

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juli 2020 (30.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/151780 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 25/18 (2006.01) G01N 33/20 (2019.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2020/000010

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Januar 2020 (24.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2019 000 590.2

24. Januar 2019 (24.01.2019) DE

(71) Anmelder: FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT

JENA [DE/DE]; Fürstengraben 1, 07743 Jena (DE).

(72) Erfinder: RETTENMAYR, Markus; Schaefferstr. 14, 07743 Jena (DE). LIPPMANN, Stephanie; Talstraße 93, 07743 Jena (DE). ZIMARE, Anton; Talstraße 93, 07743 Jena (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR SIMULTANEOUSLY DETERMINING TEMPERATURE-DEPENDENT THERMAL CONDUCTIVITY, THERMAL DIFFUSIVITY AND SPECIFIC HEAT CAPACITY

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR SIMULTANEN BESTIMMUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGEN THERMISCHEN LEITFÄHIGKEIT, THERMISCHEN DIFFUSIVITÄT UND SPEZIFISCHEN WÄRMEKAPAZITÄT

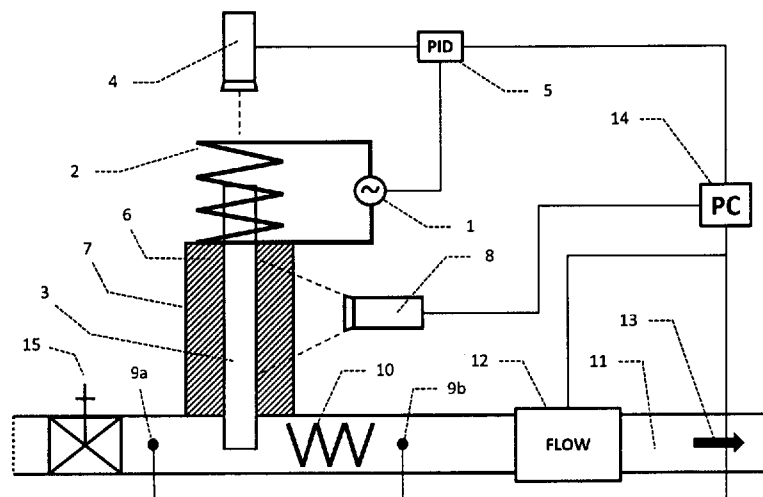


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a device and a method for simultaneously determining temperature-dependent thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat capacity and comprises a heat source for locally heating a solid body to be examined, a both locally and chronologically high-resolution line and/or surface detector for non-contact temperature measurement along the sample, and a cooling circuit having a cooling liquid flowing around the lower sample edge, the temperature increase and flow rate of which cooling liquid are measured continuously. The thermal diffusivity is determined by means of the described method from the transient thermal states of the sample, which are adjusted in a controlled manner, during heating and cooling. The thermal conductivity is determined from the steady state with a constant heating output. The specific heat capacity of the sample material is calculated according to the temperature from the data sets relating to the thermal diffusivity and thermal conductivity, which data sets are determined directly and over a large temperature range. Because of the enormous savings in time as compared with the prior art, a large number of different



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

solid bodies can be comprehensively characterized thermally for the first time by means of the invention.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität, und umfasst eine Wärmequelle zum lokalen Aufheizen eines zu untersuchenden Festkörpers, einen sowohl örtlich als auch zeitlich hochauflösenden Zeilen- und/oder Flächendetektor zur berührungslosen Temperaturmessung entlang der Probe und einen Kühlkreislauf mit einer den unteren Probenrand umströmenden Kühlflüssigkeit, deren Temperaturerhöhung und Durchflussmenge kontinuierlich gemessen wird. Aus den kontrolliert eingestellten transienten thermischen Zuständen der Probe während des Aufheizens und Abkühlens wird mit dem beschriebenen Verfahren die thermische Diffusivität bestimmt. Aus dem stationären Zustand bei konstanter Heizleistung wird die thermische Leitfähigkeit bestimmt. Aus den direkt und über einen großen Temperaturbereich hinweg bestimmten Datensätzen der thermischen Diffusivität und thermischen Leitfähigkeit wird die spezifische Wärmekapazität des Probenmaterials temperaturabhängig berechnet. Aufgrund der enormen Zeiteinsparung gegenüber dem Stand der Technik lassen sich mithilfe der Erfindung eine Vielzahl unterschiedlicher Festkörper erstmals umfassend thermisch charakterisieren.

Beschreibung der Erfindung

Vorrichtung und Verfahren zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und einer Vorrichtung hierfür mit den Merkmalen des Anspruchs 10.

Thermische Materialeigenschaften wie thermische Leitfähigkeit, thermische Diffusivität oder spezifische Wärmekapazität sind sowohl in der Grundlagenforschung und für Simulationsrechnungen mit materialwissenschaftlichen Fragestellungen als auch für industrielle Herstellungsprozesse und Anwendungen von großer Bedeutung. Metallurgische Verfahren, die Entwicklung neuer Bauteile und technischer Prozesse unter thermischer Belastung oder die Entwicklung neuer Werkstoffe wie z.B. von Thermoelektrika sind wesentlich von der Kenntnis der jeweiligen thermischen Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängig. Somit besteht ein konkreter wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedarf an thermischen Materialeigenschaften in einer Vielzahl industrieller Arbeitsgebiete.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Vorrichtungen und Verfahren zur Bestimmung der drei zentralen temperaturabhängigen Materialeigenschaften thermische Leitfähigkeit, thermische Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität bekannt.

Die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit kann derzeit aus stationären Temperaturprofilen entlang einer zu untersuchenden Probe bestimmt werden. Dazu wird die zu untersuchende Probe an einem Ende mit einer Referenzprobe mit bekannten thermischen Eigenschaften in Kontakt gebracht. Anschließend wird ein Ende erwärmt und das Temperaturprofil beider Proben entlang der gemeinsamen Probenachse unter Zuhilfenahme von Thermoelementen bestimmt. Bei Kenntnis der Temperaturen an den Messpunkten und deren Abstand zueinander kann die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit aus der Abweichung der Messkurve von einem linearen Verlauf und dem Verhältnis der Steigungen der Temperaturprofile der zu untersuchenden Probe und der Referenzprobe abgeleitet werden.

Die örtliche Auflösung dieses Verfahrens ist begrenzt, wodurch kleine Temperaturänderungen entlang der Probenachse kaum oder nur mit unzureichender Genauigkeit detektiert werden können. Weiterhin ist eine präzise Temperaturmessung nur gewährleistet, wenn die Thermoelemente im Inneren der Probe positioniert oder angeschweißt werden. Aufgrund der berührenden Temperaturmessung

entstehen Wärmebrücken zur Umgebung, wodurch die Genauigkeit dieser Messmethode begrenzt wird. Sowohl die geringe örtliche Auflösung wie auch die berührende und ungenaue Temperaturmessung sind hier nachteilig. Weiterhin ist es aufgrund der thermischen Trägheit von Thermoelementen nicht möglich, schnelle und geringe Änderungen im Temperaturprofil des Probenmaterials ausreichend präzise zu detektieren.

Ein weiterer Nachteil des oben beschriebenen Verfahrens liegt in der Abhängigkeit des Messergebnisses von der Güte des thermischen Kontaktes zwischen den beiden Probenstäben. Durch die Verwendung von spezieller Wärmeleitpaste lässt sich die Wärmeübertragung an den Stirnflächen der beiden Probenstäbe zwar verbessern, allerdings wird aufgrund der thermischen Eigenschaften der jeweiligen Wärmeleitpaste ein undefinierter Wärmeübergang generiert, der das Messergebnis beeinflusst. Weiterhin ist der untersuchbare Temperaturbereich stark durch die thermische Stabilität der verwendeten Referenzprobe und Wärmeleitpaste eingeschränkt.

In einer Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens, wird die Temperaturmessung mit einem Pyrometer vorgenommen. Dabei wird die detektierte Strahlungsintensität über einen relativ ausgedehnten Messfleck gemittelt. Aufgrund der beschränkten örtlichen Auflösung bei dieser Methode lassen sich lokale Temperaturänderungen nur sehr eingeschränkt detektieren und abrupte Änderungen der thermischen Eigenschaften, wie sie beispielsweise bei magnetischen Übergängen auftreten, sind unzugänglich.

Des Weiteren besteht mit dem oben beschriebenen Verfahren keine Möglichkeit, die thermische Diffusivität oder die spezifische Wärmekapazität zu bestimmen.

Ein weiteres, als LFM (laser flash method) bekanntes und patentiertes Verfahren (US-Patent US 4,928,254 A) zur Bestimmung der thermischen Diffusivität nutzt die mithilfe eines Laserpulses erzeugte transiente Erwärmung einer zu untersuchenden Probe.

Das zu untersuchende Probenmaterial wird dabei im Messgerät auf einen Halter mit mindestens drei Stegen gelegt, auf eine vorgegebene Temperatur erwärmt und solange gehalten, bis sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Ein über eine Optik auf einer Seite der zumeist kreisrunden, geschwärzten Probenscheibe eingekoppelter kurzer Laserpuls führt zu einer Temperaturerhöhung auf der gegenüberliegenden Seite der Probenscheibe. Mit Kenntnis der eingebrachten Laserleistung und der aufgezeichneten zeitlichen Temperaturänderung auf der gegenüberliegenden Probenseite lässt sich die thermische Diffusivität für die vorgegebene Temperatur berechnen.

