

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

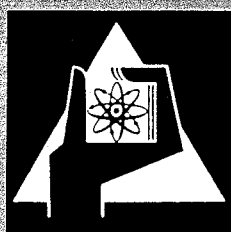
Juni 1971

KFK 1304

Institut für Reaktorbauelemente

Schnellansprechende Thermoelemente

H. Schmidt



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Reaktorbauelemente

Juni 1971

KFK 1304

Schnellansprechende Thermoelemente

von

Hans Schmidt

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



### Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Entwicklung, Herstellung und Erprobung eines coaxial aufgebauten Silber-Konstantan-Thermoelementes. Bei nadelförmiger Bauform endet das Thermoelement in einer Meßsonde von 90  $\mu\text{m}$  Außendurchmesser, auf deren Spitze sich eine nahezu punktförmige Meßstelle befindet. Es werden Zeitkonstanten von 1 ms im Wasser erreicht, wodurch das Messen schneller Temperaturänderungen in fluiden, dispersen und emulgierten Phasen ohne Störung von Strömungsprofilen ermöglicht wird.

### Abstract

The report describes the development, fabrication and testing of a coaxial silver-constantan thermocouple. The thermocouple has the shape of a needle terminating in a measurement probe of 90  $\mu\text{m}$  outer diameter with a nearly point-shaped measurement junction located at the tip. The time constants reached in water are 1 msec, which allows the measurement of fast temperature changes in fluid, disperse, and emulgated phases without any disturbance of flow profiles.



Die Herren Eggert, Müller und Schückle  
sind an der vorliegenden Arbeit beteiligt.





## Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	2
3. Thermoelement-Entwicklung	9
3.1 Drahtthermoelement (Drahtschlaufe)	9
3.2 Thermoelement in Nadelform, Zweileiterausführung	15
3.3 Koaxiales Thermoelement in Nadelform; chemische Versilberung, Gleichstrom-Galvanisierung	17
3.4 Koaxiales Thermoelement in Nadelform; Silberübertragung durch Kathodenzerstäubung, Galvanisierung mit periodischer Stromumkehr	27
4. Meßergebnisse	32
4.1 Zeitkonstanten in Wasser	35
4.2 Zeitdehneraufnahmen	39
4.3 Meßschrieb	42
5. Zusammenfassung	43
6. Schema-Zeichnungen, Protokolle	44
7. Literaturverzeichnis	51



## 1. Einleitung

Übliche Temperaturfühler sind für das definierte Messen der Temperatur in fluiden, dispersen oder emulgierten Medien entweder zu träge oder in den geometrischen Abmessungen zu gross, so dass ein Temperaturmittelwert gemessen wird. Um kleine und schnelle Temperaturänderungen ohne Störung der Strömung oder Schichtung anzuzeigen, sind an die Messsonden spezielle konstruktive Anforderungen zu stellen, wie geringste Abmessungen, nahezu punktförmige Messstelle, sehr kleine Zeitkonstante, grosses Messsignal.

Außerdem sollte sich die Messsonde durch formsteife Bauweise und wegen der notwendigen extremen Miniaturisierung durch hohe Korrosionsbeständigkeit auszeichnen.

Beispielsweise wird für die Bestimmung des Wärme- und Stoffaustausches zwischen Blasen überhitzten Dampfes und Wasser bei Temperatur- und Druckgleichgewicht das Messen der Temperaturdifferenz zwischen Gas- und Wasserphase erforderlich. Da bei der Flüssigkeitsbegasung bewusst an die obere Grenze der dynamischen Blasenbildung herangegangen wird, entstehen die Blasen an einer zylindrischen Düse mit einer Frequenz von 30 bis 50 Hz. Die Verweilzeit der Blasen an der Temperaturmessstelle nach erfolgter Ablösung von der Düse, also beim Hochsteigen durch die Flüssigkeit liegt bei 10 bis 15 ms. Die Temperaturdifferenz zwischen Heissdampf und gesättigtem Wasser muss demnach in 10 - 15 ms zur Anzeige gebracht werden; dieser Vorgang wiederholt sich nach 20 - 30 ms.

Der vorliegende Bericht beschreibt ausgehend von der aufgezeigten speziellen Problemstellung und dem derzeitigen Stand der Technik die Entwicklung und Erprobung eines Thermoelementes, das bei extremen Betriebsbedingungen (hoher Druck, aggressives Medium) diese raschen Temperaturänderungen zur Anzeige bringt.

## 2. Problemstellung

Ein allgemeines Problem bei dem Messen schneller Temperaturänderungen liegt in der Schwierigkeit der Wärmeübertragung an die Messtelle und in dem Ansprechvermögen der Messtelle selbst. Beide Faktoren, Wärmeübertragung und Ansprechvermögen, bestimmen entscheidend die Ansprechzeit einer Messsonde, d.h. die Zeit, die erforderlich ist, um beispielsweise den vollen Unterschied eines Temperatursprunges anzuzeigen. - Betrachtet man das Prinzip der Temperaturmessung auf thermoelektrischem Wege, so ist von folgendem auszugehen.

Übliche Thermoelemente bestehen im allgemeinen aus zwei Adern, dem Thermopaar, die durch temperaturfeste Isolierung in einem Metallschutzmantel eingebettet sind. Ist die Messtelle mit dem Mantel verschweisst, so spricht man von einem unisolierten, im anderen Falle, bei von isolierendem Pulver umgebener Messtelle, von einem isolierten Thermoelement. In der Regel sind elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit gekoppelt, so dass ein Material mit schlechter elektrischer Leitung, also ein Isolator, auch schlechte wärmeleitende Eigenschaften besitzt. Das Ansprechvermögen einer mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{MgO}$ -isolierten Thermoelement-Messtelle ist demnach geringer als bei unisolierter Messtelle. Allerdings wird dieser Vorteil meist durch große Masse der Messtelle, hervorgerufen durch die Verschweissung der Thermodrähte mit dem Mantel, wieder aufgehoben.

Die Schnelligkeit mit der ein unisoliertes Thermoelement auf eine Temperaturänderung anspricht und eine Gleichgewichtstemperatur im Kontakt mit den umgebenden Medien erreicht, hängt ab von dem Wärmetausch zwischen Umgebung

und Messtelle und von der Wärmeaufnahmefähigkeit der Messtelle. Es ist sicher, dass ein Teil der an die Messspitze übertragenen Wärmemenge über den relativ dicken Schutzmantel abfließt, so dass sich an der Messtelle nur eine "Zwischentemperatur" einstellen kann.

Diese einfachen Überlegungen zeigen, dass übliche Mantelthermoelemente bezüglich Messschnelligkeit und -genauigkeit einer Bauart unterlegen sein müssen, bei der das Thermopaar direkt und ohne Anwesenheit eines weiteren guten Wärmeleiters dem wärmeübertragenden Medium ausgesetzt ist, und die Miniaturisierung zu sehr dünnen Materialquerschnitten weitergetrieben ist.

Die Wärmebilanz eines solchen Thermoelementes lässt sich schreiben:

$$Q_{St} + Q_K \pm Q_L = Q \quad (1)$$

$Q_{St}$  = Wärmemenge, die durch Strahlung der Umgebung an die Messtelle gebracht wird.

$Q_K$  = Wärmemenge, die durch Konvektion von der Umgebung an die Messtelle übertragen wird.

$Q_L$  = Wärmemenge, die durch Zu- oder Ableitung über das Adermaterial der Messtelle zu- oder abgeführt wird.

Nimmt man der Einfachheit halber an, dass die Strahlungswärme und die Leitungswärme wegen kleiner Querschnitte und Flächen von untergeordneter Bedeutung sind, so kann man schreiben:

$$Q_K = Q \quad (2)$$

Das erscheint zulässig für Thermoelemente mit geringem Emissionsvermögen und sehr dünnen im Materialquerschnitt konstant bleibenden Geometrien.

Trifft man weiterhin die Annahme, dass die physikalischen Parameter, die den Wärmeübergang und die Wärmeaufnahme beschreiben konstant sind, so lässt sich die zeitlich übertragene Wärmemenge zwischen Medium und Messtelle durch die Gleichung ausdrücken:

$$\rho c V \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot F (T_M - T) \quad (3)$$

$\rho$  = Dichte der Messtelle

$c$  = spezifische Wärme der Messtelle

$V$  = Volumen der Messtelle

$T$  = Temperatur der Messtelle

$t$  = Zeit

$\alpha$  = Wärmeübergangszahl zwischen Medium und Messtelle

$F$  = Fläche der Messtelle

$T_M$  = Temperatur des Mediums

Mit

$$\tau = \frac{\rho c V}{\alpha \cdot F} \quad (4)$$

erhält man definitionsgemäss eine Konstante mit der Dimension einer Zeit, die sog. Zeitkonstante. Gleichung (3) lässt sich somit schreiben:

$$\frac{dT}{dt} - \frac{1}{\tau} (T_M - T) = 0 \quad (5)$$

Gleichung (5) enthält die Variable  $T(t)$  und ihre Ableitung ersten Grades.

Die Lösung lautet:

$$\frac{1}{\tau} \int_{t_0}^t dt = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T_M - T}$$

$$\frac{1}{\tau} \cdot t \Big|_{t_0}^t = - \ln (T_M - T) \Big|_{T_0}^T + \ln C \quad (6)$$

entlogarithmiert:

$$C \cdot e^{-\frac{1}{\tau} t} \Big|_{t_0}^t = (T_M - T) \Big|_{T_0}^{T_M} \quad (7)$$

Zur Bestimmung der Konstanten muss man sich über den Verlauf der zu messenden Temperatur klar werden.

Die Temperatur an der Messtelle ist wegen des kurzzeitigen Verweilens der Blase an derselben, bedingt durch das periodische Hochsteigen, in Form einer sprunghaften Veränderung der Umgebungstemperatur und somit als eine zeitabhängige Rechteckfunktion zu sehen. Die Messtelle befindet sich auf Wassertemperatur; beim Emporsteigen der Blase ist die Umgebungstemperatur die Temperatur des heißen Dampfes, um beim Verlassen der Messtelle schlagartig wieder Wassertemperatur anzunehmen.

Zur Zeit  $t = 0$  befindet sich das Thermoelement auf Wassertemperatur  $T_0$ . Daraus errechnet sich die Integrationskonstante zu:

$$C \cdot l = T_M - T_0 \quad (8)$$

Gleichung (8) in (7) eingesetzt und nach der Variablen  $T$  aufgelöst ergibt:

$$T - T_0 = (T_M - T_0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (9)$$

Aus Gleichung (9) wird die physikalische und geometrische Bedeutung von  $\tau$  gut ersichtlich. Ist die Zeitkonstante gross, so wird der negative Exponent klein und der Ausdruck  $-e^{-\frac{t}{\tau}}$  wiederum gross, so dass der Klammerausdruck klein wird. Die Multiplikation der vollen Temperaturdifferenz mit einem kleinen Faktor bedeutet aber geringe zeitliche Temperaturzunahme  $T - T_0$  der Messtelle.

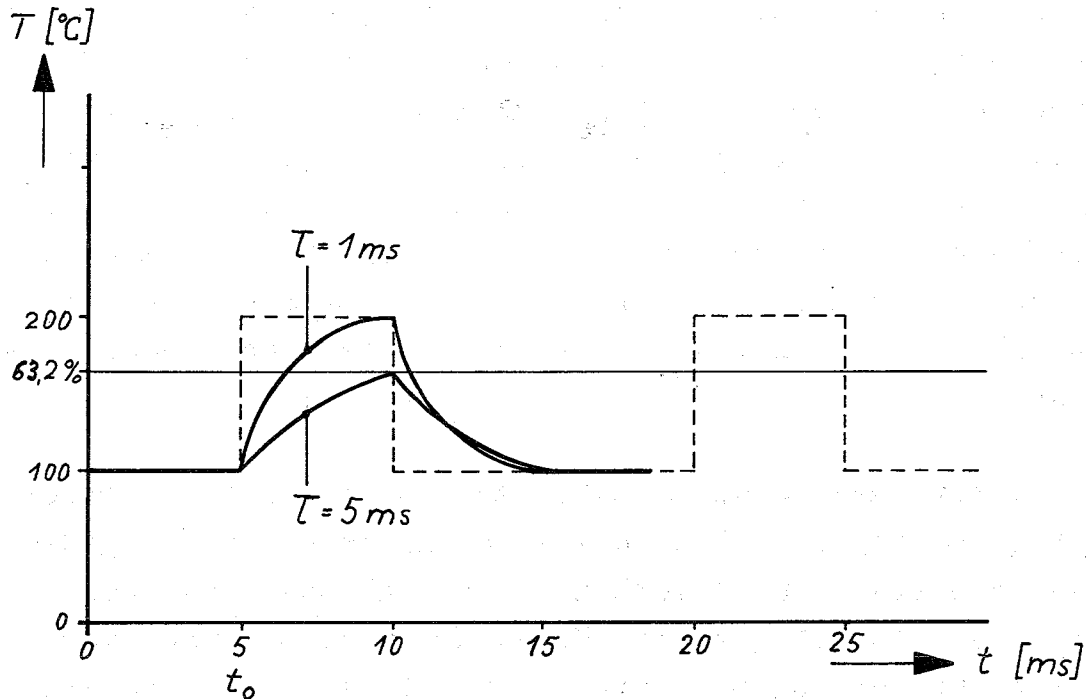
Ist die von  $t_0$  aus gemessene Zeit  $t$  gleich der Konstanten  $\tau$ , so wird der negative Exponent  $-\frac{t}{\tau} = -1$ , und der Klammerausdruck  $(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) = 0,632$ .

Das Thermoelement zeigt dann 63,2 % der vollen Temperaturdifferenz an. Die Zeit  $t = \tau$  ist als Ansprechzeit definiert.

$$T - T_0 = (T_M - T_0) (1 - e^{-1}) \equiv 63,2 \% (T_M - T_0) \quad (10)$$



Schematisches Beispiel für definierten Temperatursprung.



Eine kleine Zeitkonstante ist nur durch konstruktive Massnahmen zu verwirklichen. Gleichung (4) zeigt die Abhängigkeit  $\tau$  von den physikalischen Kenngrössen  $\rho$  und  $c$  und den geometrischen Grössen  $V$  und  $F$  der Messstelle sowie der Wärmeübergangszahl  $\alpha$ .

Die  $\alpha$ -Zahl fasst alle Einflüsse der physikalischen Eigenschaften und des Bewegungszustandes des seine Wärme abgebenden Mediums zusammen. Der Wärmeübergang ist verknüpft mit der Wärmeleitung in der Grenzschicht und der Konvektion des Mediums, beide sind massgebend beeinflusst von den Stoffkonstanten und der Strömungsart.

