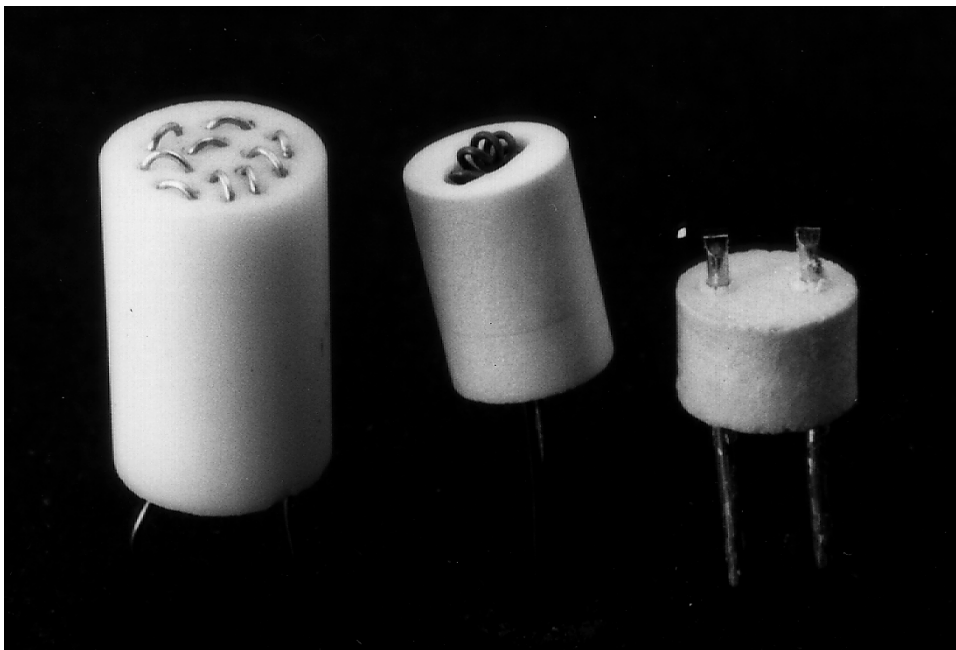


Abbildung 1.1 : Gefädelter, gewendelter und keramischer Rauschwiderstan

2. Grundzüge der Rauschthermometrie und Anforderungen an die Fühlermaterialien

2.1. Grundzüge der Rauschthermometrie

Die Rauschthermometrie nutzt die von Nyquist abgeleitete Beziehung zwischen dem mittleren Rauschspannungsquadrat eines Widerstandes und seiner absoluten Temperatur aus. Demnach gilt für das mittlere Rauschspannungsquadrat \bar{U}^2 eines ohm'schen Widerstandes:

$$\bar{U}^2 = 4 \cdot k \cdot R \cdot T \cdot \delta f \quad (k = \text{Boltzmannkonstante}) \quad (1)$$

Hierbei ist R der ohm'sche Widerstand des Rauschsensors, δf die Frequenzbandbreite des gemessenen Intervalls, also eine Konstante der Apparatur und T die absolute Temperatur des Widerstandes. Bei der in der KFA Jülich verwendeten Variante der Rauschthermometrie wird das mittlere Rauschspannungsquadrat nicht explizit bestimmt, sondern mit dem eines bekannten Widerstandes R_V , der sich auf der bekannten Temperatur T_V befindet, verglichen. Im Falle gleicher mittlerer Rauschspannungsquadrate errechnet sich die zu messende Temperatur T_M des Meßwiderstandes R_M aus der Beziehung

$$T_M = T_V \cdot R_V / R_M \quad (2)$$

Da die Rauschspannungen sehr klein sind (Größenordnung $10^{-7}V$), mißt man in Korrelationstechnik, das bedeutet, daß die Kreuzkorrelationsfunktion der beiden Übertragungskanäle das Meßsignal darstellt. Hierdurch wird das Eigenrauschen der Zuleitungen und der Verstärker weitgehend eliminiert, es geht lediglich in die relative Genauigkeit der Messung ein.

Da das Meßsignal der Rauschthermometrie statistischer Natur ist, hängt die Genauigkeit der Messung von der Meßzeit ab. Für die relative Genauigkeit der Temperatur nach der Meßzeit τ gilt folgende Beziehung:

$$\delta T/T = [(2/\delta f \cdot \tau) * (2 + B/A + C/A + B \cdot C/A^2)]^{1/2} \quad (3)$$

Hierbei ist A der äquivalente Rauschwiderstand des Sensors, B und C sind die äquivalenten Rauschwiderstände der Übertragungskanäle. Um zum äquivalenten Rauschwiderstand zu gelangen, wird das Produkt aus Widerstand und Temperatur eines Widerstandes oder Systems durch eine Bezugstemperatur geteilt, meistens die Vergleichstemperatur des Rauschthermometers (319,3 K), im Falle der Übertragungskanäle ermittelt man den äquivalenten Rauschwiderstand aus dem Eigenrauschen der Kanäle (vergleiche Formel (1)). Bezieht man sich auf die Vergleichstemperatur des Rauschthermometers, so ist A nichts anderes als der Vergleichswiderstand im abgeglichenen Zustand.

Verbesserungen in der relativen Genauigkeit der Messungen bei gleicher Meßzeit erzielt man durch Verwendung sogenannter abgesetzter Vorverstärker, die von den anderen Elementen des Rauschthermometers getrennt nahe am Meßfühler angebracht werden können, was auch die ungestörte Signalübertragung vereinfacht. Die Steuerung des Rauschthermometers erfolgt über ein spezielles Meßprogramm im Computer, so daß die Daten bei geeigneter Voreinstellung vollautomatisch erfaßt und später weiterverarbeitet werden können.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Rauschthermometers der beschriebenen Arbeitsweise.

Zur Charakterisierung der Rauschthermometrie vergleiche man auch [1].

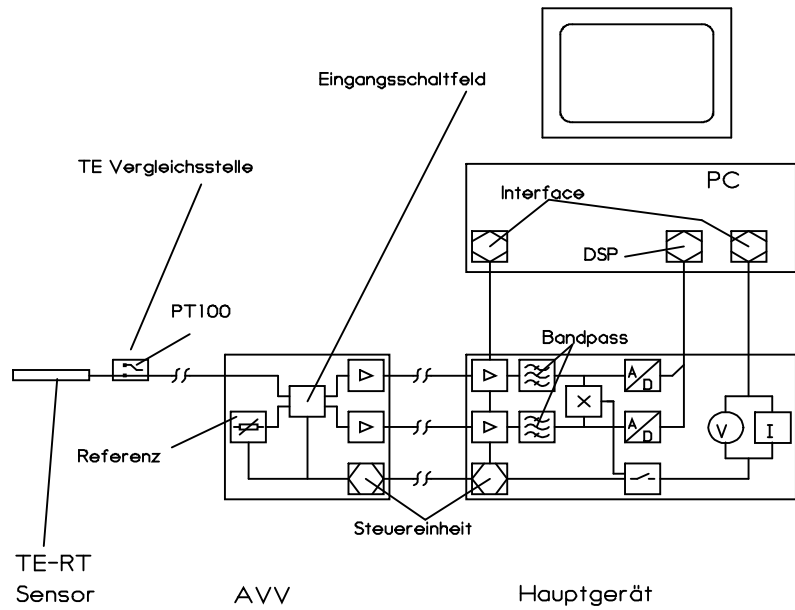


Abbildung 2.1 : Rauschthermometer - schematischer Aufbau

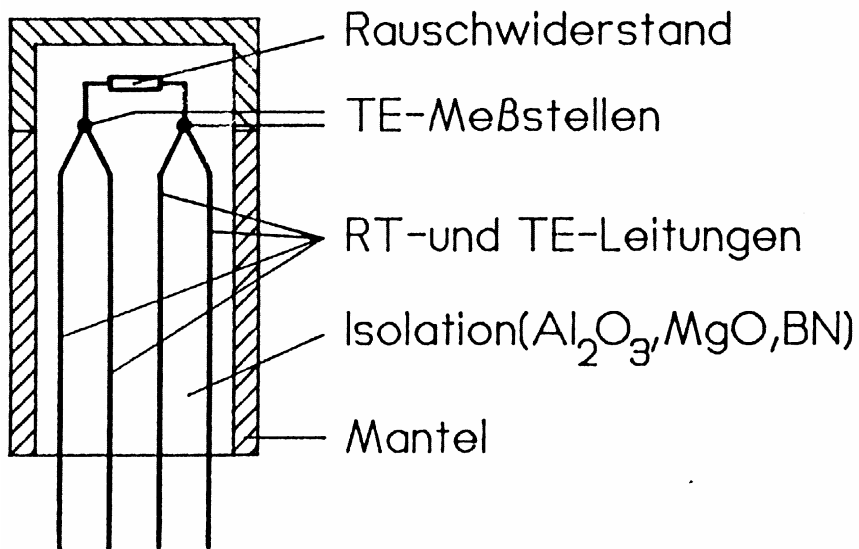


Abbildung 2.2 : Schematischer Aufbau eines Hochtemperaturrauschfühlers

2.2. Anforderungen an das Sensormaterial

Vorteilhaft ist, wenn der Gleich- und Wechselstromwiderstand eines Sensors gleich sind und der Gleichstromwiderstand eindeutig meßbar ist. Das bedeutet, daß kleine Spannungen - man denke etwa an oft vorhandene Thermospannungen - den Widerstandswert nicht verändern dürfen. Ist dies nicht der Fall, so muß die Bestimmung des Widerstandes mit Wechselstrom durchgeführt werden. In diesem Falle muß geprüft werden, ob der Wechselstromwiderstand in dem untersuchten Frequenzbereich frequenzunabhängig ist, was den Meßaufwand erheblich vergrößert. Aus Gründen der einfacheren Handhabung würde man dann Widerstände mit gleichem Wechsel- und Gleichstromwiderstand vorziehen.

Weiterhin muß der Widerstandswert eine geeignete Größe haben: er muß deutlich kleiner sein als der der Isolierung (vergleiche Kapitel 5) und sollte nach Möglichkeit deutlich größer sein als der der Zuleitung, da sonst die Meßzeit recht groß wird (siehe Formel (3) in Kapitel 2.1). Berücksichtigt man noch den äquivalenten Rauschwiderstand der Übertragungskanäle, so benötigt man für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bereich hoher Temperaturen (deutlich über 1000°C) Widerstandswerte von 0,1 Ohm bis 10 Ohm. Angenehm ist ein möglichst konstanter Widerstandsverlauf über der Temperatur, da dies die Anpassung der signalführenden Leitungen vereinfacht.

Um eine gute und auch bei hohen Temperaturen stabile elektrische Kontaktierung sicherzustellen, müssen die verwendeten Elektroden einen festen Sitz im Widerstandskörper haben. Dies erzielt man bei keramischen Widerständen am besten durch Einbringen der Elektroden in den Widerstandskörper bei der Formgebung, also während des Pressens oder des Gießens. Durch die Schwindung der Proben beim anschließenden Sintern erhalten die Elektroden ihren festen Sitz. Hierbei muß man darauf achten, daß Widerstands- und Kontaktierungsmaterial vergleichbare Aus-

dehnungskoeffizienten haben, sonst würde entweder der Widerstandskörper durch die sich zu stark ausdehnenden Elektroden gesprengt, oder der gute Kontakt ginge verloren.

Um das Vergleichsverfahren anwenden zu können, muß das Rauschspektrum eines Sensors weiß sein, das heißt in dem Rauschspektrum des Widerstandes müssen alle Frequenzen der genutzten Bandbreite gleich stark vertreten sein. Praktisch bedeutet dies das Vorliegen einer elektronischen Leitfähigkeit. Metalle besitzen eine rein elektronische Leitfähigkeit, die Leitfähigkeit keramischer Materialien hat oft einen ionischen und einen elektronischen Anteil oder ist - zumindest bei Raumtemperatur - rein ionischer Natur.

Will man das Rauschspektrum eines Widerstandes untersuchen, muß man das Zeitsignal des Rauschens in den Frequenzbereich transformieren. Dies geschieht mithilfe eines sogenannten "Modular Signal Processing System" der Firma Medav, welches einen Rechner beinhaltet, der eine schnelle Fouriertransformation ausführen kann. Sinnvollerweise bezieht man das Spektrum $U_M^2(f)$ des Meßwiderstandes auf das des Abgleichwiderstandes $U_V^2(f)$, um nach der Beziehung

$$T_M(f) = (U_M^2(f)/U_V^2(f)) * (R_V * T_V) / R_M \quad (4)$$

gleich die Temperatur in Abhängigkeit von der Frequenz auftragen zu können. Ein solches Diagramm wird Temperaturspektrum genannt und im Rahmen dieser Arbeit stets zur Charakterisierung von Rauschspektren herangezogen. Ein Temperaturspektrum ist weiß, wenn die einzelnen Werte $T_M(f)$ normalverteilt sind und kein globales Abfallen oder Ansteigen erkennbar ist.

Ob die Werte eines Temperaturspektrums normalverteilt sind, kann man mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Rechnerprogramm nachprüfen. Außerdem kann man mit besagtem Programm

die Autokorrelationsfunktion von Temperaturspektren berechnen, um korrelierte Anteile oder versteckte Periodizitäten nachzuweisen. Eine weitere Funktion ist die Simulation von Temperaturspektren mit vorgegebenen Parametern, um gemessene Spektren mit berechneten vergleichen zu können. Man vergleiche hierzu auch Anhang A.

Das Aufzeichnen der Rauschspektren stellt eine eigenständige Messung dar, während der die automatische Rauschmessung nicht stattfinden kann, da die Spektren durch die Umschaltvorgänge gestört würden.

Grundsätzlich darf ein Rauschwiderstand seine Eigenschaften ändern, jegliche Änderung wird durch die Messung des Widerstandswertes erfaßt, was die Rauschthermometrie von Materialeigenschaften unabhängig macht, solange die genannten grundsätzlichen Anforderungen weiterhin erfüllt werden. Eine Änderung des Widerstandswertes muß allerdings so langsam ablaufen, daß er für die Dauer einer Messung als konstant angesehen werden kann. Bedingt durch den statistischen Charakter des Rauschens führt eine Verkürzung der Meßzeit allerdings zu größerer Meßungenauigkeit (Formel (3), Kapitel 2.1), so daß man zum Erreichen einer höheren Genauigkeit mit sich schnell verändernden Widerständen mehrere Messungen bei konstanter Temperatur durchführen muß.

Bei der Untersuchung keramischer Materialien auf Eignung als Sensormaterial für die Rauschthermometrie ist also auf eindeutige Meßbarkeit und geeigneten Wertebereich des Widerstandes, sowie auf ein weißes Rauschspektrum zu achten.

Eine wichtige Vorarbeit zu dieser Arbeit stellt [2] dar. Hier wurden Widerstände aus reinem und dotiertem Lanthanchromit auf Eignung ihrer Widerstandswerte untersucht. Eine Ergänzung zu dieser Arbeit ist in Kapitel 3.2 der vorliegenden Arbeit zu finden.

2.3. Anforderungen an die übrigen Fühlermaterialien

Zu den Zuleitungen ist zu sagen, daß man möglichst nahe am Widerstand von Zweileiter- zu Vierleiterleitung übergehen muß. Nur so ist es möglich, den Widerstand des Sensors unabhängig von dem der Leitung zu messen. Außerdem ist die Vierleiter-technik für die Korrelationsmeßtechnik unabdingbar.

Das Isolationsmaterial sollte einen hohen elektrischen Widerstand insbesondere bei hohen Temperaturen haben.

Das Schirmmaterial soll eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, um den Fühler vor elektromagnetischen Einstreuungen zu schützen, und eine hinreichende mechanische Stabilität zum Schutz des Fühlers vor Erschütterungen.

Daß die Materialien eines Rauschfühlers bei den zu messenden Temperaturen miteinander verträglich sein müssen, wurde bereits erwähnt. Daneben muß man noch auf gute Verarbeitbarkeit der Materialien beim Fühlerbau achten.

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Hochtemperaturrauschfühlers. Sind die Rauschthermometrieleitungen als Thermolemente ausgeführt, so handelt es sich um einen sogenannten kombinierten Rauschfühler, was eine Durchführung von Rauschthermometrie- und Thermolementmessungen mit einem einzigen Fühler erlaubt. Mit einer solchen Anordnung ist es möglich, Thermolemente auf Driften zu untersuchen und sie eventuell in situ zu kalibrieren. Die Genauigkeit der Rauschthermometrie und die Vorteile der Thermolementthermometrie, wie etwa Schnelligkeit und einfache Handhabung, können somit kombiniert genutzt werden. [1]

Vom Einsatzbereich her lassen sich Rauschwiderstände einteilen in solche, die in oxidierender und solche, die in inerter At-

mosphäre Verwendung finden. Ist ein Material in oxidierender Atmosphäre einsetzbar, läßt es sich meist auch in Schutzgas verwenden.

3. Sensoren für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre

3.1. Sensoren aus Edelmetall - Hafniumoxid - Verbundwerkstoffen (Cermets)

3.1.1. Untersuchte Verbindungen und Probenherstellung

Keramische Materialien sind meist ausgesprochene Isolatoren und werden zum Zwecke der elektrischen Isolierung eingesetzt. Um sie als Sensormaterial für die Rauschthermometrie nutzen zu können, muß die Leitfähigkeit erhöht werden. Dies führte nun zu der Überlegung, daß man Hochtemperaturrauschwiderstände herstellen könnte, indem man geeignete Mengen leitenden Materials in Pulverform in einen ebenfalls pulverförmigen Träger aus Isoliermaterial einbringt und das Gemisch einem Formgebungsverfahren unterzieht und sintert. In oxidierender Atmosphäre bieten sich als Leiter Edelmetalle wie Platin, Rhodium oder Iridium, als Träger Oxide wie Aluminium- oder Hafniumoxid an. Bei solchen Verbundwerkstoffen, die aus einer keramischen und einer metallischen Komponente bestehen, spricht man von Cermets. Cermets werden meist hergestellt, um die günstigen Eigenschaften beider Werkstoffarten in einem zu nutzen; hierbei sind in der Regel die mechanischen Eigenschaften von größerem Interesse als die elektrischen. In der vorliegenden Arbeit spielen mechanische Eigenschaften nur insofern eine Rolle, daß die Proben gut handhabbar und bei hohen Temperaturen hinreichend stabil sein müssen. Der notwendige feste Sitz der Elektroden im Widerstandskörper wurde bereits in Kapitel 2.2 beschrieben.

Als Voruntersuchung wurde aus einem handelsüblichen Hafniumoxidpulver der Firma Aldrich (Reinheit 98%) ein Widerstand mittels Einpressen der Kontakte aus Platin mit 30% Rhodium in den Widerstandskörper und anschließender Sinterung (2 Stunden, 1700°C) hergestellt. Die Funktion der hierzu nötigen Preßform mit zweigeteiltem Oberstempel und Bohrungen zur Aufnahme der Elektroden während des Preßvorgangs ist in [2] näher beschrieben. Der Preßdruck betrug 250 MPa. Anschließend wurde mit Gleichstrom der Widerstandsverlauf über der Temperatur wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben gemessen, wobei die Isolation aus Aluminiumoxid bestand.

Hierbei beobachtet man bei konstanten Temperaturen bis 800°C ein Hochlaufen des Gleichstromwiderstandes mit der Zeit, welches auf Ionenleitung zurückzuführen ist. Das Hochlaufen hört erst auf, wenn die Ionenbewegungen an Korngrenzen, Störstellen oder den Begrenzungsflächen des Widerstandskörpers zum Stillstand gekommen sind. Die Zeit hierfür beträgt einige Sekunden bis einige Minuten, je nach Temperatur. Oberhalb von 800°C stabilisiert sich der Widerstand so schnell, daß man von einem definierten Gleichstromwiderstand sprechen kann.

Abbildung 3.1 zeigt die gemessenen Widerstandswerte. Bei 1700°C beträgt der Widerstand noch mehr als 100 Ω , ist also erwartungsgemäß für die Rauschthermometrie zu hoch. Da Aluminiumoxid bei hohen Temperaturen keinen wesentlich höheren spezifischen Widerstand hat als Hafniumoxid, beziehen sich die Meßwerte auf eine Parallelschaltung aus dem Hafniumoxidwiderstand und dem Teil der Aluminiumoxidisolierkeramik, der sich auf einer Temperatur befindet, die nicht deutlich kleiner ist als die Meßtemperatur.

Aufgrund des guten Preß- und Sinterverhaltens des oben beschriebenen Hafniumoxidpulvers wurde dieses für alle im weiteren beschriebenen Cermets als keramische Komponente benutzt. Da die polymorphe Umwandlung des Hafniumoxids von der monoklinen in die tetragonale Phase, die hysteresebehaftet ist, erst ab etwa 1700°C erfolgt [14], spielte er für die im folgenden

geschilderten Untersuchungen keine Rolle. Bei rasterelektro-
nenmikroskopischen Aufnahmen wurden denn auch nur verschwin

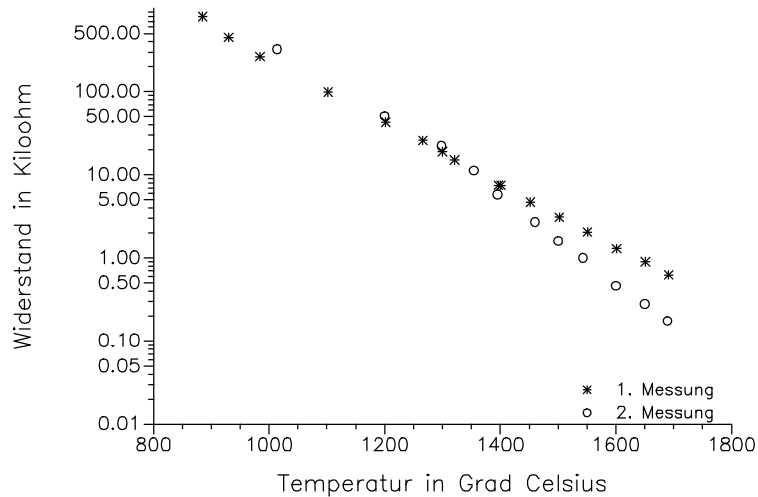


Abbildung 3.1 : Temperaturabhängiger Widerstand einer
Hafniumoxidtablette

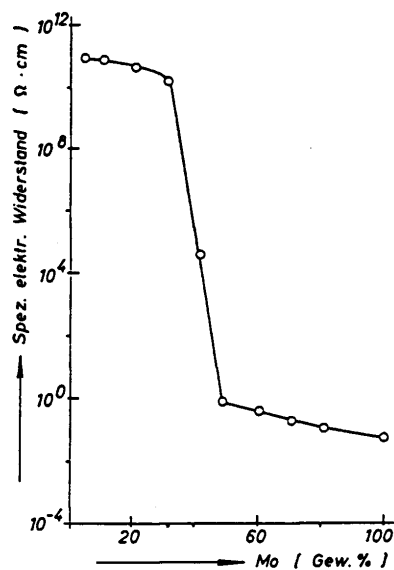


Abbildung 3.2 : Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur in
Abhängigkeit vom Metallgehalt von
Aluminiumoxid - Molybdän - Cermets (aus [7])

dende Mengen tetragonalen Hafniumoxids gefunden. Die tetragonale Phase konnte hierbei identifiziert werden, da die Partikel andere Kontraste lieferten als die der monoklinen Phase. Bei einer quantitativen Punktanalyse wurde nachgewiesen, daß es sich um eine Hafniumverbindung handelt. Da eine Röntgenbeugungsanalyse keine andere Hafniumverbindung identifizieren konnte als Hafniumoxid, wurde auf die Hochtemperaturphase des Hafniumoxids geschlossen.

Als metallische Komponenten wurden Platin, Rhodium und Iridium benutzt, die in fein gemahlener Form vorlagen (Hersteller: Heraeus).

Die Pulver wurden in vorgegebenen Verhältnissen gemischt und die Mischung im Taumelmischer homogenisiert. Es wurde sowohl handgemörsertes (im folgenden als "grob" bezeichnetes), als auch in einer Scheibenschwingmühle zerkleinertes (im weiteren "fein" genanntes) Hafniumoxidpulver als Träger verwendet.

Die Widerstände wurden dann wie oben beschrieben gepreßt und gesintert, die Sinterendtemperatur betrug hier allerdings in der Regel 1600°C, es wurde jedoch auch bei Temperaturen von 1500°C und 1700°C gesintert, um den Einfluß der Sintertemperatur zu untersuchen. Die Aufheizraten betrugen 2 K pro Minute bis 600°C, danach 5 K pro Minute. Das Abkühlen erfolgte ebenfalls kontrolliert mit 5 K pro Minute. Gelegentlich traten Risse auf, insbesondere in der Nähe der Elektroden, die Funktion der Widerstände wurde hierdurch jedoch meist nicht beeinflußt.

3.1.2. Der Übergang Isolator - Leiter

In [9] wurde die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Metallkonzentration bei Aluminiumoxid - Molybdän - Cermets untersucht und ein ziemlich abrupter Übergang vom Iso-

lator zum (metallischen) Leiter gefunden (Abbildung 3.2). Auf den rasterelektronenmikroskopischen Bildern konnte man sehen, daß mit zunehmender Metallkonzentration sich ein Gerüst aus Metallpartikeln bildete, welches immer dichter wurde. Weiterhin wurde vermutet, daß sich mit zunehmender Metallkonzentration immer mehr Strombrücken aus Metall bilden, die dann für die gute Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Für den Bau von Rauschwiderständen wäre es günstig, wenn man über die Metallkonzentration in Cermets den Widerstand einstellen könnte, der in Abbildung 3.2 dargestellte Sachverhalt läßt allerdings vermuten, daß dies nicht möglich sein dürfte.

3.1.3. Bestimmung der interessanten Metall - Gehalte

Es wurden nun für alle Verbindungen Proben mit verschiedenen Metallgehalten hergestellt, um den Isolator - Leiter - Übergangsbereich zu finden. Wird der Metallgehalt zu klein gewählt, verhält sich der Widerstand ähnlich wie ein reiner Hafniumoxidwiderstand (vergleiche Kapitel 3.1.4), die Widerstandswerte sind also zu groß; wird hingegen zuviel Metallpulver beigemischt, wird der Widerstandswert so klein, daß wegen der zu kleinen Rauschspannungen keine Rauschmessungen möglich sind. Geeignete Widerstandswerte finden sich in der Nähe des Isolator- Leiter- Übergangs auf der Leiterseite. Hier stellen sich Kaltwiderstände von 0,05 Ω bis 5 Ω ein, die grundsätzlich für die Rauschthermometrie geeignet sind. Die Untersuchung des Übergangsbereichs erfolgte in Schritten von 10%, kleinere Abstufungen erschienen aufgrund der kleinen zur Verfügung stehenden Metallpulvermengen wenig sinnvoll. Bei Verwendung von handgemörsertem ("grobem") Hafniumoxidpulver hatten bei Platin und Rhodium Widerstände mit 20 (Massen-) %, bei Iridium solche

mit 30% Metallanteil einen geeigneten Widerstand. Wurde fein gemahltes Hafniumoxid verwendet, konnte bei Platin erst bei 30% Metallanteil metallische Leitfähigkeit festgestellt werden, bei 30% Rhodium-, beziehungsweise Iridiumanteil gab es sowohl Leiter, als auch Isolatoren, was nicht für gute Reproduzierbarkeit spricht. Zur Deutung dieses Phänomens vergleiche man Kapitel 3.1.6. In jedem Falle verdeutlicht diese Beobachtung, wie abrupt der Leiter - Isolator - Übergang ist.

Tabelle 1 stellt alle erhaltenen Leitfähigkeiten zusammen. Die Widerstände, die größer sind als $1\text{ M}\Omega$, wurden nicht genauer bestimmt, da sie für die Rauschthermometrie nicht infrage kommen. Man vergleiche hierzu auch das folgende Kapitel.