Das definierte Einkoppeln von Laserstrahlung ist maßgeblich von der Beschaffenheit der bestrahlten Oberfläche abhängig. Die Probe muss gleichmäßig geschwärzt sein und eine definierte Rauheit

aufweisen. Weiterhin muss die Probenscheibe zur zuverlässigen Auswertung planparallele Auflageflächen aufweisen. Ein entscheidender Nachteil eines auf der LFM-Methode beruhenden Gerätes ist die Schaffung von Wärmebrücken über die Auflagepunkte der Probenscheibe und die damit verbundene Verfälschung der Temperaturmessung.

Eine Abwandlung der ursprünglichen LFM wird in DE 43 01 987 A1 vorgeschlagen. Hier wird versucht, die naturgemäßen Verluste bei der Einkopplung von elektromagnetischer Strahlung in eine absorbierende Probe zu quantifizieren und in die Berechnung der thermischen Materialeigenschaften mit einfließen zu lassen. Die Kompensation bezieht sich dabei aber immer auf einen Vergleich mit einer Referenzprobe mit bekannten optischen und thermischen Eigenschaften. Diese Abwandlung der ursprünglichen LFM kommt somit nicht ohne vorherige Kalibrierung aus. Weiterhin muss der hier verwendete Reflexions-Strahlungssensor auf den Wellenlängenbereich der Pulsstrahlungsquelle angepasst sein. Somit kann zur Erzeugung der optischen Anregung immer nur eine auf die restliche Apparatur abgestimmte Strahlungsquelle verwendet werden. Die unmittelbare Folge ist entweder eine Einschränkung der zu untersuchenden Probenmaterialien aufgrund ihrer optischen Eigenschaften oder ein sowohl maschineller wie auch wirtschaftlicher Mehraufwand zur Gewährleistung der Verwendung der stets optimalen Messapparatur. Des Weiteren steigt die Genauigkeit bei der Bestimmung der naturgemäßen Verluste bei der Einkopplung von elektromagnetischer Strahlung hier mit der Vergleichbarkeit von Probe und Referenz, was einen präparativen Mehraufwand erfordert.

Andere auf der LFM basierende Patente wie DE 10 2012 106 955 B4 oder DE 10 2015 118 856 B3 stellen zwar konzeptionelle Verbesserungen zur ursprünglichen LFM dar, kommen aber weiterhin nicht ohne entsprechende Referenzmessungen aus, um bspw. die spezifische Wärmekapazität des zu untersuchenden Probenmaterials zu bestimmen und damit in Verbindung mit dem eigentlichen Messergebnis, der thermischen Diffusivität, auf die thermische Leitfähigkeit zuschließen. Der zeitliche Nachteil durch sukzessives Abrastern eines entsprechend großen praxisrelevanten Temperaturbereichs wird indes nicht behoben. Weiterhin bleibt der Nachteil der ungewünschten Wärmeabfuhr über die Auflagepunkte der Probenhalterung und der dadurch verfälschten Temperaturmessung bestehen.

Andere Verfahren, wie beispielsweise in DE 34 25 561 C2 beschrieben, messen die Temperaturerhöhung einer mit elektromagnetischer Strahlung erhitzen Probe unter Zuhilfenahme von Messfühlern, die auf die Probenoberfläche mithilfe entsprechend dimensionierter Federn gedrückt werden. Diese Fühler generieren je nach Temperatur einen definierten Spannungsabfall, der hier als Messgröße verwendet wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Umrechnung der gemessenen Spannung in eine äquivalente Temperatur linear ist. In der Praxis ist das aber nur in einem

entsprechend kleinen Temperaturbereich zulässig. Weiterhin leidet die Präzision und Genauigkeit der Messung unter dem Signal-Rausch-Verhältnis, welches von Messfühler zu Messfühler variiert und sich mit der Länge der Fühler verschlechtert. Weiterhin bilden sowohl die Messfühler auf der Probe wie auch die Federn Wärmebrücken, die das Messergebnis verfälschen.

Um zusätzlich zu der thermischen Diffusivität des zu untersuchenden Probenmaterials dessen thermische Leitfähigkeit zu bestimmen, ist es mit einem weiteren Gerät (z.B. mittels „differential scanning calorimetry“ (DSC); US-Patent US 3,263,484 A) notwendig, die spezifische Wärmekapazität zu bestimmen.

Die DSC bedient sich bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität dem Vergleich von Wärmeströmen, die von der zu untersuchenden Probe weg oder zu ihr hinfließen bzw. misst die zur Temperaturänderung nötige Heizleistung. Dabei werden die gemessenen Werte mit einer Referenzprobe mit bekannten thermischen Eigenschaften verglichen.

Da sich die DSC immer eines Vergleichs mit einem Material mit bekannten thermischen Eigenschaften bedient, kommt diese Methode nicht ohne Kalibrierung durch einen eingewiesenen Fachmann aus. Somit ist die Genauigkeit dieser Methode stets vom experimentellen Geschick des Experimentators und der Qualität der Referenzmessung abhängig.

Sowohl die LFM wie auch die DSC haben zum Nachteil, dass eine zuverlässige Bestimmung der thermischen Diffusivität bzw. der spezifischen Wärmekapazität des zu untersuchenden Probenmaterials jeweils nur bei einer gegebenen Temperatur möglich ist. Somit muss der gesamte Messvorgang schrittweise für verschiedene Temperaturen wiederholt werden. Um einen praxisrelevanten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis (je nach Material deutlich über) $\vartheta = 1000^{\circ}\text{C}$ in ausreichend kleinen Schritten hinweg charakterisieren zu können, sind dabei Messzeiten von mehreren zehn Stunden bis Tagen nötig. Besteht also die Notwendigkeit einer temperaturabhängigen Bestimmung der thermischen Diffusivität, thermischen Leitfähigkeit und Wärmekapazität eines Materials, addieren sich die jeweiligen Messzeiten und eine rasche Charakterisierung ist nicht möglich.

Weiterhin kommt nachteilig hinzu, dass mittels LFM nur die thermische Diffusivität und mittels DSC nur die spezifische Wärmekapazität bestimmt werden können. Die thermische Leitfähigkeit kann mit diesen beiden Methoden nicht direkt gemessen werden.

Bestimmt man die thermische Leitfähigkeit aus den zwei voneinander unabhängig gewonnenen Datensätzen der LFM- und der DSC-Messung, so ist zu beachten, dass sich auch die jeweiligen Fehler der einzelnen Messmethoden bei der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit aufaddieren.

Ein aus dem Patent DE 10 2008 012 758 B4 bekanntes Verfahren nutzt ähnlich zur DSC eine temperaturstabile Umgebung und schließt aus den in einer Probe initiierten Temperaturänderungen auf deren thermische Eigenschaften wie beispielsweise die thermische Diffusivität oder die Umwandlungswärme von festen Stoffen. Die Temperaturänderung der Probe wird durch die Überführung der Probe von einer temperaturstabilen Umgebung in eine Umgebung mit einer anderen Temperatur initiiert. Dabei misst ein an definierter Position im Inneren der Probe angebrachtes Thermoelement die zeitliche Änderung der Probentemperatur, woraus bei genauer Kenntnis der Probengeometrie die thermische Diffusivität berechnet werden kann. Das Thermoelement nimmt dabei großen Einfluss auf die Genauigkeit der Messung, da es auch hier eine Wärmebrücke zur Umgebung bildet und unerwünschten Zu- oder Abfluss von Wärme verursacht. Des Weiteren werden Wärmeverluste aufgrund von Strahlung ausgehend von der Probenoberfläche vernachlässigt, womit das Messergebnis insbesondere bei höheren Temperaturen maßgeblich verfälscht wird. Ein großer Nachteil ist weiterhin, dass sich die Messung immer nur auf eine Temperatur bezieht und die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Eigenschaften nicht mit praktikablem Zeitaufwand möglich ist.

Ein weiteres aus dem Patent DE 199 43 076 C2 bekanntes Verfahren zur Bestimmung der thermischen Diffusivität, thermischen Leitfähigkeit und spezifischen Wärmekapazität erwärmt eine zylinderförmige Probe mit vorgegebener Heizrate in geregelter Weise in einem widerstandsgeheizten adiabatischen Heizsystem und erfasst die zur Erwärmung erforderliche Heizleistung. Die Temperatur der Probe wird dabei in der Probenmitte und am Rand gemessen. Die Messungen erfolgen im Vakuum oder in inerter Atmosphäre. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Heizleistung über das Messen der Heizspannung an einer definierten Stelle innerhalb des Heizsystems erfolgt. Der elektrische Widerstand und folglich auch die abfallende Spannung ändern sich aber naturgemäß mit der Temperatur. Eine präzise Bestimmung der Heizleistung ist somit nicht ohne die Kenntnis des temperaturabhängigen Widerstandes des Heizdrahtes möglich. Weiterhin ist zur Gewährleistung der erforderlichen adiabatischen Verhältnisse ein komplexer Aufbau und eine komplizierte Regelung von unabhängig voneinander gelagerten Temperaturregelkreisen erforderlich. Ferner dienen zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften Temperatursensoren, die in Bohrungen im Inneren und am Rand der Probe positioniert sind. Eine Verfälschung der Temperaturmessung ist hier entweder durch Wärmebrücken zu der Umgebung oder durch fehlenden unmittelbaren Kontakt mit der Probe gegeben. Ebenfalls nachteilig wirkt sich die Tatsache aus, dass eine präzise Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Probe nur unter Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität des gesamten Messsystems und infolge dessen durch Differenzbildung erfolgen kann. Deshalb ist es notwendig, vor jeder Messung eine sorgfältige und zeitaufwendige Kalibrierung durchzuführen. Die

mit einem Messvorgang bestimmten thermischen Eigenschaften gelten jeweils nur für eine Temperatur. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Eigenschaften sind sowohl viele Einzelmessungen wie auch viele Kalibrierungsmessungen notwendig, beides erhöht den Zeitaufwand und macht eine vollständige thermische Charakterisierung unpraktikabel.