Für erstere sind zu nennen: Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme, kinematische Zähigkeit, Raumausdehnungskoeffizient, für letztere die Strömungsgeschwindigkeit und die geometrischen Abmessungen in Verbindung mit der Anströmrichtung. Die Praxis zeigt nun, dass der Wärmeübergang zwischen einer Flüssigkeit oder einem Gas und einer festen Oberfläche ein ausserordentlich verwickelter Vorgang ist, der sich im allgemeinen einer zuverlässigen Berechnung entzieht, da die Bewegung des Mediums entscheidenden Einfluss hat.

Eine Vergrößerung der  $\alpha$ -Zahl lässt sich für ein gegebenes Medium und gegebene Betriebsverhältnisse nur durch geometrische Gestaltung in Verbindung mit günstiger Anströmung erreichen. In der gleichen Richtung, d.h. zu einer Verkleinerung der Ansprechzeit, führen in viel entscheidenderem Masse Volumen und Fläche der Messtelle. Da bei gegebener Messtelle Dichte und spezifische Wärme festliegen, ist eine Abnahme des Zählers nur durch Verkleinerung des Volumens zu erreichen, die gewünschte Zunahme des Nenners dagegen durch eine Steigerung der Flächen der Messtelle.

Je nach Anwendung des Thermoelementes gilt es, zur Erzielung eines kleinstmöglichen Taus die Werte von Volumen, Fläche und Wärmeübergangszahl für den jeweiligen Fall der Wärmeübertragung zu optimieren.

Beispielsweise wird man dort, wo ein sehr guter, gleichmässiger Wärmeübergang gegeben ist eine relativ grosse Fläche bei gleichzeitig kleinem Volumen durch den Einsatz sehr dünner Metallfilme erzielen.

Im hier vorliegenden Falle führte die Minimalisierung der Zeitkonstante zu einem nadelförmigen Thermoelement geringster Abmessungen.

### 3. Thermoelement-Entwicklung

Handelsübliche Miniatur-Thermoelemente (Draht-Thermoelemente) werden im allgemeinen durch Verkleinerung der Standartteile hergestellt, um dadurch das Ansprechvermögen zu steigern. Diesem Verfahren sind durch den speziellen Aufbau solcher Thermoelemente fertigungstechnische Grenzen gesetzt. Üblicherweise werden Mantelthermoelemente mit zwei Messdrähten angeboten, wobei das gängige Adernmaterial NiCr-Ni ist. Die Isolation zum Mantel aus austenitischem Stahl oder Inconel erfolgt durch MgO oder  $Al_2O_3$ . Der Manteldurchmesser beträgt im allgemeinen 0,25 mm, der Durchmesser der beiden Adern wird mit 0,05 mm angegeben. Die Messtelle kann in Form einer vom Mantel isolierten oder mit dem Mantel verbundenen Lötstelle ausgeführt werden. Dabei erreichen die besten unisolierten Messspitzen Zeitkonstanten im Bereich von hundertstel Sekunden unter der Voraussetzung sehr guten Wärmeüberganges, also beispielsweise beim Betropfen mit heissem Wasser.

Die Aufgabenstellung, das Messen rascher Temperaturänderungen mit Phasenwechsel des wärmeabgebenden Mediums, macht hingegen Thermoelemente mit Zeitkonstanten im Millisekunden-Bereich erforderlich.

#### 3.1 Drahtthermoelement (Drahtschleife)

Ursprünglich ging man von der Vorstellung aus, die Temperaturen der Dampfblasen durch ein in Form einer Schlaufe gebogenes, freies Drahtthermoelement zu messen. Verwendung finden dabei NiCr-Ni-Drähte mit 30  $\mu$ m Durchmesser, deren Messtelle durch eine Art elektrischer Widerstandsschweissung hergestellt wurde. Die Drähte werden mit einem Kupferblech auf eine feste Pappunterlage geklemmt (nieder-

gedrückt), derart, dass die Drahtenden ungefähr 1 mm unter dem Kupferblech vorstehen, wobei sie annähernd parallel in sehr kurzem Abstand zueinander liegen. Das Kupferstück ist mit einem Pol eines Transformators leitend verbunden. Der andere Pol ist als nadelförmige Elektrode ausgebildet. Bei gleichzeitigem Berühren der Nadel mit den beiden Drahtenden ist der Stromkreis geschlossen. Schon eine sehr geringe elektrische Leistung genügt, um die Drähte infolge grossen Übergangswiderstandes an der punktförmigen Berührungsstelle der Elektrode augenblicklich in schmelzflüssigen Zustand zu versetzen. Da die flüssige Phase bedingt durch ihre Oberflächenspannung bestrebt ist, das Oberflächenminimum, also Kugelform einzunehmen, wird die Leiterbrücke zwischen Nadel und Drähten unterbrochen, was das Ziehen einer kleinen Funkenstrecke verursacht. Durch den geringen räumlichen Abstand beider Drähte kommt es dabei zur Vereinigung der Kugeln zu einer Kugel.

Die so erzeugte Messtelle zeichnet sich durch geringes Volumen, nahezu exakte Kugelform und ausserordentlich glatte Oberfläche aus. Der mittlere Durchmesser der solcherart erstellten Schweissperlen beträgt 50 - 80  $\mu\text{m}$  bei einem Drahtdurchmesser von 30  $\mu\text{m}$ . Beim Betropfen des horizontal gespannten Drahtes mit heissem Wasser werden Zeitkonstanten von ca. 1,5 ms gemessen. Siehe dazu Schemazeichnungen und Messkurven auf Seite 44 und 36

Bei der Beurteilung der Thermoelemente solcher Bauart ist festzustellen, dass es sich um eine einfach aufgebaute Anordnung handelt, die mit ihrer sehr kleinen Zeitkonstanten, bedingt durch geringes Materialvolumen und vollkommen

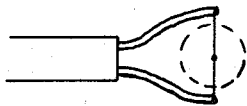
freier Messtelle, das Messen schneller Temperaturänderungen möglich macht. Nachteilig macht sich jedoch die freie Drahtschleife bei der Anwesenheit von elektromagnetischen Feldern bemerkbar in der Form, dass die Ni- und NiCr-Drähte als Leiterschleife wirken, in die durch Streufelder Spannungen induziert werden.

Im vorliegenden Fall, bei der Temperaturmessung von Blasen in Flüssigkeit ist der Einsatz von Drahtthermoelementen aus einem weiteren Grunde ungeeignet. Bei der Temperaturmessung in einem Zweiphasensystem flüssig-gasförmig spielt der Oberflächenspannungseffekt eine bedeutende Rolle, der darin besteht, dass in unserem System die Grenzschicht der die Blase umgebenden Flüssigkeit unter Spannung gegen die Dampfphase steht. Da jedes physikalische System das Energieminimum einnehmen will, besteht der Drang des Wassers darin, die Dampfblase in das Oberflächenminimum (Kugelform) zu pressen.

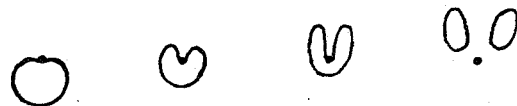
Stellt sich der im Wasser aufsteigenden Dampfblase ein Hindernis, selbst in Form eines sehr dünnen, 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser starken Drahtes entgegen, so versucht die Blase auszuweichen, indem sie sich mit möglichst geringer Formänderung an dem Draht vorbeidrückt. Eine Ausbildung der Thermodrahtschleife in die unterschiedlichsten geometrischen Formen, waagrecht gespannter Draht, in Schlingenform und Keilform mit spitzen und stumpfen nach oben, unten oder verdreht gebogenen Winkeln der Drähte, wobei die Messtelle sich in der Winkelspitze oder an unterschiedlichen Stellen der beiden Schenkel befindet, bringt nicht das erhoffte Ergebnis. Immer versucht die Blase, das Hindernis zu umgehen. In den Fällen, wo durch spezielle Formgebung oder durch genau zentrisches Anströmen der Thermodrähte die Blase am Aus-

weichen gehindert wird, ist zu beobachten, dass die Begrenzung der Blase, die wasserseitige Phasengrenze, nicht bereit ist, den Draht in die Dampfphase, das Blaseninnere, passieren zu lassen. Beispielsweise verformt sich eine Blase, die genau zentrisch auf den waagrecht gespannten Thermoelementdraht trifft, in folgender Weise:

Draufsicht



Ansicht (geschnitten)

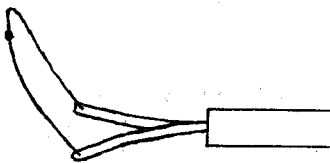


Es gelingt nicht, den Draht von der Wasserphase zu befreien, sondern es haftet immer eine Wasserlamelle im "Strömungsschatten" des Drahtes an. Das Ganze lässt sich gut mit einem Messer vergleichen, dessen Schneide, nämlich der allseitig mit einem dünnen Wasserfilm umgebene Draht die Blase in zwei Teile schneidet. Die der aufsteigenden Blase innewohnende Strömungsenergie wird dazu verwendet, neue Oberflächen zu bilden (Bild 2 u. 3, S. 39). Dieser Vorgang ist bei allen geometrischen Variationen der Drahtschleife zu beobachten, lediglich bei keilförmig nach oben gebogener Ausführung zeigt das Temperaturoszillogramm bei etwa jeder fünfzigsten Blase eine kurze Auslenkung an. Dabei ist ein Temperatursprung mit sehr steilem Kurvenanstieg und noch steilerem Kurvenabfall zu beobachten. Ein asymptotisches Anlaufen eines oberen Grenzwertes kann nicht festgestellt werden. Die Ursache für eine solche "Messung" liegt darin, dass es der zwischen den beiden Drahtschenkeln stark deformierten, aufsteigenden Blase im letzten Augenblick dadurch gelingt eine Zweiteilung zu umgehen, indem sie an einem

oder beiden Drähten wahrscheinlich in dem Punkt ihrer stärksten Deformation die Wasserphase von den Metallfäden absprengt. Ist dieser Vorgang, für den keine eindeutigen Gesetzmässigkeiten gefunden werden konnte, der somit mehr oder weniger zufällig passiert, eingetreten, so gelingt es der aufsteigenden Blase in wenigen Millisekunden, die in eine keilförmige Spitze zulaufenden Drähte in die Gasphase einzutauchen. Dabei versucht die stark deformierte Phasengrenzschicht, schnellstmöglich ihre charakteristische Blasenform einzunehmen. Diese Tatsache in Verbindung mit dem durch den Ablösevorgang von der Düse verursachten Einstülpen der normalerweise rotationselliptischen Phasengrenzfläche der unteren Blasenhälfte führt dazu, dass die Messspitze sehr schnell in den unteren Bereich des Blaseninneren gerät. Das bewirkt wegen der Aufstiegs geschwindigkeit der Blase eine kurze Verweilzeit des Thermoelementes in der Gasphase, wodurch die Zeit nicht ausreicht, um die Messstelle auf die Temperatur des Gases zu bringen. Es wird lediglich die erste Wärme bei voller Temperaturdifferenz Wasser - Dampf getauscht, womit der steile Temperaturanstieg der Messstelle zu erklären ist, bevor das Thermoelement wieder in die Wasserphase kommt und dort durch sehr guten Wärmeübergang sofort Sättigungstemperatur annimmt.

Eine Verbesserung des Thermoelementes auf das "Erkennen" etwa jeder zwanzigsten Blase wird erreicht, indem die Messstelle etwa 2 mm von der Spitze entfernt in einem der beiden nach oben gebogenen Schenkeln liegt.

Ansicht:



Draufsicht:



Auf diese Weise gelingt es offensichtlich, die Messstelle etwas früher in die Gasphase zu bringen, da man sich vorstellen kann, dass auch bei vollständig in die Blase eingetauchtem Thermoelement noch ein Wasserfilm in der Spitze anhftet. Die Messstelle, die in der Drahtspitze angeordnet ist, kann erst die Gastemperatur annehmen, nachdem die Wasserhaut verdampft ist. Mit der in einem Schenkel angeordneten Messstelle lassen sich die Verhältnisse etwas verbessern, die Verweilzeit der Gasphase am Thermoelement reicht jedoch nicht aus, um hinreichend genau die Temperatur zu bestimmen, zumal der ganze Vorgang dem glücklichen Zufallen des völligen Eintauchens eines Drahtstückes in die Blase zuzuschreiben ist.

Prinzipiell zeigt sich ein Thermoelement der oben beschriebenen Bauart für die in der Einleitung genannten Messanforderungen ungeeignet. Die Bildung der Blasen an der Düse, der Ablösevorgang und das freie Hochsteigen der Blasen in gesättigtem Wasser und die dabei durchlaufenen geometrischen Formen und Bewegungen hängen von vielen Einflussgrößen ab, u.a. auch von der Bewegung im Wasserraum. Diese Wasserströmung ist wiederum mit dem Ablösen und Aufstiegsmechanismus der Blasen gekoppelt. Es ist deshalb bei der Temperaturmessung der Blasen während der Bildung, Ablösung und des Hochsteigens darauf zu achten, dass die Bewegungsabläufe nicht gestört werden. Somit scheidet auch aus diesem Grunde Thermoelemente der beschriebenen Bauart aus. Das 30  $\mu\text{m}$ - Durchmesser NiCr-Ni Drahtthermoelement bewährt sich bei der Messung kleinster, schneller Temperaturänderungen überall da, wo nur eine Phase, gasförmig oder flüssig, vorhanden ist.

Die beschriebenen Vorgänge wurden am System Wasser - Heissdampf bis zu einem Druck von 150 at mittels einer Zeitdehnerkamera bei einer Bildfolge von 2000 Bilder pro Sekunde beobachtet.



### 3.2 Thermoelement in Nadelform, Zweileiterausführung

Das Studium dieser Filme führte zu dem Gedanken, mit einem nadelförmigen Thermoelement die Blasen anzustechen, um somit schnell und ohne grosse Deformation die Phasengrenzfläche zu durchdringen und ein ungehindertes Verlassen der Blasen am Messfühler zu garantieren.

Versuche zeigten, dass rechtwinklig nach unten abgelenkte, nadelförmige Messfühler die Blasen am besten anstechen. Bei genügend kleinem Durchmesser der Messanordnung ist auf den Zeitdehneraufnahmen keine Beeinflussung der Bewegungsabläufe der Blasen festzustellen.

Die erste Ausführung dieser Art bestand darin, dass zwei Drähte von 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser, wiederum NiCr-Ni-Paarung, isoliert in eine Glasummantelung eingebracht wurden. Ausgangspunkt sind dabei zwei Glaskapillaren, von denen die eine Kapillare mit einem Spiel von ca. 0,5 mm in die Innenbohrung der zweiten passt. Nachdem in das kleinere Kapillarrohr beispielsweise der Ni-Draht eingezogen ist, wird dieses in das andere Glasröhrchen eingeführt, in welches vorher der NiCr-Draht eingebracht wurde.