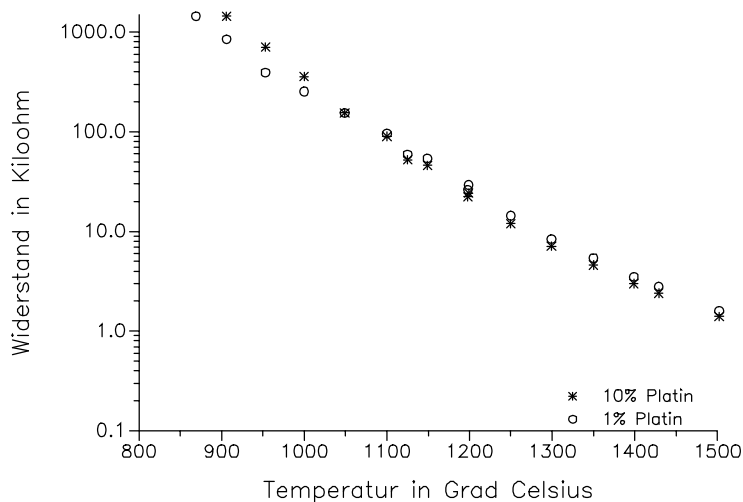


Abbildung 3.3 : Temperaturabhängiger Widerstand von Sensoren
a) aus grobem Hafniumoxid mit 1% Platin
b) aus grobem Hafniumoxid mit 10% Platin

TABELLE 1 : Kaltwiderstände in Abhängigkeit vom Metallgehalt

(angegeben sind jeweils typische Werte für die Standardgeometrie: Widerstandsdurchmesser etwa 4,5 mm, -höhe zirka 3 mm; Prozentangaben sind auf die Massen bezogen)

(Hafniumoxidpulver)

grob

fein

Platin:

| | | |
|---------------------|--------|--------|
| 0,1%, 0,5%, 1%, 10% | > 1 MΩ | - |
| ----- | ----- | ----- |
| 20% | 0,8 Ω | > 1 MΩ |
| ----- | ----- | ----- |
| 30% | 0,02 Ω | 0,06 Ω |
| ----- | ----- | ----- |
| 40% | - | 0,02 Ω |
| ----- | ----- | ----- |
| 50% | - | 0,02 Ω |

Rhodium:

| | | |
|-------|--------|-------------|
| 10% | > 1 MΩ | - |
| ----- | ----- | ----- |
| 20% | 0,3 Ω | > 1 MΩ |
| ----- | ----- | ----- |
| 30% | 0,02 Ω | 1 Ω; > 1 MΩ |
| ----- | ----- | ----- |
| 40% | 0.02 Ω | - |

(Tabelle 1 : Fortsetzung)

(Hafniumoxidpulver) grob fein

Iridium:

| | | |
|-----|----------------|-------------------------------|
| 10% | > 1 M Ω | - |
| 20% | > 1 M Ω | - |
| 30% | 1 Ω | 0,7 Ω ; > 1 M Ω |
| 40% | - | 0,02 Ω |

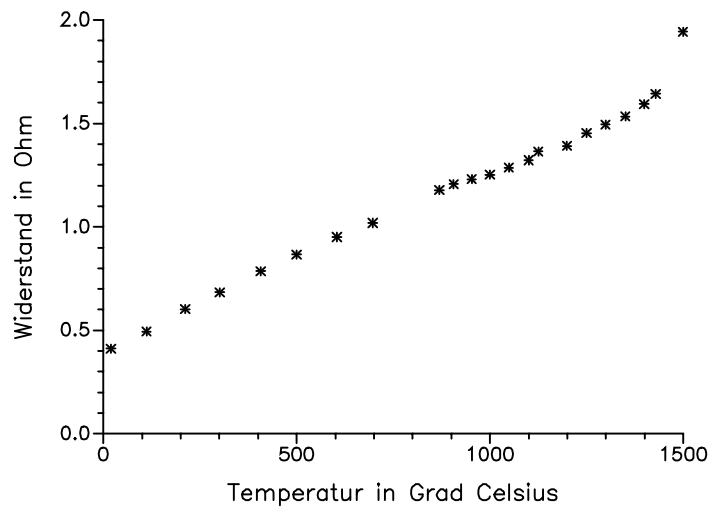


Abbildung 3.4 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin

3.1.4. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen und Untersuchungen zur Stabilität des elektrischen Widerstandes

Um den zunächst unbekanntem Verlauf des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wurden Widerstände der Platinkonzentrationen 1%, 10%, 20% und 30% wie in Abbildung 2.2 dargestellt zu Fühlern verarbeitet; auf das Abschirmrohr ("Mantel" in der Abbildung) wurde verzichtet, da die Widerstandsmessung gegen Einstreuungen unempfindlich ist, die Isolierung bestand aus Aluminiumoxid. Diese Fühler wurden in einen Silitrohrföfen der Firma Heraeus (Typ ROS 4/50) eingebaut und der Gleichstromwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Hierfür wurde eine Konstantstromquelle der Firma Burster (Typ 6425T) und ein Digitalvoltmeter der Firma Fluke (Typ 8810A) verwendet, es wurde in Vierleitertechnik gemessen. Die Temperaturüberwachung erfolgte über ein Pt6Rh - Pt30Rh - Thermoelement.

Abbildung 3.3 zeigt das Ergebnis für 1% und 10% Pt. Im Vergleich mit Abbildung 3.1 sieht man, daß derart kleine Beimischungen von Platin im untersuchten Temperaturbereich keinen erkennbaren Einfluß auf die Leitfähigkeit haben - man beachte die logarithmische Auftragung der y - Achse. Auch zeigen diese Proben ebenso wie die aus Abbildung 3.1 das in Kapitel 3.1.1 geschilderte Hochlaufen des Gleichstromwiderstandes.

Abbildung 3.4 zeigt den Widerstandsverlauf über der Temperatur für eine Probe mit 20% Platin. Man erkennt die für Metalle charakteristische lineare Zunahme. Der Gleichstromwiderstand ist für alle gemessenen Temperaturen eindeutig bestimmbar, ein Nachlaufen des Gleichstromwiderstandes wurde ebensowenig beobachtet wie eine Abhängigkeit des Widerstandes vom Meßstrom. Der überstrichene Widerstandsbereich ist für die Rauschthermometrie gut geeignet. Ab etwa 1300°C beobachtet man allerdings eine stärkere Widerstandszunahme. In diesem Temperaturbereich erhöht sich nämlich der Widerstand auch bei konstanter

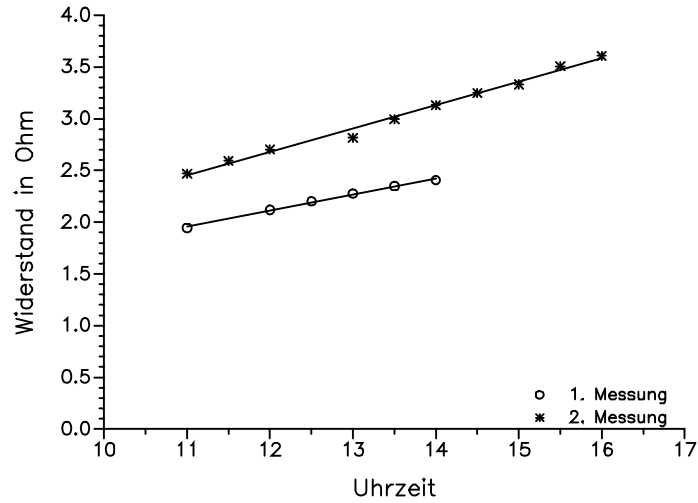


Abbildung 3.5 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.4 bei 1500°C

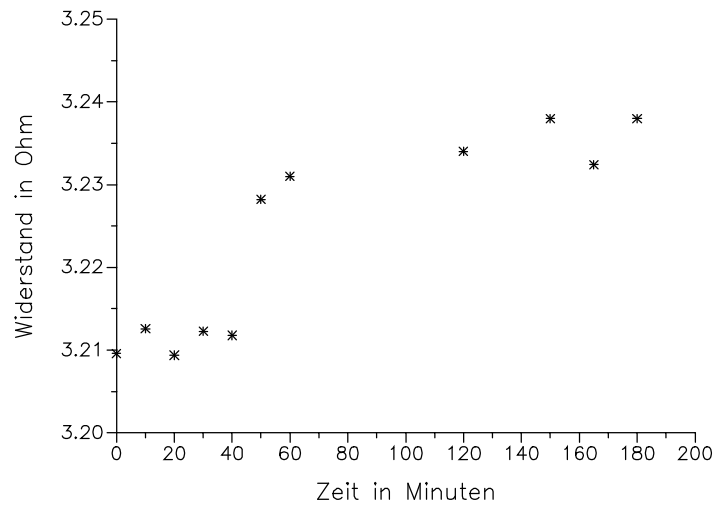


Abbildung 3.6 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.4 bei 1200°C

Temperatur, wie die nächste Abbildung zeigt. Dadurch, daß aus apparativen Gründen nur langsam aufgeheizt werden konnte, kam es somit zu dem beobachteten verstärkten Anwachsen des Widerstandes.

In Abbildung 3.5 sind zwei Haltephasen desselben Widerstandes bei 1500°C dargestellt. Man erkennt, daß der Widerstand in etwa linear mit der Zeit wächst. In der ersten Phase betrug die relative zeitliche Zunahme pro Stunde etwa 8%, in der zweiten zirka 9%. Zur Deutung dieses Phänomens vergleiche man auch Kapitel 3.1.6.

Neben der globalen, linearen Zunahme des Widerstandes mit der Zeit wurde insbesondere bei Rhodium- und Iridiumverbindungen auch sprunghaftes Anwachsen des Widerstandes beobachtet. Bei dem 20% Pt - Cermet aus Abbildung 3.4 zeigte sich dieser Effekt bei einer weiteren Haltephase, dieses Mal bei 1200°C. Wie man in Abbildung 3.6 sehen kann, blieb der Widerstand in den ersten 40 Minuten konstant, machte dann einen Sprung und blieb wieder konstant, unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit. Man beachte hierbei die Auftragung der y - Achse. Bei 1200°C hat man es nach dieser Abbildung mit einer Zunahme von durchschnittlich weniger als 0,5% pro Stunde zu tun, für 1300°C wurde ein Anwachsen um durchschnittlich 1% pro Stunde ermittelt, für 1400°C eines um etwa 5% pro Stunde, bei 1500°C lag die Zunahme, wie aus Abbildung 3.5 zu entnehmen, in der Größenordnung von 10% pro Stunde. Diese Werte beziehen sich alle auf eine Probe mit 20% Platinanteil und grobem Hafniumoxidpulver; mit gleichem Hafniumoxidpulver und 20% Rhodium, beziehungsweise 30% Iridium wurden deutlich größere Zunahmen beobachtet, wobei das Rhodium besser abschnitt als das Iridium. Bei Rhodium- und Iridiumcermets wurde außerdem beobachtet, daß der Widerstand auch durch einen offensichtlich zu großen Meßstrom erhöht werden kann, was zum Verlust der metallischen Leitfähigkeit führen kann; ein Strom von 1 mA kann hier schon zuviel sein. Alle Zunahmen bei konstanter Temperatur sind irreversibel, so daß nach einer Temperaturbehandlung auch ein

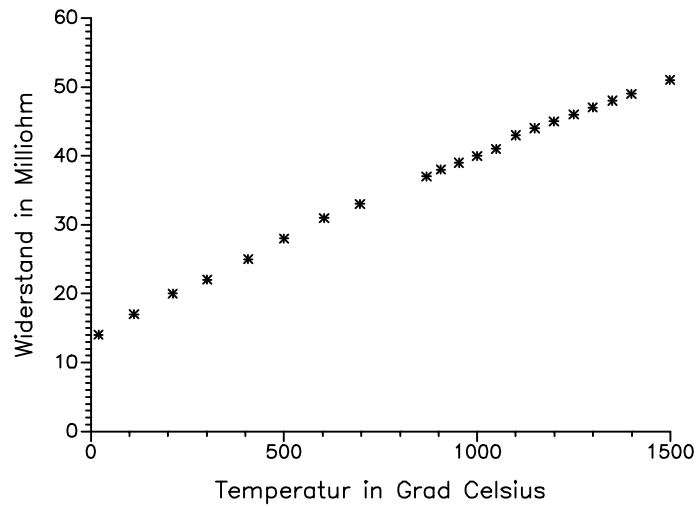


Abbildung 3.7 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem Hafniumoxid mit 30% Platin

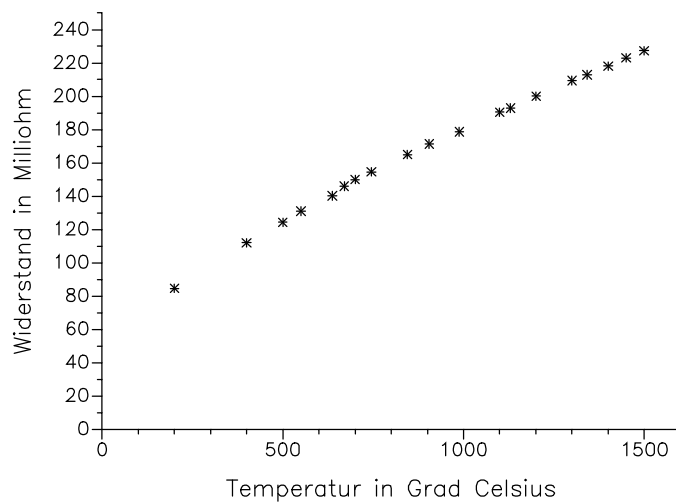


Abbildung 3.8 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus feinem Hafniumoxid mit 30% Platin

erhöhter Kaltwiderstand beobachtet werden kann. Dieses Phänomen bildet die Grundlage eines Verfahrens zur einfachen Untersuchung der Widerstandsstabilität bei Temperaturbehandlung, welches weiter unten in diesem Kapitel beschrieben wird.

In Abbildung 3.7 ist der Widerstandsverlauf über der Temperatur für eine Probe mit 30% Platinanteil dargestellt. Auch hier ist der Verlauf linear. Bei dieser Probe wurde keine irreversible Widerstandszunahme bei konstanter Temperatur festgestellt, obwohl sie die selben Temperaturbehandlungen erfahren hat wie die oben beschriebene Probe mit 20% Platinanteil. Allerdings sind alle hierbei gemessenen Widerstandswerte für die Rauschthermometrie zu gering.

Nimmt man aber ein feines Trägerpulver und 30% Platin, so erhält man Sensoren, die einen Kaltwiderstand von etwa $0,06 \Omega$ haben. Wie aus Abbildung 3.8 zu ersehen ist, beträgt der Widerstand bei 1200°C ungefähr $0,2 \Omega$. Mit einem solchen Sensor lassen sich durchaus Rauschmessungen durchführen, wenn die Meßzeit auch relativ hoch ist (vergleiche Formel (3)). Um die Stabilität bei noch höheren Temperaturen zu untersuchen und daraus Aussagen über den Einsatzbereich machen zu können, wurden Messungen bei konstant 1600°C , beziehungsweise 1700°C durchgeführt. Wie aus Abbildung 3.9 und 3.10 zu ersehen ist, betrug die relative Widerstandszunahme pro Stunde 1,4% bei 1600°C und 7,9% bei 1700°C , ist also vergleichbar den Werten von grobem Hafniumoxid mit 20% Platin bei 1300°C , beziehungsweise 1500°C . Inwieweit diese Änderungen zu tolerieren sind, wird im Kapitel 3.1.5 erörtert.

Wenn man eine Vielzahl von Möglichkeiten hat, Proben herzustellen und nicht für jede Zusammensetzung eine temperaturabhängige Widerstandsmessung mit Haltephasen machen möchte, was recht zeitintensiv ist, bietet es sich an, ein Verfahren zu entwickeln, welches dennoch eine Aussage über die Stabilität der Widerstandswerte erlaubt. Eine Möglichkeit hierzu besteht

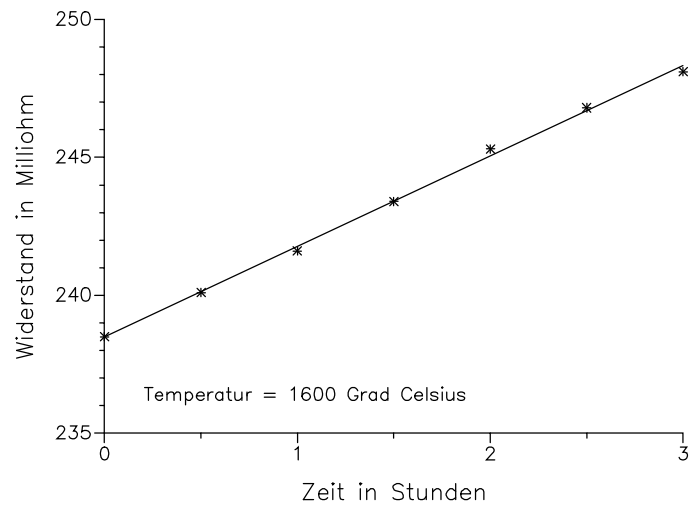


Abbildung 3.9 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.8 bei 1600°C

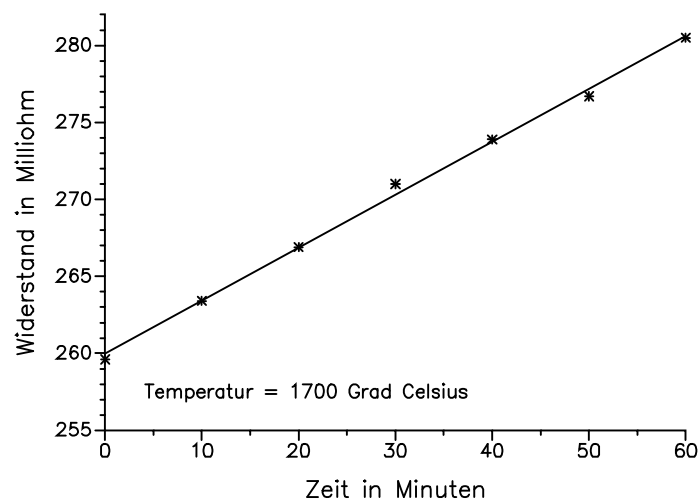


Abbildung 3.10 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.8 bei 1700°C

darin, daß man die Kaltwiderstände der Proben mißt, sie dann einer definierten Temperaturbehandlung unterzieht und schließlich erneut den Kaltwiderstand bestimmt. Die relative Zunahme des Kaltwiderstandes stellt dann ein einfaches Maß zur Beurteilung der Widerstandsstabilität dar: je weniger Zunahme, desto mehr Stabilität.

Außerdem kann man mit einer solchen Methode klären, ob der Widerstand immer weiter driftet oder sich einem stabilen Wert nähert. Nicht zuletzt um diese Frage zu beantworten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Temperaturbehandlung gewählt, die aus schnellem Aufheizen auf 1500°C mit 10 K pro Minute und zehnstündigem Halten mit anschließender natürlicher Abkühlung besteht.

Es zeigte sich, daß die relative Widerstandszunahme umso größer ist, je höher der Ausgangswiderstand ist. Eine Probe mit 20% Platin zeigte nach zweimaliger Temperaturbehandlung kein metallisches Leitvermögen mehr. War allgemein eine Neigung zum Driften vorhanden, so endete dieses erst mit dem Verlust der metallischen Leitfähigkeit und einem Kaltwiderstand im Megohmbereich.

Darüber hinaus zeigte sich, daß die Verwendung von feinerem Trägerpulver keine widerstandsstabilisierende Wirkung hat, vergleichbare Ergebnisse lagen in der selben Größenordnung. Weiterhin zeigte sich hierbei die Überlegenheit von Rhodium gegenüber Iridium erneut. Überraschenderweise schnitt die rhodiumhaltige Probe mit grobem Träger etwas besser ab als die entsprechende platinhaltige, aufgrund der Unempfindlichkeit der Platin - Cermets gegen relativ hohe Meßströme (≥ 10 mA) sind diese den Rhodium - Cermets wohl trotzdem vorzuziehen.

Möchte man Rauschwiderstände aus Keramik - Metall - Verbundwerkstoffen lediglich unterhalb 1500°C einsetzen, so könnte man das Temperaturbehandlungsprogramm dahingehend abwandeln, daß man statt 1500°C die Einsatzhöchsttemperatur hält. Möglicherweise müßte man dann die Haltezeit erhöhen, um deutlich unterscheidbare Ergebnisse zu bekommen.

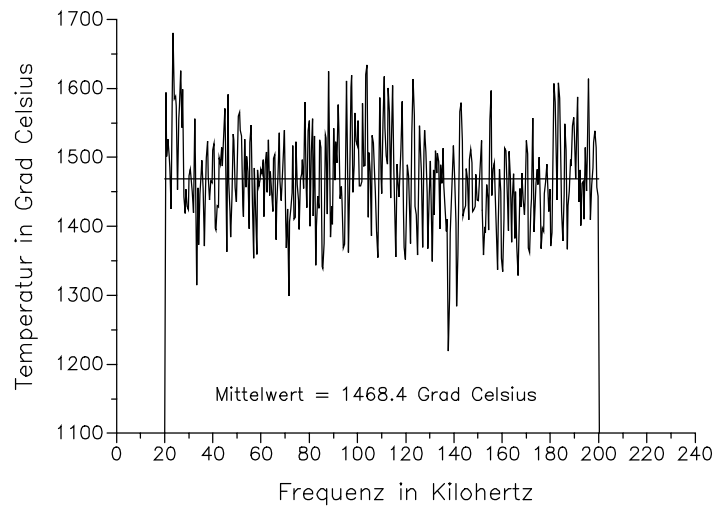


Abbildung 3.11 : Temperaturspektrum eines Sensors aus feinem HfO_2 mit 30% Pt bei etwa 1470°C ,
Meßwiderstand = $0,235 \Omega$, 640000 Mittelungen

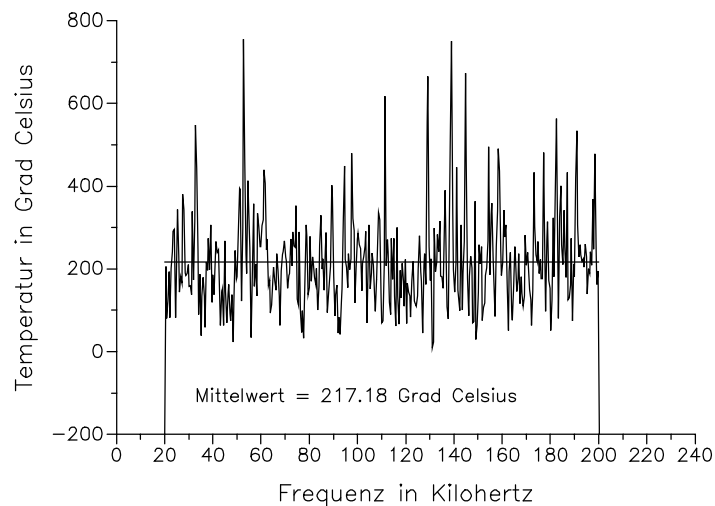


Abbildung 3.12 : Temperaturspektrum eines Sensors aus feinem HfO_2 mit 30% Pt bei etwa 220°C ,
Meßwiderstand = $0,091 \Omega$, 1280000 Mittelungen

Eine Sinterung bei 1500°C ist ohne weiteres möglich, bei einer Sinterendtemperatur von 1700°C verlieren Proben mit 20% Platin und grobem Träger ihr metallisches Leitvermögen. Zur Deutung dieses Phänomens vergleiche man Kapitel 3.1.6.

3.1.5. Rauschmessungen

Der Aufbau eines Meßfühlers für keramische Widerstände mit eingepreßten Elektroden wurde bereits in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Die Leitungen werden im Falle der Fühler zur Messung in oxidierender Atmosphäre durch ein Vierlochrohr aus Aluminiumoxid geführt, an dessen Spitze ein kleiner Steg aus dem selben Material die beiden Anschlüsse des Meßwiderstandes, die gleichzeitig Meßstellen für die beiden Thermolemente sind, trennt. Die Verbindung von Widerstandselektroden und Thermolementen erfolgt durch Laserschweißen. Diese Anordnung steckt in einem Fingerhutrohr aus Aluminiumoxid, dieses in einem Rohr aus Kanthal, welches den Fühler gegen äußere Einstreuungen abschirmt. Da als Leitungen zwei Thermopaare der Bauart Pt6Rh - Pt30Rh benutzt werden, hat man es mit einem kombinierten Meßfühler zu tun (vergleiche Kapitel 2.3).

Mit einem solchen Fühlertyp wurden zwei Widerstände aus Hafniumoxid verschiedener Körnung mit unterschiedlichen Mengen Platin in einem Silitrohrföfen der Firma Heraeus (Typ ROS 4/50, maximale Betriebstemperatur 1500°C) getestet. Auf die Untersuchung von Rhodium- und Iridium-Cermets wurde aufgrund der Empfindlichkeit gegen vergleichsweise kleine Ströme und der im Vergleich zu platinhaltigen Sensoren meist erhöhten Widerstandszunahme bei konstanter Temperatur verzichtet.

Zunächst gelangte ein Widerstand aus feinem Hafniumoxid mit

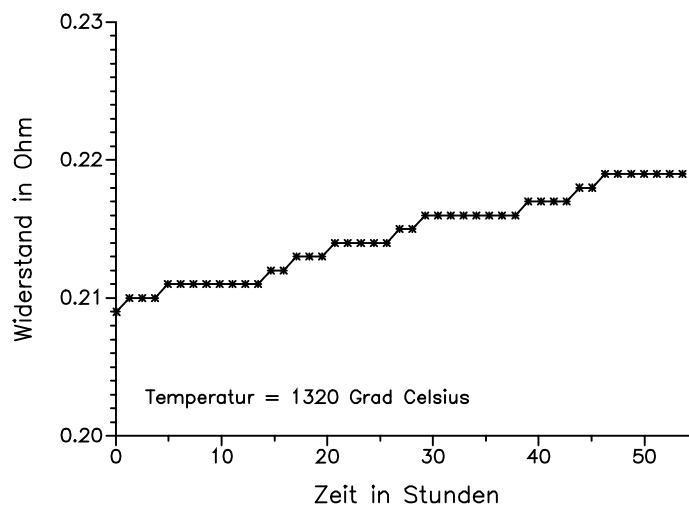


Abbildung 3.13 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus feinem HfO_2 mit 30% Pt

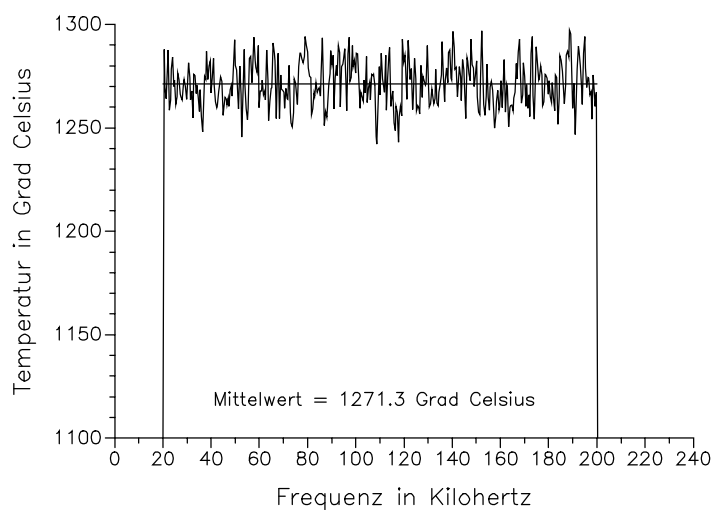


Abbildung 3.14 : Weißes Temperaturspektrum eines Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt bei etwa 1260°C , Meßwiderstand = $2,819 \Omega$, 320000 Mittelungen

30% Platinanteil zur Untersuchung. Diese Kombination hatte sich bei 1500°C als stabil erwiesen, wobei die Widerstandswerte relativ klein waren (Abbildung 3.8). Die Temperaturspektren waren im gesamten untersuchten Temperaturbereich, nämlich von Raumtemperatur bis 1500°C, weiß (Abbildung 3.11). Die relativ starken statistischen Schwankungen resultieren aus dem vergleichsweise niedrigen Widerstand des Sensors von 0,235 Ω (vergleiche Formel (3)) bei einer Mittelungszahl von 640000 sowohl für den Sensor, als auch für den Vergleichswiderstand. Bei tieferen Temperaturen, wo der Widerstand des Sensors noch kleiner ist, muß man noch länger mitteln, um ein Spektrum zu erhalten, welches eine Aussage erlaubt. Abbildung 3.12 zeigt deshalb ein Temperaturspektrum, dessen Mittelungszahl gegenüber Abbildung 3.11 verdoppelt wurde (1280000 für jeden Widerstand). Das Spektrum ist ebenfalls weiß, die zahlreichen Spitzen über 400°C deuten allerdings an, daß man sich hier an der Grenze der spektralen Auflösung befindet. Somit beträgt die minimale Einsatztemperatur für diesen Sensor 200°C, der in Kapitel 2.2 genannte Minimalwert für Rauschwiderstände von 0,1 Ω erfährt hier eine Bestätigung, Spektren bei kleineren Widerstandswerten konnten nicht mehr gut beurteilt werden, sie gingen im Störuschen unter. Die Rauschtemperaturmessungen oberhalb 200°C waren durchweg gut, was durch die Thermoelemente leicht überprüft werden konnte. Aufgrund der niedrigen Widerstandswerte hat man es allerdings mit einem recht langsamen Sensor zu tun. Die Stabilität des Widerstandes wurde bei einer Messung bei 1320°C über etwa 50 Stunden verifiziert (Abbildung 3.13), die durchschnittliche Zunahme betrug weniger als 1 Promille pro Stunde.