Eine Weiterentwicklung des in Patent DE 199 43 076 C2 beschriebenen Verfahrens stellt das Patent DE 10 2004 051 875 B4 dar. Darin wird ein Absolutverfahren zur simultanen Bestimmung der thermischen Diffusivität, der thermischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität, der Umwandlungswärme und der Probendichte einer festen zylindrischen Probe beschrieben. Die Verbesserung im Vergleich zu Patent DE 199 43 076 C2 besteht dabei in einer angepassten Probengeometrie, die die Temperaturmessung und -anpassung erleichtert. Die oben genannten Einschränkungen der Methode wie die Temperaturabhängigkeit des Spannungsabfalls bei der Messung der Heizleistung, die Verfälschung der Temperaturmessung durch Wärmebrücken oder fehlenden Kontakt und der hohe zeitliche Aufwand durch die Bestimmung der thermischen Eigenschaften bei jeweils nur einer Temperatur bleiben bestehen.

Nach bisherigem Stand der Technik gibt es kein Gerät und kein Verfahren, mit dem es möglich ist, die thermische Leitfähigkeit, die thermische Diffusivität und die spezifische Wärmekapazität direkt, temperaturabhängig und simultan über einen großen Temperaturbereich hinweg in einem Messzyklus mit einem Gerät zu bestimmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von thermischer Leitfähigkeit, thermischer Diffusivität und spezifischer Wärmekapazität einer Probe mithilfe einer integrierten Messapparatur bereitzustellen, welche sich durch eine schnelle und zuverlässige Bestimmung der gesuchten Messgrößen in einem einzigen Messzyklus und ohne vorherige Kalibrierung auszeichnet. Dabei werden Wärmebrücken, die zu unerwünschten Wärmeflüssen führen und die Temperaturmessung verfälschen, durch eine berührungsfreie Temperaturmessung ausgeschlossen.

Insbesondere soll eine Vorrichtung und ein Verfahren beschrieben werden, mit denen es möglich ist, die drei zentralen Materialeigenschaften thermische Leitfähigkeit, thermische Diffusivität und spezifische Wärmekapazität simultan zu bestimmen.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität, und umfasst eine Wärmequelle zum lokalen Aufheizen eines zu untersuchenden Festkörpers, einen sowohl örtlich als auch zeitlich hochauflösenden Zeilen- und/oder Flächendetektor zur berührungslosen Temperaturmessung entlang der Probe und einen Kühlkreislauf mit einer den

unteren Probenrand umströmenden Kühlflüssigkeit, deren Temperaturerhöhung und Durchflussmenge kontinuierlich gemessen wird. Aus den kontrolliert eingestellten transienten thermischen Zuständen der Probe während des Aufheizens und Abkühlens wird mit dem beschriebenen Verfahren die thermische Diffusivität bestimmt. Aus dem stationären Zustand bei konstanter Heizleistung wird die thermische Leitfähigkeit bestimmt. Aus den direkt und über einen großen Temperaturbereich hinweg bestimmten Datensätzen der thermischen Diffusivität und thermischen Leitfähigkeit wird die spezifische Wärmekapazität des Probenmaterials temperaturabhängig berechnet. Aufgrund der enormen Zeiteinsparung gegenüber dem Stand der Technik lassen sich mithilfe der Erfindung eine Vielzahl unterschiedlicher Festkörper erstmals umfassend thermisch charakterisieren.

Dabei werden die thermische Leitfähigkeit, thermische Diffusivität und die spezifische Wärmekapazität direkt mit einem einzigen Gerät bestimmt.

Die hier beschriebene Methode ist eine direkte Methode zur Bestimmung von Absolutwerten, die keiner Kalibrierung bedarf.

Weiterhin können mit der hier beschriebenen Vorrichtung diese drei thermischen Materialeigenschaften direkt und über einen großen Temperaturbereich hinweg charakterisiert werden. Daraus resultiert eine enorme Zeiteinsparung gegenüber dem Stand der Technik. Um beispielsweise einen praxisrelevanten Temperaturbereich von $\vartheta = 20 \dots 1000^\circ\text{C}$ abzudecken, verkürzt sich aufgrund der simultanen und temperaturabhängigen Bestimmung der thermischen Diffusivität, thermischen Leitfähigkeit und spezifischen Wärmekapazität innerhalb eines Messzyklus gegenüber dem Stand der Technik der Zeitaufwand auf wenige Stunden bis zu Minuten. Somit wird aufgrund der zeitlichen und wirtschaftlichen Einsparungen eine umfassende thermische Charakterisierung verschiedenster Materialien und Werkstoffe überhaupt erst ermöglicht.

Die hier formulierten Aufgaben werden mit einem Verfahren, das thermisch transiente und stationäre Zustände einer zu untersuchenden Probe nutzt, um die drei zentralen thermischen Materialeigenschaften thermische Diffusivität, thermische Leitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität zu bestimmen, nach Anspruch 1 und einer Vorrichtung zur Überführung der Probe in diese thermischen Zustände infolge eines quasi-eindimensionalen Wärmeflusses durch diese Probe, gekennzeichnet durch Anspruch 10, gelöst. Zweckmäßige bzw. vorteilhafte Ausführungsformen der Vorrichtung und des Verfahrens sind in den entsprechenden Unteransprüchen ausformuliert.

Die Vorrichtung zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität umfasst das einseitige geregelte Aufheizen einer zu untersuchenden Probe.

Eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst einen Induktionsofen, mit dem es möglich ist, elektrisch leitfähige Materialien berührungslos durch Wirbelströme aufgrund der induktiven Einkopplung eines mittel- oder hochfrequenten Wechselfeldes, erzeugt durch eine Induktionsspule, aufzuheizen.

Bei einer Abwandlung der genannten Ausführungsform wird ein elektrisch nichtleitendes oder halbleitendes Probenmaterial mithilfe eines Suszeptors einseitig erwärmt. Dabei werden die Wirbelströme nur im Suszeptor erzeugt und die Probe erwärmt sich über Wärmeleitung aufgrund eines direkten thermischen Kontakts zum Suszeptor. Der thermische Kontakt zwischen Suszeptor und geheiztem Probenende ist dabei sowohl für die Bestimmung der thermischen Diffusivität wie auch der thermischen Leitfähigkeit nicht nachteilig, da der Wärmefluss durch die Probe eindimensional bleibt und direkt gemessen wird. Es bestehen somit keine Nachteile hinsichtlich der Nutzung eines Suszeptors gegenüber anderen Ausführungsformen. Somit lassen sich unter Zuhilfenahme eines Suszeptors mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowohl elektrisch leitende, halbleitende sowie elektrisch nichtleitende Materialien hinsichtlich ihrer thermischen Materialeigenschaften charakterisieren.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die einseitige Erwärmung der Probe berührungslos mithilfe eines Lasers durch Einkopplung elektromagnetischer Strahlen. Moderne Faserlaser beispielsweise lassen eine geregelte Abgabe der Strahlungs- bzw. Heizleistung zu und eröffnen so in Kombination mit einer berührungslosen Temperaturmessung ebenfalls die Möglichkeit einer präzise geregelten Erwärmung der Probe. Ein Vorteil der Nutzung eines Lasers als Heizquelle liegt in der Möglichkeit, die Probe unabhängig von den elektrischen Eigenschaften des untersuchten Probenmaterials (leitend, halbleitend oder nichtleitend) aufzuheizen.

In einer anderen Ausführungsform wird die Probe einseitig mit einem widerstandbeheizten Heizsystem erwärmt. Zur Regelung des Heizsystems wird eine optisch gemessene Temperatur verwendet. Wie auch bei den Ausführungsformen mit Suszeptor und Laser bietet ein widerstandbeheiztes Heizsystem die Möglichkeit der thermischen Charakterisierung von elektrisch leitenden, halbleitenden und nichtleitenden Materialien.

Die Temperatur des geheizten Probenendes wird dabei ebenfalls berührungslos mithilfe eines Pyrometers an der Probenstirnseite gemessen und geregelt. Die Regeltemperatur soll die Solidustemperatur des untersuchten Probenmaterials nicht überschreiten, um ein Aufschmelzen der Probe zu verhindern.

In einer anderen Ausführungsform kann die Temperatur an der Stirnseite auch berührend, bspw. mit einem Thermoelement gemessen werden. Dies ist nicht mit unerwünschten Wärmeströmen

verbunden, da die Temperatur an der Stirnseite geregelt wird und somit alle Wärmeübertragungsarten bereits einbezogen sind.

