

Wärmeleitfähigkeit von Periklas-Einkristallen

Von A. Starzacher, Radenthein

(Beschreibung einer Apparatur zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit kleiner Probekörper und Meßergebnisse von Periklas-Einkristallen; Vergleich dieser Werte mit denen polykristalliner Aggregate und mit Werten von Produktionssteinen aus Schmelzmagnesia; Aufzeigen der Schwierigkeiten bei theoretischen Voraussagen.)

(Description of an apparatus for determining the thermal conductivity of small test samples and results of single crystals of periclase; comparison of these values with those of polycrystalline aggregates and with values of bricks manufactured of melted magnesia; references to the difficulties connected with theoretical predictions.)

(Description d'un dispositif permettant de déterminer la conductibilité thermique de petits échantillons et les résultats de mesure des monocristaux de périclase; comparaison de ces valeurs avec celles des agrégats polycristallins et avec valeurs des briques fabriquées de magnésie fondue; indications des difficultés qui résultent des suppositions théoriques.)

Einleitung

Wie das Studium der einschlägigen Literatur zeigt, sind zahlreiche verschiedene Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (WLF) entwickelt worden. Es gibt keine universell anwendbare Meßanordnung für alle auftretenden Probleme. Je nachdem, ob die WLF-Zahlen der zu untersuchenden Proben groß oder klein sind, die Temperaturen hoch oder niedrig, wird die Anwendung dieser oder jener Methode zweckmäßig sein. Auch ist es nicht gleichgültig, ob von dem zu untersuchenden Stoff viel oder wenig Material zur Verfügung steht. Im allgemeinen wird das Problem der WLF-Ermittlung um so schwieriger, je kleiner die zur Verfügung stehenden Proben sind. An Magnesitsteinen werden häufig WLF-Bestimmungen vorgenommen, da diese für Ofenbau- und Betriebskostenfragen von Bedeutung sind. Bei WLF-Angaben von Magnesitsteinen ist man ausschließlich auf experimentell gewonnene Werte angewiesen, da es bisher noch nicht gelungen ist, eine auch nur annähernde quantitative Abschätzung der die WLF beeinflussenden Faktoren vorzunehmen. Hauptsächlich beeinflusst wird die WLF-Zahl eines Magnesitsteines erstens von der Porosität, wobei nicht nur die absolute Porositätsangabe wesentlich ist, sondern auch die Porengrößenverteilung eine wesentliche Rolle spielt, zweitens von der chemischen Zusammensetzung und den dadurch bedingten Mineralkomponenten und schließlich auch noch von den Übergangswiderständen an den verschiedenen Phasengrenzen. Der Hauptbestandteil bei reinen Magnesitsteinen ist der Periklas, der kubisch kristallisiert und etwa 90 % der Gesamtmenge ausmacht. Ziel dieser Arbeit ist es, die WLF dieses Grundbestandteiles genau zu bestimmen. Messungen an feuerfesten Oxyden wie BeO , Al_2O_3 , CaO , MgO usw. wurden bisher wohl schon mehrmals durchgeführt, jedoch nicht an Einkristallen, sondern an möglichst dichten polykristallinen Aggregaten, deren Porositäten zwischen 5 und 10 Prozent lagen (1) (2) (3). Die WLF-Werte, die mit der im folgenden erläuterten Apparatur erhalten wurden, beziehen sich auf Periklas-Einkristalle.

Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanordnung. Die Bestimmung der WLF-Zahl er-

folgt hierbei mittels eines Relativverfahrens. Eine absolute Messung ist bei den kleinen in Frage kommenden Probekörpern kaum denkbar. Die WLF des zu messenden Kristalls wird mit der bekannten Leitfähigkeit zweier Eichkörper verglichen. Die Methode ist allgemein bekannt und wird häufig angewendet. Dem besonderen Zweck entsprechend mußten einige zusätzliche nicht allgemein übliche Vorsichtsmaßnahmen zur Erzielung genauer und reproduzierbarer Werte getroffen werden. Die planparallel geschliffenen und polierten Kristalle werden ebenso wie die Eichplättchen aus Quarzglas zwecks besserer Wärmeverteilung zwischen Silberscheibchen von 25 mm Durchmesser und 10 mm Höhe gelegt. In den Silberscheibchen befinden sich in etwa 0.2 mm Tiefe 0.6 mm starke Löcher für die Thermolemente. Da, wie die Versuche zeigten, der Temperaturgradient im gesamten Silberblock bei niedrigen Temperaturen etwa 0.5°C betrug und auch bei höheren Temperaturen nie über 2°C anstieg, konnten die in den Ausnehmungen gemessenen Temperaturen mit den Oberflächentemperaturen identifiziert werden. Zur Temperaturmessung wurden spezielle Eisen-Konstantan-Thermolemente herangezogen, bei denen der Eisen-schenkel als Hohlmantel ausgebildet ist, in dem sich eine Konstantanseele befindet, die vom Mantel durch MgO -Pulver isoliert war. Der Gesamtdurchmesser der Elemente beträgt 0.5 mm. Dadurch sind die durch die Temperaturmessung in das Meßsystem gebrachten Inhomogenitäten klein und praktisch zu vernachlässigen. Die Thermospannung der Elemente wurde gegen die Thermospannung eines in einem wärmeisolierten Kupferblock befindlichen Thermolements gemessen. Durch die große Wärmekapazität des Blockes bedingt, ist die Temperatur desselben während eines Meßvorganges als konstant anzusehen. Die Thermospannung selbst wurde mit einem Thermokompensator gemessen, mit dessen Hilfe noch Temperaturunterschiede von 0.1°C festgestellt werden konnten. Durch die stromlose Messung ist keine Beeinflussung der gemessenen Thermospannung durch den Leitungswiderstand gegeben. Die Heizung erfolgte von oben durch einen kleinen Heizkörper, dessen Leistung mit einem Regeltransformator variiert werden konnte. Um die Wärmeübertragung durch