Nicht zuletzt um das Phänomen der Widerstandserhöhung bei konstanter Temperatur und dessen Konsequenzen für die Rauschthermometrie zu untersuchen, wurde als zweiter Sensor einer aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin gewählt (vergleiche die Ab-

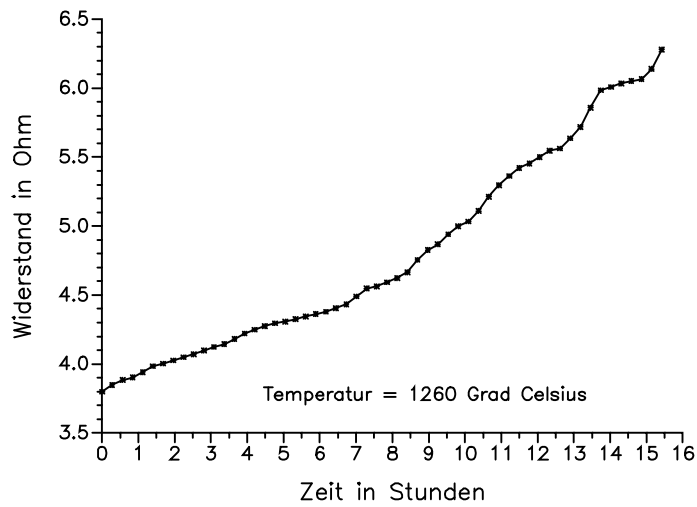


Abbildung 3.15 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt

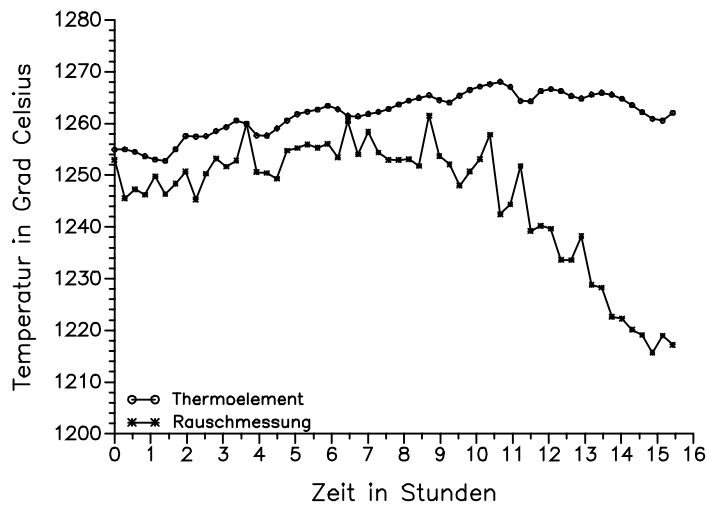


Abbildung 3.16 : Rauschtemperaturmessung und Thermoelementtemperaturmessung, Sensor und Zeit wie in Abbildung 3.15

bildungen 3.4 bis 3.6). Die Untersuchungen konzentrierten sich hier auf eine Temperatur von 1260°C , wo sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.4 eine langsame Widerstandszunahme zeigen sollte.

Nach dem Aufheizen des Ofens auf etwa 1260°C Thermoelementtemperatur, wobei Rauschmessungen trotz sich rasch ändernder Temperatur gute Ergebnisse brachten, wurde ein Spektrum aufgenommen, das sich als weiß herausstellte (Abbildung 3.14). Der Widerstand änderte sich in den elf Minuten, die die Aufnahme des Sensorspektrums dauerte, nicht nennenswert. Abbildung 3.15 zeigt, daß sich der Widerstandswert im folgenden schon mit der Zeit änderte. In Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse der Temperaturmessung im selben Zeitraum wie Abbildung 3.15 dargestellt. Eine Weile stimmt die Rauschmessung recht gut mit der Thermoelementmessung überein - die konstante Abweichung von etwa 10 K ist auf das axiale Profil des Ofens zurückzuführen, welches in [2] dargestellt ist - doch dann fällt sie erheblich ab, was - wie gesehen - keine Diskontinuität im Widerstandsverlauf mit sich bringt (Abbildung 3.15). Abbildung 3.17 stellt ein Spektrum dar, das nach der Messung aus Abbildung 3.16 aufgenommen wurde. Dieses Spektrum weist einen deutlichen Abfall zu hohen Frequenzen hin auf. Auch beträgt die maximal vorkommende Temperatur lediglich 1200°C , also deutlich weniger als die reale. Daraufhin wurde der Widerstand des Sensors in Abhängigkeit von der Frequenz, also der Realteil der Impedanz, mit einem Meßgerät der Firma Hewlett -Packard (Typ 4192A) gemessen. Abbildung 3.18 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung, der Widerstand ist demnach stark frequenzabhängig geworden, der Gleichstromwiderstand ist deutlich höher als alle Wechselstromwiderstände. Die Frequenzabhängigkeit des Widerstandes bedingt also eine Frequenzabhängigkeit der Rauschtemperatur im Temperaturspektrum, die Differenz zwischen Gleichstrom- und Wechselstromwiderständen führt zu einem zusätzlichen Fehler in der Temperaturmessung.

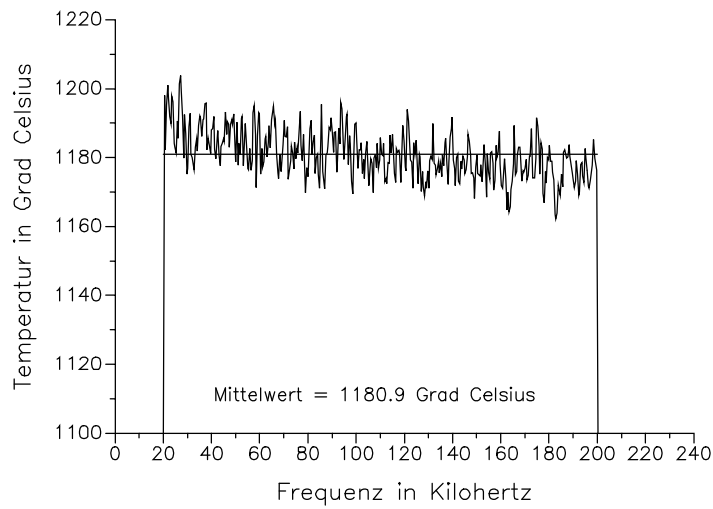


Abbildung 3.17 : Gestörtes Temperaturspektrum eines Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt bei etwa 1260°C , Meßwiderstand: vorher: $7,747 \Omega$, nachher: $7,765 \Omega$; 320000 Mittelungen

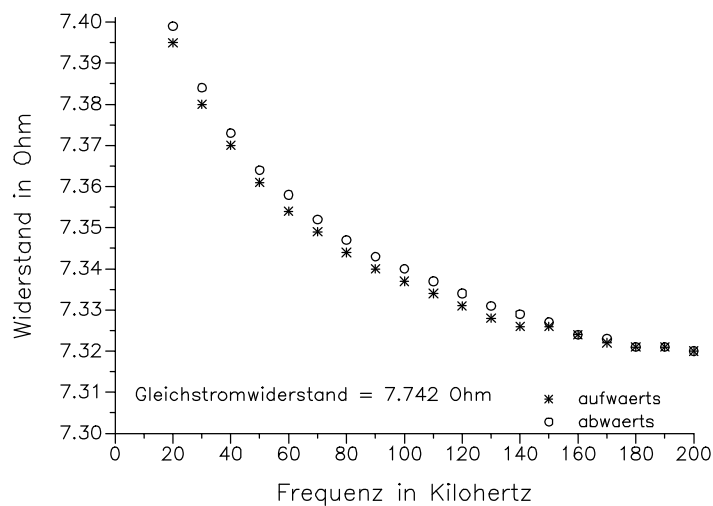


Abbildung 3.18 : Frequenzabhängigkeit des Widerstandes (Realteil der Impedanz) des Sensors aus Abbildung 3.17

Abbildung 3.19 beschreibt den weiteren Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit von der Zeit, man erkennt gut die gleichmäßige Zunahme proportional zur Zeit und die gelegentlichen Sprünge, von denen in Kapitel 3.1.4 die Rede war.

Kurz bevor der Widerstand abrupt in den Kiloohm - Bereich überging, gelang es noch, ein Spektrum aufzunehmen. Wie man in Abbildung 3.20 sieht, hat sich der Verlauf erneut geändert: während das Spektrum in Abbildung 3.17 etwa linear mit der Frequenz f fällt, hat man es in Abbildung 3.20 eher mit einem $1/f$ - Abfall zu tun, wie man ihn bei einem Tiefpaßfilter, bestehend aus einem Widerstand R und einer Kapazität C , findet.

Aufgrund der ähnlichen Widerstandszunahmen ist zu erwarten, daß der Sensor aus feinem Hafniumoxid mit 30% Platin bei 1600°C ein ähnliches Verhalten zeigt wie der Widerstand aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin bei 1260°C , so daß man dessen Einsatzbereich abschätzen kann: für Langzeitbetrieb 200°C - 1400°C , kurzzeitig bis 1600°C .

Den Sensor aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin kann man von Raumtemperatur an - kleinere Temperaturen waren nicht Gegenstand der Untersuchung - im Langzeitbetrieb bis etwa 1200°C einsetzen, ein kurzzeitiger Einsatz bis 1400°C ist nach den Ergebnissen von Kapitel 3.1.4 möglich.

Die Widerstandszunahme der untersuchten Widerstände ist für die Rauschthermometrie zu tolerieren, solange sie nicht zu schnell erfolgt, sie also innerhalb eines Meßintervalls zu vernachlässigen ist, und keine Störungen des Spektrums auftreten.

Zur Deutung der geschilderten Phänomene vergleiche man das folgende Kapitel.

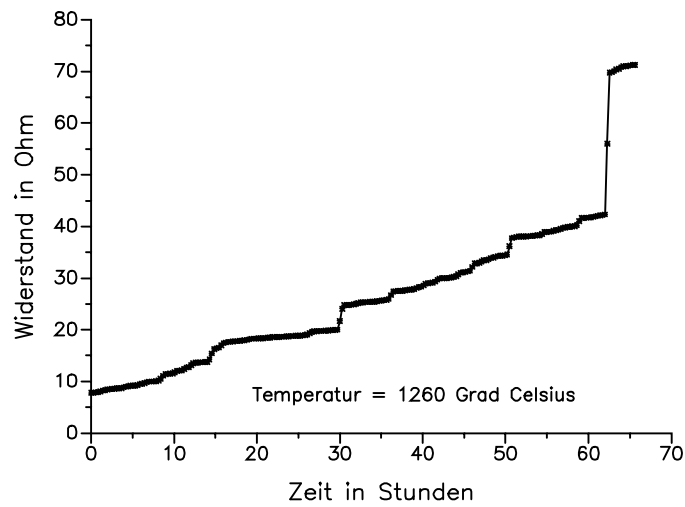


Abbildung 3.19 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt

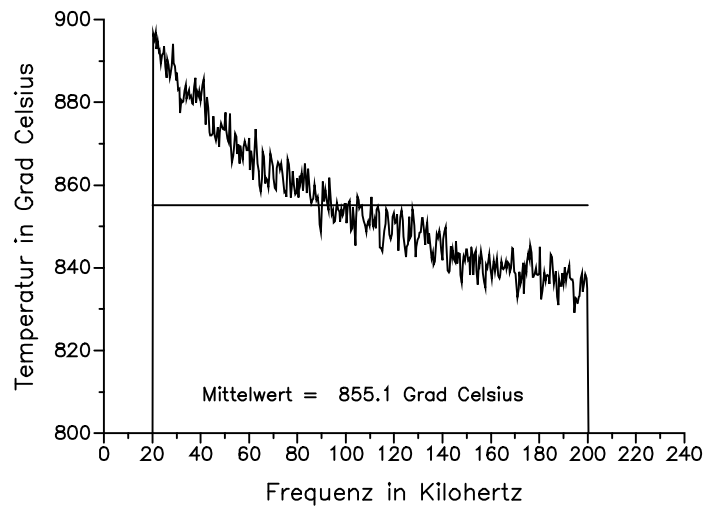


Abbildung 3.20 : Stark gestörtes Temperaturspektrum eines Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt bei etwa 1260°C , Meßwiderstand: vorher: $71,330 \Omega$, nachher: $71,341 \Omega$; 320000 Mittelungen

3.1.6 Gefügeuntersuchungen

Um dem Phänomen der Widerstandszunahme von Cermets bei konstanter Temperatur und den damit verbundenen Veränderungen des Rauschspektrums nachzugehen, wurden zahlreiche rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Die Bilder 3.21 und 3.22 zeigen einen Vergleich zwischen einem Widerstand aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin, der metallisch leitet (3.21), und einem Widerstand gleicher Art, der allerdings nach Temperaturbehandlung kein metallisches Leitvermögen mehr zeigt (3.22). Hierbei fällt auf, daß Abbildung 3.22 größere versinterte Bezirke aus Hafniumoxid (dunkelgraue Färbung) aufweist als Abbildung 3.21, was wohl auf ein Nachsintern aufgrund der Temperatureinwirkung zurückzuführen ist. Die Platinkörner sind als helle Punkte deutlich zu erkennen, bei den schwarzen Flächen handelt es sich um Poren.

Bei einer Röntgenbeugungsanalyse eines Widerstandes, der trotz hinreichender Platinmenge nach Temperaturbehandlung kein metallisches Leitvermögen mehr zeigte, konnten außer Hafniumoxid und Platin keine weiteren Phasen nachgewiesen werden, so daß die Bildung einer schlechtleitenden Phase im Widerstand als Ursache für die Widerstandszunahme ausscheidet.

Eine quantitative Analyse der Bruchflächen der Proben aus Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22 ergab keinen signifikanten Unterschied in der Platinkonzentration, so daß auch der Verlust leitenden Materials nicht als Ursache der Widerstandszunahme infrage kommt.

Beim Vergleich von grobkörnigem (Bilder 3.21 und 3.22) und feinkörnigem (Bild 3.23) Hafniumoxid bei gleicher Platinkonzentration erkennt man erwartungsgemäß noch größere Zonen aus versintertem Hafniumoxid bei dem feineren Ausgangspulver. Auf-

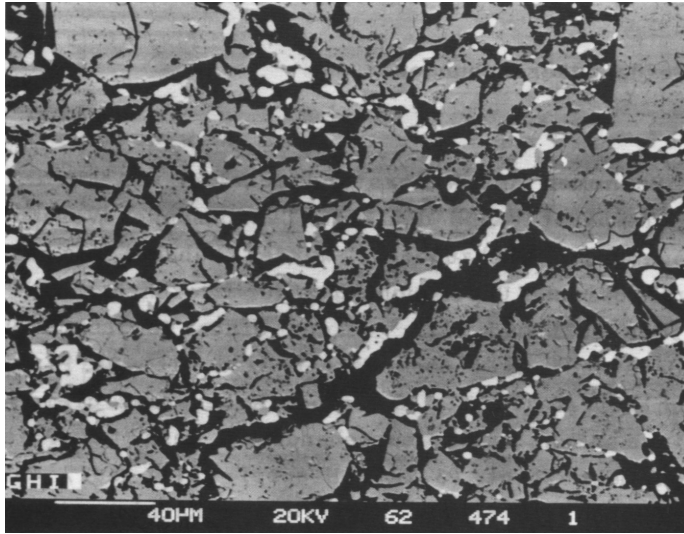


Abbildung 3.21 : Gefüge eines Sensors aus Hafniumoxid mit 20% Platin (metallisches Leitverhalten)

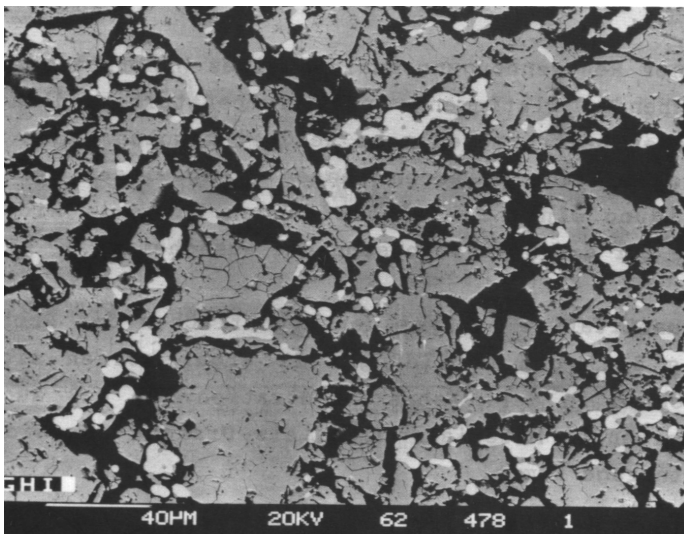


Abbildung 3.22 : Gefüge eines Sensors aus Hafniumoxid mit 20% Platin, der 20 Stunden auf 1500°C war (kein metallisches Leitverhalten)

fällig ist in den Abbildungen 3.21 bis 3.23, daß sich in den versinterten Bereichen kein Platin befindet. Dies legt den Schluß nahe, daß durch die fortschreitende Versinterung des Hafniumoxids immer mehr Platinbrücken unterbrochen werden, bis schließlich kein metallisches Leitvermögen mehr vorhanden ist. Werden mehrere oder größere Platinbrücken abgebrochen, kommt es zu dem beobachteten sprunghaften Anwachsen des Widerstandes, ansonsten führt die gleichmäßige Unterbrechung einzelner kleinerer Platinbrücken zu einem zeitproportionalen Widerstandsanstieg. Die zunehmende Bedeutung des Hafniumoxids für das Leitverhalten des Cermets erklärt auch die Veränderungen im Rauschspektrum, da bei einem Ionenleiter eine Frequenzabhängigkeit des Realteils der Impedanz leichter einzusehen ist als bei einem Metall.

Abbildung 3.24 zeigt eine Drahtaustrittsstelle einer intensiv wärmebehandelten Probe. Man erkennt durch die Wärmedehnung bedingte Aufwölbungen, die den guten Kontakt jedoch nicht infrage stellen.

Bei Rhodium- und Iridiumcermets beobachtet man ebenfalls eine fortgeschrittene Versinterung bei nach Temperaturbehandlung nichtleitend gewordenen Cermets im Vergleich zu solchen, die einer solchen Behandlung nicht ausgesetzt waren. Röntgenbeugungsanalysen ergaben auch hier, daß sich keine weiteren nichtleitenden Phasen im Widerstand gebildet hatten. Beim Iridium fiel auf, daß die gesinterten Widerstände aller untersuchten Metallkonzentrationen an den Außenflächen hell waren wie reines Hafniumoxid, im Innern hatten sie die für Metalle typische graue Färbung. Das deutet auf ein Abdampfen der Iridiumatome von der Oberfläche bei hohen Temperaturen hin. Daß für Iridium bei grobem Hafniumoxidpulver eine höhere Metallkonzentration zum Erreichen eines metallischen Verhaltens nötig ist, unterstützt diese Annahme.

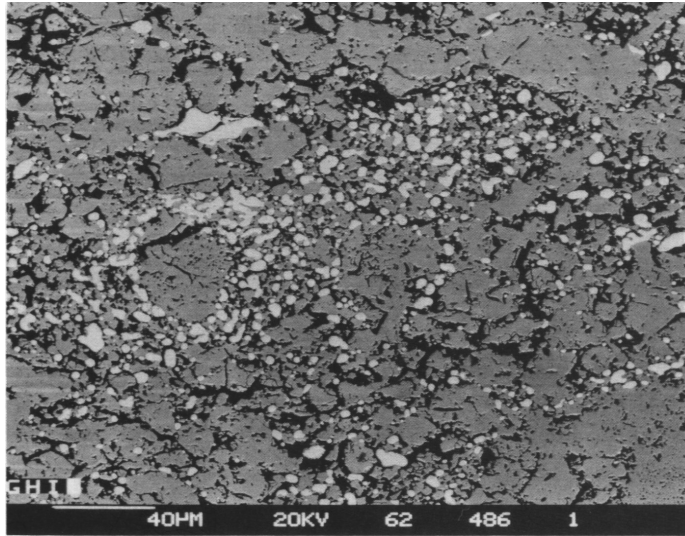


Abbildung 3.23 : Gefüge eines Sensors aus feinem Hafniumoxid mit 20% Platin (kein metallisches Leitverhalten)

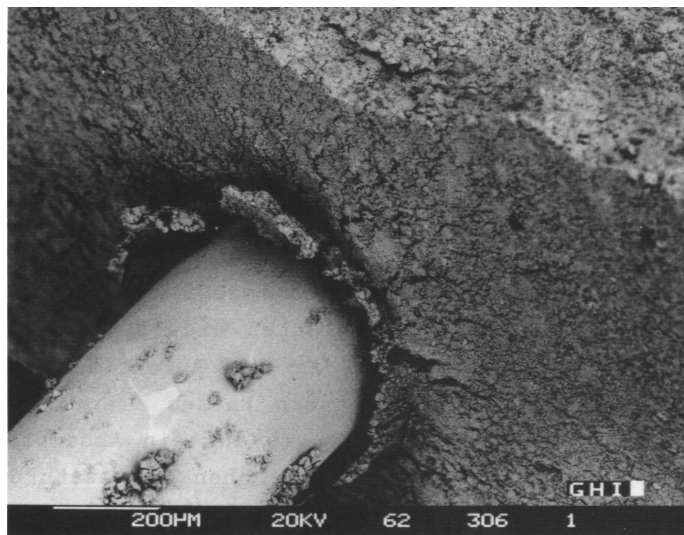


Abbildung 3.24 : Drahtaustrittsstelle eines Hafniumoxid - Platin - Cermets

3.2. Messungen an Sensoren aus dotiertem Lanthanchromit

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, waren im Rahmen einer früheren Arbeit [2] Widerstände aus reinem und dotiertem Lanthanchromit hergestellt und die Eignung ihrer Widerstandswerte geprüft worden. Die noch ausstehende Prüfung der Spektren einiger dotierter Sensoren erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Insgesamt gelangten drei Sensoren unterschiedlicher Zusammensetzung zur Untersuchung, wobei ein Sensor in Argonatmosphäre untersucht wurde, was aber zu keinen qualitativen Unterschieden in den Ergebnissen führte.

Bei niedrigen Temperaturen waren die Spektren jeweils weiß (Abbildung 3.25), und die Temperatur wurde richtig gemessen. Oberhalb von 1000°C zeigte sich eine Änderung der Spektren, wie sie bereits in Kapitel 3.1.5 beschrieben wurde: die Spektren zeigen einen etwa linearen Abfall mit der Frequenz (Abbildung 3.26). Um die Reversibilität des Effekts zu untersuchen, wurde beim dritten Sensor nach der Messung bei etwa 1100°C (Abbildung 3.26) auf zirka 570°C abgekühlt, das Spektrum zeigte allerdings einen ähnlich gestörten Verlauf wie bei 1100°C (Abbildung 3.27). Betrachtet man Abbildung 3.28, wo ein Spektrum bei 1400°C gezeigt ist, so erkennt man erneut einen ähnlichen Verlauf. Bei dieser Temperatur wurde dann der frequenzabhängige Widerstand gemessen (Abbildung 3.29). Der Verlauf ähnelt sehr dem in Abbildung 3.18 (Kapitel 3.1.5). Bei einem anderen Sensor gelang es, bei 1500°C ein Spektrum aufzunehmen, dessen Verlauf dem von Abbildung 3.20 aus Kapitel 3.1.5 ähnelt (Abbildung 3.30).

Nach der Demontage der Fühler zeigte die Umgebung der Sensoren eine intensive Rotfärbung, was auf abgedampftes Chrom, also auf den Verlust leitenden Materials zurückzuführen ist [2]. Die Ähnlichkeit der Veränderungen des Rauschspektrums mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen legt den Schluß nahe, daß auch

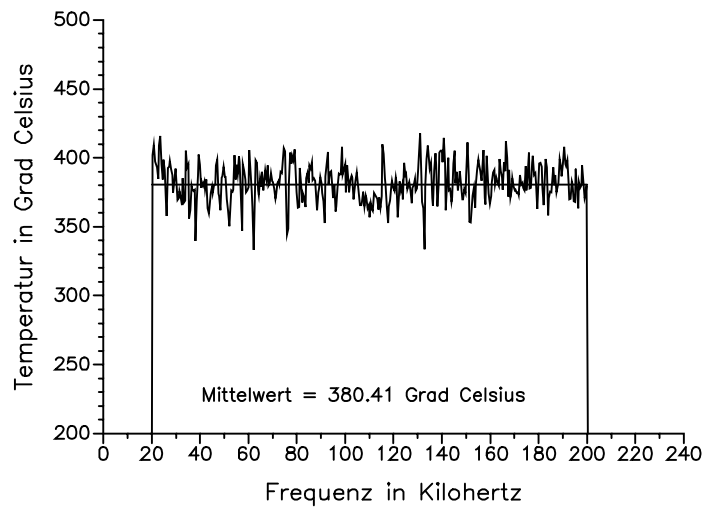


Abbildung 3.25 : Weißes Temperaturspektrum eines Widerstandes aus dotiertem Lanthan-chromit bei etwa 380°C

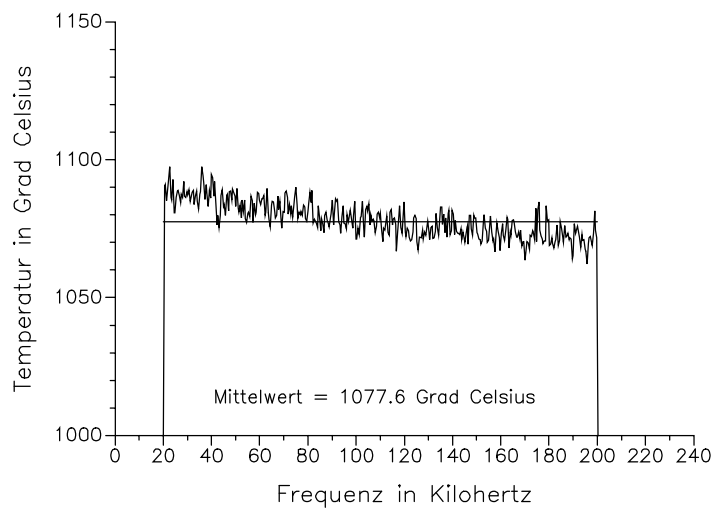


Abbildung 3.26 : Gestörtes Temperaturspektrum eines Widerstandes aus dotiertem Lanthan-chromit bei etwa 1100°C

in diesem Fall der zunehmende Einfluß der schlecht leitenden Komponente (hier Lanthanoxid) die Ursache darstellt. Man vergleiche hierzu auch Kapitel 3.1.6.

Beim Lanthanchromit und seinen Varianten [2] zeigt sich außerdem das Phänomen, daß der Gleichstromwiderstand nach Anlegen eines Stroms auch bei hohen Temperaturen erst nach einer Zeit von einigen Sekunden einen stabilen Wert erreicht, der höher liegt als der Anfangswert; die Widerstandsänderung liegt im Promille-Bereich. Da man Rauschmessungen im stromlosen Zustand durchführt, ist der schlecht zu messende Anfangswert des Hochlaufens der eigentliche Gleichstromwiderstand, so daß man mit Meßfehlern aufgrund des zu hoch gemessenen Sensorwiderstandes rechnen muß.