Das ungeheizte Probenende befindet sich in einem geschlossenen Kühlkreislauf, der von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird.

Unter Verwendung thermischer Detektoren (z.B. von Thermoelementen oder Widerstandsthermometern) wird die Temperatur der Kühlflüssigkeit vor und hinter der Probe kontinuierlich gemessen. Ein hinter der Probe und vor dem thermischen Detektor positionierter Verwirbler bildet ein strömungsmechanisches Hindernis für die strömende Kühlflüssigkeit und führt zu turbulenter Strömung, wodurch die Kühlflüssigkeit nach der Probe durchmischt und an der Stelle des thermischen Detektors eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet wird.

Zu jeder Zeit wird die Menge der strömenden Kühlflüssigkeit mithilfe eines Durchflussmessers gemessen.

Für den Fall, dass in dem hier beschriebenen Verfahren die Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit für die weitere Bestimmung der thermischen Materialeigenschaften von Bedeutung ist, ist eine Variation der Durchflussmenge mit einem in den Kühlkreislauf integrierten Regelventil möglich.

Zur kontinuierlichen, berührungslosen Charakterisierung des thermischen Zustands der Probe umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung weiterhin eine Infrarotkamera, mit der sowohl einzelne Pixel, einzelne Zeilen oder ausgewählte Flächen hinsichtlich der Intensität der infraroten Strahlung erfasst und somit die Temperatur der Probe mit zeitlich und örtlich variabler Auflösung (z.B. von wenigen Millisekunden bis Minuten sowie von 50µm bis zu Millimetern) ermittelt werden kann. Zur Vermeidung von Fehlern bei der Messung der Strahlungsintensität auf reflektierenden Proben werden die Oberflächen entweder geschwärzt oder es werden Filter eingesetzt. Die Genauigkeit der Temperaturmessung wird durch eine zertifizierte Kalibration gewährleistet.

In einer weiteren Ausführungsform kann auf das Pyrometer zur Temperaturregelung verzichtet werden und stattdessen ein definiertes Array von Pixeln (z.B. 3x3 Pixel oder eine Zeile quer zur Richtung des Wärmeflusses) aus einem mithilfe der oben genannten Infrarotkamera erstellten Thermogramms der Probe zur Regelung genutzt werden.

Um lateralen Wärmeverlusten der Probe vorzubeugen, wird die Probe von einem thermischen Isolator umschlossen, der eine Aussparung in Richtung der verwendeten Infrarotkamera aufweist. Diese Aussparung wird mit einem für infrarote Strahlung einer definierten Wellenlänge transparenten Material verschlossen.

Bei einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht der thermische Isolator aus einem für infrarote Strahlung einer definierten Wellenlänge transparenten Material und umschließt das Probenmaterial vollständig.

In einer weiteren Ausführungsform wird zur Minimierung der thermischen Strahlungsverluste das Isolationsmaterial zusätzlich auf der Innenseite verspiegelt.

Die Probe liegt je nach Ausführungsform in einer stangenförmigen Geometrie vor und besitzt in Richtung der Infrarotkamera eine ebene Fläche. Um eine konstante Emissivität über den gesamten Temperaturbereich hinweg zu gewährleisten, wird die Probe im Messbereich geschwärzt. Die dadurch definierten optischen Strahlungseigenschaften gewährleisten eine präzise Temperaturmessung unabhängig von dem verwendeten Wellenlängenbereich und vom zu untersuchenden Probenmaterial. Weiterhin begünstigt die Schwärzung der Probe im Falle einer Aufheizung durch Laser die Absorption ins zu untersuchende Material, wodurch eine kontrollierte Aufheizung einer Probenseite möglich wird.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird die thermische Diffusivität während des Aufheizens und Abkühlens mit geeigneter Heiz- bzw. Kühlrate und den daraus resultierenden transienten Zuständen bestimmt. Die thermische Leitfähigkeit wird im thermisch stationären Zustand der Probe innerhalb desselben Messzyklus bestimmt. Sind sowohl die thermische Diffusivität wie auch die thermische Leitfähigkeit ermittelt, wird mithilfe dieser zwei Materialeigenschaften die spezifische Wärmekapazität berechnet. Der große Vorteil gegenüber dem Stand der Technik liegt in der Tatsache, dass die thermischen Materialeigenschaften (thermische Diffusivität, thermische Leitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität) des untersuchten Probenmaterials mit nur einem Messgerät und innerhalb eines Messzyklus direkt und über einen großen Temperaturbereich hinweg simultan bestimmt werden können.

Aus dem mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung bestimmten temperaturabhängigen Verlauf der thermischen Eigenschaften eines untersuchten Probenmaterials lassen sich Rückschlüsse auf weitere materialspezifische Eigenschaften ziehen. So lassen sich beispielsweise material- und temperaturspezifische Phasenübergänge wie Ordnungsübergänge, allotrope bzw. polymorphe Umwandlungen und/oder magnetische Umwandlungen bei der Curie-Temperatur T_C und/oder Néel-Temperatur T_N anhand von monotonen, sprunghaften und/oder abrupten Änderungen im Verlauf der thermischen Diffusivität und/oder thermischen Leitfähigkeit und/oder spezifischen Wärmekapazität detektieren. Somit wird eine gezielte weitere Untersuchung dieser Phänomene wesentlich vereinfacht. Weiterhin erlaubt es die erfindungsgemäße Vorrichtung, Proben mit unterschiedlichen Phasen innerhalb des mit der Infrarotkamera detektierten Probenbereichs zu charakterisieren. Es ist ferner möglich, einphasige Proben mit in axialer Richtung erzeugten Konzentrationsunterschieden zu

untersuchen und anhand der Änderung der thermischen Eigenschaften im Vergleich zu Proben mit einheitlicher Konzentration die konzentrationsabhängige Änderung der thermischen Eigenschaften zu bestimmen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es möglich, stangenförmige Proben mit geringer Höhe zu untersuchen. Dafür wird die Probe wie oben beschrieben einseitig mit einem Suszeptor erwärmt. Auf der Gegenseite wird die Probe mit einem in die Kühlflüssigkeit hinreichenden Zylinder gekühlt. Mit Kenntnis des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Probe und Kühlzylinder, der Größe der Kontaktfläche und des Temperaturunterschieds zwischen Probe und Kühlzylinder im Bereich der Kontaktfläche ist es möglich, den Wärmefluss in der Probe zu bestimmen und die Auswertung hinsichtlich der thermischen Eigenschaften anhand der gemessenen Temperaturprofile in der erfindungsgemäßen Weise durchzuführen.

Die Vorrichtung und das Verfahren sollen nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und zu deren Verdeutlichung mithilfe der Abbildungen Fig. 1 bis Fig. 7 erläutert werden. Für gleiche bzw. gleichwirkende Teile werden dieselben Bezugszeichen verwendet.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Gesamtdarstellung der Vorrichtung zur simultanen Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit, thermischen Diffusivität und spezifischen Wärmekapazität einer zu untersuchenden Probe,

Fig. 2 exemplarische transiente Temperaturprofile während des schnellen Aufheizens eines Probenendes,

Fig. 3 exemplarische Temperaturprofile einer Probe im stationären Zustand für verschiedene konstante, geregelte Temperaturen (T_{py}) am geheizten Probenende,

Fig. 4 den temperaturabhängigen Verlauf der thermischen Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich in linearisierter Form (als Polynom erster Ordnung),

Fig. 5 den aus den transienten Zuständen experimentell bestimmten Verlauf der thermischen Diffusivität in linearisierter Form (als Polynom erster Ordnung),

Fig. 6 den aus den Datensätzen aus Fig. 4 und Fig. 5 bestimmten temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität,

Fig. 7 beispielhaft den aus dem temperaturabhängigen Verlauf der thermischen Leitfähigkeit für reines Nickel (Ni) detektierten Übergang (hier Curie-Temperatur T_c).

Bestimmung der thermischen Diffusivität

Zur Überführung der Probe 3 in unterschiedliche transiente Zustände, welche durch entlang der Probenachse zu jeder Zeit unterschiedliche Temperaturgradienten $\partial T / \partial x$ gekennzeichnet sind, wird bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung das Aufheizen des oberen Probenende auf eine Temperatur T_{py} mittels PID-geregelter Leistungssteuerung eines Induktionsofens 1 erreicht.

Aufgrund der rotationssymmetrischen Geometrie der in der Praxis genutzten Induktionsspulen 2 ist es zweckmäßig, auch der zu untersuchenden Probe 3 eine rotationssymmetrische Geometrie zu geben. Da die Herstellung rotationssymmetrischer Zylinderstäbe mit geringem maschinellen Aufwand möglich ist, soll in einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung die zu untersuchende Probe 3 eine zylindrische Geometrie mit einer Länge zwischen 20 und 80mm und einen Durchmesser zwischen 4 und 10 mm, insbesondere aber eine Länge von 50 bis 60mm und einem Durchmesser von 8mm, aufweisen.

Das obere Ende der zylindrischen Probe 3 wird zentrisch in der Induktionsspule 2 positioniert. Das vorrangig elektrisch leitfähige Probenmaterial koppelt dabei induktiv an das Wechselfeld der Induktionsspule 2 an. Infolge dessen wird die Probe 3 aufgrund der im Material generierten Induktionsströme berührungslos aufgeheizt und durchläuft zunächst einen thermisch transienten Zustand. Elektrisch halbleitende oder nichtleitende Materialien können unter Zuhilfenahme eines Suszeptors ebenfalls mithilfe der Induktionsspule 2 erwärmt werden.