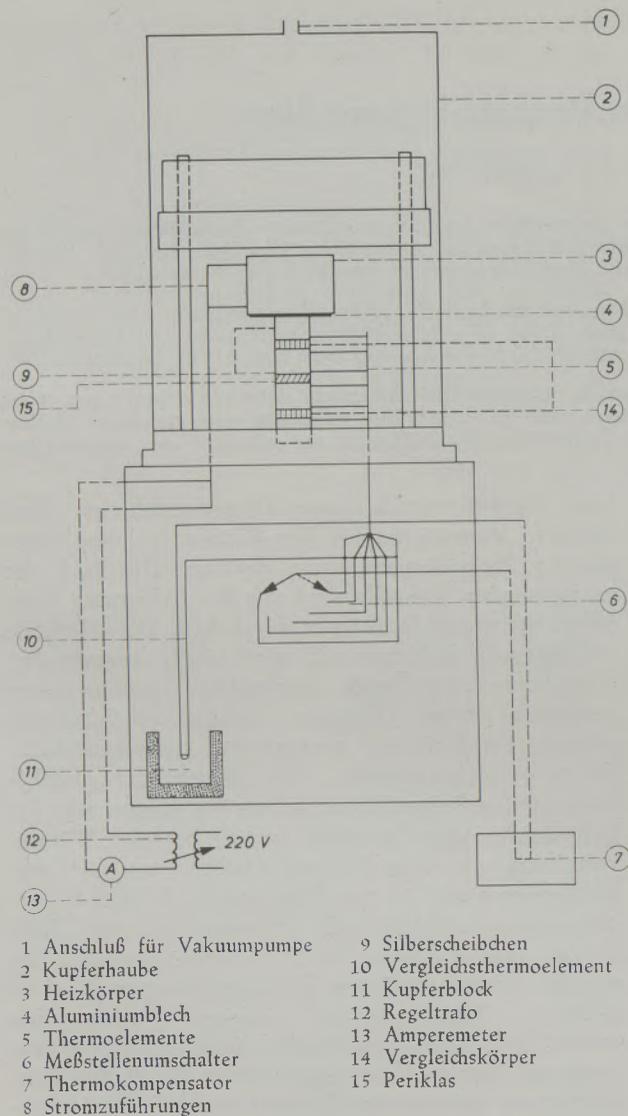


Abb. 1
Versuchsapparatur

Strahlung zu vermeiden, wurde zwischen Heizkörper und ersten Silberblock ein poliertes Aluminiumblech gelegt.

Da es bei der Fehlerabschätzung einer solchen Meßanordnung immer schwierig ist, den Wärmetransport durch Konvektion zu berücksichtigen, wurde die Anlage so adaptiert, daß eine Evakuierung möglich ist, wobei der gesamte Aufbau eine stabile Kupferhaube erhält, die mit dem Untersatz vakuumdicht verschraubt werden kann. Die Bohrungen für die Stromzuführung und die Thermolemente wurden vakuumdicht vergossen. Evakuiert wurde mit einer einstufigen Kapselpumpe, wodurch es möglich war, über den ganzen Zeitraum eines Versuches einen Druck von etwa 1 Torr zu halten. Durch diese Verminderung auf etwa 1/1000 des normalen Druckes ist eine Beeinflussung der WLF-Zahl durch die Konvektion praktisch ausgeschaltet. Abb. 2 zeigt den gesamten Aufbau der Meßanordnung.