Dieses System wird jetzt über der Bunsenflamme so lange ausgezogen, bis es zerreisst. Auf diese Weise erhält man einen sich kontinuierlich verjüngenden Glasfaden, der zu einer spitzen Nadel ausläuft und an dessen Risstelle die beiden voneinander isolierten Thermodrähte heraustreten. Bei mikroskopischer Betrachtung werden diese Drähte kurz abgeschnitten und, sowieso nur durch einen sehr dünnen Glassteg räumlich getrennt, unmittelbar nach Verlassen der Glasumhüllung aneinander gebogen, so dass elektrischer leitender Kontakt besteht.

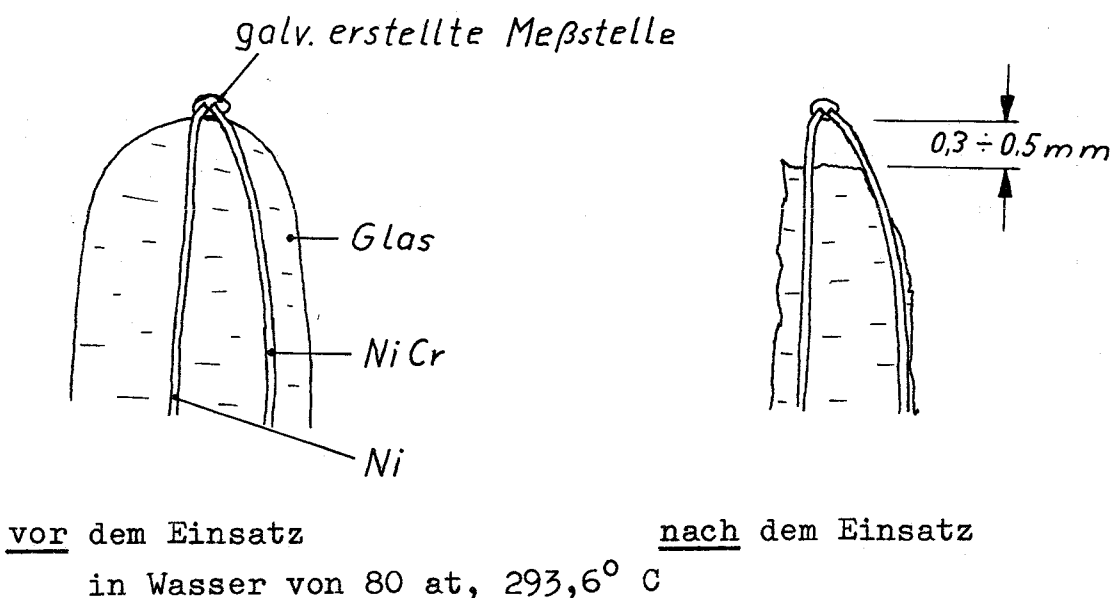
Die Berührungsstelle wird sodann durch galvanisches Niederschlagen von Nickel verstärkt, bis sich eine Messstelle bildet, die den thermischen und mechanischen Beanspruchungen standhält. (Siehe S.45).

Bild 4, Seite 37 zeigt das Ansprechvermögen eines solcherart hergestellten Thermoelementes beim Betropfen mit heissem Wasser. Es werden Zeitkonstanten von 3-4 ms erreicht.

Neben einer Zunahme in der Ansprechzeit ist dieses Thermoelement für den Einsatz im Zweiphasengemisch untauglich, weil einmal bei dieser Herstellungsart zwischen galvanisch erstellter Messtelle und Glas immer ein kleiner Spalt bleibt, zum anderen das verwendete Glas im aggressiven, vollentsalzten Wasser stark angegriffen wird.

Befindet sich die Messspitze im Wasser, so ist der im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegende Zwischenraum zwischen Messtelle und Glas mit Wasser gefüllt. Beim Eintauchen in die Heissdampfblase kann das Thermoelement erst nach der Verdampfung der Wassertasche mit der richtigen Temperaturanzeige beginnen.

Diese Totzeit nimmt im Versuchsbetrieb sehr rasch zu, da bei hohen Drücken das vollentsalzte, auf Sättigungstemperatur befindliche Wasser das Glas sehr stark angreift und in kurzer Zeit die Glasspitze abträgt, so daß das Thermoelement folgendes Aussehen bekommt:



Zwischen den Thermodrahnten spannt sich eine Wasserhaut, die mit fortschreitendem Glasabtragen das Thermoelement in seiner Anzeige immer träger werden lässt, bis schliesslich keine Temperaturdifferenz zwischen Heissdampfblase und gesättigtem Wasser gemessen wird, was darin begründet ist, dass der Zwischenraum jetzt sowiel Wasser enthält, dass während des Verweilens der Dampfblase an der Messtelle diese fortwährend benetzt bleibt. - Diese Thermoelementbauart scheitert demnach an der mangelnden Beständigkeit des Glases in vollentsalztem Wasser hohen Druckes und Temperatur. Verwendet wurde ein Geräteglas des Glaswerks Wertheim mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $100 \cdot 10^{-7}$  im Bereich von 20 - 400 °C und einem Erweichungspunkt von 570° C. Dieses Glas gehört der Klasse 4, den sog. weichen Apparateglasern an. Es ist durch seinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gut zum Einschmelzen von Platin, Nickel, Eisen, Chrom geeignet. Bei einem Anteil von ca. 70 % SiO<sub>2</sub> und hohem ca. 14 %igem Na<sub>2</sub>O-Gehalt zeigt es keine gute Beständigkeit gegen das angreifende Medium. Jedoch ist selbst das Quarzglas (nahezu 100 % SiO<sub>2</sub>) schlecht resistent gegen vollentsalztes Wasser hohen Druckes und Temperatur, so dass bei Wahl einer anderen Glassorte eine eventuell bessere Resistenz die Vorteile durch problemloses Einschmelzen der Ni- und NiCr-Drahnte nicht aufwiegt.

### 3.3 Koaxiales Thermoelement in Nadelform; chemische Versilberung Gleichstrom-Galvanisierung

Bezüglich des vorliegenden Meproblems stellt sich die nadelförmige Bauart als vorteilhaft heraus. Will man an einer Glasisolierung festhalten, so gilt es, das Glas vor dem aggressiven Medium zu schützen. Als wirkungsvollster Schutz bieten sich Edelmetalle an, und der Gedanke, durch chemisches Niederschlagen Silber auf Glas abzuscheiden mit nachfolgender galvanischer Verstärkung der Silberschicht, ermöglicht eine Thermoelementbauart, die zur Lösung des Messproblems führt.

Durch die Ausführung des Schutzmantels als den eines thermoelektrischen Leiters wird nur ein isolierter Innenleiter erforderlich und somit ein echt coaxialer Aufbau erzielt. Eine weitere Miniaturisierung des Thermoelementes wird durch die Anwendung von Taylor-Drähten erreicht. Der Name dieser Drähte stammt von dem Erfinder eines speziellen Ziehverfahrens zur Erstellung sehr dünner Drähte. Solche Drähte sind durch den Ziehvorgang mit einem Quarzglasmantel umgeben. Dieses System, dünne Metallseele mit feiner Quarzglasummantelung zeigt sich dem Betrachter als feiner Glasfaden, vergleichbar mit einem langen Kopfhhaar. Der verwendete Durchmesser liegt bei 70 - 80  $\mu\text{m}$ . Er setzt sich aus einer ca. 30  $\mu\text{m}$ -Durchmesser Metallseele und einer ca. 20  $\mu\text{m}$  starken Ummantelung zusammen.

Ein solcherart elektrisch isolierter Mikrodraht wird in ein Glaskapillarrohr aus Geräteglas eingeschoben und mit diesem so verschmolzen, dass der Taylordraht ungefähr 5 mm frei herausragt. Die so gewonnene feine Nadel trägt nach der Abscheidung von Silber auf ihrer Oberfläche direkt auf der Spitze eine nahezu punktförmige Messtelle.

Die Abbildung auf Seite 46 zeigt eine spezielle Ausführungsform des Thermoelementes. Zur Messung der Temperatur der vertikal aufsteigenden Dampfblasen ist das Thermoelement um  $90^\circ$  gebogen, um mit seiner nach unten gerichteten Spitze die Blasen besser erfassen zu können.

Das Glaskapillarrohr, in dessen Innerem zentrisch der Taylordraht geführt ist, ist seinerseits in ein Silberrohr eingebracht, was eine druckdichte Durchführung durch die Behälterwand ermöglicht. Von Silberrohr und Taylordraht erfolgt außen der Abgriff des Messsignals.

Die extreme Miniaturisierung der Sonde bringt die Vorteile sehr kleiner Zeitkonstanten und exakter Messungen, da praktisch keine Störungen von Strömungsprofilen, Blasen, Tropfen usw. auftreten. Genaues Messen wird weiterhin durch den koaxialen Aufbau des Thermoelementes erreicht, da keine induzierten Störspannungen die Messung verfälschen.

Im Tropfversuch werden bei dem Thermoelement die kürzesten Halbwertzeiten beobachtet, wenn die zukünftige Messstelle so beschaffen ist, dass die Konstantanseele ungefähr 10  $\mu\text{m}$  über die Glasummantelung hinausragt und diese eine möglichst ebenmässige Querschnittsfläche zeigt. Beim anschliessenden chemischen Niederschlagen von Silber erzielt man mit der Seignette-Salzmethode gute Ergebnisse bezüglich des Anhaftens auf den Glaskapillaren und des Reflektionsvermögens der abgeschiedenen, sehr dünnen Schicht.

Kurze Ansprechzeit und einwandfreies Funktionieren eines solchen Thermoelementes hängt entscheidend von der geometrischen Beschaffenheit des Taylor-Drahtes an der zukünftigen Messstelle und von der erfolgreichen Reinigung des Quarzglases ab.

Für die drei Materialien, aus denen das Thermoelement besteht, sind hier die interessierenden physikalischen Kenngrössen:

mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient,

mittlere Wärmeleitfähigkeit und

Elastizitätsmodul im Temperaturbereich von 20-300 °C

gegeben.

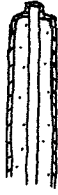
	Ag	Konstantan 55 % Cu 45 % Ni	Quarzglas
$\alpha \cdot 10^7 \text{ [}^\circ\text{C}^{-1}\text{]}$	200	160	6,4
$\lambda \text{ [} \frac{\text{cal}}{\text{cm s }^\circ\text{C}} \text{]}$	0,95	0,1	0,04
$E \text{ [} \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \text{]}$	7000	14800	7000

Mansieht gute Übereinstimmung der Metalle bezüglich der Wärmedehnung, Abweichungen in  $\lambda$  und  $E$  und die geringen Änderungen in  $\alpha$  und  $\lambda$  des Quarzglas unter Temperatureinfluss.

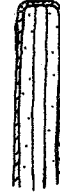
Die Werkstoffpaarung wurde aus zwei Gründen gewählt. Einmal zeichnet sich das Ag-Konstantan-Thermoelement durch relativ hohe Thermokraft aus, zum anderen zeigt Konstantan geringe thermische Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen metallischen Thermoelement-Werkstoffen, wodurch der Messfehler durch Wärmeableitung des nicht im Kontakt mit dem wärmeabgebenden Medium stehenden Thermoelementes klein gehalten wird.

Wie oben erwähnt, werden mit Thermoelementen, bei denen die Seele ca.  $0,5 \cdot d$  aus der Glasummantelung herausragt, gute Ergebnisse erzielt (a). Bei Messspitzen, wo Konstantan und Quarz bündig abschließen, d.h. bei der kleinsten Masse der Messstelle (b), werden etwas geringere Ansprechzeiten erreicht.

(a)



(b)



Offensichtlich ist bei Version (a) das Optimum im Zusammenwirken von Wärmeübergang, Fläche und Volumen hinsichtlich des Minimums der Zeitkonstanten erreicht. Eine Verkleinerung der Messtellenmasse (Version (b)) führt zu einer Abnahme der wärmetauschenden Fläche, auch kann man sich eine Verkleinerung der Wärmeübergangszahl vorstellen, so dass eine Zunahme in der Zeitkonstanten erreicht wird.

Die kritische Stelle für die Silberschicht ist der Übergang Quarzmantel - Konstantanseele. In dieser Ringzone reisst das aufgebrauchte Silber im Versuchsbetrieb, d.h. bei thermischer Beanspruchung häufig. In erster Linie liegt das daran, daß hier die Silberschicht die Differenz der Längendehnung zwischen Konstanten und Quarz unter Temperatureinfluss aufnehmen muss. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Silber und Konstantan ist nahezu gleich, der von Quarz rund 30 mal kleiner. - Das Thermoelement soll schnelle Temperaturänderungen (Temperatursprünge) von rund  $100^{\circ}\text{C}$  im Temperaturbereich von  $250 - 450^{\circ}\text{C}$  anzeigen. Für die Messtelle bedeutet das neben einem Anheben auf ein um rund  $300^{\circ}\text{C}$  höheres Temperaturniveau, bezogen auf die Erstellungstemperatur des Thermoelementes (Raumtemperatur), eine schroffe Temperaturwechselbeanspruchung. Daraus resultiert eine starke Beanspruchung der Silberschicht, speziell an der Übergangsstelle der radialen auf Quarz anhaftenden Schicht zu der axial

auf Konstanten anhaftenden Schicht. Dabei kommt es zu unterschiedlichem Ablösen des Silbers von der Quarzfläche und somit zur Ausbildung von Rissen im Silbermantel, was zur Zerstörung des Thermoelementes führt.

Das Zerstören der Silberschicht in der ringförmigen Übergangsstelle zwischen Glas und Metall kann jedoch noch durch einen anderen Umstand begünstigt werden, nämlich in der unerläßlichen Säuberung bzw. Aktivierung der durch chemisches Fällern zur versilbernden Fläche.

Vordringlich für gutes Anhaften einer chemisch niedergeschlagenen Silberschicht ist eine sorgfältige und gründliche Reinigung der Glasflächen, beispielsweise hinterlassene Berührungsstellen von Fingern, Fettrückständen, die ein Niederschlagen von Ag verhindern [2],[3]. Bei der Kleinheit und somit Empfindlichkeit der 70 µm-Durchmesser Taylordrähte ist ein mechanisches Reinigen durch Reiben und Bürsten mit speziellen Reinigungsmitteln ausgeschlossen. Das häufig beschriebene Entfetten mit Chromschwefelsäure und Beizen mit verdünnter Flussäure ist nachteilig, da die Säuren auch zwischen Quarzglas und Metallseele eindringen und beide Stoffe, Glas und Metall kräftig angreifen. Die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt eine freistehende Metallseele. Der so geschaffene freie Raum zwischen Quarzmantel und Konstantan ist zweifach problematisch. Einmal wächst er bei der Versilberung schlecht zu, zum anderen verbleiben durch Kapillarwirkung Rest von Reagenzien in dem Zwischenraum. Diese greifen gleichzeitig das Silber und Konstantan an, begünstigen und beschleunigen dadurch das Zerstören des Thermoelementes, da sich der Ort ihres Einwirkens auf die Metalle mit der vorstehend beschriebenen, durch Wärmedehnung beanspruchten Stelle deckt.