Ursache hierfür könnten Valenzwechsel der Chromionen, z.B. von Cr^{3+} zu Cr^{2+} und umgekehrt, sein, verursacht durch von Ion zu Ion springende Elektronen, deren Bewegung einen Strom darstellen, der erst aufhört, wenn alle beweglichen Elektronen möglichst nahe an die positiv vorgespannte Elektrode gelangt sind. Zur Polyvalenz des Chroms in der Verbindung Lanthanchromit vergleiche man auch [10], [3] und [2].

3.3. Yttriumoxid und andere keramische Materialien

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Proben aus stabilisiertem Zirkonoxid ist bereits untersucht worden [4]. Dabei stellte sich heraus, daß Gleich- und Wechselstromwiderstand nicht als stabil angesehen werden können, was Zirkonoxid als Material für Rauschsensorherstellung unattraktiv erscheinen läßt.

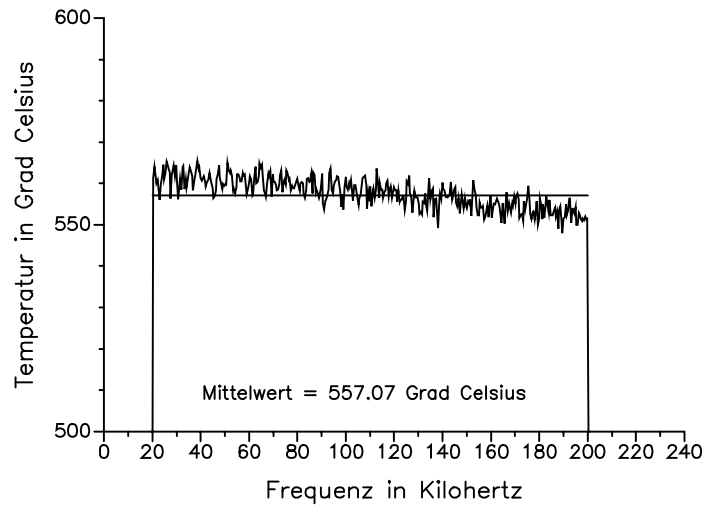


Abbildung 3.27 : Gestörtes Temperaturspektrum eines Widerstandes aus dotiertem Lanthan-chromit bei etwa 570°C

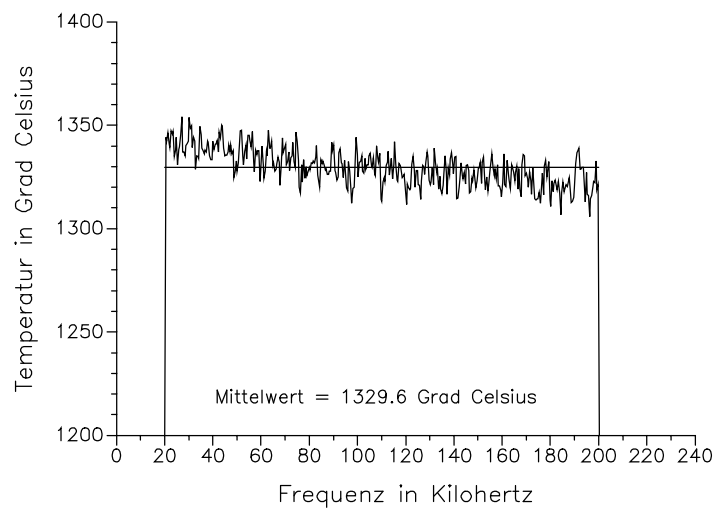


Abbildung 3.28 : Gestörtes Temperaturspektrum eines Widerstandes aus dotiertem Lanthan-chromit bei etwa 1400°C

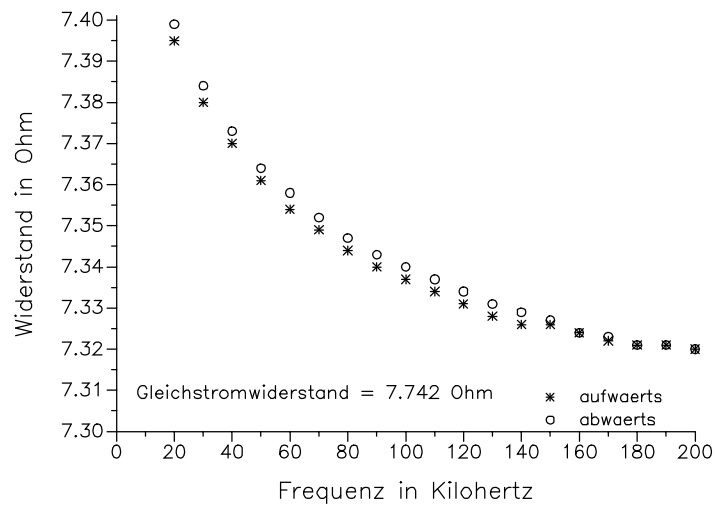


Abbildung 3.29 : Frequenzabhängigkeit des Widerstandes (Realteil der Impedanz) des Sensors aus Abbildung 3.28

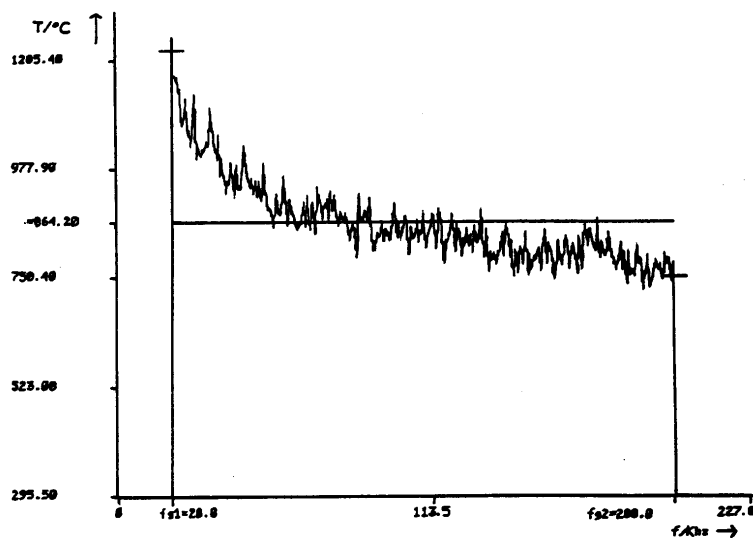


Abbildung 3.30 : Stark gestörtes Temperaturspektrum eines Widerstandes aus dotiertem Lanthanchromit bei zirka 1500°C

Die in Abschnitt 3.2 geschilderte Störung des Spektrums und das Nachlaufen der Widerstände sind auch dann zu befürchten, wenn man andere chromoxidhaltige Materialien erprobt, da sich auch hier der flüchtige und der polyvalente Charakter des Chroms bemerkbar machen können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung chromhaltiger Materialien abgesehen.

Das Vorhaben, Siliziumkarbid als Rauschsensormaterial in oxidierender Atmosphäre einzusetzen - Heizleiter aus diesem Material sind beständig bis etwa 1400°C - scheiterte an dem Problem der Kontaktierung (siehe hierzu auch Kapitel 4.1.2.). Platin und Rhodium bilden mit Silizium niedrigschmelzende Eutektika, was zu einem Aufschmelzen der Drähte und somit zur Unbrauchbarkeit der Anordnung führt. Ähnliche Probleme dürften sich bei der Verwendung von Molybdändisilizid ergeben, einem Heizleiterwerkstoff, der in oxidierender Atmosphäre gar bis 1700 °C eingesetzt wird.

Angeregt durch eine Veröffentlichung [5] wurden auch Widerstände getestet, die aus Hafniumoxid mit Yttriumoxidbeimischungen von 8% und 50%, sowie aus reinem Yttriumoxid bestanden. Den kleinsten und somit im Sinne der Rauschthermometrie günstigsten Widerstand hatte - in Übereinstimmung mit [5] - Hafniumoxid mit 8% Yttriumoxid, bei 1500°C betrug dieser allerdings immer noch etwa 20 Ω, so daß dieses Material für Anwendungen in oxidierender Atmosphäre nicht attraktiv erscheint. Die Abbildungen 3.31 bis 3.33 zeigen die Ergebnisse der genannten Messungen.

Man könnte Rauschwiderstände grundsätzlich auch durch Aufbringen dünner leitender Schichten auf Isolierkeramiken herstellen, etwa durch Plasmaspritzen oder Beschuß mit Metallionen (Sputtern). Solche Schichten neigen aber bei hohen Temperaturen dazu abzuplatzen, und es besteht die Gefahr, daß durch Flächeneffekte das Rauschspektrum gestört wird [6]. Deshalb wurde von der Untersuchung solcher Verfahren im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

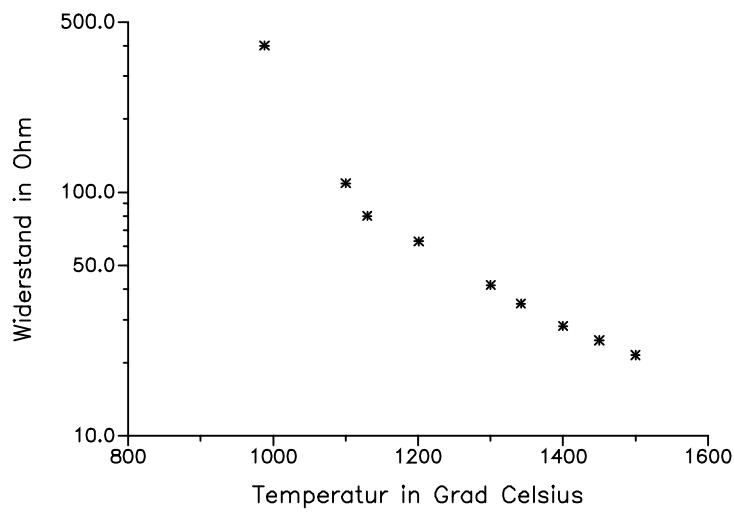


Abbildung 3.31 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus Hafniumoxid mit 8% Yttriumoxid (Y₂O₃)

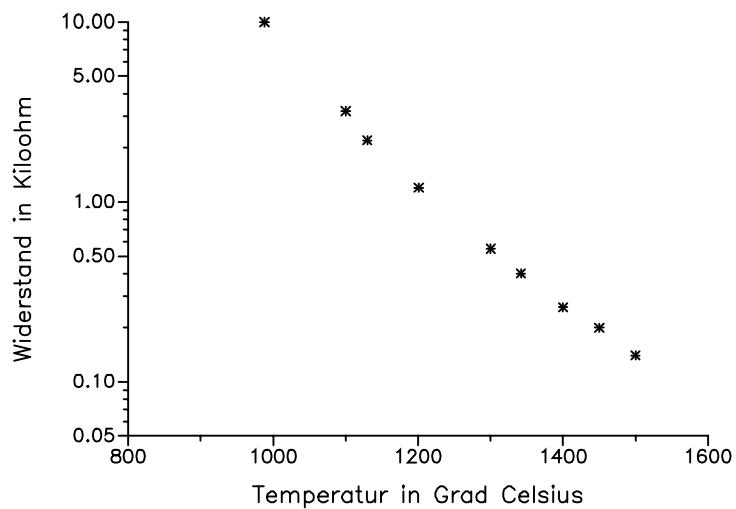


Abbildung 3.32 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus Hafniumoxid mit 50% Y₂O₃

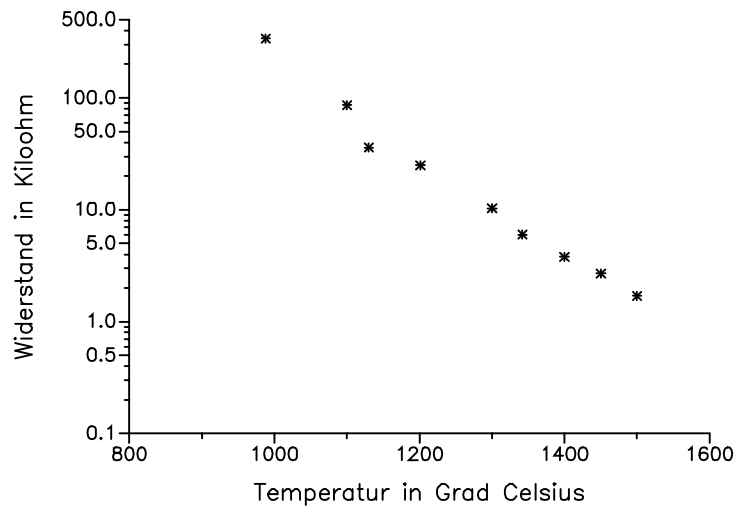


Abbildung 3.33 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus Yttriumoxid

4. Sensoren für den Einsatz in inerter Atmosphäre

4.1. Sensoren aus Siliziumkarbid (SiC)

4.1.1. Eigenschaften von SiC

SiC ist ein vielverwendeter feuerfester Werkstoff, zum Beispiel im Hochofenboden und zur Auskleidung von Müllverbrennungsanlagen. Er zeichnet sich dadurch aus, daß in inerter Atmosphäre die Zersetzung erst ab etwa 2000°C beginnt [17] [8]. Es handelt sich um ein elektronenleitendes Halbleitermaterial, eventuell störende Ionenbewegungen sind nicht zu erwarten. Durch geeignetes Dotieren mit drei- oder fünfwertigen Stoffen (z.B. Bor oder Stickstoff) läßt sich die Leitfähigkeit stark beeinflussen. Voruntersuchungen zeigen, daß die zu erwartenden Widerstandswerte prinzipiell geeignet sind [9]. Weiterhin gibt es beim SiC verschiedene Sintermechanismen, so daß auch über die Herstellungsart Einfluß auf die Eigenschaften der SiC-Widerstände genommen werden kann [10].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend rekristallisationsgesinterte und drucklos dichtgesinterte Widerstände hergestellt. Im ersten Fall mischt man ein grobkörniges (z.B. F 360 von Elektroschmelzwerk Kempten {ESK}) und ein feinkörniges Pulver (z.B. UF 15 von Lonza) im Verhältnis 7:3 und sintert 2 Stunden bei 2200°C. Dabei "verdampfen" die feinen Körner und "kondensieren" auf den groben Körnern, was ein recht grobes Gefüge zur Folge hat. Dieser Sintermechanismus ist schwindungsfrei. Dichtgesintertes SiC erhält man, indem man ein Submikronfeinpulver (z.B. UF 15 von Lonza, typische Korngröße < 1 µm) mit etwas freiem Kohlenstoff (z.B. 1% Graphit) und einigen Prozent Sinterhilfsmittel (meist eine Bor- oder Aluminiumverbindung) mischt und bei 2000°C 2 Stunden lang sintert.

Die Sinterung erfolgt bis 600°C im Vakuum, danach in Argonatmosphäre. Aufgeheizt wird mit etwa 10 K pro Minute. Die Endtemperatur richtet sich nach dem verwendeten Material. Die Haltezeit beträgt zwei Stunden, danach erfolgt kontrollierte Abkühlung mit 10 K pro Minute.

4.1.2. Zur Frage der Kontaktierung

Eine Temperaturmessung ist hinsichtlich der Temperaturankopplung im allgemeinen um so genauer, je kleiner der Meßsensor ist. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, SiC- Widerstände mit 5 mm Durchmesser mit metallischen Elektroden herzustellen. Die Drähte sollten dabei unter Benutzung der in [2] beschriebenen Preßform mit in den Widerstandskörper einpreßt werden, da nur so ein einwandfreier elektrischer Kontakt zu erzielen ist. Weil die Proben meist in graphitbeheizten Öfen gesintert werden, sollte das Elektrodenmaterial nicht zur Karbidbildung neigen, was eine Versprödung zur Folge hätte. Für die Weiterverarbeitung zu einem Rauschfühler ist es aber nötig, daß man die Drähte noch verbiegen kann, so daß Versprödung zur Unbrauchbarkeit der Probe führt. Weitere mögliche Versprödungsursachen sind - neben der Rekristallisation aufgrund der Temperatureinwirkung - die Bildung von Siliziden und Boriden. Aufgrund ihrer schwachen Neigung zur Karbidbildung bieten sich von den hochschmelzenden Metallen lediglich Platin und Rhenium an. Platin bildet mit Silizium ein niedrigschmelzendes Eutektikum bei 830°C [31]. Ein Versuch, durch sogenanntes Reaktionssintern von Silizium, Graphit und SiC bei 1500°C platinkontaktierte Widerstände, die dann auch in oxidierender Atmosphäre einsetzbar gewesen wären, herzustellen, scheiterte deshalb; es kam zu einem vollständigen Aufschmelzen der

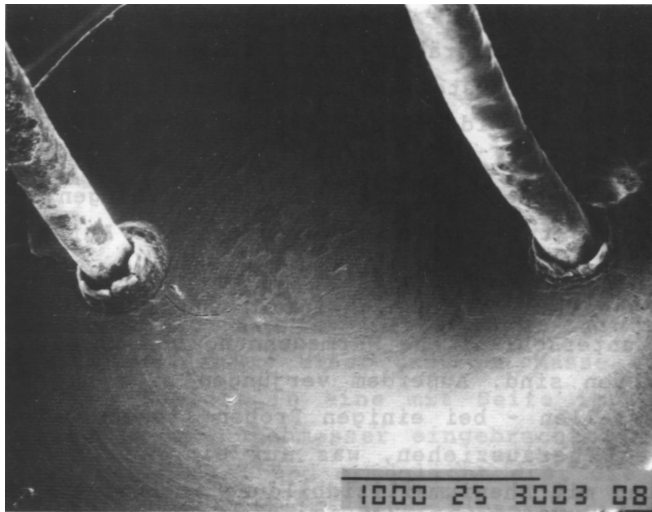


Abbildung 4.1 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines SiC- Widerstandes mit Rhenium - Elektroden

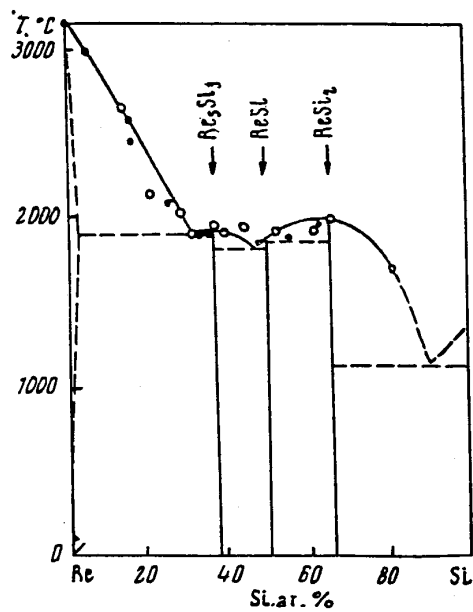


Abbildung 4.2 : Phasendiagramm des Systems Rhenium - Silizium (aus [26], auch in [32])

Drähte. Mit Rheniumdrähten wurde zunächst versucht, dicht gesintertes SiC herzustellen. Als Sinteradditive wurden ein Massenprozent Borkarbid oder Borsäure, sowie ein Gewichtsprozent Graphit verwendet. Die Drähte waren nach dem Sintervorgang spröde und brachen beim Versuch, sie zu biegen, ab. Abbildung 4.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines in der beschriebenen Weise gesinterten Widerstandes. An den Drahtaustrittstellen zeigen sich Aufwölbungen und Krater, die wohl auf die unterschiedliche Wärmedehnung von Rhenium und SiC zurückzuführen sind. Außerdem verjüngen sich die Drähte an den Austrittstellen - bei einigen Proben ließen sich die Elektroden leicht herausziehen, was auf ein Aufschmelzen, etwa in Verbindung mit Rheniumsilizidbildung, hinweist. Das Phasendiagramm Rhenium - Silizium (Abbildung 4.2) zeigt, daß dies bei einer Sinter Temperatur von 2000°C gut möglich ist. Deshalb wurde versucht, ein Reaktionssintern wie oben beschrieben bei 1500°C mit Rheniumelektroden durchzuführen. Doch auch in diesem Fall waren die Drähte nicht mehr duktil, was darauf hindeutet, daß die Drähte - zumindest in Anwesenheit von Silizium - schon bei niedrigeren Temperaturen in wenigen Stunden verspröden, was einen Einsatz mit siliziumhaltigen Stoffen ausschließt. Da Rhenium auch mit Bor und Aluminium Boride, beziehungsweise Aluminide, bildet, ist auch eine Verwendbarkeit mit bor- oder aluminiumhaltigen Stoffen sehr unwahrscheinlich. Im folgenden wurde deshalb auf die Untersuchung hochschmelzender Metalle als Kontaktmaterial für Rauschsensoren in inerter Atmosphäre verzichtet. Zur Verträglichkeit von Metallen miteinander vergleiche man auch [11].

Als Alternative bieten sich lediglich Schnüre, Fasern oder Stäbe aus Kohlenstoff an, wobei es aufgrund der Empfindlichkeit der Gebilde gegen Scherkräfte nicht möglich ist, diese in den Widerstandskörper mit einzupressen. Deshalb erfolgte im folgenden die Formgebung der Widerstände in einer Kunststoffform, wobei die Elektroden gleich mit eingebracht wurden. Die-

ses Verfahren führt allerdings zwangsläufig zu größeren Abmessungen der Sensoren.

4.1.3. Herstellung der SiC - Sensoren

Die Pulver zur Herstellung von rekristallisiertem oder drucklos dicht gesintertem SiC (Kapitel 4.1.1) wurden im Mörser mit etwas destilliertem Wasser zu einer pastigen Masse verrührt, die mithilfe eines Spatels in eine mit Seife imprägnierte Kunststoffform von 10 mm Durchmesser eingebracht wurde. Die Seife dient als Trennmittel und ermöglicht erst die Entformung. In die Paste werden mithilfe einer Pinzette die Elektroden eingebracht. Nach Einbringen der Elektroden ist eine weitere Modellierung der Widerstände nötig, wobei die Elektrodenaustrittsstellen festgelegt, der Feststoffgehalt erhöht und die Oberfläche glattgestrichen wird. Die Trocknung kann entweder bei Temperaturen bis etwa 65°C im Trockenschrank erfolgen oder durch Einwirkung einer anderen Wärmequelle, beispielsweise einer starken Lampe, wobei man im letzteren Falle während des Trockenvorgangs noch formgebende Maßnahmen ergreifen kann. Durch den Trockenvorgang schwindet der Probekörper etwas und lässt sich entformen. Danach wurden die Proben wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben gebrannt.

Als Elektrodenmaterialien wurden Graphitstäbe der Firma Ringsdorff (Typ EK 76, \varnothing 1 mm), geflochtene Kohlenstoffschnüre der Firma Sigri (Typ D1, \varnothing 1 mm und Typ D2, \varnothing 2 mm), sowie Kohlefasern der Firma Enka (Tenax HTA 3000) verwendet. Die Stäbe zerbrechen bei sehr kleinen Scherkräften und sind somit für den Fühlerbau nicht geeignet. Das Einbringen in den Widerstandskörper fällt bei den Schnüren wegen ihrer größeren Biegesteife etwas leichter als bei den Fasern. Der relative Widerstand beträgt im Falle der Schnur vom Typ D1 durchschnittlich 64 Ohm pro Meter, im Falle der Fasern 200 Ohm pro Meter,

die Stäbe haben einen relativen Widerstand von 20 Ohm pro Meter. Aufgrund des untolerierbar hohen Widerstandes scheiden die Fasern ebenfalls aus. Man bekäme zu hohe Meßzeiten aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Leitungs- zu Rauschwiderstand (Kapitel 2.1, Formel (3)). Eine Erhöhung des Rauschwiderstandes ist nicht möglich, da er klein sein muß gegen den Isolationswiderstand, der bei Temperaturen um 2000°C stark absinkt. Man vergleiche hierzu auch Kapitel 5, speziell Abbildung 5.1.

4.1.4. Aufbau der Meßfühler

Für den Meßfühlerbau mit SiC- Widerständen bieten sich grundsätzlich zwei Wege an:

Eine Möglichkeit besteht darin, daß man gleich bei der Sensorherstellung vier Schnüre in zwei Löcher mit eingießt, die lang genug sind, um aus der heißen Zone des Meßofens (Kapitel 4.1.5) herauszuführen. Dort kann man dann Metalldrähte ankleben oder anklemmen, wobei letzteres eine deutliche Vereinfachung und Beschleunigung dieser Fühlerbaumethode darstellt. Nachteilig bei diesem Fühlertyp sind der recht hohe Schleifenwiderstand und die Tatsache, daß man viel Schnur mit in den Sinterofen einbringen muß, die den Widerstandskörper nicht berühren darf. Der große Vorteil ist, daß man in Vierleitertechnik messen kann, ohne eine Klebestelle im heißen Bereich zu haben.

Eine andere Möglichkeit der weiteren Kontaktierung des Meßwiderstandes besteht darin, daß man an zwei kurze Elektroden aus Kohlenstoffschnur Rheniumröhrchen mit einem Graphitkleber (z.B. V58a von Ringsdorff) anklebt und an diese mit einem Laserschweißgerät je zwei Rheniumdrähte oder Wolfram- Rhenium-Thermoelemente anschweißt. Hierbei ist der Schleifenwiderstand

sehr viel geringer, und es besteht die Möglichkeit, kombinierte Meßfühler herzustellen; nachteilig sind hingegen die beiden Klebestellen im heißen Bereich des Meßofens. Außerdem ist die fachgerechte Ausführung der Klebestellen nicht so einfach: der Feststoffgehalt des Klebers darf weder zu groß, noch zu klein sein, und es muß - etwa durch Abkleben mit Teflonband - dafür gesorgt werden, daß kein Kleber auf den Außenflächen der Röhren haftet, da sonst ein Anschweißen von Metalldrähten unmöglich ist. Selbst für einen geübten Fühlerbauer bedarf dieser Vorgang einiger Übung. Die zusammengeklebten Teile müssen ausgeheizt und verkocht werden, um eine ausreichende Stabilität der Klebestellen erzielen zu können.

Die Meßleitungen werden in beiden Fällen mit Isolierperlen aus Bornitrid, die einen Durchmesser von 15 mm haben, isoliert, über den Widerstand wird ein Häubchen aus Bornitrid gestülpt. Das Schutzrohr aus kohlenstoffaserverstärktem Graphit (CFC, Firma Schunk und Ebe) hat einen Innendurchmesser von 16 mm und einen Außendurchmesser von 18 mm.

Der schematische Aufbau solcher Fühler ist in Bild 2.2 dargestellt, die in Kapitel 4 besprochenen Fühler sind allerdings reine Rauschfühler, enthalten also keine Thermolemente.

4.1.5. Messungen mit Sensoren aus SiC

Sämtliche Messungen, die in Kapitel 4 beschrieben sind, wurden in einem graphitbeheizten Kaltwandofen der Firma Heraeus im Vakuum und in Argonatmosphäre durchgeführt.