Um ein Aufschmelzen des Probenmaterials im Inneren der Induktionsspule 2 zu verhindern, befindet sich das Probenende auf halber Spulenhöhe und die maximale Temperatur der Probe 3 an der oberen Stirnfläche T_{py} wird kontinuierlich und berührungslos mittels Pyrometer 4 gemessen. Die gemessene Temperatur dient als Input für eine PID-Regelung 5, welche die Leistung des Induktionsofens 1 steuert.

Die Heizleistung wird beim Aufheizen variiert (z.B. durch kurzzeitiges Anschalten oder Abschalten des Induktionsofens 1 und/oder durch eine sinusförmig modulierte, in ihrer Amplitude variierenden Heizleistung des Induktionsofens 1. Durch das einseitige Heizen und die variierte Heizleistung wird die Probe 3 zu jeder Zeit t und an jedem Ort x in einen thermisch transienten Zustand versetzt und es ist im Gegensatz zur LFM innerhalb kürzester Zeit möglich, in einem großen Temperaturbereich die temperaturabhängige thermische Diffusivität $\alpha(T)$ zu bestimmen.

Die transienten Zustände werden mit einer Infrarotkamera 8 kontinuierlich aufgezeichnet. Unerwünschte laterale Wärmeverluste werden durch einen thermischen Isolator 6 verhindert oder stark verringert. Ferner werden thermische Strahlungsverluste durch eine auf den thermischen

Isolator 6 gebrachte Verspiegelung 7 minimiert. In Fig. 2 sind verschiedene thermisch transiente Zustände entlang der Probenachse dargestellt, die sich beim Erwärmen einer Probe 3 (hier $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$) einstellen können. Die dargestellten Temperaturprofile sind das arithmetische Mittel von mehreren parallel zueinander verlaufenden Zeilen des Detektors, die alle innerhalb der eben präparierten Fläche entlang der Probenachse liegen.

Die thermische Diffusivität ergibt sich dabei stets aus zwei wie in Fig. 2 dargestellten Temperaturprofilen und wird entsprechend der Ansprechzeit der in einer Ausführungsform der Erfindung genutzten Infrarotkamera 8 mehrfach bestimmt. Die Erfassungsrate der Infrarotkamera 8 bei der Analyse der transienten Zustände beträgt 5ms bis 1s, insbesondere aber 20ms. Hohe Erfassungsraten ermöglichen eine Mehrfachbestimmung und anschließenden Mittelung der bestimmten thermischen Diffusivitäten und steigern die erreichbare Genauigkeit des Verfahrens gegenüber der Einfachbestimmung.

In einer Abwandlung des Verfahrens werden zusätzlich zu den während der Erwärmung dokumentierten Temperaturprofilen entlang der Probenachse die transienten thermischen Zustände während des Abkühlprozesses ausgewertet. Dadurch vervielfachen sich die auswertbaren Temperaturprofile, wodurch sich die Genauigkeit der Messung der thermischen Diffusivität weiter erhöht.

Die Grundlage des hier beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der thermischen Diffusivität bildet eine inverse numerische Methode, bei der ausgehend von einem zunächst frei gewählten Startwert für die thermische Diffusivität α die folgende homogene Wärmeleitungsgleichung iterativ gelöst wird.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$$

Die temperaturabhängige thermische Diffusivität wird dabei durch ein Polynom n -ter Ordnung ($n = 1, 2, 3, \dots$, insbesondere aber für einen moderaten Temperaturbereich $n = 1$) beschrieben. Nachdem die Wärmeleitungsgleichung unter Verwendung des Polynoms in einem Iterationsschritt gelöst wurde, werden die berechneten Temperaturprofile mit den mithilfe der Infrarotkamera gemessenen Temperaturprofilen verglichen. Weichen berechnete und gemessene Profile voneinander ab, werden die zur Berechnung der temperaturabhängigen thermischen Diffusivität verwendeten Parameter des Polynoms angepasst und die Wärmeleitungsgleichung erneut gelöst. Die Anpassung der Parameter erfolgt unter Verwendung Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dieser Ablauf wiederholt sich, bis die berechneten Temperaturprofile mit den von der Infrarotkamera 8 gemessenen bestmöglich übereinstimmen. Aus der Auswertung des gesamten Temperaturprofils ergibt sich somit ein

temperaturabhängiger Verlauf der thermischen Diffusivität, wie er exemplarisch in Fig. 5 dargestellt ist.

Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Ändert sich die Temperaturverteilung entlang der Probe 3 nicht mehr, befindet sich die Probe 3 im thermisch stationären Zustand und die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit $\lambda(T)$ des verwendeten Probenmaterials kann anhand des Wärmeflusses $\dot{Q}/A$ durch die Probe 3 und der Auswertung des Temperaturprofils $\partial T/\partial x$ entlang der Probe 3 bestimmt werden.

Zum Erreichen des thermisch stationären Zustands wird die Temperatur T_{py} am geheizten Probenende mit einem Pyrometer 4 gemessen und mit einem angepassten PID-Regler 5 konstant gehalten. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit (gemessen durch Thermofühler 9a wird mithilfe eines Thermostaten konstant gehalten. Am kühlen Probenende wird die Probe 3 von der Kühlflüssigkeit umflossen, deren Temperatur durch die von der Probe abgegebene Wärmemenge erhöht. Im stationären Zustand ändert sich die an die Kühlflüssigkeit pro Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge $\dot{Q}$ nicht mehr und die als Differenz aus der Temperatur des Thermofühler hinter der Probe 9b und der Temperatur des Thermofühler vor der Probe 9a bestimmte Temperaturänderung der Kühlflüssigkeit (ΔT_{fl}) ist konstant.

Im thermisch stationären Zustand wird die Probe 3 entlang der Probenachse in jedem Querschnitt A von derselben Wärmemenge durchflossen. Die Wärme, die dem geheizten Probenende mittels Induktionsofen 1 zugeführt wird, fließt in Richtung des gekühlten Endes der Probe, welches sich im geschlossen Kühlkreislauf 11 befindet. Beim Vorbeifließen der Kühlflüssigkeit an der Probe wird die Wärme vollständig an die Kühlflüssigkeit übertragen. Ein Verwirbler 10 durchmischt die Kühlflüssigkeit anschließend, um eine homogene Temperaturverteilung in der Kühlflüssigkeit zu gewährleisten bevor die Temperaturerhöhung mittels zweier Thermofühler 9 quantifiziert wird. Die Temperatur je Querschnittsfläche der Probe ändert sich nicht mehr und bleibt konstant.

Der Wärmefluss $\dot{Q}/A$ ist dabei als die senkrecht zur Probenquerschnittsfläche A pro Zeit t übertragene Wärmemenge Q definiert.

Im stationären Zustand wird der Zusammenhang zwischen dem Wärmefluss und dem daraus resultierenden Temperaturprofil $\partial T/\partial x$ innerhalb der untersuchten Probe mithilfe der Fourier-Gleichung beschrieben.

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

In einem isotropen Medium sind Wärmefluss und Temperaturgradient direkt proportional zu einander. Der Proportionalitätsfaktor ist die thermische Leitfähigkeit λ .

Aufgrund der thermischen Isolation 6 sind laterale Wärmeverluste vernachlässigbar und die Eindimensionalität des Wärmeflusses entlang der Probenachse wird sichergestellt.

Die Quantifizierung der Wärmemenge, die durch jeden Probenquerschnitt fließt und an die Kühlflüssigkeit abgegeben wird, erfolgt unter Kenntnis der Temperaturen der Kühlflüssigkeit vor (gemessen durch den Thermofühler 9a) und hinter der Probe (gemessen durch Thermofühler 9b) sowie der Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit je Zeitintervall $m_{fl} / \Delta t$.

Mithilfe der in einer Ausführungsform der Erfindung integrierten Infrarotkamera 8 wird die Temperaturverteilung der zu untersuchenden Probe 3 im stationären Zustand entlang der eben präparierten Fläche aufgezeichnet.

Aus der entlang der Probenachse gemessenen Temperaturverteilung werden einzelne, parallel zueinander liegende und in axialer Richtung verlaufende Temperaturprofile extrahiert und anschließend gemittelt. Mit Kenntnis der Ortsauflösung der verwendeten Infrarotkamera 8 werden die erfassten Pixel in metrische Längen umgerechnet. Die gemittelte eindimensionale Temperaturverteilung beschreibt dabei mit hoher Auflösung den Temperaturgradient $\partial T / \partial x [K/m]$ entlang der Probenachse. In Fig. 3 sind über dieses Verfahren bestimmte Temperaturverteilungen exemplarisch dargestellt. Dabei wurde für verschiedene Regeltemperaturen T_{py} jeweils das Erreichen des stationären Zustands abgewartet und die Temperaturverteilung entlang der Probeachse bestimmt.

Das ungeheizte Probenende ist in den geschlossenen Kühlkreislauf 11 integriert. Hier wird die Probe 3 von der Kühlflüssigkeit in Flussrichtung 13 umströmt. Aufgrund der seitlichen thermischen Isolation 6 wird die gesamte am oberen Probenende erzeugte Wärmemenge an die Kühlflüssigkeit abgegeben.