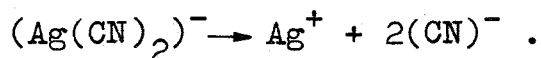
Eine merkliche Verbesserung wurde mit 20-minütigem Kochen in einem speziellen Reinigungsreagenz (25 %-ige RBS) erzielt. Es ist kein Angreifen der Materialien zu erkennen. Ein Unterschied in der Haftfestigkeit der übertragenen Schichten konnte nicht festgestellt werden.

Bei der eigentlichen Versilberung wurde zunächst die Zuckermethode nach einem Rezept von Kohlrausch angewendet. Drei Lösungen, eine Silbersalzlösung, eine Zuckerlösung und eine Ätznatronlösung, werden in aufgeführter Reihenfolge im Verhältnis 2 : 1 : 1 zusammengeworfen; bei einer Temperatur von 20 bis 22 °C soll nach 25 Minuten das Ag-Niederschlagen beendet sein. Die Aufstellung auf Seite 47 ist Werner Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Band II, Seite 298, entnommen. Diese Methode zeigte für unseren Anwendungszweck den Nachteil, dass sich relativ schnell (nach ca. 3 Minuten) lose anhaftender grauer Silberschlamm niederschlägt, der üblicherweise mit Hilfe eines nassen Wattebausches unter leichtem Druck abgerieben wird. Bei einem freistehenden Glasrohr von 70 µm Durchmesser ist solches Wegwischen des Abscheideschlammes sehr schwierig; es verbleibt eine stumpfe Ag-Schicht.

Bei Anwendung der Seignettesalzmethode werden im vorliegenden Falle bessere Schichten erzielt. Es wird ein Rezept nach Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band II, angewendet, wobei zwei Lösungen angesetzt werden müssen (Seite 48). Die Grundstoffe der Silberlösung sind Silbernitrat, destilliertes Wasser und Ammoniak. Die Reduktionslösung setzt sich aus Seignettesalz, destilliertem Wasser und  $\text{AgNO}_3$  zusammen. Zur Versilberung werden beide Lösungen im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein bläulich schimmernder Niederschlag der bei dicker werdender Schicht in die metallische Farbe des

Silbers übergeht. Dabei trübt die Lösung ein und kleine Silberteilchen schwimmen auf der Oberfläche. Bevor die Lösung einen Okkerfarbton annimmt, nach einigen Minuten, wird das Thermoelement aus dem Versilberungsbad gezogen. Das zu versilbernde Glasröhrchen trägt eine gleichmässige gut reflektierende Silberschicht. Da das Reagenzglas, in dem die Versilberung durchgeführt wird, eine gegen das Licht betrachtete durchscheinende Silberschicht trägt und zum anderen Schichtstärken von  $0,3 \mu\text{m}$  bereits gut reflektieren, kann die Stärke der Silberschicht auf dem Thermoelement mit ca.  $< 0,5 \mu\text{m}$  angenommen werden. Dieser Ag-Niederschlag genügt für eine anschliessende galvanische Verstärkung. Bei der galvanischen Übertragung ist zunächst darauf zu achten, daß die Anode (Ionen-Donator) eine größere Fläche als die Kathode (Ionen-Empfänger) besitzt. Für das Versilbern gilt der ungefähre Richtwert:  $0,5 \text{ Ampere pro Quadrat-Dezimeter}$ . Bei den hier vorliegenden Geometrien werden mit  $0,4 - 0,6 \text{ mA}$ ,  $0,2 \text{ V}$  gute Oberflächen erzielt.

Diese Angaben sind bei der Anwendung eines Silbercyanidbades gewonnen. Dabei liegt das Silber im Cyanidbad als Komplex  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  vor, dissoziiert in positive Kalium- und negative  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Ionen. Das Silberion entsteht durch weitere Dissoziation



Bei zu hohem Cyanidgehalt im Bad kann die Silberabscheidung infolge Mangels an Silberionen aufhören; doch ist ein gewisser Gehalt an freiem Cyanid für ein leichteres Auflösen der Silberanode wünschenswert. Die gute Badzusammensetzung ist Voraussetzung für die Güte der galvanischen Niederschläge. Ein Maß für den richtigen Gehalt an Alkalicyanid liefert die Silberanode. Normalerweise

zeigt die Anode leichte Graufärbung. Weiße Anoden deuten auf zu hohen, dunkelgraue auf zu niederen Gehalt an freiem Cyanid hin. Bei richtiger Badzusammensetzung sind nach ungefähr 30-minütiger Galvanisierung Schichtstärken von 5 - 10  $\mu\text{m}$  abgeschieden.

Die niedergeschlagene Schicht zeigt matten Silberglanz. Bei 100-facher Vergrößerung wird eine relativ starke Oberflächenrauigkeit sichtbar; diese läßt sich folgendermassen erklären: Der galvanische Niederschlag nimmt die Oberflächenstruktur seiner Unterlage, der chemische gefällten Silberschicht an. Da die Feldlinien der anliegenden Galvanisierungsspannung bevorzugt an exponierten Stellen, d.h. an Materialspitzen in die Lösung treten, kommt es dort zu einer bevorzugten galvanischen Abscheidung und somit sogar zu einer Verstärkung der anfänglich vorliegenden Oberflächenrauigkeit.

Ein Abtragen dieser Oberflächenrauigkeit durch mechanisches Polieren ist wegen der sehr kleinen Abmessungen und der daraus folgenden geringen Beanspruchbarkeit durch mechanische Kräfte sowie den dünnen Schichtstärken nicht möglich.

Eine Möglichkeit des Abtragens der Oberflächenrauigkeit bietet das elektrolytische Polieren. Dabei wird der Silbermantel in einem relativ starken Elektrolyten als Anode geschaltet und mit Stromstärken  $> 10 \text{ A/cm}^2$  beaufschlagt. Es kommt zum bevorzugten Abtragen der vorstehenden kleinen Spitzen, aber auch das Metall in den Vertiefungen der Oberfläche wird angegriffen. Aus diesem Grunde wird, da es im vorliegenden Falle um das Abscheiden sehr dünner Schichten geht, die einer thermischen Beanspruchung und einem strömendem Medium ausgesetzt sind, auf die Anwendung dieser Methode verzichtet. - Kleinste Risse im Silber-

mantel geben dem Wasser die Möglichkeit, zwischen Silber und Quarz zu kriechen, was bei periodischer Beaufschlagung mit Heissdampf zum Aufreissen und somit zur Zerstörung des Thermoelementes führt. -

Wenn also ein Einebnen der Rauhtiefen nicht möglich ist, so stellt sich die Frage: Kann man die Bildung der Oberflächenrauigkeit nicht während des galvanischen Abscheidens ausschliessen oder unterdrücken?

Das Galvanisieren mit periodischer Stromumkehr eröffnet eine solche Möglichkeit, indem es das Plattieren und das elektrolytische Polieren in einem Arbeitsgang vereinigt. Bei diesem Verfahren wird der Abscheidestrom etwa alle 2 - 40 sec für 0,5 - 5 sec umgekehrt. Es sollen bessere Überzüge in kürzeren Zeiten entstehen dadurch, dass sich nach der anodischen Periode bei der kathodischen Behandlung mehr Wachstumskeime und -zentren bilden, wodurch dichtere und gleichmässige Schichten entstehen.

Ein ähnliches Verfahren besteht darin, dass nach einem kathodischen Gleichstrom ein Wechselstromstoss von 1/10 der Gleichstromdauer angelegt wird, wobei die Wechselspannung beträchtlich über der Gleichspannung liegt.

Als ein weiteres Verfahren zur Erhöhung der Oberflächen-glätte beim galvanischen Abscheiden von Glanzüberzügen sei die Anwendung einer wechselstromüberlagerten Gleichstromabscheidung genannt derart, dass beispielsweise einer Gleichspannung von 6 V eine Wechselspannung von 4 V überlagert ist.

Überhaupt soll die Haftung galvanischer Überzüge durch eine vor der Einwirkung des Gleichstroms liegende Wechselstrombehandlung mit Stromdichten von 0,25 - 1 A/dm<sup>2</sup> verbessert werden können. [4]

### 3.4 Koaxiales Thermoelement in Nadelform; Silberübertragung durch Kathodenzerstäubung, Galvanisierung mit periodischer Stromumkehr

Von den beschriebenen Verfahren wurde das Galvanisieren mit periodischer Gleichstromumkehr mit Erfolg angewendet. Als Ausgangsschicht diente dabei nicht mehr der durch chemisches Fällern erstellte Silberniederschlag, vielmehr wurde die erste, elektrisch leitende Schicht durch Ionenplasma-Zerstäubung auf dem Quarzmantel aufgebracht.

Das Schema auf Seite 49 zeigt den Aufbau einer solchen sogenannten Triodenzerstäubungsanlage, bei der es sich im Gegensatz zu dem Diodensystem, um eine Niederspannungsentladung handelt. Diese Anlage wurde im Institut für Reaktorbauelemente der GfK Karlsruhe erstellt. [5]

Aus einem Heizfaden werden Elektronen ausgedampft, die auf eine Anode zufliegen. Auf ihrem Weg zur Anode hin stoßen die Elektronen mit Gasatomen und -Molekülen zusammen; dabei kommt es durch Elektronenabspaltung zur Ionisation des Gases. Diese niederenergetischen positiven Ionen bewegen sich frei im Raum, wobei sie auf die zu beschichtende Unterlage, in vorliegendem Falle auf den Glasmantel, auftreffen und schwach gebundene Verunreinigungen durch Aufheizen und Absprengen entfernen (sog. Ionenreinigen).

Gegenüber dem Prüfling ist das zu übertragende Material, hier ein Silberblech angeordnet. Durch Anlegen eines negativen Potentials wird dieses Blech zum Iontarget. Die positiven Ionen des Plasmas werden auf die Silberkathode

zu beschleunigt. Bei dem Einfallen der Ionen auf Atome und Moleküle an der Oberfläche und unter der Oberfläche des Target-Materials kommt es zur Energieübertragung, die zum Herausschleudern oder Zerstäuben der Targetatome führen. Diese herausgeschleuderten Atome werden auf den umliegenden Wänden und somit auch auf dem Prüfling niedergeschlagen.

Dieses Übertragungsverfahren besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Methoden. So ist beispielsweise das Übertragen von Legierungen wie NiCr oder rostfreiem Stahl unter Beibehaltung der Zusammensetzung oder auch das Zerstäuben von Dielektrika wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  möglich. Hier seien nur die Vorteile aufgeführt, die in vorliegendem Falle von Interesse sind und die zur Anwendung dieses Verfahrens führten.

Der erste Punkt ist die Reinigung der zu beschichtenden Unterlage. - Bei Anwendung des Kathodenzerstäubungsverfahrens wird auf ein Reinigen mit chemischen Reagenzien verzichtet. Die Versuche zeigen, dass der Einsatz in einem Vakuum von ca.  $10^{-5}$  Torr über ca. 15 Stunden bei anschließender ca. 2-stündiger Druckabsenkung auf ca.  $10^{-6}$  Torr und nachfolgendem kurzen Ionenreinigen ausreicht, um sehr gut anhaftende Schichten zu erhalten. Dieser zweite Punkt, die ausgezeichnete Haftfähigkeit auf der Unterlage, liegt sicher in der durch Vakuum und Glimmentladung extrem reinen Oberfläche begründet, ist aber zum Teil auch die Folge der hohen Energie, mit der die zerstäubten Atome auftreffen. Diese um ca. zwanzigmal höhere Energie gegenüber den Atomen der thermisch beheizten Verdampfung kann die Ursache einer stärkeren Bindung mit der Unterlage sein.

Der dritte Punkt liegt in der leichten Steuerbarkeit der Zerstäubungsrate. Durch geeignete Wahl von Emission, Anodenspannung, Druck und magnetischem Feld wird die Ionenplasmazerstäubung konstant gehalten. Bei solcherart konstanter Dichte des Plasmas ist die Zerstäubungsrate eine Funktion des Targetpotentials für ein vorgegebenes Material. Bei konstanten Entladungsbedingungen ist durch die Beziehung zwischen Targetspannung, Targetstrom und der Zeit, die abgeschiedene Menge eine konstante Zeitfunktion. Die Abscheidungsrate kann man somit durch unterschiedliche Wahl der Targetspannung in einem weiten Angestrom pro Minute - Bereich regeln. [6]

Diese Tatsache macht man sich zunutze, indem man zu Beginn mit einer relativ hohen Targetspannung arbeitet, dadurch eine gut anhaftende Grundsicht erzielt, um mit fortschreitender Zeit schrittweise auf relativ niedriges Targetpotential überzugehen, dadurch kleine Abscheidungsraten und somit überaus homogene, dichtgeschlossene, völlig glatte Oberflächen.

Es wurde bei folgenden Betriebsdaten gesputtert:

Ausgangsvakuum:	$10^{-5}$ - $10^{-6}$	Torr
Betriebsvakuum:	ca. $10^{-3}$	Torr
Argon-Atmosphäre:	Argonionen	
Kathode (Heizdraht):	ca. 45 A	
Anode	ca. 5 A; ca. 20 V	
Target	350 - 180 V	

Bei diesem Betriebsdruck beträgt die mittlere freie Weglänge für Argon ungefähr 5 cm. Die Ausbeute liegt für Silber und Argonionen mit 200 eV bei 1,58 Atomen pro Ion. Siehe dazu Protokoll auf Seite 50.

Bei einem Anodenstrom von ca. 5A und einer Anodenspannung gegen die Kathode von ca. 20V ergibt sich eine Leistung im Plasma von 100 Watt. Diese, für eine Ionensplasmazerstäubung sehr niedrige Energie, ein weiterer Vorteil des Triodensystems führt zu einer geringen Aufheizung der umliegenden Wände. Bei relativ scharfer Bündelung des Plasmas, unmittelbar vor dem Target, durch eine außerhalb der Glasvakuumglocke angeordnete Magnetspule, wird das drehbar angeordnete, isoliert eingebrachte Thermoelement bei einem Abstand von ca. 15 cm zum Target besputtert.

Ohne Kühlung werden dann nach 3 - 4 Stunden Zerstäubungsdauer Silberschichtstärken von ca. 2  $\mu\text{m}$  mit ausgezeichnetem, einem Kristallspiegel gleichen Reflektionsvermögen erzielt.

Solcherart gefertigte Thermoelemente haben eine Ansprechzeit von ca. 500  $\mu\text{s}$  beim Betropfen mit Wasser, im Versuchsbetrieb jedoch keine große Lebensdauer (Seite 38, Bild 6).

Eine galvanische Verstärkung dieser Schichten bringt die entscheidende Steigerung der Lebensdauer. Hier findet das Verfahren der periodischen Stromumkehr Anwendung.