Zunächst wurde ein Fühler getestet, dessen Sensor aus rekristallisiertem SiC mit vier langen Schnüren des Typs D1 kontak-

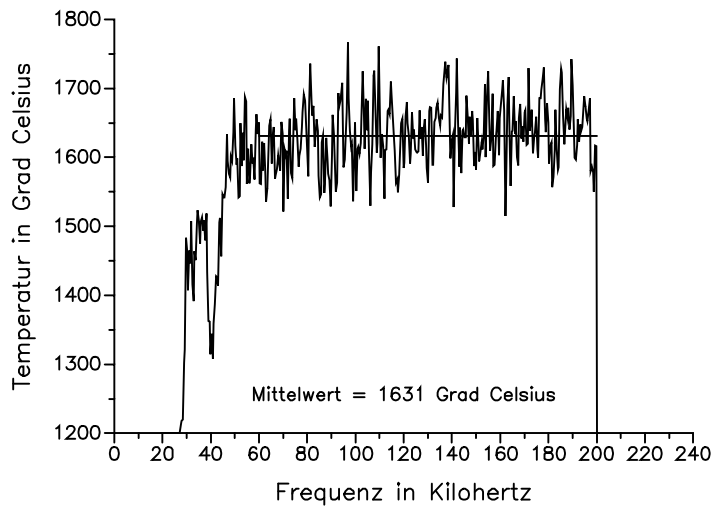


Abbildung 4.3 : Temperaturspektrum eines Sensors aus rekristallisiertem SiC bei 1610°C, Widerstand = 0,830 Ω , 640000 Mittelungen

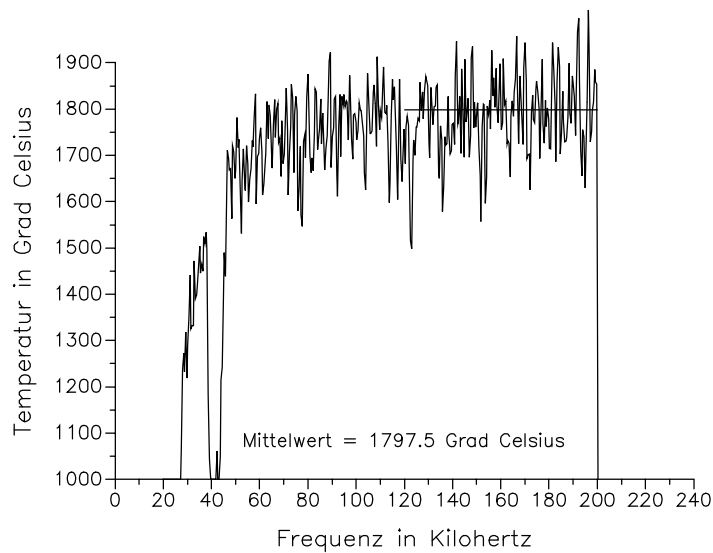


Abbildung 4.4 : Temperaturspektrum eines Sensors aus rekristallisiertem SiC bei 1800°C, Widerstand = 0,510, 640000 Mittelungen

tiert war. Dabei zeigte sich, daß das Spektrum eines solchen Widerstandes für alle untersuchten Temperaturen, also bis 1800°C, zumindest abschnittsweise weiß ist. Abbildung 4.3 zeigt ein ungestörtes Spektrum bei 1600°C. Die Störung im Bereich unter 60 kHz ist externer Natur und kann außerdem leicht ignoriert werden, wenn man den Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 200 kHz oder gar den zwischen 120 kHz und 200 kHz zur Rauschmessung heranzieht. Letzteres empfiehlt sich im Falle eines Spektrums bei 1800°C, da zwischen 60 kHz und 120 kHz ein leichter Anstieg zu bemerken ist (Abbildung 4.4).

Der Widerstandswertebereich erwies sich als geeignet (Abbildung 4.5), auch von Raumtemperatur bis 800°C waren Rauschmessungen möglich.

Widerstandsänderungen erfolgten in tolerierbarer Weise, langzeitige Änderungen sind in Abbildung 4.5 eingetragen. Abbildung 4.6 zeigt das Widerstandsdriften bei 1600°C mit höherer Auflösung. Im allgemeinen duldet die Rauschthermometrie solche Änderungen.

Nach etwa 20 Stunden bei 1800°C wurde auch zwischen Elektroden der selben Schleife der Meßwiderstand gemessen, so daß Rauschmessungen nicht mehr möglich waren. Berücksichtigt man, daß Sensor und Schnur schon gemeinsam bei 2200°C zwei Stunden lang im Ofen gewesen sind, so liegt die Vermutung nahe, daß die Ursache für dieses Verhalten in der Anwesenheit des Bornitrids begründet liegt.

In der Tat ließ sich bei einer Röntgenbeugungsanalyse Borkarbid in der Schnur nachweisen, was für eine Reaktion von Bornitrid mit Kohlenstoff zu Borkarbid spricht. Zum Problem der Materialverträglichkeit vergleiche man auch Kapitel 6.

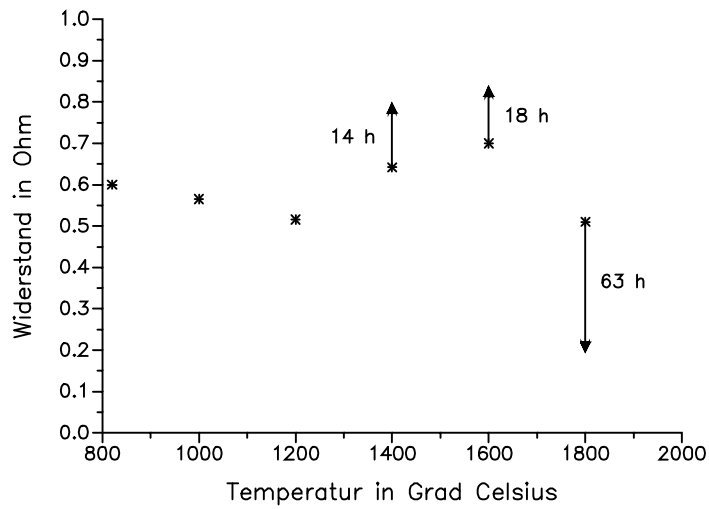


Abbildung 4.5 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Fühlers mit einem Sensor aus rekristallisiertem SiC

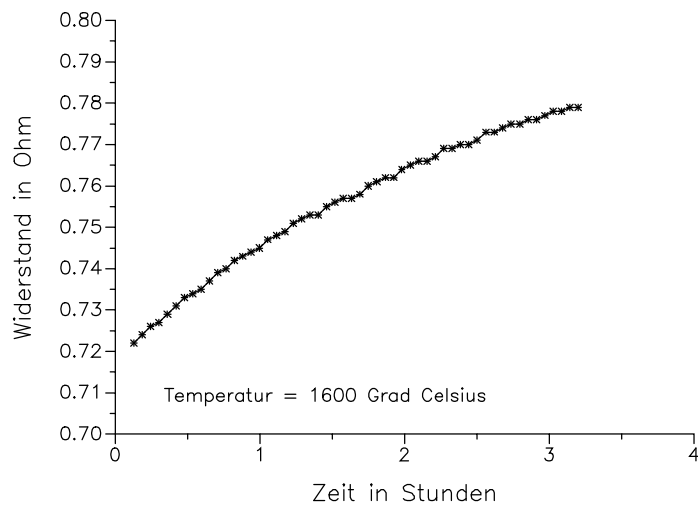


Abbildung 4.6 : Widerstandsdriften eines Sensors aus rekristallisiertem SiC bei 1600°C

Ein weiterer Fühler war in der zweiten beschriebenen Bauweise mit zwei kurzen Graphitschnüren (Länge zirka 10 mm), angeklebten Rheniumröhrchen und daran angeschweißten Rheniumdrähten von 0,5 mm Durchmesser kontaktiert. Auf eine Verwendung von Wolfram - Rhenium - Thermoelementen wurde verzichtet, um die Haltbarkeit dieses Fühlertyps unabhängig von dem Problem der unterschiedlichen Wärmedehnung der beiden Schenkel solcher Thermoelemente zu untersuchen. Der Sensor bestand aus dicht gesintertem SiC, welches als Sinterhilfsmittel 2% Borkarbid und den gleichen Anteil Graphit enthielt.

Der Widerstand bei Zimmertemperatur betrug 562Ω , so daß Rauschmessungen dort nicht möglich waren. Nach kurzem Aufheizen fiel der Widerstand stark ab, so daß spätestens ab 600°C Rauschmessungen erfolgen konnten.

Die Untersuchung der Spektren ergab im Vakuum Störungen am niederfrequenten Ende des untersuchten Bereichs - Abbildung 4.7 zeigt ein solches Spektrum -, die wahrscheinlich auf die Vakuumpumpe zurückzuführen sind, da die Störungen in Argonatmosphäre bei allen untersuchten Temperaturen nicht im gleichen Maße auftraten. Vorsorglich wurden allerdings sämtliche Temperaturmessungen nur im Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 200 kHz durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt ein Spektrum in Argon bei 1840°C . Die leichte Anhebung am niederfrequenten Ende führt hierbei zu keinem nennenswerten zusätzlichen Meßfehler.

Abbildung 4.9 zeigt, daß der Widerstandswertebereich auch bei diesem Material gut geeignet ist, sobald man einige hundert Grad Celsius erreicht hat.

Bedingt durch die Klebestellen im heißen Bereich zeigte dieser Fühler allerdings ein verstärktes Widerstandsdriften. In Abbildung 4.10 ist dieses exemplarisch bei einer Temperatur von 1835°C dargestellt. Um ein solches Driften tolerieren zu können, muß die Rauschmessung sehr schnell erfolgen, was dann nach Kapitel 2.1 (Formel (3)) zu einer höheren Meßgenauigkeit führt. Für die Form der Spektren ist dieses Driften nach Abbildung 4.8 ohne Bedeutung.

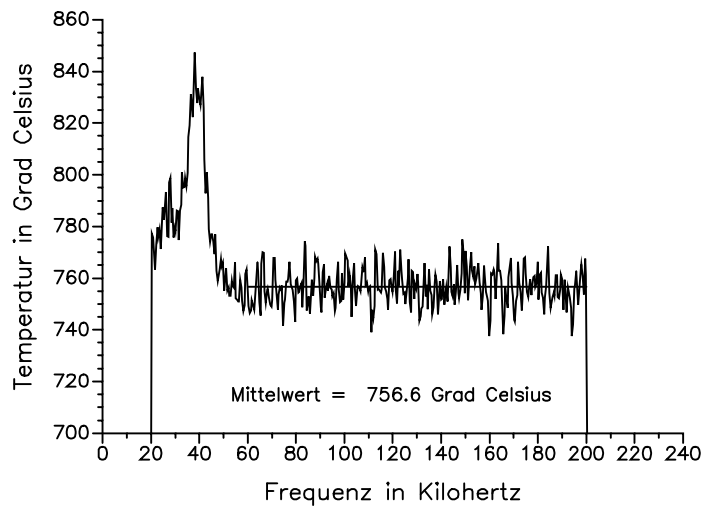


Abbildung 4.7 : Temperaturspektrum eines Sensors aus dicht gesintertem SiC bei 760°C im Vakuum, Widerstand: 4,335 Ω , 32000 Mittelungen

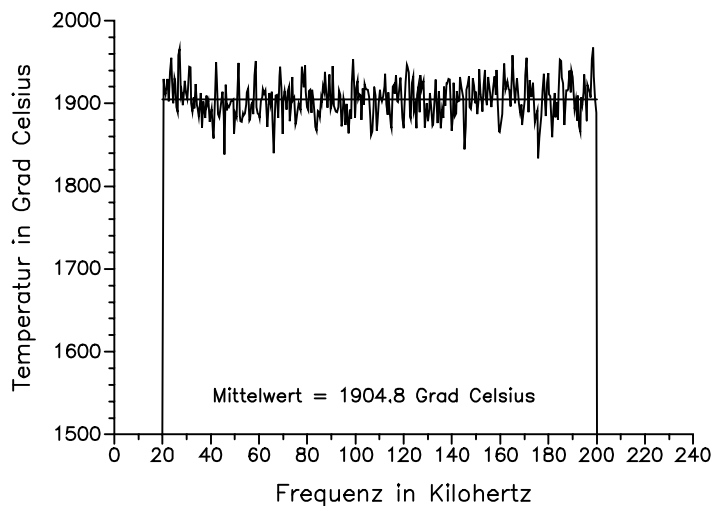


Abbildung 4.8 : Temperaturspektrum eines Sensors aus dicht gesintertem SiC bei 1840°C in Argon, Widerstand: vorher: 1,505 Ω , nachher: 1,590 Ω , 32000 Mittelungen

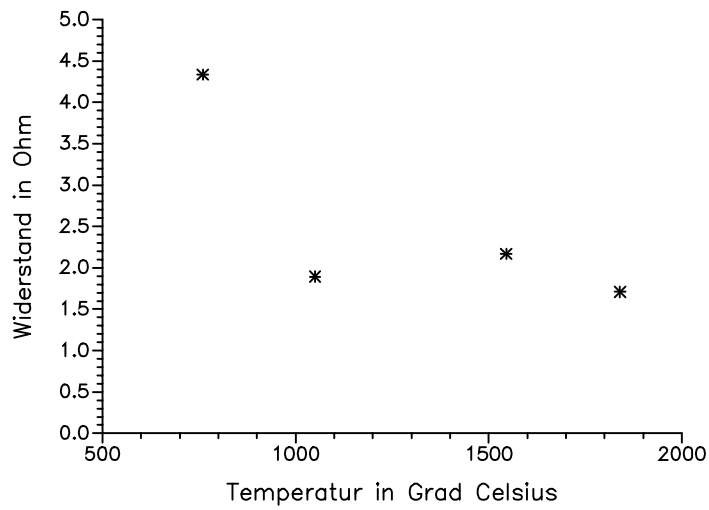


Abbildung 4.9 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Fühlers mit einem Sensor aus dicht gesintertem SiC

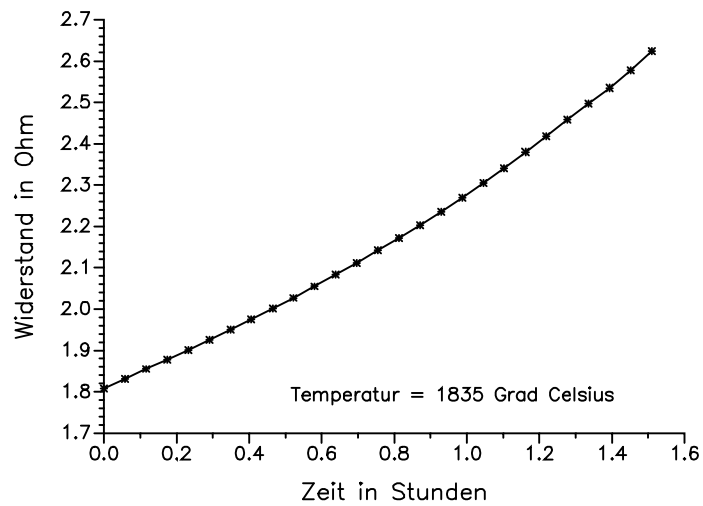


Abbildung 4.10 : Widerstandsdriften eines Sensors aus dicht gesintertem SiC bei 1835°C

Oberhalb 1800°C begannen die Rheniumröhrchen und die benachbarten Bereiche der Rheniumdrähte zu schmelzen. Die zusätzliche Anwesenheit von Bor und Kohlenstoff scheint den Schmelzpunkt des Systems Rhenium - Silizium im Vergleich zu Abbildung 4.2 noch weiter zu senken.

Das Sensormaterial war zusammen mit den Elektroden aus Graphitschnur bei 2000°C zwei Stunden lang gebrannt worden, so daß es bei dieser Temperatur zumindest kurzzeitig stabil sein muß. Eine Störung der Spektren des Fühlers wurde auch nicht beobachtet, als der Ofen auf 2000°C aufgeheizt war. Die Einsatzgrenze des Sensors war also bei 1840°C noch nicht erreicht, wohl aber die des Fühlers. Aufgrund des starken Widerstandsdriftens (Abbildung 4.10) und des Aufschmelzens des Rheniums wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitere Untersuchung dieses Fühlertyps verzichtet.

4.1.6. Gefügeuntersuchungen

Abbildung 4.11 zeigt einen Sensor aus rekristallisationsgesintertem SiC nach Einsatz mit BN als Isolierkeramik. Man erkennt, daß in der Nähe der Schnuraustrittsstellen SiC an den Schnüren haftet. Dieses liegt in der Herstellung des Sensors begründet. Es läßt sich beim Einbringen der Schnüre in den Widerstandskörper und beim weiteren Modellieren nicht ganz vermeiden, daß SiC - Pulver auf die Schnüre gelangt. Ist diese Verunreinigung zu stark, versprödet die Schnur beim Sintern an dieser Stelle und bricht leicht ab. Kleinere Mengen haben keinen erkennbaren Einfluß auf die Handhabbarkeit der Schnur. Wie Abbildung 4.12 zeigt, erfolgt kein Angriff der SiC - Körner auf die Schnur, sie haften lediglich daran. Bei großen Mengen bildet sich eine geschlossene SiC - Zone um die Schnur, was dann zur Versprödung führt.



Abbildung 4.11 : Sensor aus rekristallisationsgesintertem SiC nach Einsatz mit Bornitrid als Isolierkeramik

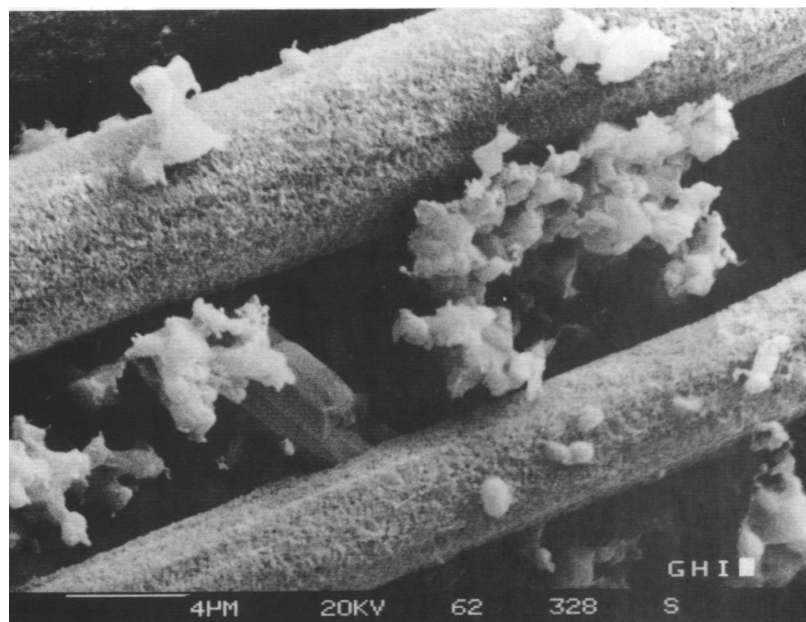


Abbildung 4.12 : Kohlenstoffasern mit SiC- Körnern

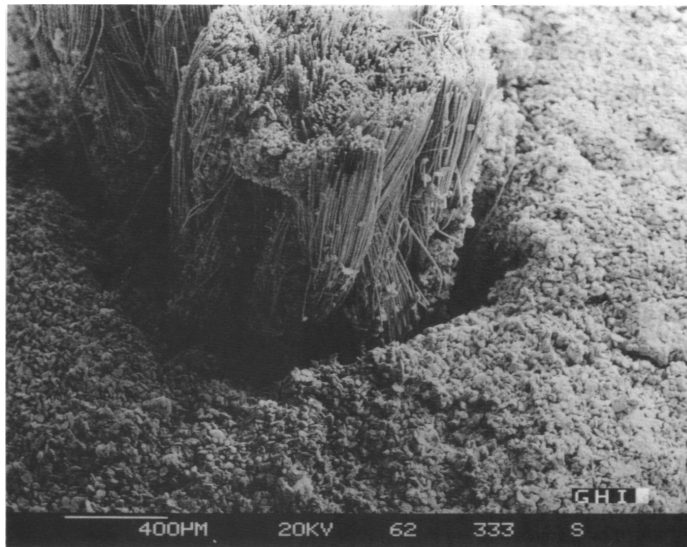


Abbildung 4.13 : Schnuraustrittsstelle eines Sensors aus rekristallisationsgesintertem SiC

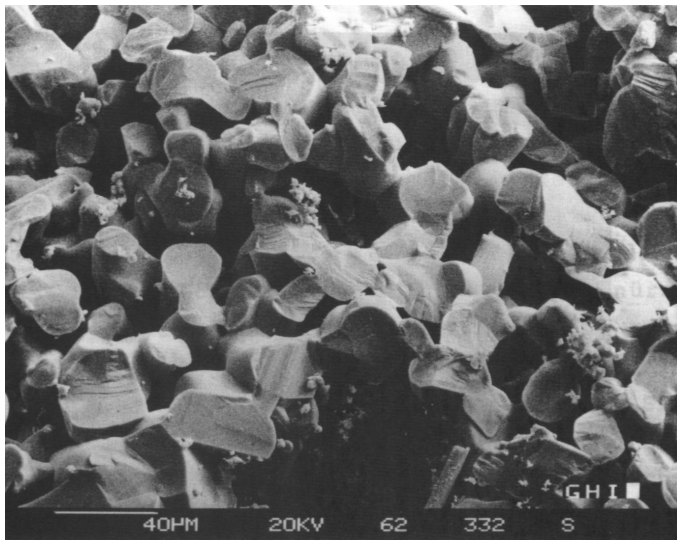


Abbildung 4.14 : Gefüge eines Sensors aus rekristallisationsgesintertem SiC

Abbildung 4.13 zeigt eine Schnuraustrittsstelle eines rekristallisationsgesinterten SiC - Widerstandes. Zur besseren Handhabung der Probe im Rasterelektronenmikroskop wurde die Schnur oberhalb des Widerstandes abgeschnitten. Man erkennt den festen Sitz der Fasern im Widerstandskörper. Die ausdehnungsbedingten Fugen um die Schnur tragen zur besseren Stabilität des Gebildes bei hohen Temperaturen bei.

Abbildung 4.14 zeigt das Gefüge eines rekristallisationsgesinterten SiC - Widerstandes, welches herstellungsbedingt (vergleiche Kapitel 4.1.1) recht porös ist.

4.2. Sensoren aus Borkarbid

4.2.1. Eigenschaften von Borkarbid und Probenherstellung

Borkarbid (chemische Formel B_4C) ist eines der härtesten Materialien, weshalb es gern als Schleifmittel eingesetzt wird. Es hat einen hohen Schmelzpunkt von $2450^\circ C$ und eine hohe Warmfestigkeit. [12]

Eine Untersuchung von Borkarbid als Sensormaterial ist nicht zuletzt deshalb interessant, weil es sich um das Reaktionsprodukt zwischen der Kohlenstoffschnur und der Isolierung aus Bornitrid bei hohen Temperaturen handelt, so daß bei einem solchen Fühler kein neues Element - wie Silizium im Falle des SiC - in das System eingebracht wird.

Die Herstellung der Borkarbid - Sensoren erfolgte ähnlich wie die in Kapitel 4.1.3 beschriebene Herstellung der SiC - Sensoren mit langen Graphitschnüren. Das Pulver bestand allerdings

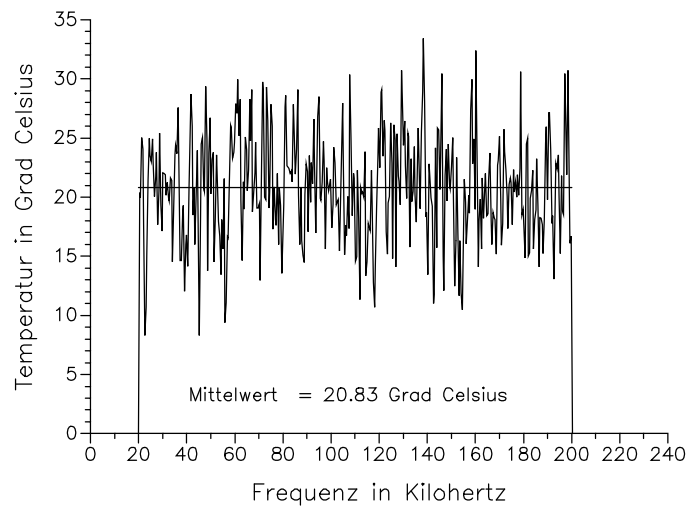


Abbildung 4.15 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Bor-karbid bei Raumtemperatur in Argon, Widerstand = 5,574 Ω , 32000 Mittelungen

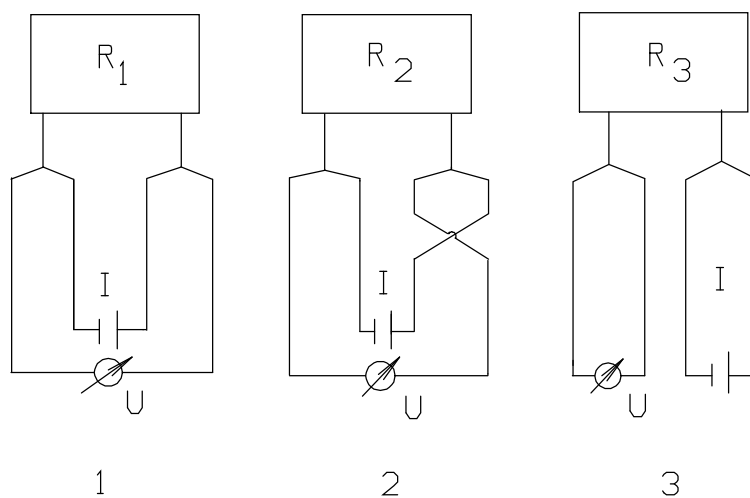


Abbildung 4.16 : Verschaltungsmöglichkeiten zur Widerstandsmessung in Vierleitertechnik

aus Borkarbid mit 3 Massenprozent Graphitbeimischung, um das Sintern zu erleichtern [12]. Außerdem wurde zur Kontaktierung hier gereinigte Graphitschnur mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet, die aus Endlosfilamenten geflochten ist, um den Schleifenwiderstand und damit die Meßzeit zu reduzieren. Das Sinterprogramm war wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, wobei allerdings eine Sinterendtemperatur von 2150°C gewählt wurde.

4.2.2 Messungen mit Borkarbid als Sensormaterial

Das Spektrum von Borkarbid erwies sich bei Raumtemperatur als weiß (Abbildung 4.15).

Abbildung 4.16 zeigt drei verschiedene Möglichkeiten, in Vierleiterschaltung Widerstände zu messen, wobei allerdings nur die Verschaltungen 1 und 2 den Sensorwiderstand ergeben. Version 3 ergibt die Differenz zwischen den Varianten 1 und 2. Theoretisch sollten Schaltung 1 und 2 dieselben Werte ergeben, zumal wenn - im Unterschied zu kombinierten Rauschfühlern (siehe Kapitel 2.3 und Abbildung 2.2) - alle vier Zuleitungen aus dem selben Material bestehen. Im Falle des Borkarbidwiderstandes ergab sich allerdings ein anderes Bild, wie Abbildung 4.17 zeigt. Dargestellt ist hier der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für die in Abbildung 4.16 erläuterten Schaltmöglichkeiten. Verschaltung 1 repräsentiert das ursprüngliche Anschlußschema, bei dem der größte Teil der Messungen erfolgte. Da die Widerstandswerte in Schaltung 1 sehr klein sind, ist eine Rauschtemperaturmessung nur schwer möglich, man vergleiche dazu auch Kapitel 3.1.5. Bei 2000°C fällt der Widerstand in Verschaltung 1 noch unter den von Schaltung 3, so daß die Aufnahme eines Spektrums nur bei großen

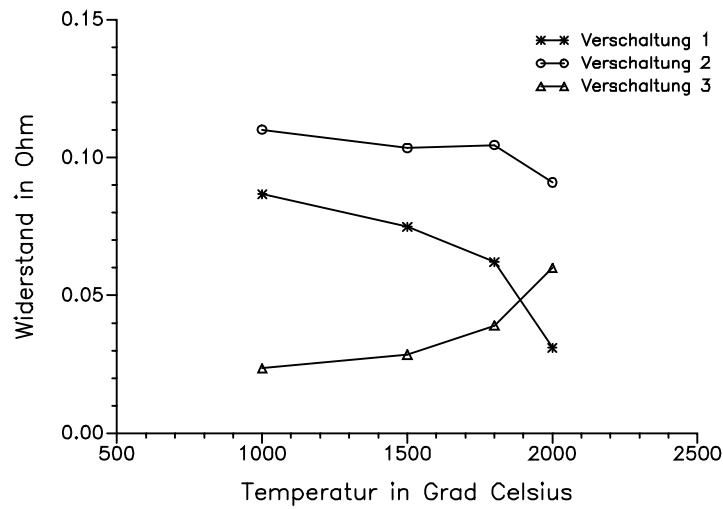


Abbildung 4.17 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Fühlers mit einem Sensor aus Borkarbid, Kaltwiderstand (Verschaltung 1) = 5,574 Ω

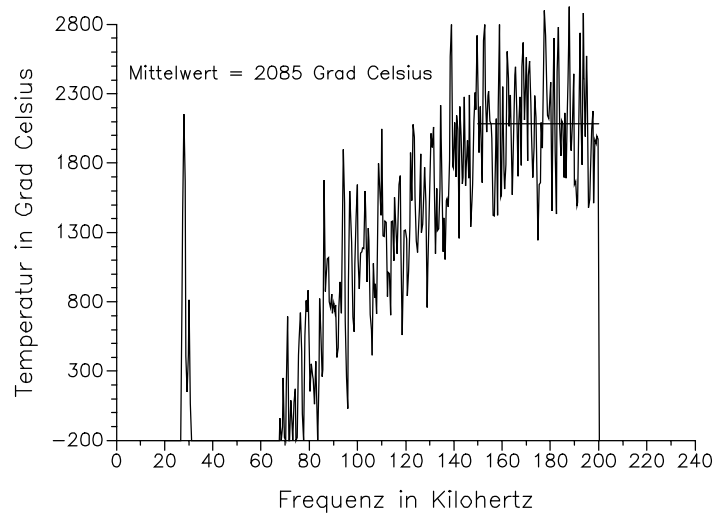


Abbildung 4.18 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Argon, Widerstand = 0,026 Ω (Verschaltung 1), 2560000 Mittelungen

Mittelungszahlen möglich ist. Bei Abbildung 4.18 wurden deshalb für Mess- und Referenzspektrum je 2560000 Mittelungen durchgeführt. Erwartungsgemäß ist das Spektrum dennoch mit großen statistischen Schwankungen behaftet, der Bereich von 150 bis 200 kHz ergibt gemittelt größenordnungsmäßig die Meßtemperatur. Der niederfrequente Bereich ist stark gestört, der kleine Sensorwiderstand erleichtert das Einkoppeln von Störungen.