Aufgrund der aufgenommenen Wärmemenge Q ändert sich die Temperatur der Kühlflüssigkeit. Die Temperaturerhöhung ΔT_{fl} hängt von der spezifischen Wärmekapazität der Kühlflüssigkeit $c_{p;fl}$, der abgegebenen Wärmemenge je Zeitintervall $\dot{Q}$ und der Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit je Zeitintervall $m_{fl} / \Delta t$ ab. Somit lässt sich die an die Kühlflüssigkeit abgegebene Wärmemenge je Zeitintervall $\dot{Q}$ mit folgender Gleichung bestimmen:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = c_{p;fl} \cdot \frac{m_{fl}}{\Delta t} \cdot \Delta T_{fl}$$

Die Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit je Zeitintervall $m_{fl}/\Delta t$ wird kontinuierlich mit einem Durchflussmesser 12 bestimmt. Ferner ist ein Regelventil 15 zur Einstellung der Durchflussmenge in den Kühlkreislauf 11 integriert. Dadurch wird sichergestellt, dass eine ausreichend große Temperaturerhöhung ΔT_{fl} zwischen den Thermofühlern 9a und 9b erzielt wird.

Der Wärmefluss $\dot{Q}/A$ entlang der Probenachse lässt sich mit Kenntnis der Probenquerschnittsfläche A berechnen. Unter Zuhilfenahme des gemessenen Temperaturgradienten $\partial T/\partial x$ wird durch Umstellen der Fourier-Gleichung die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit $\lambda(T)$ berechnet. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Verfahrens wird die thermische Leitfähigkeit bei einer Temperatur mehrfach bestimmt, indem die am geheizten Ende eingestellten Temperaturen T_{py} so gewählt werden, dass sich die verschiedenen Temperaturbereiche der jeweiligen stationären Zustände überschneiden. Die mithilfe des hier beschriebenen Verfahrens bestimmten temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten $\lambda(T)$ sind in Fig. 4 exemplarisch dargestellt. Zusätzlich ist eine linear angepasste Kurve über den kompletten untersuchten Temperaturbereich abgebildet.

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Nach der Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusivität $\alpha(T)$ aus den transienten Zuständen während des Aufheizens bzw. Abkühlens und der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit $\lambda(T)$ aus stationären Zuständen wird die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ der Probe mit Hilfe des folgenden Zusammenhangs berechnet:

$$c_p(T) = \frac{\lambda(T)}{\rho \cdot \alpha(T)}$$

Fig. 6 zeigt exemplarisch den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ ($\rho = 8.65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), wie er mithilfe der erfindungsgemäß bestimmten temperaturabhängigen thermischen Diffusivität aus Fig. 5 und den temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten aus Fig. 4 berechnet wurde.

Abgeleitete Eigenschaften

Anhand des temperaturabhängigen Verlaufs der thermischen Diffusivität $\alpha(T)$, der thermischen Leitfähigkeit $\lambda(T)$ und/oder der spezifischen Wärmeleitfähigkeit $c_p(T)$ lassen sich weitere temperaturabhängige Eigenschaften des untersuchten Probenmaterials ableiten.

Abrupte und/oder sprunghafte Änderungen und/oder Änderung in der Monotonie und/oder eine Änderung des Anstiegs im temperaturabhängigen Verlauf der thermischen Diffusivität $\alpha(T)$, der thermischen Leitfähigkeit $\lambda(T)$ und /oder der spezifischen Wärmeleitfähigkeit $c_p(T)$ sind Indizien für Phasenübergänge wie Ordnungsübergänge, allotrope bzw. polymorphe Umwandlungen und/oder magnetische Umwandlungen bei der Curie-Temperatur T_C und/oder Néel-Temperatur T_N und/oder für die Existenz unterschiedlicher Phasen entlang der Probenachse und/oder in axialer Richtung verlaufende Konzentrationsunterschiede innerhalb einer Phase.

Fig. 7 zeigt exemplarisch die Änderung des Anstiegs im Verlauf der thermischen Leitfähigkeit von Nickel bei einer Temperatur $T = 630 \dots 640K$. Übereinstimmend mit der Literatur durchläuft reines Nickel bei der Curie-Temperatur von $T_C = 633K$ einen reversiblen Übergang. Unterhalb der Curie-Temperatur ist reines Nickel ferromagnetisch, oberhalb paramagnetisch.

Mithilfe der hier beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens zur Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Diffusivität, der thermischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität lassen sich somit auch zur Analyse von materialspezifischen Übergängen wie Ordnungsübergänge, allotrope bzw. polymorphe Umwandlungen und/oder magnetische Umwandlungen bei der Curie-Temperatur T_C und/oder Néel-Temperatur T_N und/oder zur Analyse von unterschiedlichen Phasen, die entlang der Probenachse auftreten und/oder zur Auswertung von in axialer Richtung verlaufenden Konzentrationsunterschieden innerhalb einer Phase verwenden.

Bezugszeichenliste

- | | |
|----|--|
| 1 | Induktionsofen |
| 2 | Induktionsspule |
| 3 | Probe |
| 4 | Pyrometer |
| 5 | PID-Regelung |
| 6 | Thermische Isolation |
| 7 | Verspiegelung |
| 8 | Infrarotkamera |
| 9 | Thermofühler |
| 10 | Verwirbler |
| 11 | Geschlossener Kühlkreislauf mit fluidem Kühlmedium |
| 12 | Durchflussmesser |
| 13 | Flussrichtung |
| 14 | Computer |
| 15 | Regelventil |

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von thermischer Leitfähigkeit, thermischer Diffusivität und spezifischer Wärmekapazität umfassend die Schritte
 - lokales Aufheizen einer zu untersuchenden Probe (3) an einem Probenende,
 - berührungslose Temperaturmessung entlang der Probe (3),
 - Messung der Temperaturänderung in einer Kühlflüssigkeit, die das andere Probenende umfließt,zur Messung von transienten und stationären thermischen Zuständen der Probe (3) und Bestimmung der thermischen Diffusivität aus den transienten thermischen Zuständen sowie zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit aus dem stationären Zustand und anschließender Berechnung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermischen Zustände durch einseitiges Aufheizen einer elektrisch leitenden Probe (3) mittels geregelter Leistungsabgabe eines Induktionsofens (1) erzeugt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermischen Zustände durch einseitiges Aufheizen einer elektrisch leitenden und/oder halbleitenden und/oder nichtleitenden Probe (3) mittels geregelter Leistungsabgabe eines Induktionsofens (1) unter Zuhilfenahme eines Suszeptors erzeugt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermischen Zustände durch einseitiges Aufheizen einer elektrisch leitenden und/oder halbleitenden und/oder nichtleitenden Probe (3) mittels geregelter Leistungsabgabe durch einen Laser erzeugt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermischen Zustände durch einseitiges Aufheizen einer elektrisch leitenden und/oder halbleitenden und/oder nichtleitenden Probe (3) mittels geregelter Leistungsabgabe durch einen widerstandsbeheizten Heizer erzeugt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die thermischen Zustände in kurzen Proben (3), insbesondere Proben kleiner 20 mm, durch einseitiges Aufheizen und gegenseitiges Kühlen mithilfe eines in die Kühlflüssigkeit hineinreichenden Kühlkörpers erzeugt werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur am geheizten Probenende durch eine PID-Regelung (5) eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die temperaturabhängige thermische Diffusivität durch eine inverse numerische Methode als Polynom n -ter Ordnung, wobei n eine ganze Zahl, bevorzugt $n = 1$ bedeutet, berechnet wird.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit regelbar ist und/oder kontinuierlich mit einem Durchflussmesser (12) bestimmt wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend
 - ein Induktionsofen (1) und/oder ein Induktionsofen (1) in Verbindung mit einem Suszeptor und/oder ein Laser und/oder ein widerstandsbeheizter Heizer zum Aufheizen der Probe (3),
 - ein Pyrometer (4) und/oder eine Infrarotkamera zur Bestimmung der Temperatur am geheizten Probenende und/oder zur Weitergabe an einen Regler,
 - eine PID-Regelung (5) zur Einstellung definierter Aufheiz- und/oder Abkühlraten und/oder einer konstanten Temperatur am geheizten Probenende,
 - eine thermische Isolation (6) zur Vermeidung lateraler Wärmeverluste,
 - eine Infrarotkamera (8) zur Messung der Temperaturverläufe entlang der Probe (3) in thermisch transienten und/oder stationären Zuständen
 - ein, zwei oder mehrere Thermoelemente, Widerstandsthermometer und/oder andere thermische Detektoren zur Bestimmung der Kühlmitteltemperatur,
 - ein Verwirbler (10) zur Herstellung einer homogenen Temperatur der Kühlflüssigkeit hinter der Probe (3),
 - ein Durchflussmesser (12) zur Bestimmung der Durchflussmenge des Kühlmittels und
 - ein Regelventil (15) zur Einstellung der Durchflussmenge der Kühlflüssigkeit.