Versuchsdurchführung

Bei Verwendung von Eichkörpern mit ähnlicher Wärmeleitfähigkeit wie der zu messende Kristall ist der Temperatursprung an den Kontaktgrenzen nicht sehr wesentlich, weil sich die Temperaturfehler, die man hierbei begeht, ausgleichen und das Ergebnis dadurch nicht verfälscht wird. Für Periklas konnte kein Eichkörper ähnlicher WLF gefunden werden, weshalb Plättchen aus Quarzglas herangezogen wurden. Quarzglas hat wohl eine verhältnismäßig niedrige WLF, ist dafür aber in jeder gewünschten Form zu erhalten und bei den verwendeten Temperaturen bis 260 °C konstant in seinen Eigenschaften. Wegen des WLF-Unterschiedes zwischen Quarzglas und Periklas ist dem Problem „thermischer Übergangswiderstand“ an den Kontaktstellen besonderes Augenmerk zuzuwenden. Ein gewisser Ausgleich ist dadurch gegeben, daß die Quarzglasplättchen wesentlich dünner als die Periklasproben gewählt wurden. Zur Vermeidung des Übergangswiderstandes wurde zwischen den Silberblöcken und den Eichkörpern bzw. dem Periklas eine dünne Schicht Indiumamalgam aufgetragen. Es ist dies ein Verfahren, das von A. B. Stuckes und R. P. Chasmar mit Erfolg bei der Bestimmung der WLF von Halbleitern angewendet wurde. Das Indiumamalgam stellt eine schon bei niedrigen Temperaturen flüssige aber ausgezeichnet wärmeleitende Schicht dar, die den Übergangswiderstand besonders bei Temperaturen unter 100 °C vernachlässigbar klein macht. Diesbezügliche Untersuchungen zeigten, daß die zu erwartenden Temperatursprünge zwischen den einzelnen Grenzflächen bei gleichmäßiger Belegung mit Indiumamalgam bis 100 °C kleiner als 0,05 °C sein müssen. Bei einer Mitteltemperatur von 200 °C beträgt der Übergangswiderstand etwa 0,1—0,2 °C. Fehlt die Indiumamalgamschicht bzw. ist dieselbe schlecht aufgetragen, vergrößert sich der thermische Übergangswiderstand sehr, so daß an dem Meßobjekt ein Temperaturabfall resultiert, der die WLF desselben wesentlich ändert.

Die WLF der untersuchten Periklase wurde auf Grund der folgenden bekannten Beziehung errechnet. Es gilt für den Fall eines konstanten Wärmestromes

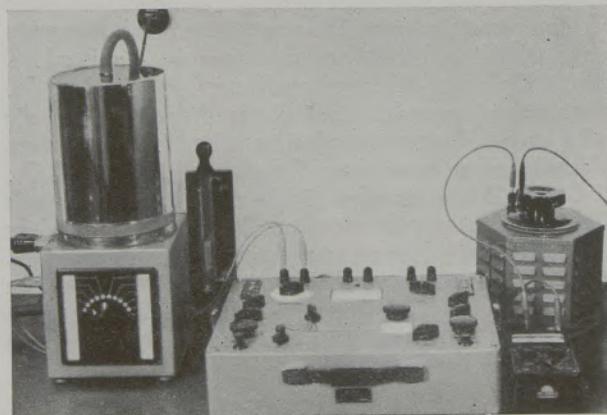


Abb. 2
Gesamtanordnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

durch den Periklas und die Eichproben folgende Formel:

$$\frac{\lambda_P \cdot F_P \cdot \Delta T_P}{d_P} = \frac{\lambda_G \cdot F_G \cdot \Delta T_G}{d_G}$$

daraus folgt

$$\lambda_P = \lambda_G \frac{F_G}{F_P} \frac{\Delta T_G}{\Delta T_P} \frac{d_P}{d_G}$$

- λ_P = WLF Periklas
- λ_G = WLF Glas
- F_P = Grundfläche Periklas
- F_G = Grundfläche Glas
- ΔT_P = Temperaturgradient im Periklas
- ΔT_G = Temperaturgradient im Glas
- d_P = Periklasdicke
- d_G = Glasdicke

Zur Kontrolle sind die Eichproben der Periklasprobe vor- und nachgeschaltet und es muß sich hierbei innerhalb der Fehlergrenzen für beide Eichkörper dieselbe WLF für den Periklas errechnen lassen. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß die errechneten Werte höchstens 4 % voneinander abwichen.