Unter Verwendung eines Cyanidbades wird der Galvanisierungsstrom von ca. 1 mA periodisch nach 15 sec umgepolt und das Thermoelement für 1,5 sec als Anode geschaltet. Dabei liegt die Spannung in Abscheide- und Abtragsphase bei 0,2 - 0,3 V.



Bei 10-minütiger Galvanisierungsdauer beträgt die erzielte Schichtdicke ca. 3  $\mu\text{m}$ , so daß die Gesamtstärke des Silbermantels ca. 5  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Messtelle hat einen Durchmesser von ca. 40  $\mu\text{m}$ . Das galvanisch abgeschiedene Silber ist matter in der Oberfläche als die aufgeputtete Silberschicht, reflektiert jedoch noch sehr gut und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung eine dicht geschlossene, nahezu völlig glatte Oberfläche.

Im Tropfenversuch zeigt sich keine wesentliche Verbesserung der Ansprechzeit gegenüber dem Thermoelement mit chemisch aufgebrachtem und auf herkömmliche Weise galvanisch verstärktem Silbermantel (Seite 37, Bild 5 und S. 38, Bild 7). Doch beim Messen in der Dampfphase kommt die wesentlich glattere Oberfläche zum tragen. Hier bleibt nicht, wie bei der porigen Oberfläche, ein Wasserfilm haften, so daß die Wärmeübertragung des Gases an die Messtelle unmittelbar nach dem Phasenwechsel Wasser - Dampf beginnen kann, wodurch hier trotz kurzer Verweilzeit der Dampfblase die volle Temperaturdifferenz zwischen Gas- und Wasserphase zur Anzeige kommt (Seite 42).

Weiterhin kann mit dieser Fertigungsmethode durch Wegfallen chemischer Reinigungsmethoden und wesentlich besserer Haftung der Grundsicht die Lebensdauer eines Thermoelementes erheblich gesteigert werden. Sie liegt bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen bei ungefähr 60 Betriebsstunden.

Der vorstehend gegebene Überblick über die Entwicklung von Thermoelementen wurde aus der Blickrichtung einer speziellen Aufgabenstellung gegeben. Es wird sich darin bewußt auf den Aufbau der Messtelle und der nachfolgenden nadelförmigen Messonde bezogen.

Der Bericht geht nicht auf die Möglichkeit vielfältiger geometrischer Ausführungsformen ein, die unter Beibehaltung echt koaxialen Aufbaues durch die Verwendung von Taylordrähten und Glaskapillarrohr möglich werden.

Grundsätzlich ermöglicht dieses Thermoelement das exakte Messen kleiner und schneller Temperaturänderungen in fluiden, emulgierten und dispersen Phasen.

#### 4. Messergebnisse

Nachfolgende Oszillogramme zeigen das Verhalten der besprochenen Thermoelemente beim Betropfen mit heissem Wasser. In dem Boden eines Gefäßes sitzt ein senkrecht nach unten zeigendes Kapillarrohr. Das heiße Wasser tropft je nach Öffnung der Kapillare mit unterschiedlicher Frequenz auf die unmittelbar unterhalb angeordnete Messtelle des Thermoelementes. Die Versuche wurden durchgeführt, um mit einer gleichbleibenden, sprungförmigen Wärmequelle vergleichbare Temperaturschriebe zu erhalten.

Bild 1 zeigt den Temperaturverlauf eines handelsüblichen NiCr-Ni-Mantelthermoelements mit isolierter Messtelle und einem Manteldurchmesser von 0,25 mm.

Das Ansprechvermögen eines geschweissten NiCr-Ni-Drahtelementes zeigen die Abbildungen 2 und 3. Die Drahtdurchmesser betragen 30  $\mu\text{m}$ , die kugelförmige Messtelle hat einen Durchmesser von ca. 60  $\mu\text{m}$ . Diese Thermoelementversion zeichnet sich durch einfache Bauform und problemlose Herstellung aus.

Mit einer Zeitkonstanten  $\tau = 1$  ms beim Betropfen mit Wasser ist dieses Thermoelement wirklich 'schnell', so daß das Messen schneller Temperaturänderungen in homogenen Medien möglich wird. Im vorliegenden Fall scheitert diese Thermoelementbauform wegen der in vorstehendem Abschnitt dargelegten Gründe. Zur Dokumentation dienen die Aufnahmen auf Seite 39, die einem Zeitdehnerfilm, der mit 2000 Bildern pro Sekunde belichtet wurde, entnommen wurde.

Den zeitlichen Temperaturverlauf der ersten Thermoelementversion mit nadelförmigem Aufbau zeigt Bild 4. Bei dieser Bauform sind zwei NiCr-Ni-Drähte von 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser isoliert in einer Nadel aus allgemeinem Geräteglas eingezogen; die Messtelle ist durch galvanisches Übertragen von Ni erstellt. Die Abbildung auf Seite 40 zeigt, daß die Nadel das zweifelsfreie Eindringen in die Gasphase ermöglicht. Die Zeitkonstante in Wasser liegt bei 3 ms.

Die nachfolgenden Bilder zeigen den Temperaturverlauf über die Zeit vom Thermoelementen mit nadelförmigem koaxialem Aufbau. Der Innenleiter hat einen Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$ , die Isolation (Quarzglas) eine Stärke von 20  $\mu\text{m}$ .

Die Einzelbilder vom Zeitdehneraufnehmer (2000 Bilder pro Sekunde) auf Seite 41 zeigen die extreme Verkleinerung des gesamten Thermoelementes. Es wird deutlich, daß eine Beeinflussung von Blasenform und -bewegung nicht mehr gegeben ist.

Die Messkurve 5 ist mit einem Ag-Konstanten-Thermoelement gewonnen. Die Oberfläche der Quarzisolations wurde nach chemischem Niederschlagen von Silber elektrisch leitend,

was ein nachfolgendes galvanisches Abscheiden von Silber ermöglicht. Die Stärke des Silbermantels beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . Die Zeitkonstante liegt knapp über 1 ms beim Betropfen mit Wasser. Der wegen einer scharfen Porigkeit der abgeschiedenen Silberoberfläche anhaftende Wasserfilm bzw. die in den Poren verbleibenden mikroskopischen Wassertaschen verursachen neben einer Verfälschung der Temperaturmessung eine Abnahme der Ansprechzeit in der Gasphase, so daß die Bestimmung der Blasentemperatur nicht möglich wird.

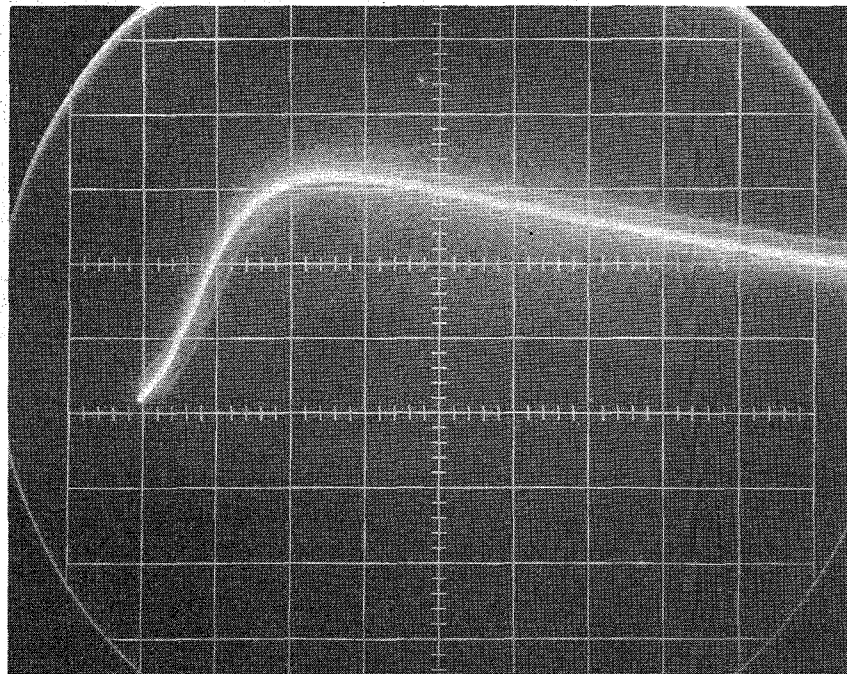
Das Temperatur-Zeitdiagramm 6 ist mit einem Thermoelement gewonnen, bei dem eine Platinschicht auf die Quarz-Konstanten-Nadel durch Kathodenzerstäubung in einer Stärke von  $< 1 \mu\text{m}$  aufgetragen wurde. Die Ansprechzeit liegt bei 400  $\mu\text{s}$ .

Das Thermoelement mit der Temperaturkurve 7 besitzt eine durch Ionenplasmazerstäubung aufgebrachte Silberschicht, die anschliessend durch Galvanisieren mittels periodischer Stromumkehr zu einem Silbermantel von ca. 5  $\mu\text{m}$  Dicke verstärkt wird. Im Aufbau besteht kein Unterschied zu dem Thermoelement von Bild 5, die Zeitkonstanten im Wasser sind nahezu gleich ( $\tau = 1 \text{ ms}$ ), jedoch wird durch wesentlich glattere Oberfläche das Messen der Temperaturdifferenz Wasser - Dampfblase möglich (Seite 42).

Bild 1: Mantelthermoelement NiCr-Ni 0,25 mm  $\emptyset$   
mit isolierter Meßstelle.  
Betropfen mit Heißwasser

0

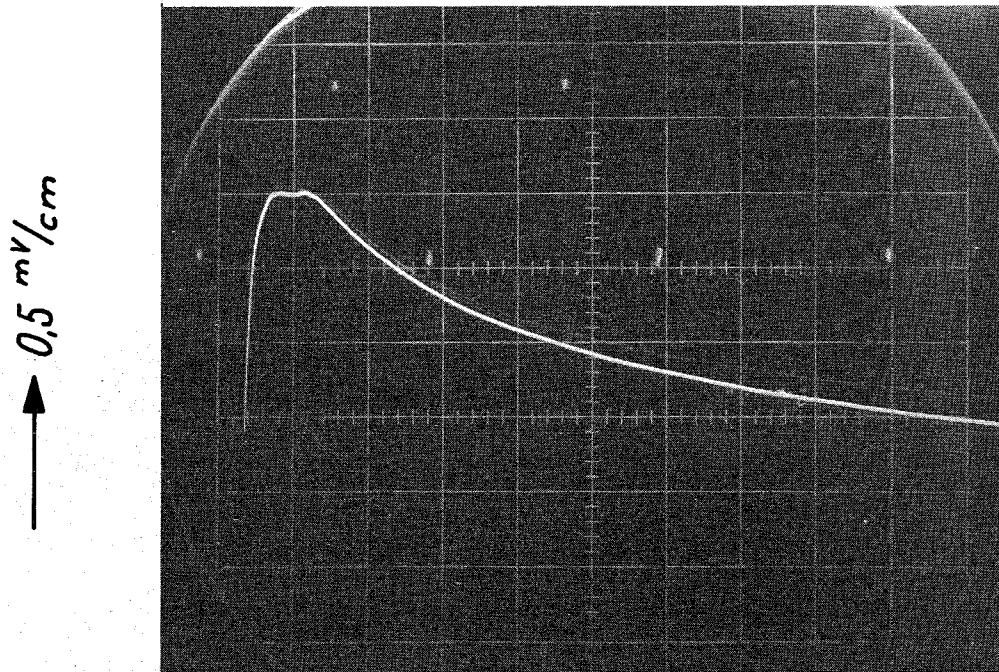
↑ 0,5 mV/cm



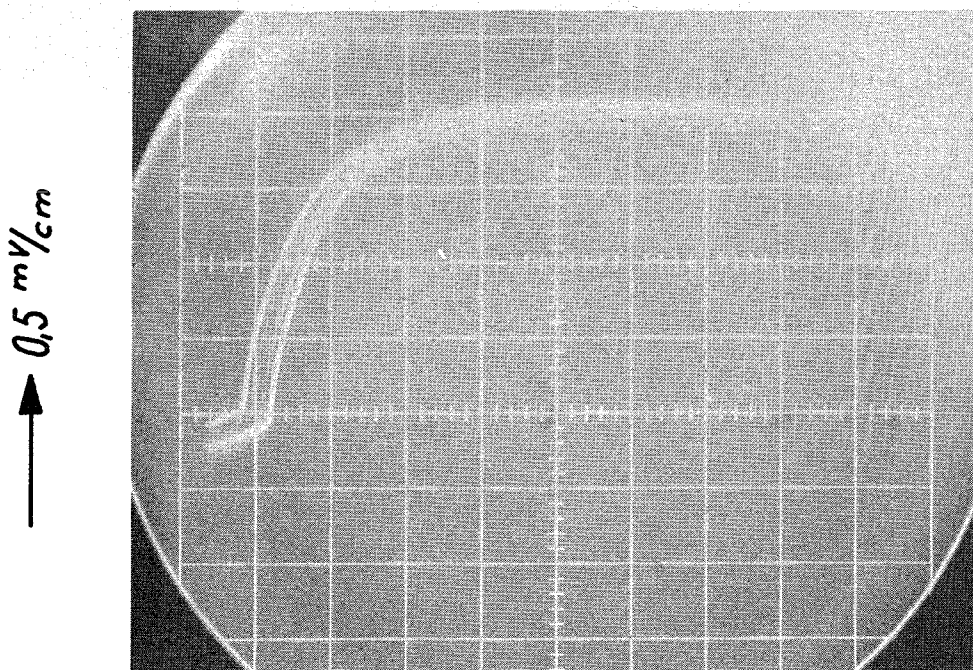
→ 20 ms/cm

Bild 2: Drahtthermoelement NiCr-Ni 30  $\mu\text{m}$   $\emptyset$   
und 3: MeBstelle  $\sim 60$   $\mu\text{m}$   
Betropfen mit HeiBwasser

0



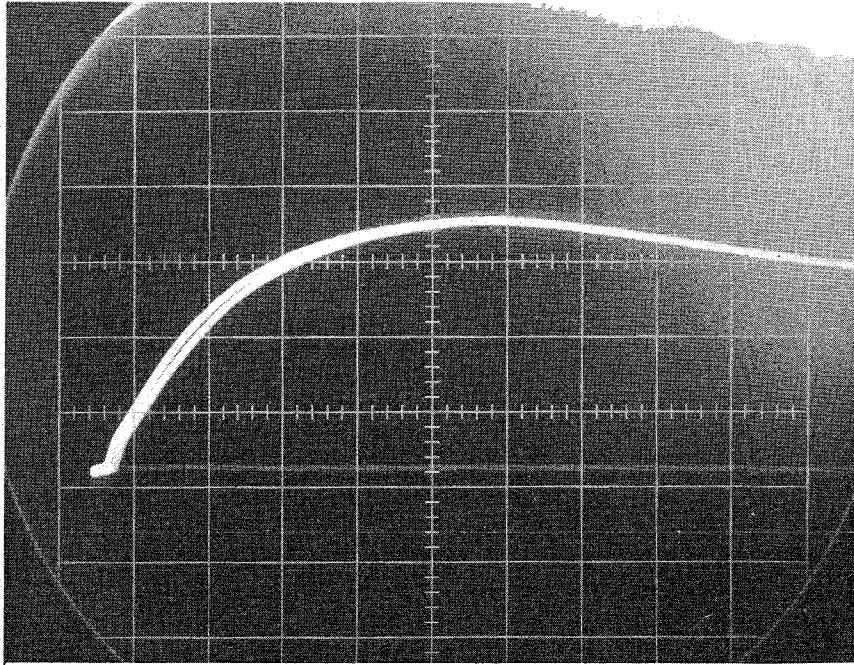
10 ms/cm



1 ms/cm

Bild 4: Nadelthermoelement NiCr-Ni 30  $\mu\text{m}$   $\emptyset$   
zweiadrig glasisoliert, Meßstelle galvanisch  
verbunden.  
Betropfen mit Heißwasser