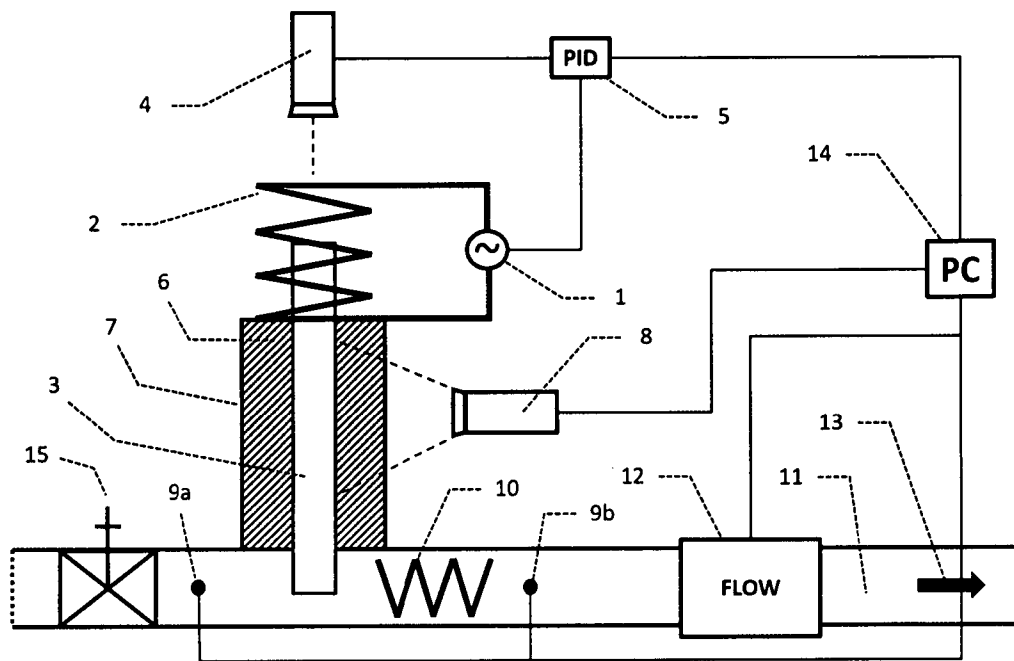


Fig. 1

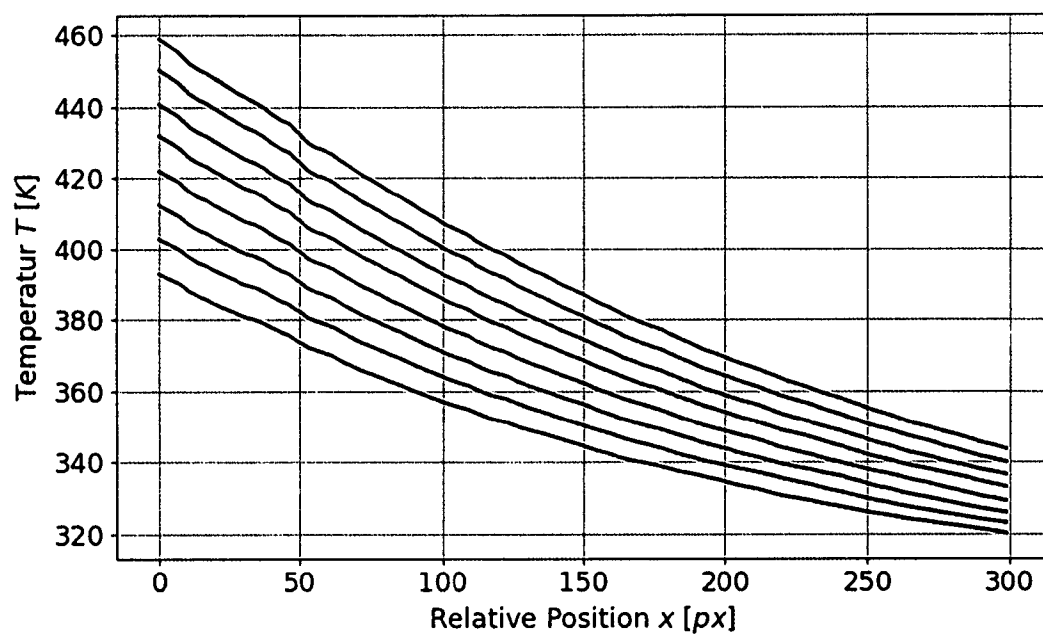


Fig. 2

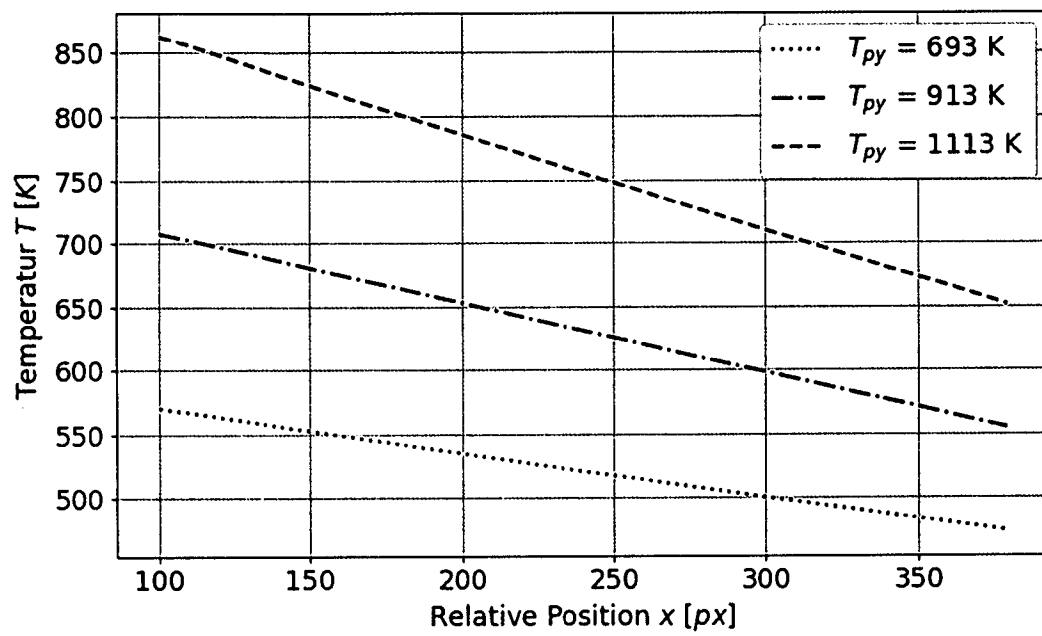


Fig. 3

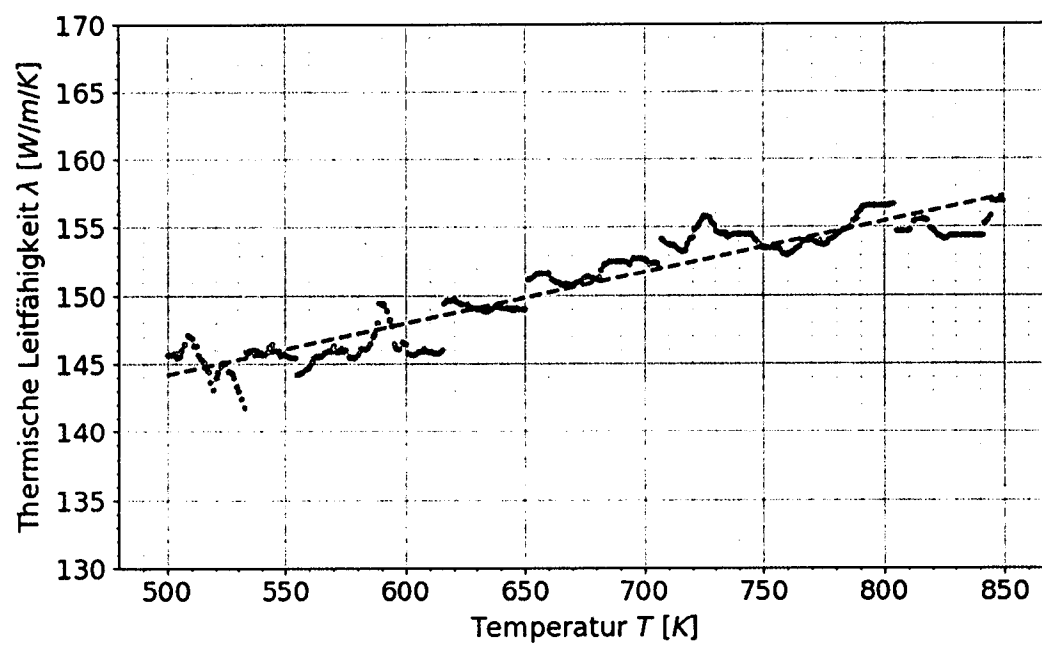


Fig. 4

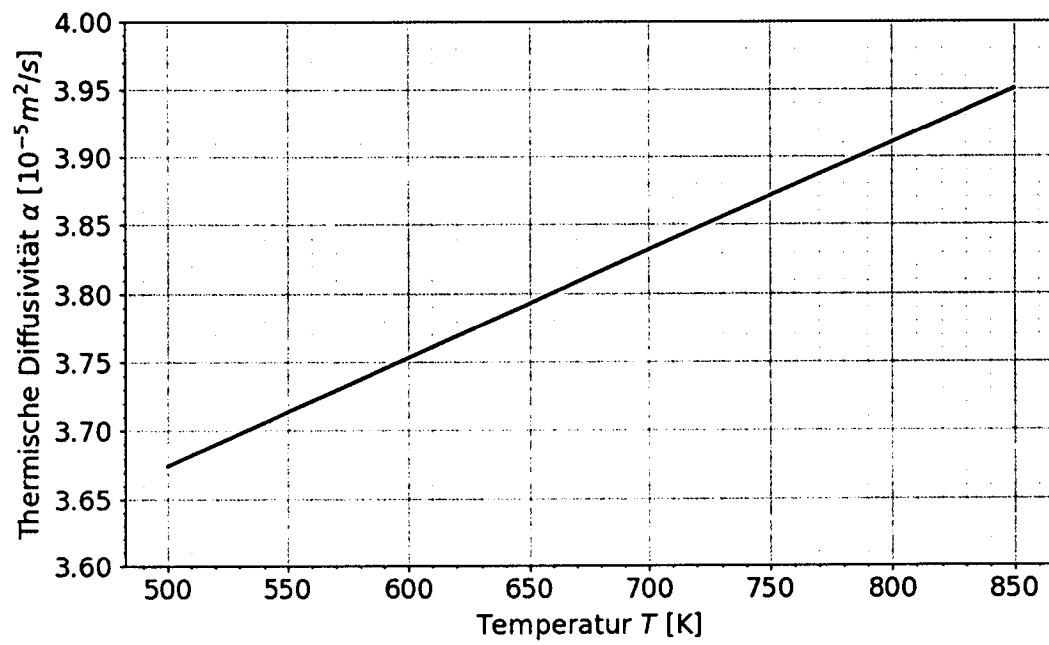


Fig. 5

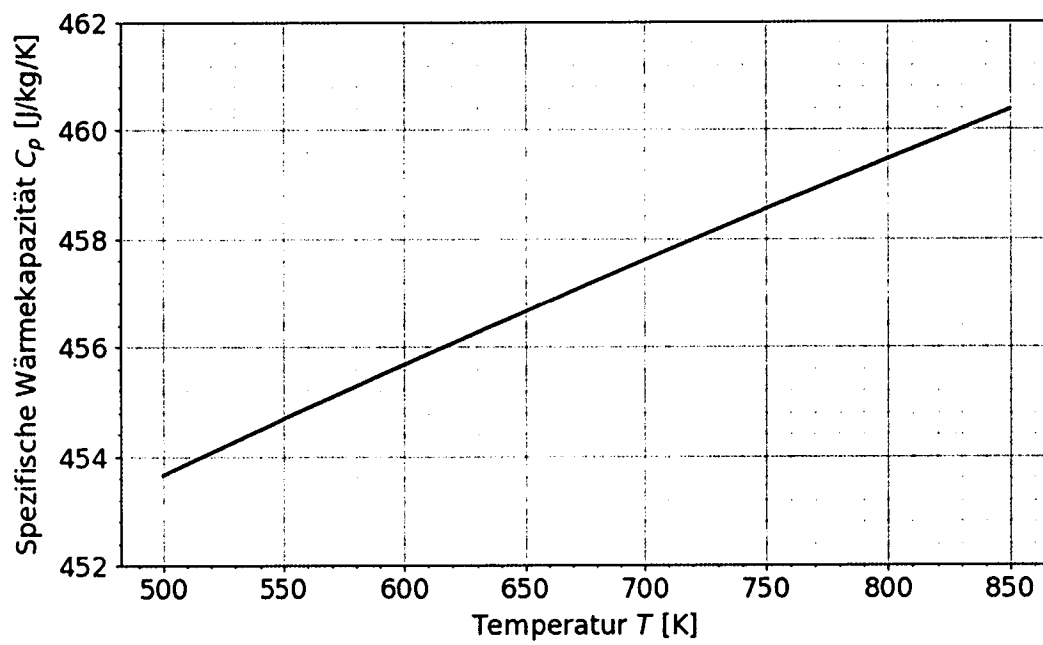


Fig. 6

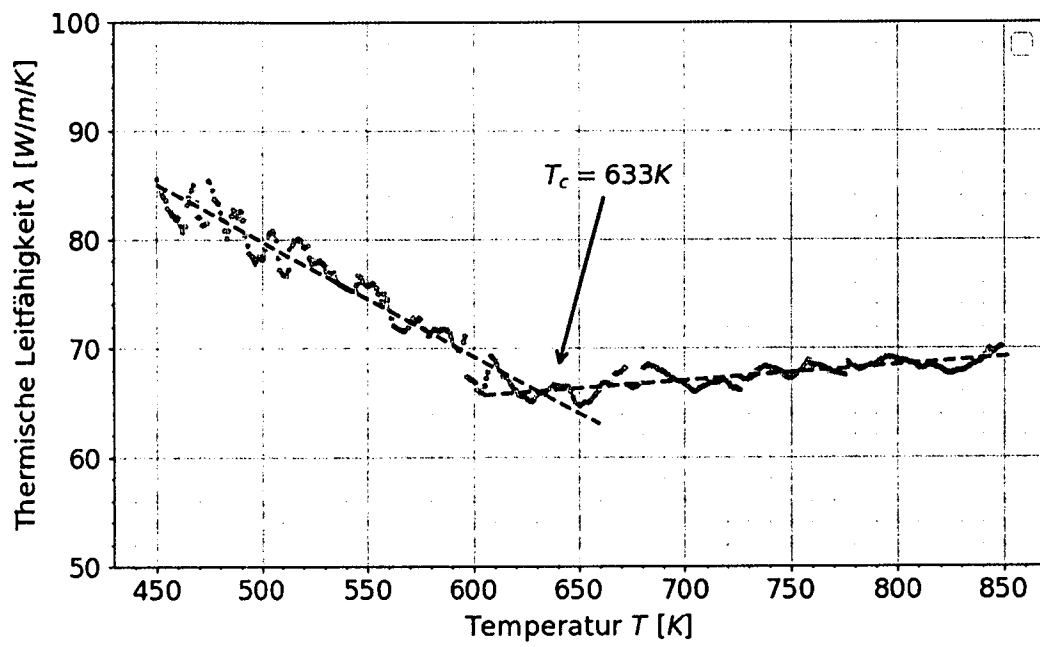


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2020/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G01N 25/18</i> (2006.01)i; <i>G01N 33/20</i> (2019.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N; G01K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	DE 102004051875 A1 (TU BERGAKADEMIE FREIBERG) 04 May 2006 (2006-05-04) cited in the application abstract; claims paragraphs [0013], [0017]	1-10		
A	DE 102015118856 B3 (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH [DE]) 18 August 2016 (2016-08-18) cited in the application paragraphs [0041], [0048], [0054]; figures	1-10		
A	DE 102012010428 A1 (UNIV FREIBERG TECH BERGAKAD [DE]) 28 November 2013 (2013-11-28) paragraph [0005]; claims	1-10		
A	WO 2014090557 A1 (FLOWTEC AG [CH]) 19 June 2014 (2014-06-19) claims	1-10		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 06 July 2020		Date of mailing of the international search report 14 July 2020		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Kraus, Leonie Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/DE2020/000010

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102004051875	A1	04 May 2006	NONE			
DE	102015118856	B3	18 August 2016	CN	106645272	A	10 May 2017
				DE	102015118856	B3	18 August 2016
				EP	3165910	A1	10 May 2017
				JP	6382912	B2	29 August 2018
				JP	2017090454	A	25 May 2017
				US	2017122810	A1	04 May 2017