Da sich für Verschaltung 2 deutlich höhere Widerstandswerte ergaben (Abbildung 4.17), wurde im Schaltkasten des Meßofens der Fühler so umgeklemmt, daß die automatische Meßelektronik in Verschaltung 2 mißt. Tatsächlich ergibt sich bei der halben Mittelungszahl von Abbildung 4.18 bei 2000°C ein Spektrum, welches deutlich kleinere statistische Schwankungen aufweist. Auch sind die niederfrequenten Störungen etwas schwächer ausgeprägt. Der Frequenzbereich zwischen 150 und 200 kHz ergibt gemittelt ebenfalls größenordnungsmäßig die Meßtemperatur.

Da der Widerstand in Verschaltung 3 bei 2000°C höher lag als der von Verschaltung 1, wurde auch bei dieser Verschaltung ein Spektrum aufgenommen. Abbildung 4.20 zeigt, daß im Vergleich zu Abbildung 4.19 zwar stärkere statistische Schwankungen vorhanden sind - der Meßwiderstand ist ja auch kleiner -, die Störungen aber sind hier deutlich schwächer ausgeprägt. Da in Verschaltung 3 der Meßwiderstand sicher weniger zum Rauschen beiträgt (theoretisch gar nicht) als in den beiden anderen Schaltungen, liegt der Schluß nahe, daß der relativ große niederohmige Meßwiderstand wie eine Antenne für elektromagnetische Störungen wirkt. Bei 2000°C ist der Widerstand des eigentlichen Sensors offensichtlich zu vernachlässigen gegen die Widerstände, die durch Übergänge zwischen den Schnüren und dem Sensor und die Geometrie der Schnüre im Borkarbidkörper entstehen. Borkarbid ist also in reiner Form als Sensormaterial nicht gut geeignet.

Dennoch: selbst mit sehr kleinen Meßwiderständen ist Rauschthermometrie möglich, für praktische Anwendung ist ein Sensor

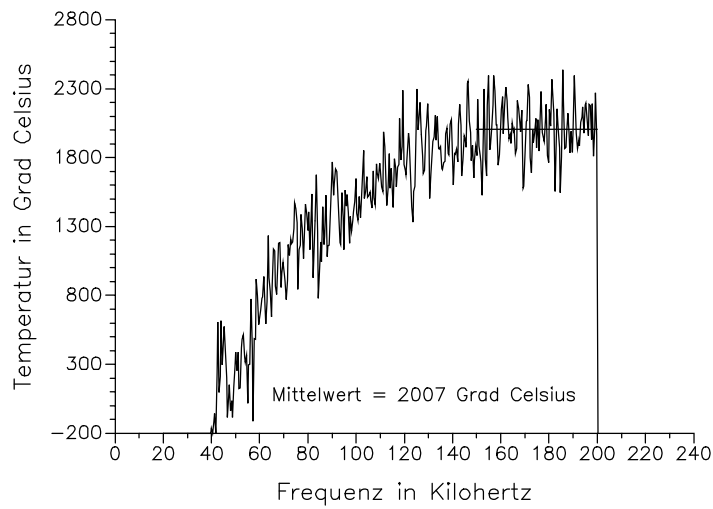


Abbildung 4.19 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Argon, Widerstand = 0,088 Ω (Verschaltung 2), 128000 Mittelungen

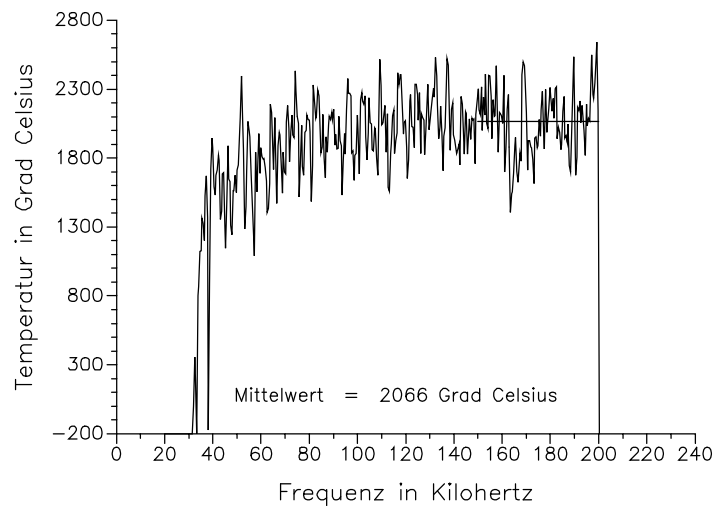


Abbildung 4.20 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Argon, Widerstand = 0,072 Ω (Verschaltung 3), 128000 Mittelungen

wie der untersuchte allerdings zu langsam. Wenn bei einem reinen Rauschfühler sehr kleine Meßwiderstände zu erwarten sind, sollte man zwischen Verschaltung 1 und 2 derart wählen, daß der höhere Kaltwiderstand von der automatischen Meßapparatur gemessen wird. Sollte bei höheren Temperaturen die jeweils andere Verschaltung günstigere Widerstände liefern, ist es ratsam umzuklemmen, falls dies vom Meßaufbau her möglich ist.

4.3. Sensoren aus Graphit

4.3.1. Warum Graphit ?

Aufgrund seiner guten Beständigkeit bei hohen Temperaturen und seiner guten elektrischen Leitfähigkeit bietet sich auch Graphit als Sensormaterial für die Rauschthermometrie an. Da bei Graphit die Leitfähigkeit stark von der Orientierung der Kristalle abhängt, schwankt der Widerstand pro Längeneinheit von geflochtener Graphitschnur etwas, eine Eigenschaft, die man beim Fühlerbau berücksichtigen muß.

Es wurden Fühler gebaut, bei denen sowohl der Rauschwiderstand, als auch die Zuleitungen aus Graphitschnur bestanden, wobei verschiedene Schnursorten zum Einsatz kamen. Man hat es also nahezu mit "Einstofffühlern" zu tun, da neben dem Widerstand und den Zuleitungen auch das Schutzrohr aus demselben Material besteht. Als Isoliermaterial wurde Bornitrid gewählt.

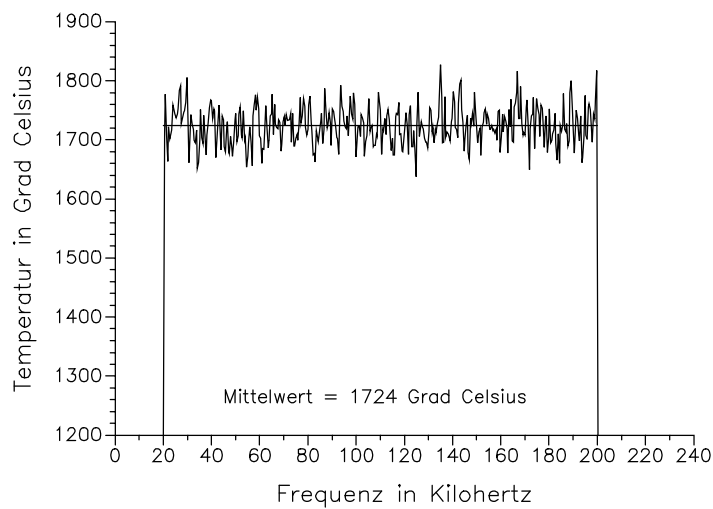


Abbildung 4.21 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Graphitschnur des Typs D1 bei 1720°C in Argon, Widerstand = 3,8 Ω , 32000 Mittelungen

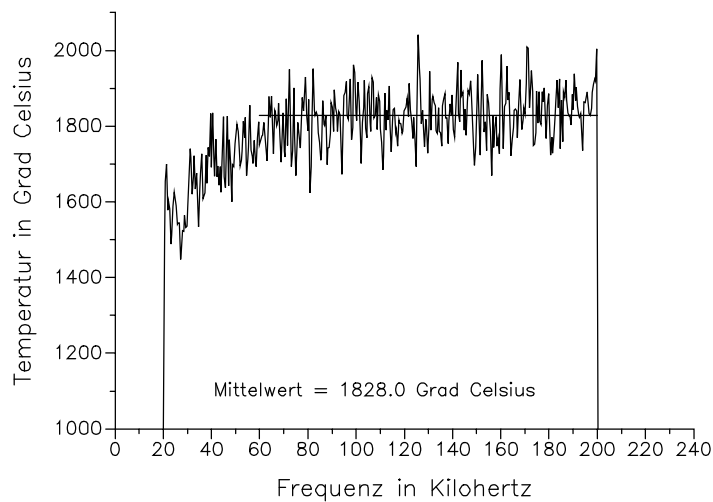


Abbildung 4.22 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Graphitschnur des Typs D2 bei 1830°C in Argon, Widerstand = 0,476 Ω , 32000 Mittelungen

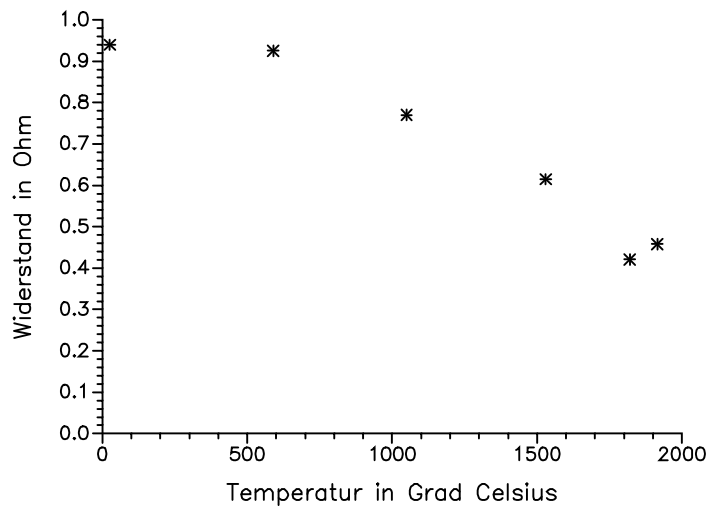


Abbildung 4.23 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Fühlers mit einem Sensor aus Graphitschnur des Typs D2

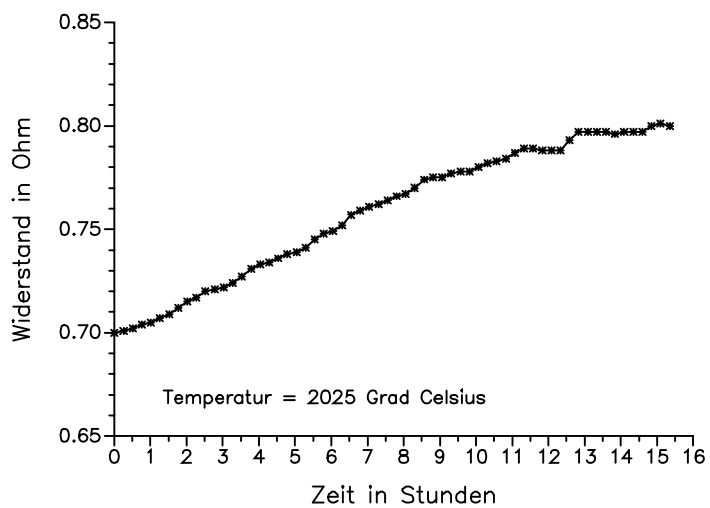


Abbildung 4.24 : Widerstandsdriften eines Sensors aus Graphitschnur des Typs D2 bei 2025°C

4.3.2. Messungen mit Sensoren aus Graphit

Der erste Fühler bestand aus einer durchgehenden Schnur des Typs D1 (1 mm Durchmesser, Firma Sigri), an die zwei weitere angeklebt waren; alle Schnüre wurden durch Bornitridisolierkeramik gefädelt, das Schutzrohr bestand aus kohlenstoffaserverstärktem Graphit (CFC, Firma Schunk und Ebe). Mit dieser Anordnung ließen sich aufgrund des weißen Spektrums und des geeigneten Widerstandsbereiches Rauschmessungen bis etwa 1800°C durchführen - Abbildung 4.21 zeigt das weiße Spektrum bei etwas mehr als 1700°C. Dann setzte eine Zunahme des Meßwiderstandes ein, die auf eine chemische Reaktion zwischen der Schnur und dem Bornitrid zu Borkarbid zurückzuführen ist, wie die Röntgenbeugungsanalyse des Rauschwiderstandes zeigte. Da auch die Schleifenwiderstände stark zugenommen hatten, wurde die Messung abgebrochen.

Ein weiterer Fühler bestand aus Schnüren des Typs D2 (2 mm Durchmesser, Firma Sigri), die ähnlich wie beim letzten Fühler aneinander geklebt wurden. Damit ließen sich Rauschmessungen bis über 2000°C durchführen. Abbildung 4.22 zeigt ein weißes Spektrum bei etwa 1830°C. Das nicht konstante Verhalten am niederfrequenten Ende ist Folge einer externen Störung und somit hier nicht Gegenstand der Untersuchung.

Abbildung 4.23 zeigt, daß der Widerstandsbereich für alle untersuchten Temperaturen geeignet ist. Das durch chemische Reaktion bedingte Hochlaufen des Widerstandes ist in Abbildung 4.24 exemplarisch bei 2025°C dargestellt, wobei diese Änderungen im allgemeinen für die Rauschthermometrie tolerierbar sind. Der Fühler überstand zahlreiche Zyklen zwischen Raumtemperatur und 2000°C unbeschadet (Abbildung 4.25), wobei allerdings die Messung im oberen Temperaturbereich etwas ungenau ausfällt;

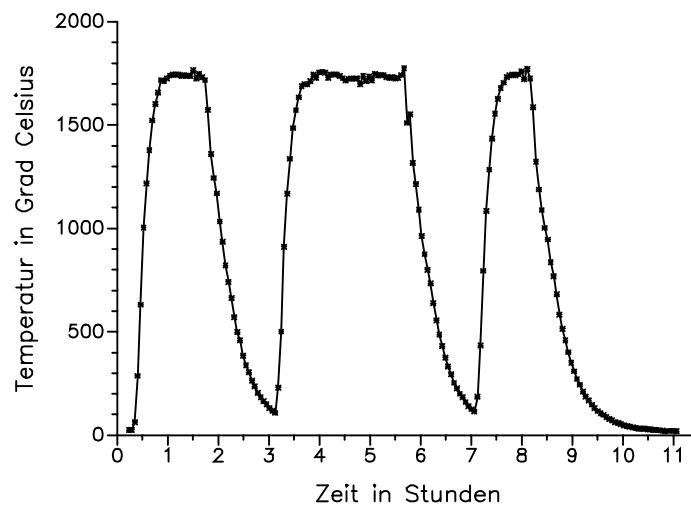


Abbildung 4.25 : Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und 2000°C, Sensor aus Graphitschnur des Typs D2

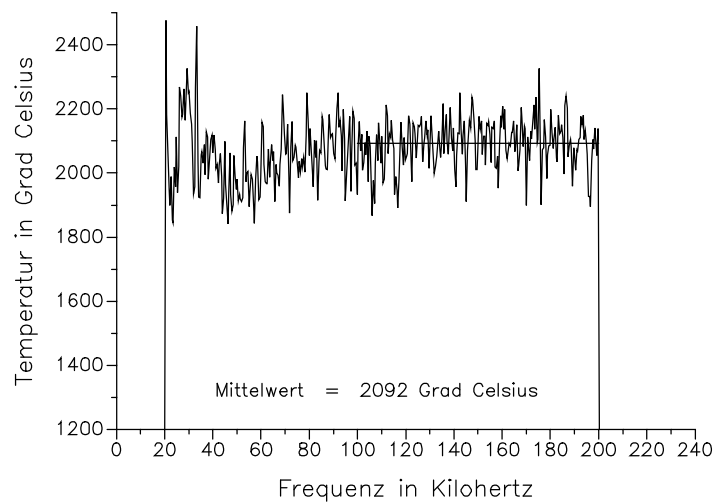


Abbildung 4.26 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Graphitschnur bei 2100°C in Argon, Widerstand = 0,398 Ω , 32000 Mittelungen

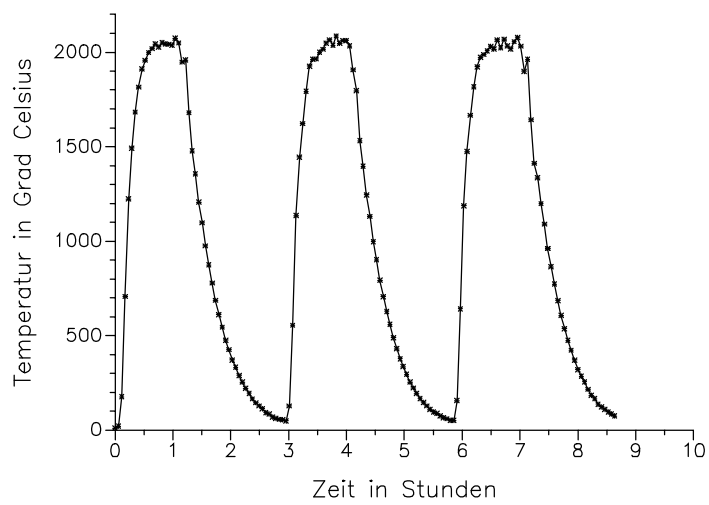


Abbildung 4.27 : Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und 2000°C, Sensor aus Graphitschnur

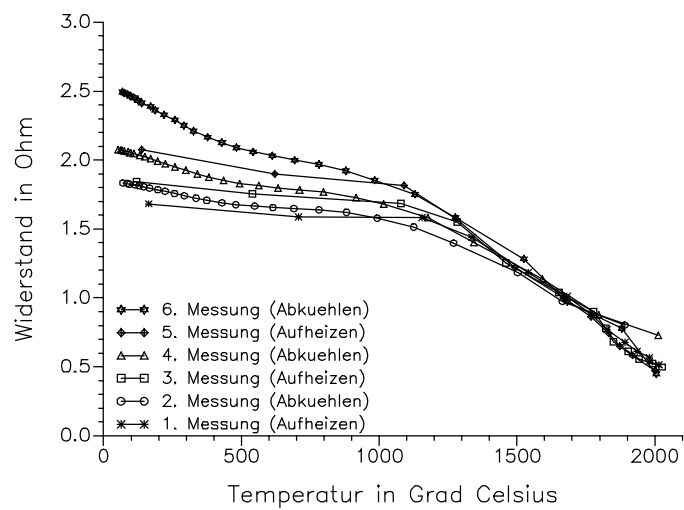


Abbildung 4.28 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Fühlers mit einem Sensor aus Graphitschnur bei den Zyklen aus Bild 4.27

statt der etwa 2000°C werden nur etwa 1750°C gemessen. Dieses Verhalten resultiert aus einem zu kleinen Isolationswiderstand, der sich im Laufe der Messungen mit diesem Fühler einstellte. Auf diese Problematik wird in Kapitel 5 eingegangen.

Um den Schleifenwiderstand der Zuleitungen zu senken, wurde beim nächsten Fühler Graphitschnur mit 2 mm Durchmesser verwendet, die im Gegensatz zu handelsüblicher D2 - Schnur (Firma Sigri) aus Endlosfilamenten geflochten und zusätzlich gereinigt und graphitiert ist (ebenfalls von Sigri). Auch die bei diesem Fühler verwendeten Schutzrohre aus kohlenstoffaserverstärktem Graphit (CFC, Firma Schunk und Ebe) waren zusätzlichen Reinigungs- und Graphitierungsprozessen unterworfen worden.

Abbildung 4.26 zeigt, daß das Temperaturspektrum dieses Fühlers selbst bei etwa 2100°C weiß ist. Die niederfrequenten Störungen reichen bis etwa 70 kHz, so daß man sich mit einem 100 kHz - Hochpaßfilter auf der sicheren Seite befindet.

Mit einer Bandbegrenzung von 100 bis 200 kHz wurden denn auch zahlreiche Temperaturmessungen ausgeführt. Abbildung 4.27 zeigt eine Folge von Zyklen, die zwischen Raumtemperatur und etwa 2000°C verliefen. Im Vergleich zu Abbildung 4.25 fällt die stark verbesserte Meßgenauigkeit bei 2000°C auf, die in einem besseren Isolationswiderstand (vergleiche Kapitel 5) begründet liegt.

Abbildung 4.28 zeigt das Verhalten des Meßwiderstandes während der in Bild 4.27 dargestellten Zyklen. Hierbei ist der Widerstand über der Temperatur für die sechs Aufheiz-, beziehungsweise Abkühlvorgänge aufgetragen. Man erkennt eine Tendenz zur Widerstandszunahme, die im kälteren Temperaturbereich ausgeprägter ist. Wenn man bedenkt, welche extremer Temperaturwechselbeanspruchung der Fühler ausgesetzt ist, erscheint die Widerstandszunahme sehr mäßig. Abbildung 4.29 zeigt die Widerstandszunahme bei einer konstanten Temperatur von etwa 1825°C.

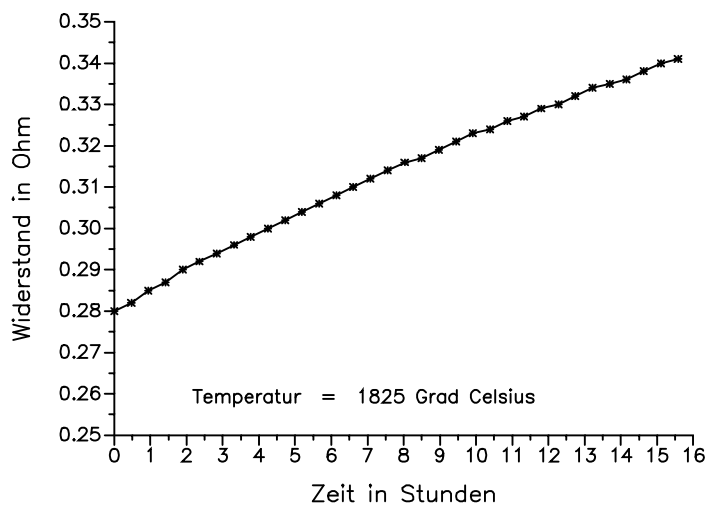


Abbildung 4.29 : Widerstandsdriften eines Sensors aus Graphitschnur bei 1825°C

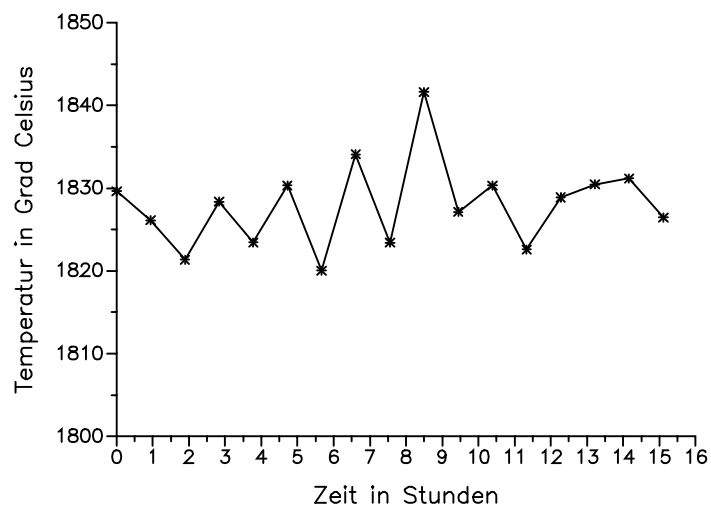


Abbildung 4.30 : Rauschmessung mit einem Sensor aus Graphitschnur bei 1825°C

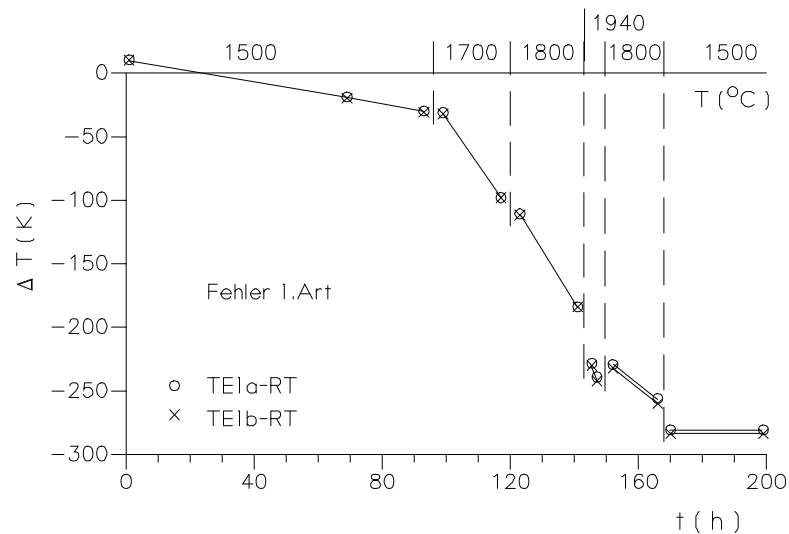


Abbildung 4.31 : Driften von Wolfram - Rhenium - Thermoelementen (aus [18])

Auch diese Zunahme kann die Rauschthermometrie gut tolerieren, wie die zugehörige Temperaturmessung zeigt (Abbildung 4.30). Wenn man bedenkt, daß der Meßofen, der mit konstanter Leistung versorgt wird, seinerseits leichten Temperaturschwankungen unterworfen ist, kann man die Messung als sehr genau bezeichnen.

Um nun die Qualität des zuletzt betrachteten Fühlers zu ermes- sen, ist in Bild 4.30 das Driftverhalten von Wolfram - Rheni- um - Thermoelementen dargestellt, wie sie üblicherweise zur Messung von Temperaturen über 1700°C in inerter Atmosphäre eingesetzt werden. Aufgetragen ist jeweils die Differenz zwi- schen der Temperatur eines Thermoelementes und der Rauschtem- peratur. Man sieht, daß Meßfehler von einigen hundert Grad bei solchen Thermoelementen nach längerem Einsatz durchaus reali- stisch sind. Zyklen wie der in Abbildung 4.27 dargestellte führen in der Regel zu einem Bruch der Elemente oder zumindest

zu grob falscher Temperaturanzeige, so daß Graphitfühler vom zuletzt geschilderten Typ sowohl im Bezug auf Genauigkeit, als auch auf Haltbarkeit als Thermoelementen weit überlegen beurteilt werden können. Insbesondere in Sinteröfen oder heißisostatischen Preßvorrichtungen (HIP - Anlagen), wo man es sowohl mit hohen, als auch mit sich schnell ändernden Temperaturen zu tun hat, versprechen Rauschfühler des geschilderten Typs optimierte Prozeßführung durch stark verbesserte Temperaturkontrolle.

Da der üblicherweise sehr dünne Draht der konventionellen Sensoren noch weniger stabil ist als der meist dickere Thermoelementdraht, sind Graphitfühler des untersuchten Typs Fühlern mit herkömmlichen Rauschwiderständen aus gefädeltem oder gewandeltem Wolfram - Rhenium - Draht zumindest bezüglich der Haltbarkeit bei hohen Temperaturen oder Temperaturwechselbeanspruchung ebenfalls weit überlegen.