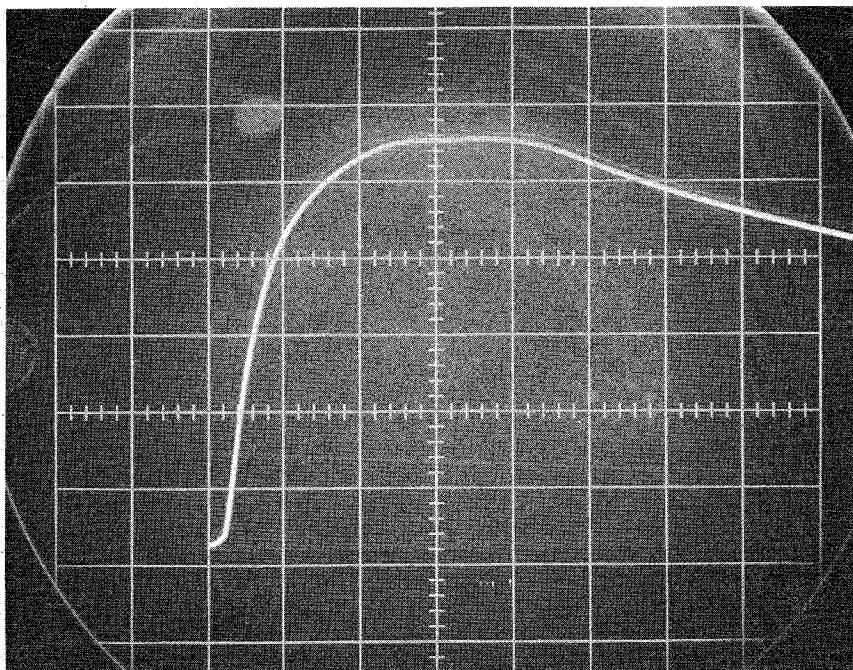
↑ 0,5 mV/cm



→ 2 ms/cm

Bild 5: Nadelthermoelement Ag-Konstanten  
koaxial, quarzglasisoliert, chemisch abgeschiedener  
Ag-Niederschlag, galvanisch verstärkt.  
Betropfen mit Heißwasser

↑ 0,5 mV/cm



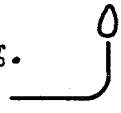
→ 2 ms/cm

Bild 6: Nadelthermoelement Pt-NiCr

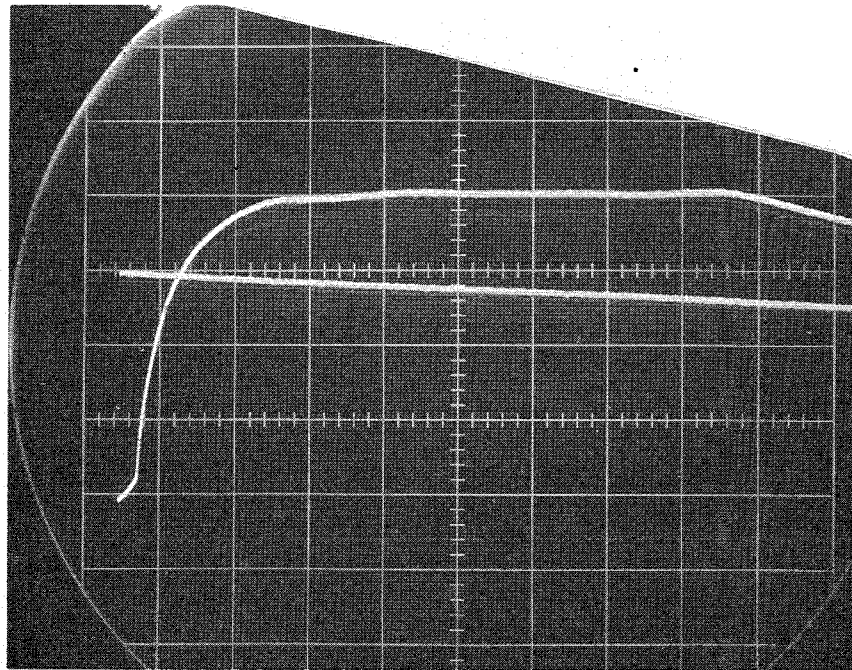
koaxial, glasisoliert

Pt-Niederschlag mittels Kathoden-Zerstäubung.

Betropfen mit Heißwasser



0,2 mV/cm  
↑



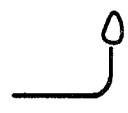
→ 1 ms/cm

Bild 7: Nadelthermoelement Ag-Konstanten

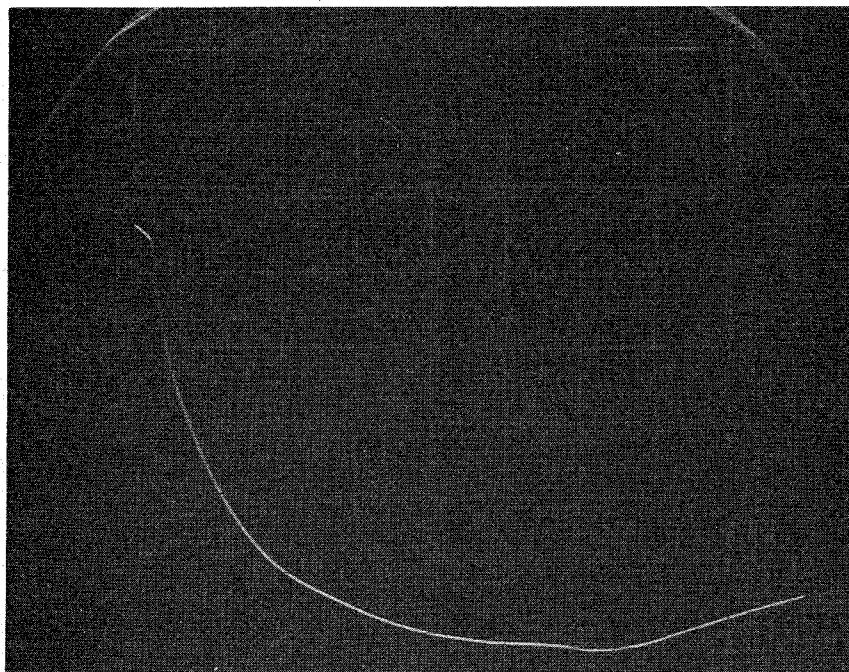
koaxial, quarzglas isoliert, AG-Niederschlag

mittels Kathoden-Zerstäubung.

Betropfen mit Heißwasser



0,5 mV/cm  
↓



→ 1 ms/cm



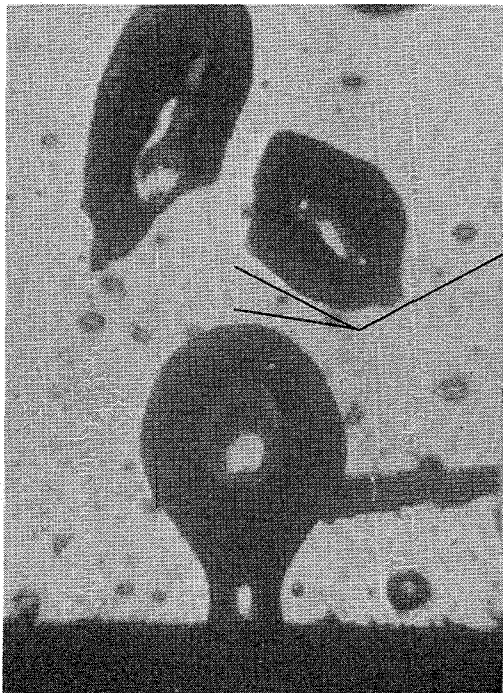
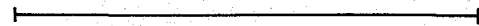


1



2

1 cm



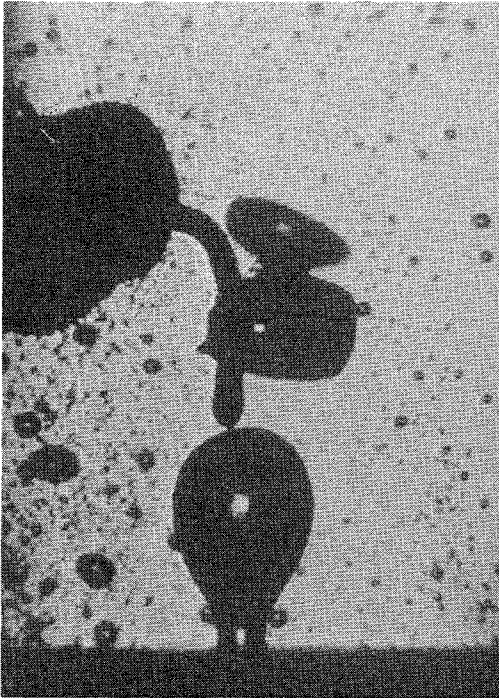
3

Draht(Schlaufen)- Thermo-  
element NiCr-Ni

Bauform 1

Systemdruck:  $p = 81,5 \text{ at}$

Bild 1, 2 und 3 aus einer  
Bildfolge (2000 Bilder pro  
Sekunde)

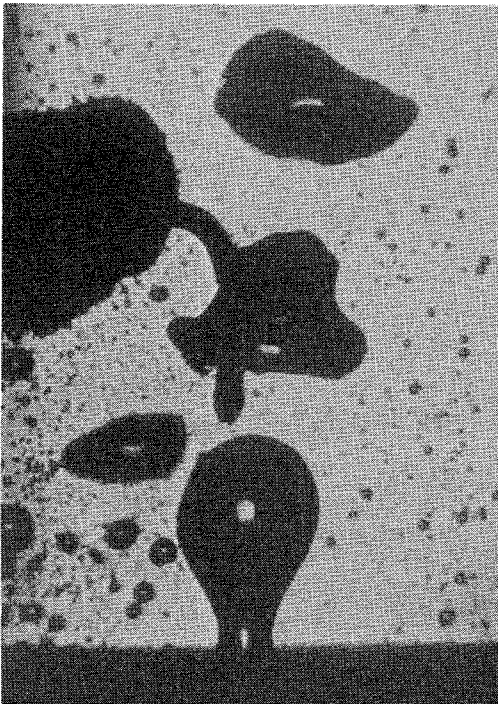


1



2

1 cm



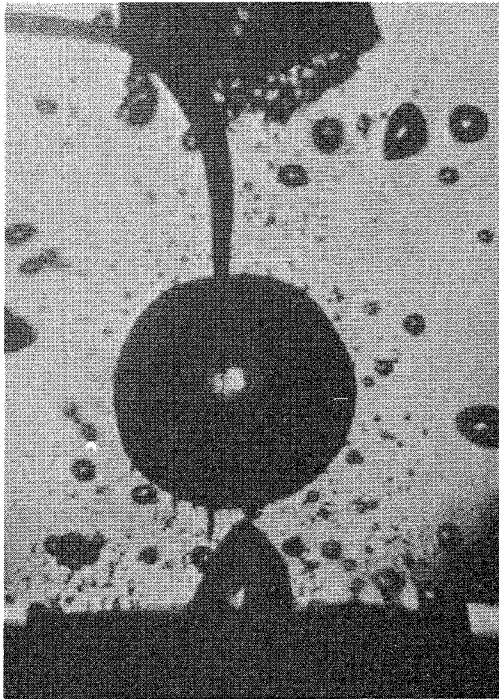
3

Thermoelement in nadel-  
förmiger Zweileiteraus-  
führung, NiCr-Ni

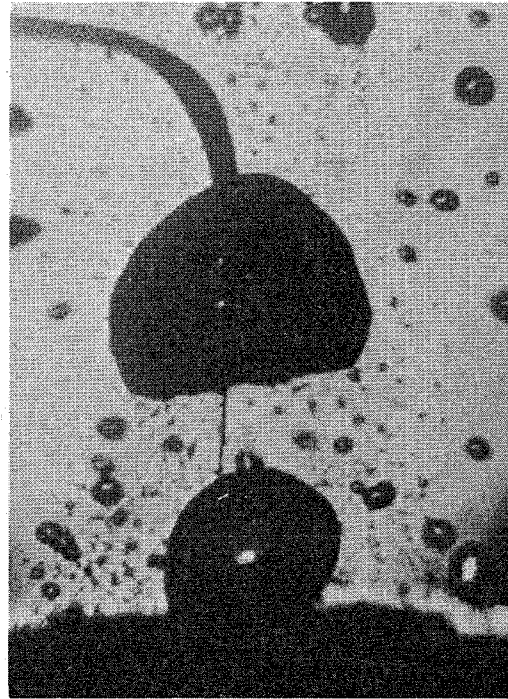
Bauform Nr. 2

Systemdruck:  $p = 80,8$  at

Bild 1, 2 und 3 aus einer  
Bildfolge (2000 Bilder  
pro Sekunde)

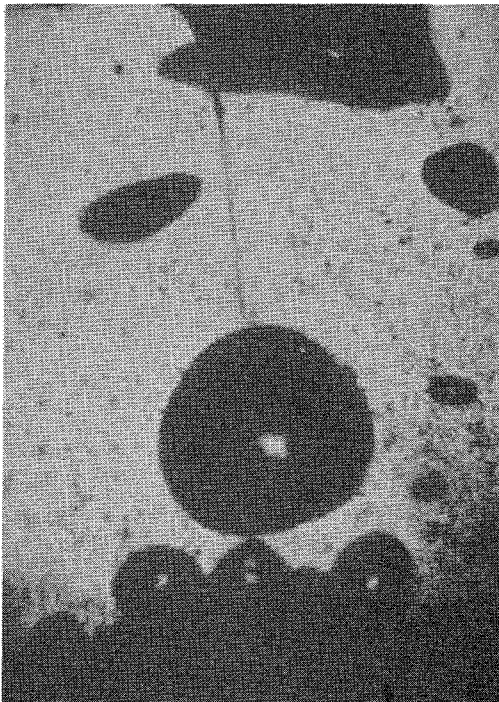
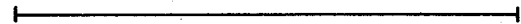