DE	102012010428	A1	28 November 2013	NONE			
WO	2014090557	A1	19 June 2014	DE	102013105992	A1	03 July 2014
				DE	102013105993	A1	03 July 2014
				EP	2932205	A1	21 October 2015
				US	2015316401	A1	05 November 2015
				WO	2014090557	A1	19 June 2014
				WO	2014090691	A1	19 June 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. G01N25/18

ADD. G01N33/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

G01N G01K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2004 051875 A1 (TU BERGAKADEMIE FREIBERG) 4. Mai 2006 (2006-05-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche Absätze [0013], [0017] -----	1-10
A	DE 10 2015 118856 B3 (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH [DE]) 18. August 2016 (2016-08-18) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0041], [0048], [0054]; Abbildungen -----	1-10
A	DE 10 2012 010428 A1 (UNIV FREIBERG TECH BERGAKAD [DE]) 28. November 2013 (2013-11-28) Absatz [0005]; Ansprüche ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kraus, Leonie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2014/090557 A1 (FLOWTEC AG [CH]) 19. Juni 2014 (2014-06-19) Ansprüche -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2020/000010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004051875 A1	04-05-2006	KEINE	
DE 102015118856 B3	18-08-2016	CN 106645272 A	10-05-2017
		DE 102015118856 B3	18-08-2016
		EP 3165910 A1	10-05-2017
		JP 6382912 B2	29-08-2018
		JP 2017090454 A	25-05-2017
		US 2017122810 A1	04-05-2017
DE 102012010428 A1	28-11-2013	KEINE	
WO 2014090557 A1	19-06-2014	DE 102013105992 A1	03-07-2014
		DE 102013105993 A1	03-07-2014
		EP 2932205 A1	21-10-2015
		US 2015316401 A1	05-11-2015
		WO 2014090557 A1	19-06-2014
		WO 2014090691 A1	19-06-2014