5. Entwicklung und Test von Hochtemperaturisolierkeramik

Grundsätzlich wird jedes Material elektrisch leitend, wenn die Temperatur nur hoch genug ist. Für die Rauschthermometrie bei hohen Temperaturen ist jedoch ein möglichst großes Verhältnis von Isolationswiderstand, also Widerstand der Leitungen gegen den Schirm, zu Meßwiderstand anzustreben, da sonst aufgrund von mitrauschenden Fühlerbauteilen, die sich auf niedrigeren Temperaturen befinden, die Messung verfälscht wird, man mißt eine zu kleine Temperatur (als Beispiel vergleiche man Abbildung 4.25 in Kapitel 4.3) [1].

Man benötigt also zur Isolierung eines Hochtemperaturrauschfühlers ein Material, welches bei den zu messenden Temperaturen mechanisch stabil genug ist, einen hinreichenden Hochtemperaturwiderstand besitzt und sich mit den anderen Komponenten des Rauschfühlers (Meßwiderstand, Zuleitungen und Schirm) verträgt. Anhand dieser Forderungen ist es einsichtig, daß nicht allzu viele Materialien infrage kommen.

Bis etwa 1800°C setzt man üblicherweise Aluminiumoxid ein, ein Werkstoff, der die genannten Anforderungen recht gut erfüllt. Einschränkungen sind lediglich bei der Materialverträglichkeit zu machen. So reagiert Aluminiumoxid bei Temperaturen über 1500°C beispielsweise mit Kohlenstoff. Benutzt man hingegen Platin - Rhodium - Drähte und Schutzrohre aus Kanthal, so ist Aluminiumoxid gewiß ein sehr gutes Isoliermaterial, wenn man die Drähte gut gegen das Schutzrohr abschirmt (vergleiche Kapitel 6).

Oberhalb von 1800°C wird gerne Bornitrid als Isoliermaterial genommen. Diese Verbindung ist bei diesen Temperaturen allerdings nur in inerter Atmosphäre stabil. Abbildung 5.1 zeigt den Isolationswiderstand von Bornitrid in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Beurteilung muß man berücksichtigen, daß der

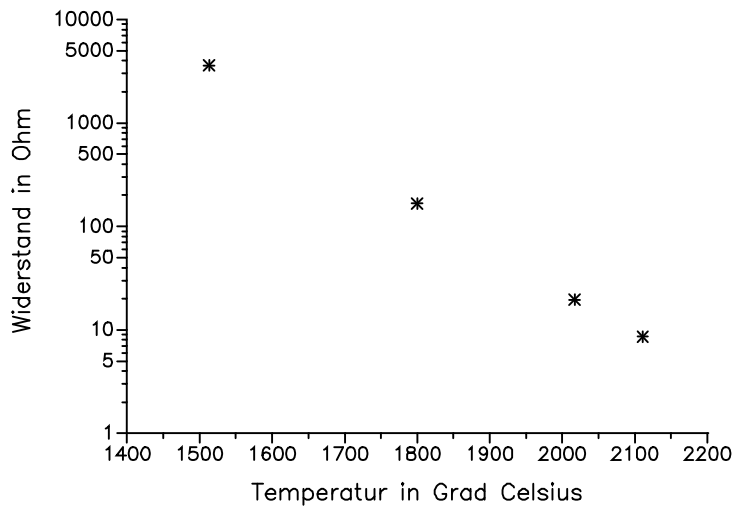


Abbildung 5.1 : Isolationswiderstand von Bornitrid (HDBN2 von Elektroschmelzwerk Kempton {ESK})

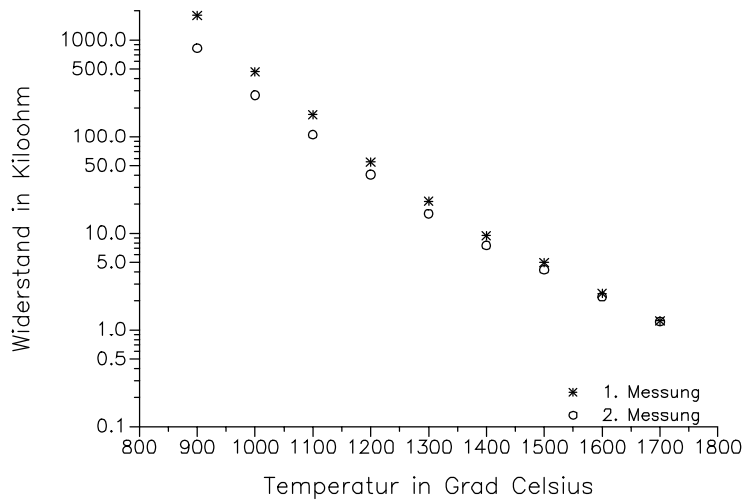


Abbildung 5.2 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,8% , Firma Aldrich

gemessene Fühler keine Graphitbauteile enthielt, Rauschwiderstand und Zuleitungen bestanden aus Wolfram - Rheniumdrähten verschiedener Stärken, das Schutzrohr war aus Wolfram. In Anwesenheit von Kohlenstoff dürfte sich der Isolationswiderstand aufgrund der Reaktion von Bornitrid mit Kohlenstoff zu dem gut leitenden Borkarbid schnell verschlechtern (Kapitel 6 und 4.1.5).

Ein anderes zur Hochtemperaturisolierung grundsätzlich geeignetes Material ist Berylliumoxid. Wegen der Giftigkeit der Berylliumverbindungen ist der sicherheitstechnische Aufwand hierbei allerdings sehr hoch. Deshalb, sowie wegen der Unverträglichkeit von Berylliumoxid mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen - es bildet sich gut leitendes Berylliumkarbid - wurde im Rahmen dieser Arbeit Berylliumoxid nicht untersucht.

Angeregt durch amerikanische Veröffentlichungen über die Verwendung von Hafniumoxid als Hochtemperaturisoliermaterial für die Rauschthermometrie (z.B. [13]) wurde weiterhin versucht, Isoliermaterial aus Hafniumoxid zu entwickeln. Wie in [5] berichtet wird und im Rahmen dieser Arbeit nachgeprüft wurde (Kapitel 3.3), erhöht die Zugabe von Yttriumoxid die Leitfähigkeit von Hafniumoxid beträchtlich. Das in der Natur stets mit Hafniumoxid vergesellschaftete Zirkonoxid setzt ebenfalls den Widerstand von Hafniumoxid herab. Es wurde deshalb versucht, mit möglichst reinen Pulvern zu arbeiten. Kritisch ist bei Hafniumoxid der Temperaturbereich oberhalb 1700°C, bei dem das Material von der monoklinen Modifikation in die tetragonale Hochtemperaturphase übergeht [14]; in einem Vorversuch zeigte sich jedoch, daß Tabletten aus sehr reinem Pulver eine Temperaturbehandlung bei über 2100°C ohne Schaden überstehen.

Um nicht für jede Messung einen kompletten Rauschfühler fertigen zu müssen, wurden zunächst Messungen an Widerständen aus den zu untersuchenden Pulvern gemacht, die wie die Widerstände in Kapitel 3.1. hergestellt wurden; die Sinterendtemperatur

betrug 1700°C . Diese Messungen erfolgten in einem Rhodiumrohr-Ofen der Firma Heraeus. Die Temperaturmessung wurde mittels eines Platin - Rhodium - Thermoelementes (EL18 oder Typ B) durchgeführt, welches sich unmittelbar neben der Probe im Ofen befand. Die Meßfühler, die einzeln zum Einsatz kamen, bestanden neben dem zu messenden Widerstand aus zwei blanken Drähten aus Platin mit 30% Rhodium, die außerhalb des Arbeitsrohres des Ofens durch eine Aluminiumoxid - Zweilochkeramik geführt wurden. Die Drähte wurden an die eingepreßten Elektroden mit Hilfe eines Laserschweißgerätes angeschweißt. Wären die Drähte im heißen Bereich des Ofens isoliert, so würde man - wie in Kapitel 3.1.4. beschrieben - lediglich den Widerstand der Gesamtanordnung messen, nicht aber den des Meßwiderstandes. Angesichts des guten Kontaktes der Elektroden mit dem Widerstandskörper mißt man den ungünstigsten Fall - bei einer Rauschmessung liegen die Drähte lose in der Keramik und haben nur punktuell Kontakt. Im Hinblick auf die kleine Ausdehnung des Meßwiderstandes mißt man einen günstigen Fall - die Isolierung erstreckt sich bei Rauschfühlern oft auf heiße Zonen von einigen hundert Millimetern, während der Meßwiderstand hier nur wenige Millimeter dick ist. So gesehen sind die folgenden Messungen nicht unmittelbar mit den in Abbildung 5.1 dargestellten zu vergleichen, wohl aber wegen der gleichen Versuchsbedingungen untereinander.

Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse für das Hafniumoxidpulver, das in Kapitel 3.1 als Träger fungiert hat. Es handelt sich um ein Pulver mit einer Reinheit von 98% der Firma Aldrich. Im Vergleich mit Abbildung 3.1 erkennt man schon bei diesem relativ unreinen Pulver den Einfluß der Aluminiumoxid - Isolierung. Die Notwendigkeit, den Meßfühler in der beschriebenen Weise zu gestalten, ist also für reinere Pulver umso deutlicher. Der Meßwiderstand beträgt bei 1700°C , der maximalen Betriebstemperatur des Rhodiumofens, noch etwa ein Kiloohm.

Auch bei einem Pulver der Firma Fluka, welches nach Herstellerangabe eine Reinheit von 99,8% hat, wurde bei 1700°C ein Wi-

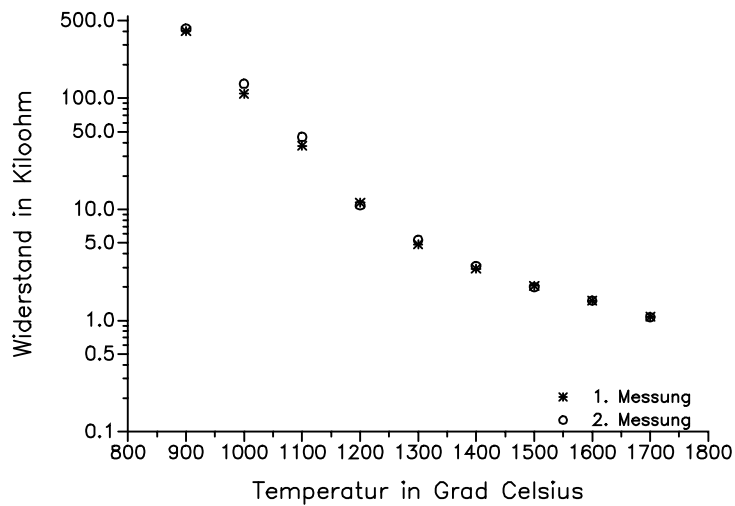


Abbildung 5.3 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,8% , Firma Fluka

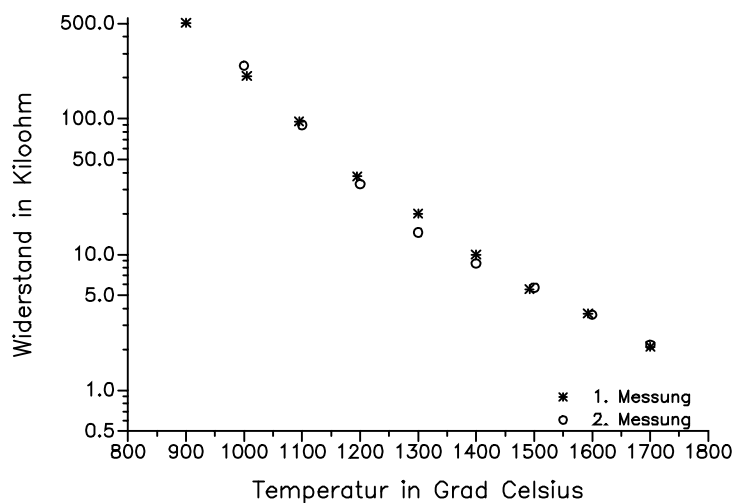


Abbildung 5.4 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,95% , Firma Aldrich

derstand von etwa 1 Kiloohm gemessen (Abbildung 5.3). Im tieferen Temperaturbereich war dieses wesentlich teurere Pulver sogar schlechter als das aus Abbildung 5.2.

Abbildung 5.4 zeigt, daß bei einem 99,95% reinen Hafniumoxidpulver der Firma Aldrich der Widerstand bei 1700°C immerhin etwas mehr als 2 Kiloohm beträgt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist in allen Fällen recht gut, lediglich in Abbildung 5.2 ist der Widerstand bei der 2. Messung erkennbar schlechter, jedenfalls für niedrige Temperaturen; dort ist er aber in jedem Falle für Anwendungen hoch genug.

Reines Hafniumoxid ist nach den geschilderten Untersuchungen als vielversprechendes Isolationsmaterial für die Hochtemperaturauschthermometrie anzusehen.

6. Kompatibilitätsuntersuchungen

Es wurde bereits erwähnt, daß zur Durchführung von Rauschmessungen miteinander verträgliche Materialien für die einzelnen Fühlerkomponenten gefunden werden müssen. Je höher nun die zu messenden Temperaturen sind, desto eher neigen Stoffe im allgemeinen dazu, chemisch miteinander zu reagieren, durch Bildung von Eutektika aufzuschmelzen oder Umwandlungen zu erfahren. Für die Hochtemperaturrauschthermometrie ist es deshalb wichtig zu wissen, welche Stoffe sich bei hohen Temperaturen miteinander einsetzen lassen und welche nicht, damit man dies bei der Konzeption von Rauschfühlern berücksichtigen kann. Viele Reaktionen laufen zwar langsam ab und können somit - insbesondere bei Laborbetrieb - eine Weile toleriert werden, wenn auf diese Weise neue Kenntnisse etwa über Sensormaterialien gewonnen werden können, das Bestreben der Forschung sollte aber auf möglichst gut verträgliche Materialien und damit auf möglichst lange Standzeiten der Fühler ausgerichtet sein.

Der Kreis der hochtemperaturbeständigen Stoffe, die für die Rauschthermometrie in Betracht kommen, ist relativ klein. In diesem Kapitel sollen sowohl Ergebnisse anderer Autoren, als auch eigene Untersuchungen zusammengefaßt werden. Da die Untersuchung von Materialverträglichkeit im Rahmen dieser Arbeit kein reiner Selbstzweck ist, sondern Konsequenzen für die Rauschthermometrie hat, wurden die meisten Tatsachen aus diesem Kapitel bereits an anderer Stelle erwähnt.

Platin läßt sich mit Silizium nur bis etwa 800°C einsetzen. Danach schmilzt ein Gemisch beider Stoffe wegen Bildung eines Eutektikums, welches bei 830°C angegeben wird (Kapitel 4.1.2, [31]). Dieses muß man auch berücksichtigen, wenn man siliziumhaltige Stoffe wie Kanthal mit Platin oder Rhodium zusammen einsetzen will.

Bornitrid und Siliziumkarbid reagieren oberhalb von 2000°C, als Reaktionprodukte konnten Borkarbid, Siliziumnitrid und Siliziumborid nachgewiesen werden [9].

Bornitrid und Kohlenstoff reagieren bereits bei 1800°C zu Borkarbid (Kapitel 4.3.2). Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt - wie stets bei Festkörperreaktionen - stark von der zur Verfügung stehenden Berührungsfläche ab. So kann man erklären, daß sich Schutzrohre aus CFC wesentlich länger mit Bornitrid einsetzen lassen als Kohlenstoffschnüre.

Kohlenstoff und Aluminiumoxid sind bei hohen Temperaturen eine recht unverträgliche Kombination, ebenso wie Berylliumoxid und Kohlenstoff. [6]

Borkarbid und Hafniumoxid reagieren ab 1800°C zu Hafniumborid [15], so daß ein Einsatz von Borkarbidensoren mit Hafniumoxidisolierung wenig sinnvoll erscheint.

Die Konzeption eines Rauschfühlers für eine konkrete Anwendung stellt ein Optimierungsproblem dar. Die hier dargestellten Unverträglichkeiten können somit nur Anhaltspunkte für die Materialauswahl bieten, zumal an jedem neuen Meßplatz bisher unbekannte Schwierigkeiten, etwa durch Umgebungsmaterial, Atmosphäre oder externe Störungen, auftreten können.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keramische Rauschwiderstände unterschiedlicher Art hergestellt und getestet, erstmals auch auf Eignung ihrer Rauschspektren für die Hochtemperaturrauschthermometrie. Bedingt durch die notwendige Kompatibilität der verschiedenen Rauschfühlerkomponenten (Widerstand, Zuleitung, Isolierung, Schutzrohr) erhält man auch Aussagen über Materialverträglichkeiten und das Leistungsvermögen verschiedener Fühlertypen.

Für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre wurden Widerstände aus Oxidkeramik - Edelmetall - Verbundwerkstoffen getestet, sogenannte Cermets. An Metallen wurden Platin, Rhodium und Iridium untersucht, wobei sich Platin als am besten geeignet herausstellte. Als keramische Komponente diente Hafniumoxid verschiedener Körnungen. Störend ist bei hohen Temperaturen (über 1200°C) die Widerstandszunahme bei konstanter Temperatur, welche die Einsatzdauer begrenzt. Die Ursache hierfür ist ein Nachsintern der Proben, wodurch Metallbrücken unterbrochen werden.

Mit Rauschwiderständen aus grobem Hafniumoxid mit 20 Massenprozent Platin erreicht man dennoch gute Ergebnisse. Ein Langzeiteinsatz ist von Raumtemperatur bis 1200°C möglich, kurzzeitiger Einsatz bis 1400°C. Im Laufe des Widerstandsdriftens ändert sich durch den Einfluß der schlecht leitenden Komponente (Hafniumoxid) das Rauschspektrum der Widerstände, so daß Rauschmessungen dann nicht mehr möglich sind.

Fühler mit Widerständen aus feinem Hafniumoxid mit 30 Massenprozent Platin lassen sich von 200 bis 1500°C dauerhaft und kurzzeitig bis 1600°C einsetzen, man hat es dabei allerdings mit recht langsamen Sensoren zu tun.

Sensoren aus dotiertem Lanthanchromit haben sich als bis - höchstens 1000°C einsetzbar herausgestellt. Auch hier erfolgen spektrale Veränderungen, bedingt durch den zunehmenden Einfluß der schlechtleitenden Komponente (Lanthanoxid), was wiederum durch Abdampfen des Chroms verursacht wird.

Für den Einsatz in inerter Atmosphäre wurden Siliziumkarbid verschiedener Herstellungsart, Borkarbid und Graphit getestet. Hierbei wurden verschiedene Fühlerbauweisen ausprobiert. Eine Kontaktierung von Siliziumkarbid mit metallischen Elektroden ist nicht möglich, es kommt zu einer Versprödung (z.B. bei Rhenium) oder einem Aufschmelzen (z.B. bei Platin) der Drähte. Am besten eignen sich geflochtene Kohlenstoffschnüre.

Ein Fühler mit einem Sensor aus rekristallisationsgesintertem Siliziumkarbid mit vier langen eingegossenen Kohlenstoffschnüren zur Kontaktierung, Bornitrid als Isolierkeramik und einem Schutzrohr aus kohlenstoffaserverstärktem Graphit (CFC) läßt sich einen Tag lang bei 1800°C einsetzen und liefert dabei gute Meßergebnisse. Ursache für die anschließende Zunahme des Schleifenwiderstandes, die zur Unbrauchbarkeit der Anordnung führt, ist eine chemische Reaktion zwischen dem Bornitrid und der Schnur, die sich dabei in Borkarbid umwandelt.

Auch dicht gesintertes Siliziumkarbid eignet sich als Sensor-material bis mindestens 1800°C. Bei einem Fühler mit diesem Widerstandsmaterial, bei dem die weitere Kontaktierung der Graphitschnurelektroden schon im heißen Bereich mit Rhenium erfolgte, wurde oberhalb dieser Temperatur ein Aufschmelzen des Rheniums beobachtet, welches seine Ursache in der Bildung eines Eutektikums zwischen Rhenium und Silizium hat. Außerdem führten die Klebestellen im heißen Bereich zu einer vermehrten Widerstandszunahme bei konstanter Temperatur, so daß Fühler mit langen Schnüren zur Kontaktierung in jedem Fall vorzuziehen sind.

Borkarbid ist als Sensormaterial weniger geeignet, da es eine zu hohe Leitfähigkeit besitzt.

Mit Graphitschnüren lassen sich sehr haltbare Fühler für den Einsatz bis über 2000°C bauen. Solche Fühler sind nach den Ergebnissen dieser Arbeit denen mit Sensoren aus Siliziumkarbid im allgemeinen vorzuziehen, bei speziellen Anwendungen kann der Einsatz von SiC- Sensoren jedoch von Vorteil sein. Vorteilhaft ist bei Graphitsensoren die Verwendung von gereinigter Schnur, die aus Endlosfilamenten geflochten ist, und von gereinigten und graphitierten Schutzrohren, was sich sowohl auf den Schleifen-, als auch auf den Isolationswiderstand günstig auswirkt.

Derart gefertigte Fühler übertreffen in Bezug auf Genauigkeit und Haltbarkeit Wolfram - Rhenium - Thermoelemente, die bisher üblicherweise oberhalb 1700°C eingesetzt werden, bei weitem. Zumindest, was die Haltbarkeit betrifft, werden auch Fühler mit herkömmlichen Rauschwiderständen aus gefädelttem oder gewendelttem Wolfram -Rhenium - Draht deutlich übertroffen.

Hafniumoxid ist als potentielltes Isoliermaterial für die Rauschthermometrie günstig zu beurteilen, es hat in hochreiner Form einen hohen elektrischen Widerstand bei hohen Temperaturen, läßt sich gut bearbeiten und ist stabil bis über 2100°C. Ungünstig könnte sich bei kohlenstoffhaltigen Fühlern die Bereitschaft des Materials sein, zu dem gutleitenden Hafniumkarbid zu reagieren.

Ausblick :

Hartstoffe wie Karbide, Silizide und Boride bestimmter Metalle, haben metallische Leitungseigenschaften, was sie grundsätzlich als Sensormaterial für die Rauschthermometrie qualifiziert, da ein weißes Rauschspektrum zu erwarten ist. Wahrscheinlich sind

aber die resultierenden Widerstandswerte reiner Hartstoffwiderstände - ähnlich wie bei Borkarbid - zu niedrig und müßten durch Zugabe von geeigneten Mengen schlechtleitender Stoffe, etwa Bornitrid oder Hafniumoxid, erhöht werden. Dann hätte man ähnliche Systeme wie die in Kapitel 3.1 beschriebenen. Statt der Hartstoffe könnte man auch hochschmelzende Metalle wie Rhenium oder Wolfram in eine (sauerstofffreie) Isolierkeramikmatrix einbringen. Bei den resultierenden Verbundwerkstoffen müßte allerdings mit ähnlichen Schwierigkeiten wie den in Kapitel 3.1 beschriebenen gerechnet werden, nämlich mit Widerstandszunahme bei konstanten hohen Temperaturen und mit abrupten Isolator - Leiter - Übergängen.

Da die Hochtemperaturrauschthermometrie, zum Beispiel mit Graphitsensoren und Bornitridisolierung, hauptsächlich durch den schlechten Isolationswiderstand eingeschränkt wird, der sich zumindest nach langen Meßzeiten einstellt, könnte die Entwicklung eines mit Graphit bei hohen Temperaturen besser verträglichen Isolationsmaterials die Genauigkeit und Haltbarkeit solcher Fühler noch weiter verbessern. Die Hauptschwierigkeit einer solchen Entwicklung dürfte die hohe Reaktionsbereitschaft des Graphits, insbesondere bei hohen Temperaturen, sein, die beispielsweise dafür sorgt, daß Bornitrid in das gutleitende Borkarbid und Hafniumoxid in das ähnlich gut leitende Hafniumkarbid umgewandelt wird [33].

Zunächst dürfte sich die Weiterentwicklung der Hochtemperaturrauschthermometrie darauf konzentrieren, durch geeignete Variation der Bauweise bornitridisolierte Graphitfühler, insbesondere bezüglich Langzeit - Isolationswiderstand und Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Bornitrid und Graphit, weiter zu optimieren.

Anhang A : Das Programm zur Berechnung, Simulation und Auswertung von Temperaturspektren (TSPEK.PAS)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm entwickelt, mithilfe dessen es möglich ist, Temperaturspektren nach objektiven Kriterien zu beurteilen. Bisher erfolgte die Bewertung von Temperaturspektren meist ausschließlich durch genaues Betrachten. Zwar ist das Auge ein sehr sensibles Instrument, wie alle menschliche Wahrnehmung ist es jedoch auch für Täuschungen empfänglich, so daß eine technische Unterstützung sinnvoll ist.

Tabelle 2 enthält alle wichtigen Funktionen des Programms, welches in Pascal geschrieben ist und den Dateinamen TSPEK.PAS trägt. Als Quelle eines zu untersuchenden Temperaturspektrums können die Korrelationsspektren von Meß- und Referenzwiderstand, eine bereits angelegte Datei mit den Werten eines Temperaturspektrums oder der integrierte Simulationsalgorithmus dienen. Aus Meß- und Referenzspektrum berechnet das Programm nach Formel (4) aus Kapitel 2.2 das Temperaturspektrum, welches dann in einem für jeden Texteditor lesbaren Format (ASCII) abgespeichert wird. Dies erleichtert die Weiterverarbeitung mit Graphikprogrammen. Wichtige Parameter der Spektren wie Widerstände und Mittelungszahlen, werden in einer weiteren Datei abgespeichert, die Werte von Meß- und Referenzwiderstand können editiert werden, um falsche Angaben zu korrigieren oder einem veränderlichen Widerstand Rechnung zu tragen. Bei der Aufnahme der Spektren muß der Widerstand nämlich vor der Messung angegeben werden. Eine Parameterdatei wird mit dem zugehörigen Temperaturspektrum eingelesen, so daß auch in diesem Fall wichtige Meßparameter dem Programm bekannt sind.

TABELLE 2 : Funktionen des Programms TSPEK.PAS**Funktionen zur Berechnung / Erzeugung von Temperaturspektren**

- 1) Einlesen von Meß- und Vergleichsspektrum, Editieren der Widerstandswerte, Berechnung des Temperaturspektrums, Abspeichern von Spektrum und Parametern in getrennten ASCII - Dateien
- 2) Simulation von Temperaturspektren mit vorgegebenen Parametern, Abspeichern von Spektrum und Parametern in getrennten ASCII - Dateien
- 3) Einlesen von wie in 1) und 2) beschrieben angelegten Temperaturspektren- und Parameterdateien

Funktionen zur Auswertung / Beurteilung von Temperaturspektren

- 1) Graphische Darstellung der Spektren auf dem Bildschirm
- 2) Berechnung, Abspeichern und Bildschirmdarstellung der Verteilungsfunktion eines Temperaturspektrums
- 3) Berechnung, Abspeichern und Bildschirmdarstellung der Autokorrelationsfunktion eines Temperaturspektrums einschließlich der Standardabweichung
- 4) Störung von Spektren ohne Veränderung des Mittelwertes :
 - periodische Störung (sinusförmig)
 - linearer Abfall / Anstieg
 - hyperbolischer Abfall / Anstieg
 - exponentieller Abfall / Anstieg
- 5) Beliebige Kombination gleich- und verschiedenartiger Störungen und Speichern der gestörten Spektren

Die Durchführung von Simulationsrechnungen, eventuell begleitet von einem Vergleich zwischen Messung und Simulation, ist ein mittlerweile weit verbreitetes Verfahren sowohl zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von physikalischen Modellen, als auch zur Abschätzung der Wirksamkeit von experimentellen Maßnahmen. So dient beispielsweise in der Raumakustik eine auf das sogenannte Schallteilchenmodell aufbauende Simulation dazu, die zu erwartende Akustik eines Raumes zu beurteilen, von dem lediglich die Geometrie und die Beschaffenheit der Wände bekannt sind. Bauliche Maßnahmen, die bei bereits vorhandenen Räumen meist aufwendig und kostspielig sind, können am Rechner preiswert und wirksam ausprobiert werden. [19], [20]

Im Falle der Temperaturspektren wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, um Vergleiche zwischen gemessenen und rein statistischen Kurven anzustellen und somit Aussagen über Störungen machen zu können. Die zur Berechnung erforderlichen Parameter werden hierbei vorgegeben, die Berechnung der Breite der Verteilung erfolgt nach Formel (3) aus Kapitel 2.1.