1



2

1 cm



3

Koaxiales Thermoelement Nr. 7

Silber-Konstantan

Nadeldurchmesser 80  $\mu\text{m}$

Systemdruck:  $p = 79,5 \text{ at}$

Bild 1+2 aus einer Bildfolge  
(2000 Bilder pro Sekunde)

Meßschriebe:

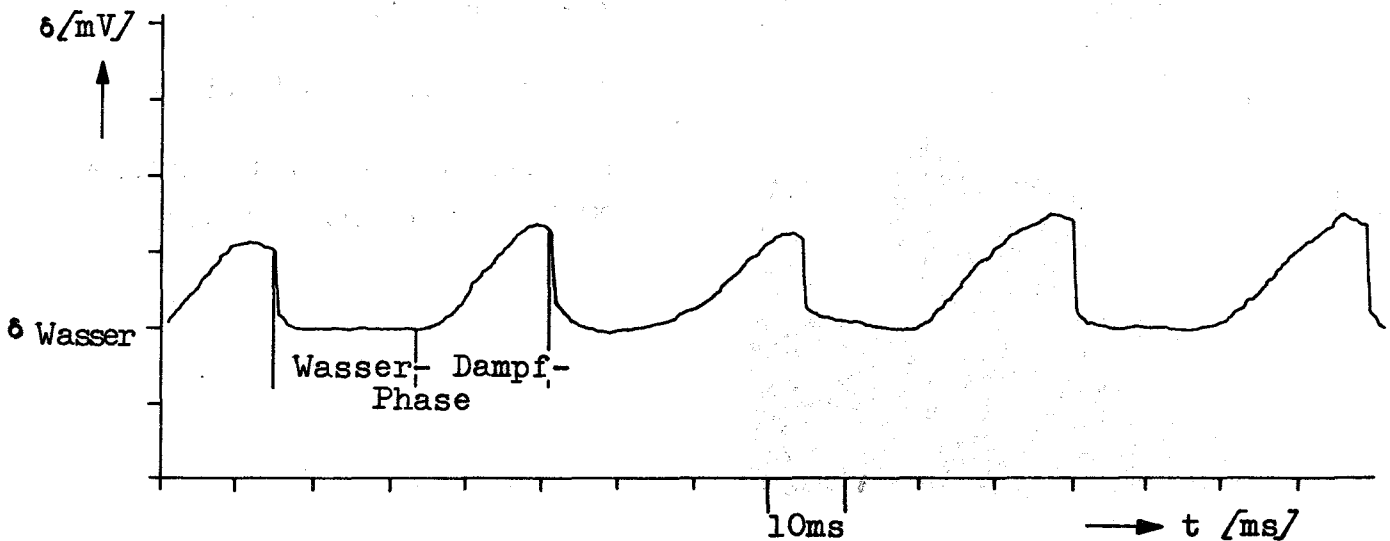
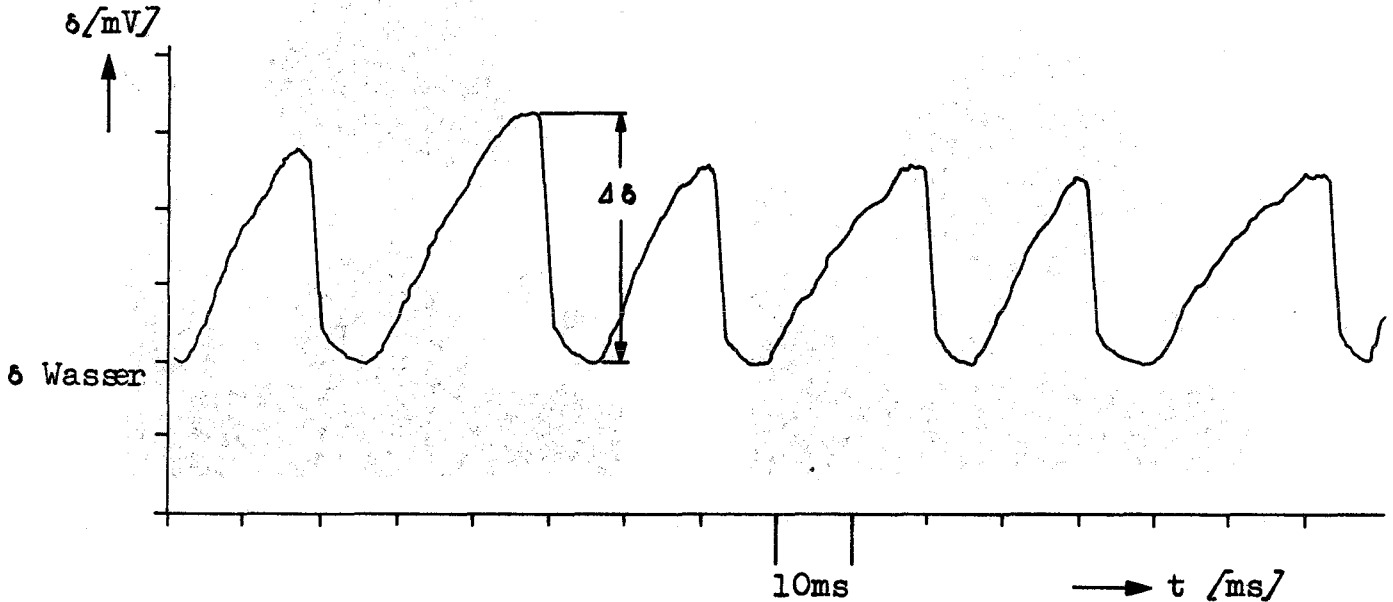
Temperaturdifferenzmessung zwischen Wasser bei Sättigungszustand und Heißdampfblasen.

Systemdruck  $p = 80 \text{ at}$ ;  $\delta_{\text{Wasser}} = 294 \text{ }^\circ\text{C}$

Thermoelement: Bauform 4, Bild Nr. 7

Paarung: Silber - Konstantan  $41 \frac{\mu\text{V}}{^\circ\text{C}}$

Aufbau: Koaxial, nadelförmig



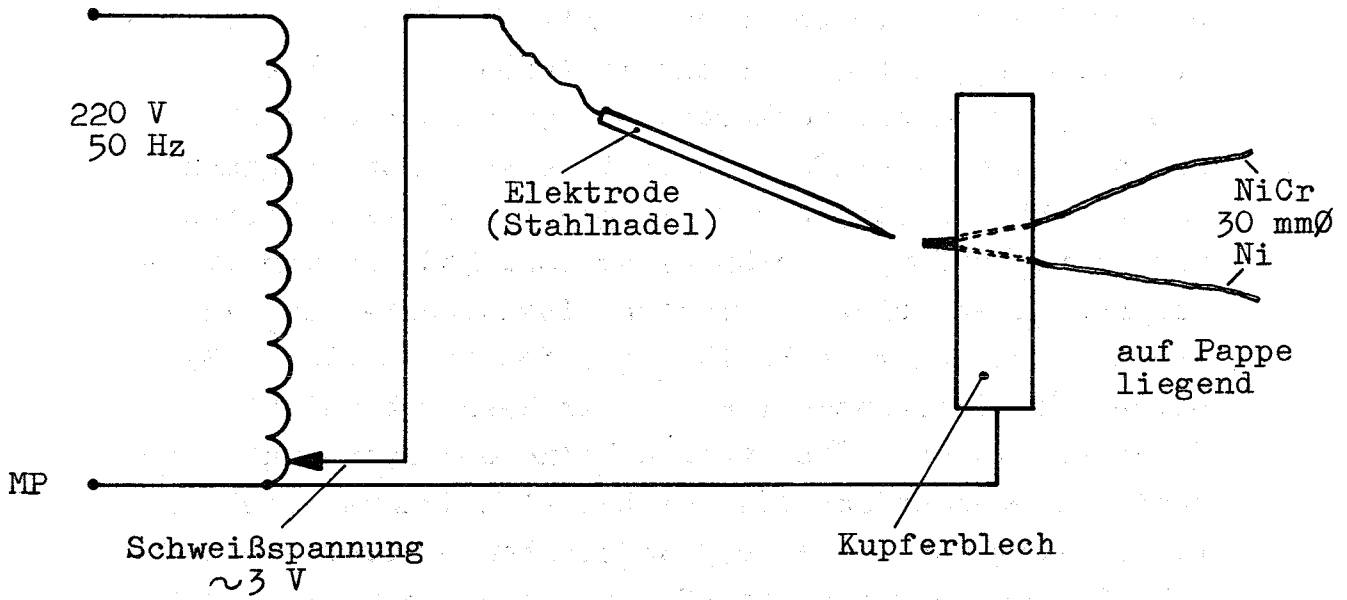
## 5. Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt vier Thermoelementversionen, die zur Messung von Temperaturunterschieden zwischen Gas- und Wasserphase eines Zweiphasensystems (Wasser-Dampf) hergestellt und erprobt wurden.

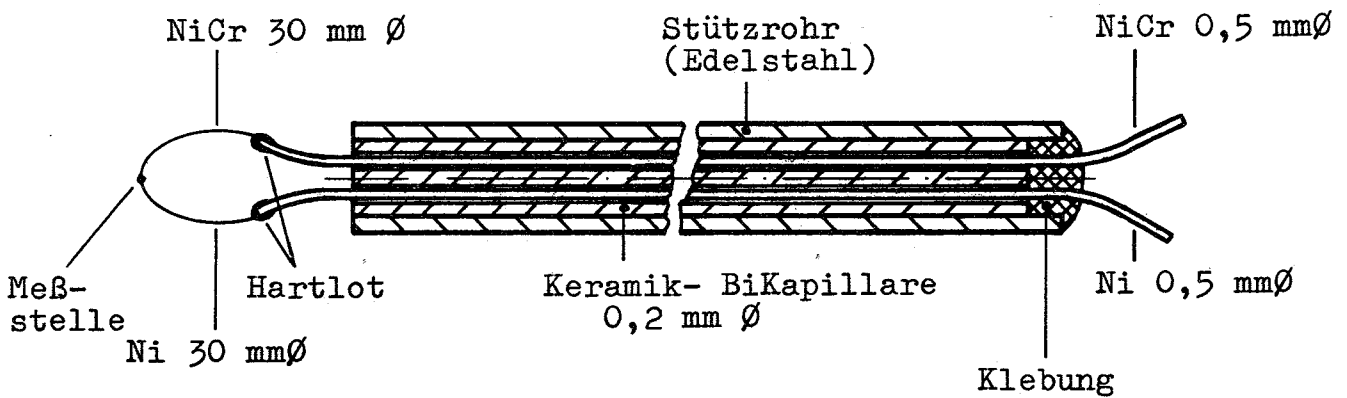
Die dritte und vierte Version unterscheidet sich in der Fertigungsmethode, nicht im Aufbau. Es ist ein echt koaxiales Thermoelement mit 90  $\mu\text{m}$  Aussendurchmesser. Durch Nadelform besitzt es sehr gute Eignung in fluiden, dispersen und emulgierten Phasen, kleine und schnelle Temperaturänderung ohne Störung von Strömungsprofilen (Blasen, Tropfen, Turbulenzballen) zu messen. Bei nahezu punktförmiger Messtelle (40  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ ) werden Zeitkonstanten  $\tau = 1$  ms in Wasser erreicht. Durch koaxialen Aufbau werden keine Störspannungen induziert, wodurch man ein 'sauberes' Meßsignal erhält. Die Paarung von Silber und Konstanten besitzt relativ hohe Thermokraft (ca. 41  $\mu\text{V}$  pro Grad), womit eine gute Temperaturauflösung erreicht wird. Es wird durch die Verwendung des Edelmetalls als Außenleiter gute Korrosionsbeständigkeit erzielt.

## 6. Schemazeichnungen, Protokolle

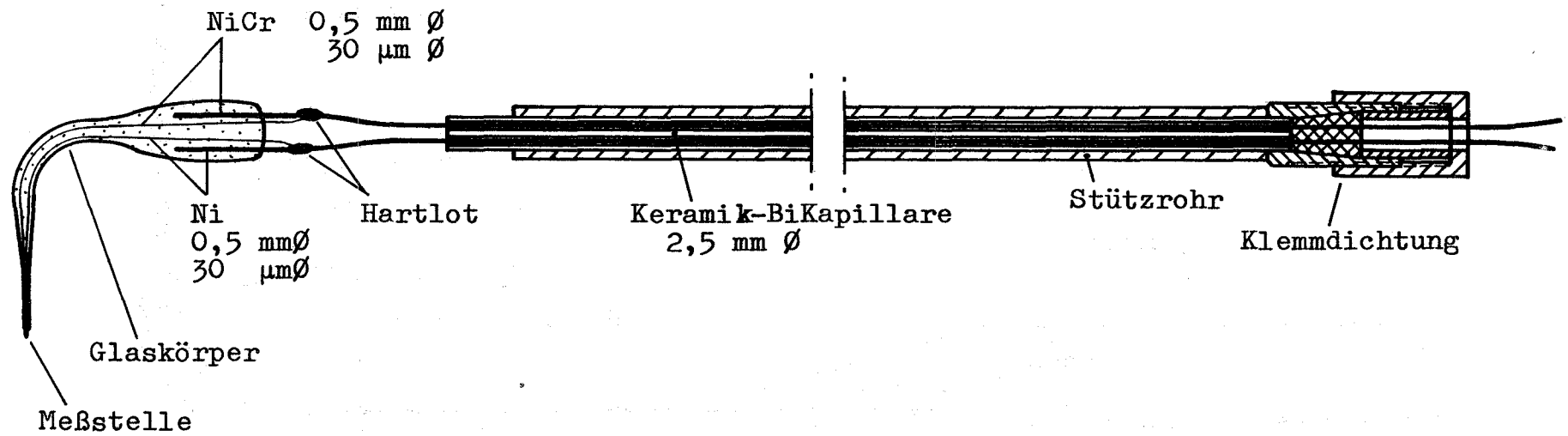
### Verschweißung dünner Drähte (Schema)