Zur Untersuchung der Temperaturspektren, welcher Herkunft sie auch seien, wurden nun verschiedene Funktionen in das Programm implementiert. Um sich ein Bild von dem zu beurteilenden Spektrum machen zu können, ist die graphische Darstellung des Spektrums selbst auf dem Bildschirm möglich.

Zur Klärung der Frage, ob die vorkommenden Temperaturwerte normalverteilt sind, ist das Programm in der Lage, die Verteilungsfunktion zu berechnen, abzuspeichern und auf dem Bildschirm darzustellen.

Um eventuell vorhandene korrelierte Anteile oder versteckte Periodizitäten sichtbar zu machen, ist eine Berechnung der Autokorrelationsfunktion mit der zugehörigen Varianz möglich [21]. Auch die hierbei berechneten Werte können abgespeichert und auf dem Bildschirm dargestellt werden.

Zur Untersuchung von Störungen und ihren Auswirkungen auf die Auswertefunktionen wurde die Möglichkeit geschaffen, Temperaturspektren jeglicher Herkunft definierte Störungen aufzuprägen, die den Mittelwert nicht verändern. Die Störungen können periodischer Natur sein oder einen globalen Anstieg oder Abfall repräsentieren, der dann seinerseits linear (vergleiche Abbildungen 3.17, 3.26 bis 3.28), hyperbolisch (vergleiche Abbildungen 3.20 und 3.30) oder exponentiell erfolgen kann. Die beliebige Kombination von Störungen gleicher oder verschiedener Art ist ebenso möglich wie Bildschirmdarstellung und Abspeichern der resultierenden Spektren.

Die erläuterten Möglichkeiten des Programms sollen anhand eines Beispiels demonstriert werden:

Abbildung 3.11 zeigt ein gemessenes Temperaturspektrum bei etwa 1470°C (Seite 26, Kapitel 3.1.5). Je nach dem, aus welchem Abstand man das Bild betrachtet, erscheint das Spektrum mehr oder weniger gewellt. Abbildung A.1 zeigt nun das zugehörige simulierte Spektrum, welches ab einem gewissen Abstand ebenfalls eine gewellte Struktur zu haben scheint. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der vermeintlichen Welligkeit um eine darstellungsbedingte Täuschung des Auges handelt. Denn bei der relativ geringen Anzahl von Punkten (405), die verarbeitet werden, reichen ein paar Werte über dem Durchschnitt gefolgt von ein paar Werten unter dem Durchschnitt aus, um den Eindruck einer periodischen Struktur zu erwecken.

Abbildung A.2 zeigt die Verteilungsfunktion des gemessenen (Abbildung 3.11), Abbildung A.3 die des simulierten Spektrums (A.1). Trotz der recht großen Streuung der Werte, die durch den relativ kleinen Meßwiderstand bedingt ist, erkennt man in beiden Fällen die gaußförmige Einhüllende, die charakteristisch für eine Normalverteilung ist. Die Feinstruktur ist, bedingt durch den statistischen Charakter der Signale, verschieden.

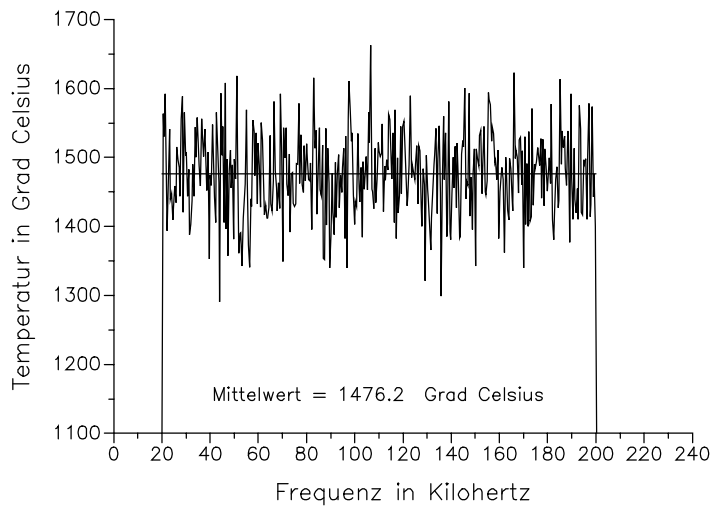


Abbildung A.1 : Simuliertes Temperaturspektrum; Parameter wie in Abbildung 3.11

In den Abbildungen A.4 und A.5 sind die Autokorrelationsfunktionen des gemessenen (Abbildung A.4) und des simulierten Spektrums (Abbildung A.5) mit der zugehörigen Varianz dargestellt. Mit Ausnahme des ersten Verschiebungswertes von Abbildung A.4 wird die durch die Varianz festgelegte Toleranz für unkorreliertes Verhalten nur wenig überschritten. Der Ausreißer, der konsequent bei allen gemessenen Spektren auftritt, kann geduldet werden, zumal seine Herkunft durchaus in der Signalverarbeitung, etwa bei der Fensterung im Zusammenhang mit der Fourier - Transformation, begründet liegen kann. Welliges Verhalten ist beiden Autokorrelationsfunktionen gemein, doch im Rahmen der Varianz zu vernachlässigen, wie Tests mit periodisch gestörten Spektren ergaben.

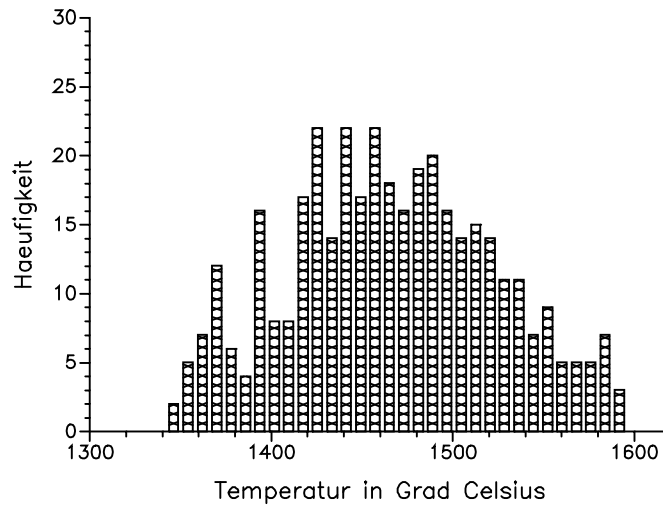


Abbildung A.2 : Verteilungsfunktion des gemessenen Temperaturspektrums aus Abbildung 3.11

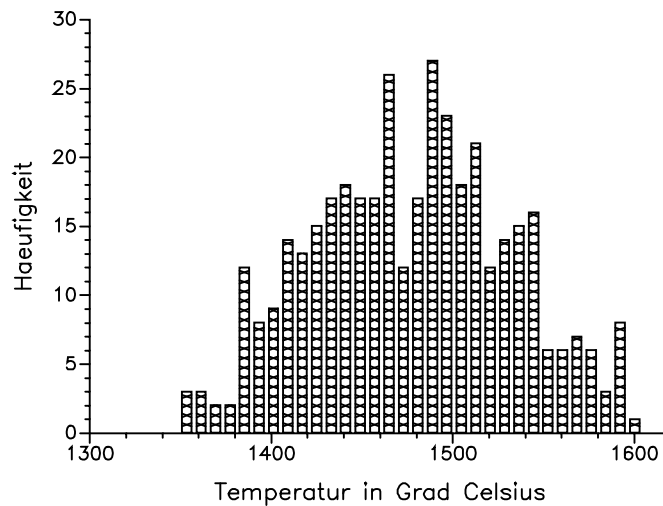


Abbildung A.3 : Verteilungsfunktion des simulierten Temperaturspektrums aus Abbildung A.1

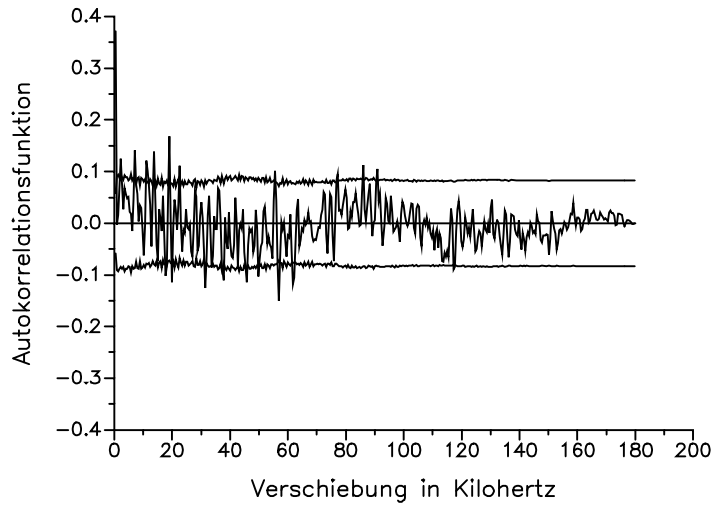


Abbildung A.4 : Autokorrelationsfunktion des gemessenen Temperaturspektrums aus Abbildung 3.11

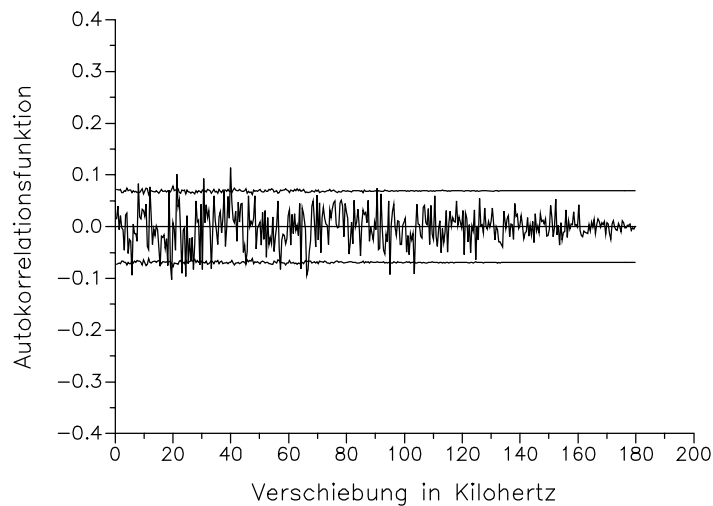


Abbildung A.5 : Autokorrelationsfunktion des simulierten Temperaturspektrums aus Abbildung A.1

Anhang B : Firmenverzeichnis

| Firma | Ort |
|-------------------|----------------------|
| <hr/> | <hr/> |
| Aldrich | Steinheim am Albruch |
| Burster | Gernsbach |
| Fluka | Neu - Ulm |
| Fluke | Ismaning |
| Kanthal | Frankfurt am Main |
| Hewlett - Packard | Böblingen |
| Lonza | Waldshut - Tiengen |
| Ringsdorff | Bonn |
| Schunk und Ebe | Giessen |
| Sigri | Meitingen |

Anhang C : Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1.1 : Gefädelter, gewendelter und keramischer
(Seite 2) Rauschwiderstand
- Abbildung 2.1 : Rauschthermometer - schematische Darstellung
(Seite 5)
- Abbildung 2.2 : Schematischer Aufbau eines Hochtemperatur-
(Seite 5) Rauschfühlers
- Abbildung 3.1 : Temperaturabhängiger Widerstand einer
(Seite 13) Hafniumoxidtablette
- Abbildung 3.2 : Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur
(Seite 13) in Abhängigkeit vom Metallgehalt von Aluminiumoxid - Molybdän - Cermets (aus [7])
- Abbildung 3.3 : Temperaturabhängiger Widerstand von Sensoren
(Seite 16) a) aus grobem Hafniumoxid mit 1% Platin
b) aus grobem Hafniumoxid mit 10% Platin
- Abbildung 3.4 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors
(Seite 18) aus grobem Hafniumoxid mit 20% Platin
- Abbildung 3.5 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus
(Seite 20) Abbildung 3.4 bei 1500°C
- Abbildung 3.6 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus
(Seite 20) Abbildung 3.4 bei 1200°C

- Abbildung 3.7 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem Hafniumoxid mit 30% Platin
(Seite 22)
- Abbildung 3.8 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Sensors aus feinem Hafniumoxid mit 30% Platin
(Seite 22)
- Abbildung 3.9 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.8 bei 1600°C
(Seite 24)
- Abbildung 3.10 : Zeitliches Widerstandsdriften der Probe aus Abbildung 3.8 bei 1700°C
(Seite 24)
- Abbildung 3.11 : Temperaturspektrum eines Sensors aus feinem HfO₂ mit 30% Pt bei etwa 1470°C, Meßwiderstand = 0,235 Ω, 640000 Mittelungen
(Seite 26)
- Abbildung 3.12 : Temperaturspektrum eines Sensors aus feinem HfO₂ mit 30% Pt bei etwa 220°C, Meßwiderstand = 0,091 Ω, 1280000 Mittelungen
(Seite 26)
- Abbildung 3.13 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus feinem HfO₂ mit 30% Pt
(Seite 28)
- Abbildung 3.14 : Weißes Temperaturspektrum eines Sensors aus grobem HfO₂ mit 20% Pt bei etwa 1260°C, Meßwiderstand = 2,819 Ω, 320000 Mittelungen
(Seite 28)
- Abbildung 3.15 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus grobem HfO₂ mit 20% Pt
(Seite 30)
- Abbildung 3.16 : Rauschtemperaturmessung und Thermoelementtemperaturmessung, Sensor und Zeit wie in Abbildung 3.15
(Seite 30)

-
- Abbildung 3.17 : Gestörtes Temperaturspektrum eines Sensors
(Seite 32) aus grobem HfO_2 mit 20% Pt bei etwa 1260°C ,
Meßwiderstand: vorher: $7,747 \Omega$,
nachher: $7,765 \Omega$; 320000 Mittelungen
- Abbildung 3.18 : Frequenzabhängigkeit des Widerstandes (Real-
(Seite 32) teil der Impedanz) des Sensors aus
Abbildung 3.17
- Abbildung 3.19 : Zeitabhängiger Widerstand eines Sensors aus
(Seite 34) grobem HfO_2 mit 20% Pt
- Abbildung 3.20 : Stark gestörtes Temperaturspektrum eines
(Seite 34) Sensors aus grobem HfO_2 mit 20% Pt bei etwa
 1260°C , Meßwiderstand: vorher: $71,330 \Omega$,
nachher $71,341 \Omega$; 320000 Mittelungen
- Abbildung 3.21 : Gefüge eines Sensors aus Hafniumoxid mit
(Seite 36) 20% Platin (metallisches Leitverhalten)
- Abbildung 3.22 : Gefüge eines Sensors aus Hafniumoxid mit
(Seite 36) 20% Platin, der 20 Stunden auf 1500°C war
(kein metallisches Leitverhalten)
- Abbildung 3.23 : Gefüge eines Sensors aus feinem Hafniumoxid
(Seite 38) mit 20% Platin (kein metallisches Leitver-
halten)
- Abbildung 3.24 : Drahtaustrittsstelle eines Hafniumoxid -
(Seite 38) Platin - Cermets
- Abbildung 3.25 : Weißes Temperaturspektrum eines
(Seite 40) Widerstandes aus dotiertem Lanthan-
chromit bei etwa 380°C

- Abbildung 3.26 : Gestörtes Temperaturspektrum eines
(Seite 40) Widerstandes aus dotiertem Lanthan-
chromit bei etwa 1100°C
- Abbildung 3.27 : Gestörtes Temperaturspektrum eines
(Seite 42) Widerstandes aus dotiertem Lanthan-
chromit bei etwa 570°C
- Abbildung 3.28 : Gestörtes Temperaturspektrum eines
(Seite 42) Widerstandes aus dotiertem Lanthan-
chromit bei etwa 1400°C
- Abbildung 3.29 : Frequenzabhängigkeit des Widerstandes
(Seite 43) (Realteil der Impedanz) des Sensors aus
Abbildung 3.28
- Abbildung 3.30 : Stark gestörtes Temperaturspektrum eines
(Seite 43) Widerstandes aus dotiertem Lanthanchromit
bei zirka 1500°C
- Abbildung 3.31 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 45) Sensors aus Hafniumoxid mit 8% Yttrium-
oxid (Y_2O_3)
- Abbildung 3.32 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 45) Sensors aus Hafniumoxid mit 50% Y_2O_3
- Abbildung 3.33 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 46) Sensors aus Yttriumoxid

-
- Abbildung 4.1 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines
(Seite 49) SiC- Widerstandes mit Rhenium - Elektroden
- Abbildung 4.2 : Phasendiagramm des Systems Rhenium - Silizium
(Seite 49) (aus [26], auch in [32])
- Abbildung 4.3 : Temperaturspektrum eines Sensors aus
(Seite 54) rekristallisiertem SiC bei 1610°C,
Widerstand = 0,830 Ω , 640000 Mittelungen
- Abbildung 4.4 : Temperaturspektrum eines Sensors aus
(Seite 54) rekristallisiertem SiC bei 1800°C,
Widerstand = 0,510 Ω , 640000 Mittelungen
- Abbildung 4.5 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 56) Fühlers mit einem Sensor aus
rekristallisiertem SiC
- Abbildung 4.6 : Widerstandsdriften eines Sensors aus
(Seite 56) rekristallisiertem SiC bei 1600°C
- Abbildung 4.7 : Temperaturspektrum eines Sensors aus
(Seite 58) dicht gesintertem SiC bei 760°C im Vakuum,
Widerstand: 4,335 Ω , 320000 Mittelungen
- Abbildung 4.8 : Temperaturspektrum eines Sensors aus dicht
(Seite 58) gesintertem SiC bei 1840°C in Argon,
Widerstand: vorher: 1,505 Ω ,
nachher: 1,590 Ω , 320000 Mittelungen
- Abbildung 4.9 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 59) Fühlers mit einem Sensor aus
dicht gesintertem SiC

- Abbildung 4.10 : Widerstandsdriften eines Sensors aus
(Seite 59) dicht gesintertem SiC bei 1835°C
- Abbildung 4.11 : Sensor aus rekristallisationsgesintertem SiC
(Seite 61) nach Einsatz mit Bornitrid als Isolierkeramik
- Abbildung 4.12 : Kohlenstoffasern mit SiC- Körnern
(Seite 61)
- Abbildung 4.13 : Schnuraustrittsstelle eines Sensors aus
(Seite 62) rekristallisationsgesintertem SiC
- Abbildung 4.14 : Gefüge eines Sensors aus
(Seite 62) rekristallisationsgesintertem SiC
- Abbildung 4.15 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Bor-
(Seite 64) karbid bei Raumtemperatur in Argon,
Widerstand = 5,574 Ω , 320000 Mittelungen
- Abbildung 4.16 : Verschaltungsmöglichkeiten zur Widerstands-
(Seite 64) messung in Vierleitertechnik
- Abbildung 4.17 : Temperaturabhängiger Widerstand eines Füh-
(Seite 66) lers mit einem Sensor aus Borkarbid,
Kaltwiderstand (Verschaltung 1) = 5,574 Ω
- Abbildung 4.18 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem
(Seite 66) Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Ar-
gon, Widerstand = 0,026 Ω (Verschaltung 1),
2560000 Mittelungen

-
- Abbildung 4.19 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem
(Seite 68) Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Ar-
gon, Widerstand = 0,088 Ω (Verschaltung 2),
1280000 Mittelungen
- Abbildung 4.20 : Temperaturspektrum eines Fühlers mit einem
(Seite 68) Sensor aus Borkarbid bei etwa 2000°C in Ar-
gon, Widerstand = 0,072 Ω (Verschaltung 3),
1280000 Mittelungen
- Abbildung 4.21 : Temperaturspektrum eines Sensors aus
(Seite 70) Graphitschnur des Typs D1 bei 1720°C in
Argon, Widerstand = 3,8 Ω , 320000 Mittelungen
- Abbildung 4.22 : Temperaturspektrum eines Sensors aus
(Seite 70) Graphitschnur des Typs D2 bei 1830°C in
Argon, Widerstand = 0,476 Ω , 320000 Mittelungen
- Abbildung 4.23 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 71) Fühlers mit einem Sensor aus
Graphitschnur des Typs D2
- Abbildung 4.24 : Widerstandsdriften eines Sensors aus
(Seite 71) Graphitschnur des Typs D2 bei 2025°C
- Abbildung 4.25 : Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und
(Seite 73) 2000°C, Sensor aus Graphitschnur des Typs D2
- Abbildung 4.26 : Temperaturspektrum eines Sensors aus Gra-
(Seite 73) phitschnur bei 2100°C in Argon,
Widerstand = 0,398 Ω , 320000 Mittelungen

- Abbildung 4.27 : Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und
(Seite 74) 2000°C, Sensor aus Graphitschnur
- Abbildung 4.28 : Temperaturabhängiger Widerstand eines
(Seite 74) Fühlers mit einem Sensor aus Graphitschnur bei den Zyklen aus Bild 4.27
- Abbildung 4.29 : Widerstandsdriften eines Sensors aus
(Seite 76) Graphitschnur bei 1825°C
- Abbildung 4.30 : Rauschmessung mit einem Sensor aus
(Seite 76) Graphitschnur bei 1825°C
- Abbildung 4.31 : Driften von Wolfram - Rhenium - Thermoelementen (aus [18])
(Seite 77)
- Abbildung 5.1 : Isolationswiderstand von Bornitrid (HDBN2
(Seite 80) von Elektroschmelzwerk Kempten {ESK})
- Abbildung 5.2 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,8%, Firma Aldrich
(Seite 80)
- Abbildung 5.3 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,8%, Firma Fluka
(Seite 83)
- Abbildung 5.4 : Temperaturabhängigkeit eines Hafniumoxidwiderstandes; Reinheit 99,95%, Firma Aldrich
(Seite 83)

- Abbildung A.1 : Simuliertes Temperaturspektrum; Parameter
(Seite 95) wie in Abbildung 3.11
- Abbildung A.2 : Verteilungsfunktion des gemessenen Tempera-
(Seite 96) turspektrums aus Abbildung 3.11
- Abbildung A.3 : Verteilungsfunktion des simulierten Tempera-
(Seite 96) turspektrums aus Abbildung A.1
- Abbildung A.4 : Autokorrelationsfunktion des gemessenen
(Seite 97) Temperaturspektrums aus Abbildung 3.11
- Abbildung A.5 : Autokorrelationsfunktion des simulierten
(Seite 98) Temperaturspektrums aus Abbildung A.1

Anhang D : Literaturverzeichnis

- [1] Brixy, H., Kombinierte Thermoelement- Rauschthermo-
metrie, Berichte der KFA Jülich, Jül 2051, 1986

- [2] Häußer, H., Entwicklung elektrisch leitender Keramik
als Sensormaterial für die Rauschthermometrie,
Dissertation RWTH Aachen, 1988

- [3] Evans, R.C. et al., An Introduction To Crystal
Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1966

- [4] Feyers, H., Untersuchungen an Zirkondioxid auf seine
Eigenschaften als elektrisch leitender Widerstand
für die Rauschthermometrie, Diplomarbeit FH Aachen,
Abteilung Jülich, 1987

- [5] Besson, J. et al., Conductibilité électrique dans le
système oxyde de hafnium - oxyde d'yttrium à haute
température, C.R.Acad.Sc. Paris, t.262 (1966)
527 - 530

- [6] Brixy, H., persönliche Mitteilung

- [7] Dörre, E. und Ziegele, W., Keramik - Metall - Ver-
bindungen auf Aluminiumoxidbasis für hohe Betriebs-
temperaturen, Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970) [10]
622 - 626

- [8] Salmang, Scholze, Keramik, Teil 2 : Keramische Werk-
stoffe, 6. Auflage, Springer - Verlag, Berlin -
Heidelberg - New York - Tokyo, 1988

-
- [9] Schmidt, W., Untersuchung an BN - SiC auf die Eignung als Rauschsensorwerkstoff für den Einsatz bis 2000°C
Diplomarbeit, FH Aachen, Abteilung Jülich, 1988
- [10] Kriegesmann, J., Beitrag zum Sintermechanismus von Siliciumcarbid, Keram. Z. 38 (1986) [10] 606 - 608
- [11] Kieffer, R. et al., Sondermetalle, Springer- Verlag, Wien - New York, 1971
- [12] Schwetz, K. et al., Herstellung und industrielle Anwendung refraktärer Borverbindungen, Radex - Rundschau (1981) [3] 568 - 585
- [13] Cannon, C.P., A 2200°C Fuel Centerline Jonson Noise Power Thermometer, IEEE Transactions On Nuclear Science NS - 28 (1981) [1] 763 - 766
- [14] Wolten, G.M., Diffusionless Phase Transformations in Zirconia And Hafnia, J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 418 - 422
- [15] Lange, D., Verschleißfeste Werkstoffe auf Borkarbid-basis, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4009, 1985
- [16] Kingery, W.D., Introduction To Ceramics, 2. Auflage, John Wiley And Sons, New York - London - Sydney - Tokio, 1976
- [17] Wecht, E.H.P., Feuerfest - Siliciumcarbid, Springer-Verlag, Wien - New York, 1977

- [18] Hecker, R. et al., Temperature measurements in the high temperature range (1000 - 2000°C) using noise thermometry, 12. European Conference On Thermophysical Properties, Wien, 24. - 28.9.1990

- [19] Vorländer, M., Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit des raumakustischen Schallteilchenmodells, Dissertation RWTH Aachen, 1989

- [20] Hoffmann, D., Vergleich von realen und simulierten Raum - Stoßantworten und deren Beurteilung, Diplomarbeit RWTH Aachen, Institut für Technische Akustik, 1988

- [21] Bartlett, M.S., Stochastic Processes, Cambridge University Press, Cambridge, 1978

- [22] Brixy, H., Die Rauschthermometrie als Temperaturmeßmethode in Kernreaktoren, Berichte der KFA Jülich, Jül - 885 - RG, 1972

- [23] Henning, F. et al., Temperaturmessung, Springer - Verlag, Wien - New York, 1977

- [24] Prochazka, S., Sintering Of Silicon Carbide, Mater. Sci. Res. 9 (1975) 421 - 431

- [25] Tallan, N.M. et al., Electrical Properties And Defect Structure Of HfO₂, J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 279 - 283

- [26] Savitskii, A.M. et al., Rhenium Alloys, Israelian Program For Scientific Translation, Jerusalem, 1970

-
- [27] Kieffer, R. et al., Untersuchungen zum System Bor - Kohlenstoff, Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971) [9] 385 - 389
- [28] Kieffer, R. et al., Hartstoffe, Springer - Verlag, Wien - New York, 1963
- [29] Schatt, W. (Herausgeber), Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, Leipzig, 1985
- [30] Krönert, W. et al., Eigenschaften, Hochtemperaturverhalten und Einsatzbedingungen keramischer Fasern, Gas Wärme Internat. 30 (1981) 338 - 350
- [31] Shunk, F.A., Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw - Hill Book Company, New York - Toronto - London, 1969
- [32] Elliott, R.P., Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw - Hill Book Company, New York - Toronto - London, 1965
- [33] Agte, C. et al., Methods for Preparation of Pure High - Melting Carbides, Nitrides, and Borides and Description of a Few of Their Properties, Z. anorg. allgem. Chem. 198 (1931) 233 - 243

Lebenslauf

- 04.12.1962 geboren in Koblenz
- 1969 - 1973 Besuch der Grundschule in Dieblich / Mosel
- 1973 - 1981 Besuch des Staatlichen Görres - Gymnasiums
in Koblenz, Abschluß : Abitur
- 1981 - 1982 Bundeswehr
- 1982 - 1989 Studium der Physik an der RWTH Aachen,
Abschluß : Diplom
- 9/1989 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
- 7/1992 Angewandte Werkstoffforschung der KFA Jülich
- 3/1990 Lehrauftrag an der FH Aachen, Abteilung Jülich
- 7/1992

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Angewandte Werkstofforschung der KFA Jülich in Zusammenarbeit mit dem Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen.

Herrn Professor Dr. R. Hecker möchte ich danken für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Professor Dr. W. Krönert danke ich für die Unterstützung in seinem Institut und die Übernahme des Hauptreferats.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Professor Dr. F. Müller für die spontane Übernahme des Korreferats und die unbürokratische Zusammenarbeit.

Herrn Dr. H. Brixy danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die Einführung in die Rauschthermometrie.

Herrn H. Hofer bin ich für seine Hilfsbereitschaft und sein Engagement beim Bau der Fühler dankbar.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der genannten Institute, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meiner Frau, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.