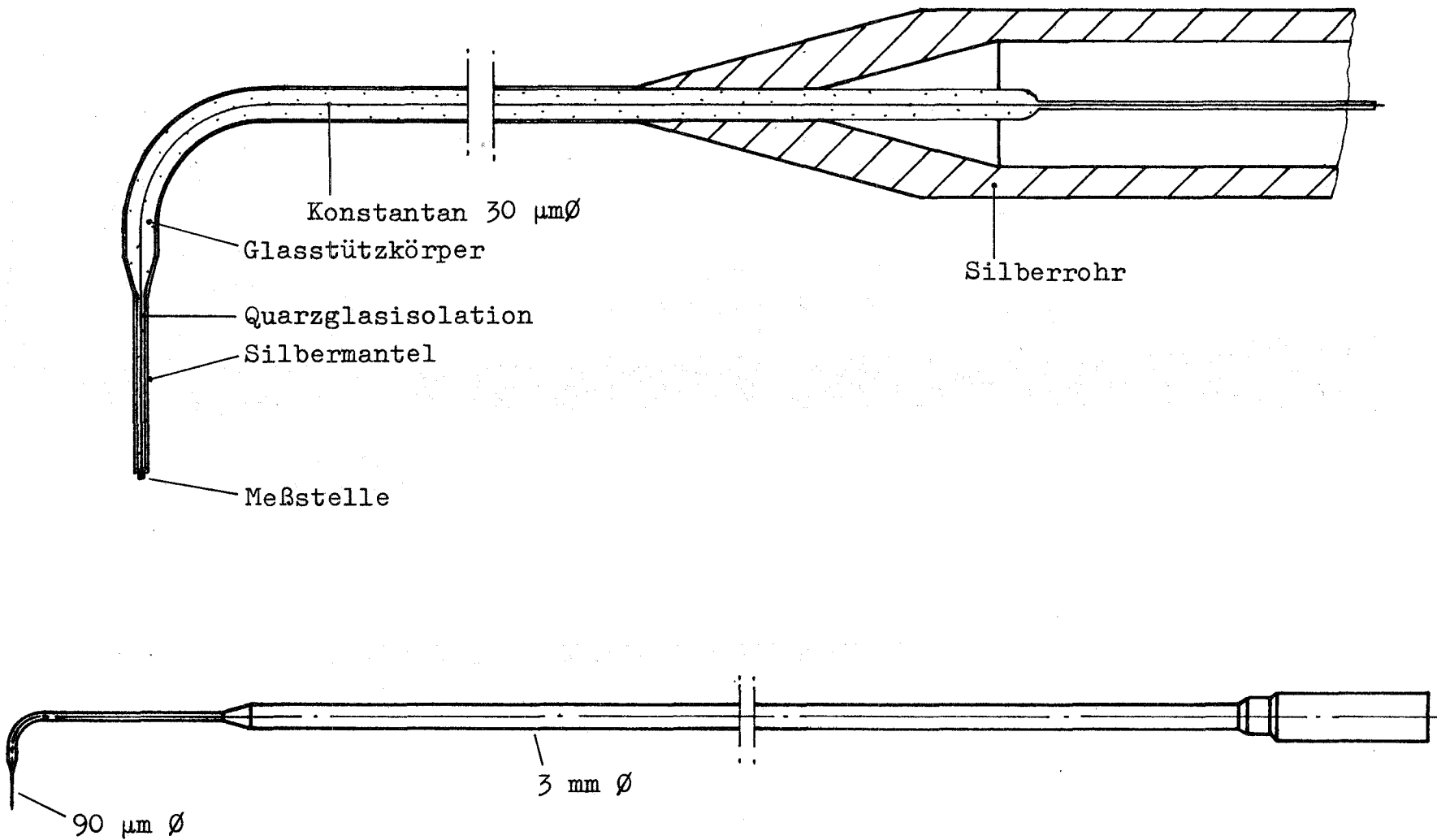
### Draht-Thermoelement (Schematischer Aufbau)



Nadelförmiges Thermoelement (Schema)



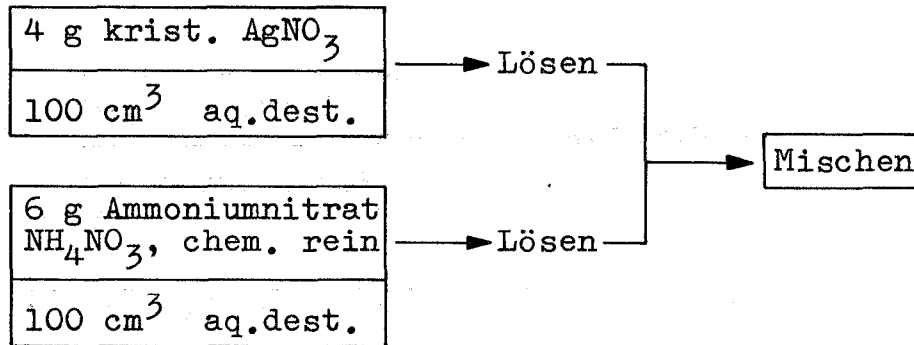
Koaxiales nadelförmiges Thermoelement (Schema)



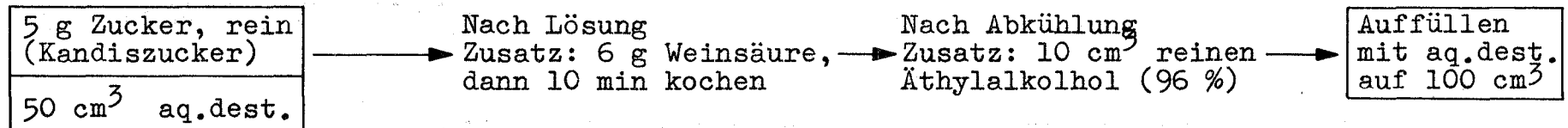


Lösungen zur Herstellung von Ag-Belägen auf Glas nach der Zuckermethode  
(nach Kohlrausch)

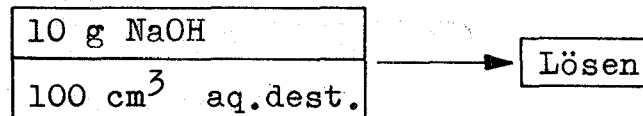
Silbersalzlösung (200 cm<sup>3</sup>)



Zuckerlösung (100 cm<sup>3</sup>)



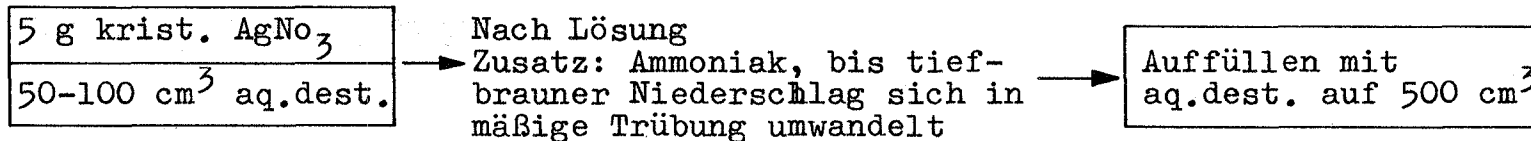
Ätznatronlösung (100 cm<sup>3</sup>)



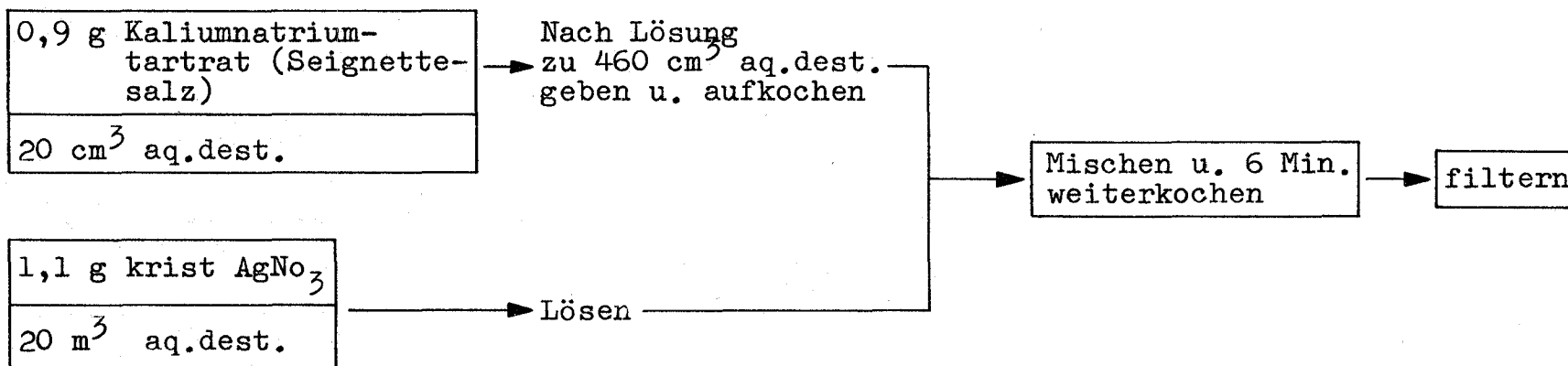
Zur Versilberung mischen im Volumenverhältnis 2 : 1 : 1

Lösungen zur Herstellung von Ag-Belägen auf Glas nach der Seignettesalzmethode  
(nach Brauer)

Silberlösung (500 cm<sup>3</sup>)



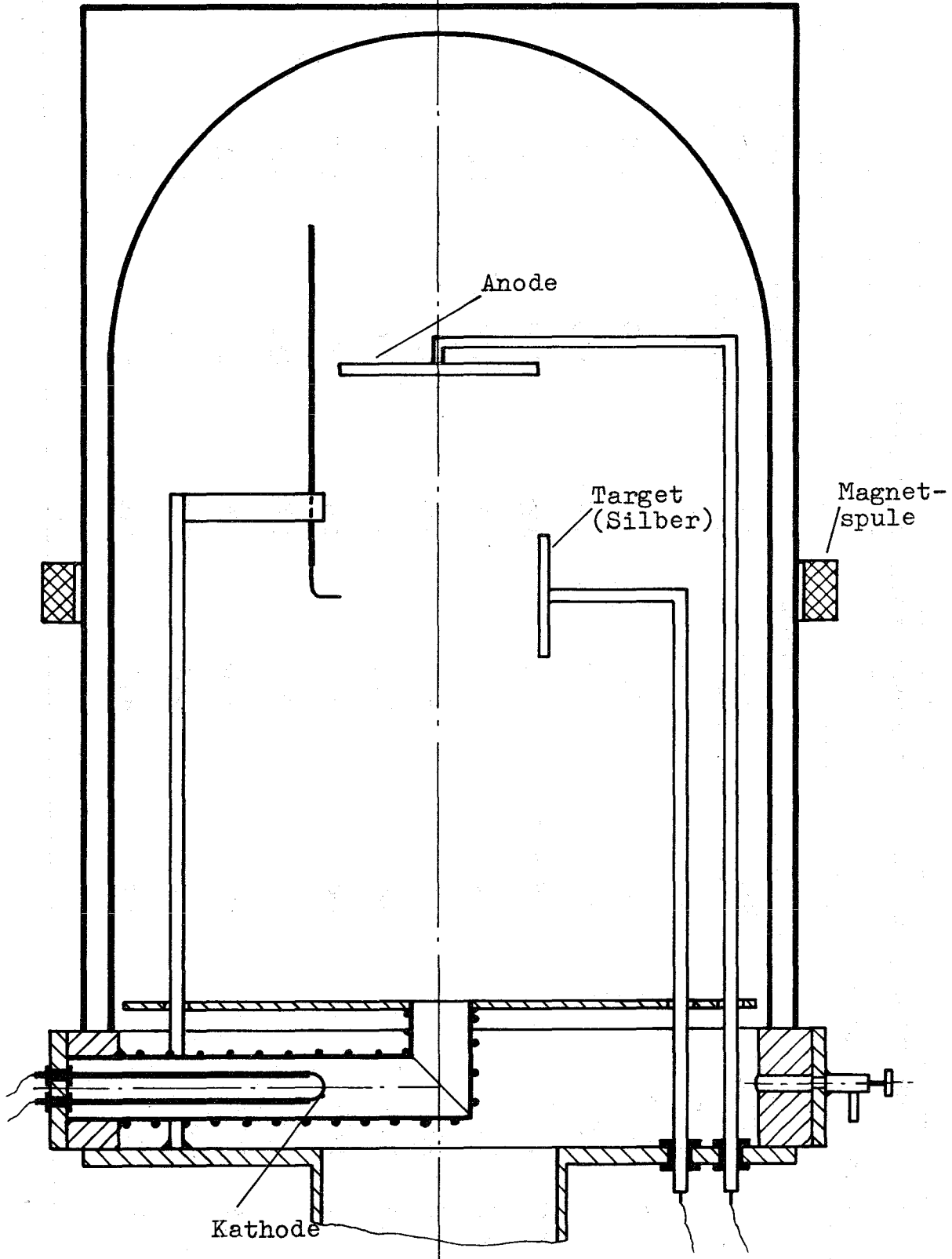
Reduktionslösung (500 cm<sup>3</sup>)



Zur Versilberung mischen im Volumenverhältnis 1:1

Herstellung dünner Silberschichten nach dem  
IONENPLASMA - ZERSTÄUBUNGSVERFAHREN (Schema)

Argonatmosphäre  
Systemdruck  $p \approx 10^{-3}$  Torr  
Betriebsspannung  $U \approx 20$  V=



Silberübertragung mit einer Triodenzerstäubungsanlage

Versuchsprotokoll

8. März 1971

Zeit	Druck /Torr/	Kathode (Amp)	Anode (Amp)	(V)	Target (V)	Spule (Amp)	Sonstiges
15 h	$5,4 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	0	0	Zünden
13.35	$9 \cdot 10^{-3}$	45	4,65	120	350	1,5	
13.55	$10^{-2}$	45,5	4,9	120	350	1,5	
14.15	$8,6 \cdot 10^{-3}$	45,5	5,1	125	350	1,5	
14.35	$7,2 \cdot 10^{-3}$	46	4,9	120	350	1,5	
15.00	$7,2 \cdot 10^{-3}$	46	4,9	120	350	1,5	
15.20	$7,3 \cdot 10^{-3}$	46	4,9	120	350	1,5	
15.40	$6,9 \cdot 10^{-3}$	46	4,9	120	350	1,5	
16.00	$7,5 \cdot 10^{-3}$	46	5	120	250	1,5	
16,20	$6,3 \cdot 10^{-3}$	46	4,8	120	250	1,5	
16.35	$6,1 \cdot 10^{-3}$	46	4,8	120	250	1,5	
17.00	$5,9 \cdot 10^{-3}$	46	4,7	120	180	1,5	
17.25							aus

7. Literaturverzeichnis

- /1/ Werner Espe: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik,  
Band I und II; VEB Deutscher Verlag  
der Wissenschaften Berlin, 1960
- /2/ Angerer - Ebert: Technische Kunstgriffe;  
Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig,  
1954
- /3/ A. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen  
Chemie, Band II; ENKE, Stuttgart 1962
- /4/ Willi Machu: Moderne Galvanotechnik;  
Verlag Chemie, Weinheim, 1954
- /5/ St. Müller: Anlage zum Herstellen dünner Schichten  
mittels Ionenplasma-Zerstäubung. 1971  
( unveröffentlicht )
- /6/ N. Laegreid, G.K. Wehner: Sputtering yields of  
metals for  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ne}^+$  -ions with  
energies from 50 to 600 eV;  
Journal of Applied Physics,  
Vol. 32, Nr. 3, March 1961