Versuchsmaterial

Als Versuchsmaterial wurden Periklas-Einkristalle verwendet. Diese entstanden bei der Erzeugung von Schmelzmagnesia aus einem eisenarmen Magnesit. Die Gewinnung der Schmelzmagnesia erfolgte in großtechnischem Maß, wobei häufig größere Einzelperiklase entstehen, die aber meist nicht die für WLF-Untersuchungen geeignete Form aufweisen. In einem Fall waren die Bedingungen aber für ein schönes Kristallwachstum so günstig, daß einige brauchbare Einkristalle entstanden. Aus diesem Grundmaterial wurden zwei Periklase herausgearbeitet. Der eine hiervon hat einen Durchmesser von 250 mm und ist 4.25 mm dick, der zweite hat eine Dicke von 8.2 mm, ist von etwas unregelmäßiger Form und hat eine Grundfläche von 215 mm² gegenüber der Fläche der Silberscheibchen, die 490 mm² beträgt. Ein Vorteil der beschriebenen Anordnung liegt darin, auch Kristalle kleinerer Fläche als die Grundfläche der Silberscheibchen prüfen zu können, da durch die zwischengeschalteten Silberblöcke ein sehr guter Wärmeausgleich gegeben ist. In beiden Fällen sind die Periklase so bearbeitet worden, daß die WLF in Richtung einer Würfelebene bestimmt wird. Bedingt durch die gute WLF von Periklas sind relativ dicke Kristalle erwünscht, da ansonsten die auftretenden Temperaturdifferenzen zu klein und die durch fehlerhafte Temperaturmessung bedingten WLF-Schwankungen zu groß würden. Die Periklaskristalle sind vollkommen durchsichtig mit einem leichten gelblichen Farblich der auf einen minimalen Eisengehalt hinweist. Eine quantitative Bestimmung desselben ergab einen Gehalt von 0.02 %, ein für die Untersuchung vernachlässigbar kleiner Wert. Der Kieselsäuregehalt liegt unter 0.01 %, CaO-Gehalt 0.14 %, Tonerde weniger als 0.02 %, MgO über 99.8 %. Eine mikroskopische Prüfung zeigte keinerlei lichtoptisch auflösbare Poren. Für das spezifische Gewicht wurde der Wert 3.565

gefunden. Die Röntgengichte von Periklas beträgt vergleichsweise 3.581 (5). Da bei experimentellen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes zufolge unvollkommener Benetzung immer etwas zu niedrige Werte gefunden werden, ist anzunehmen, daß der untersuchte Periklas praktisch die Porosität Null aufweist.

Versuchsergebnisse

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse eingetragen und in Abb. 3 bildlich wiedergegeben:

Temperatur °C	Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh °C)	
	Periklas I	Periklas II
40	43.0	50.0
60	39.0	43.5
80	35.5	38.5
100	32.5	34.5
150	28.0	28.0
200	25.5	25.0
240	24.5	24.0

Die Übereinstimmung der WLF-Zahlen des dicken Kristalles mit kleiner Grundfläche mit den Werten des dünnen Kristalles mit großer Grundfläche ist gut. Bei niedrigen Temperaturen zeigt der dickere Kristall etwas niedrigere Werte als der dünne Periklas. Es ist aber besonders bei niedrigen Temperaturen um 50 °C zu bedenken, daß die Meßgenauigkeit nicht mehr sehr groß ist, da an dünnem Periklas Temperaturdifferenzen in der Größenordnung von 1-2 °C auftreten und beim dickeren Kristall solche von 3-5 °C. Bei niedrigen Temperaturen ist wohl den Werten des dickeren Kristalles der Vorzug zu geben.

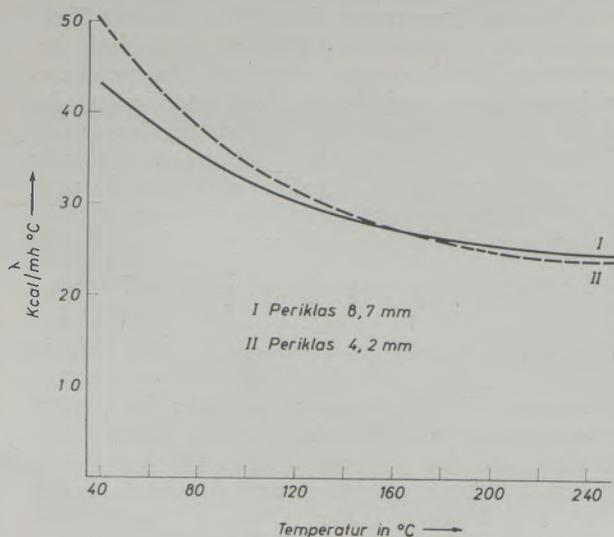


Abb. 3
WLF von Periklas-Einkristallen

Der Periklas ist, abgesehen von Berylliumoxyd, das am besten wärmeleitende feuerfeste Oxyd. Nach Debye kann die WLF eines Kristalles folgend dargestellt werden:

$$\lambda = \frac{1}{4} L v r c$$

v = Fortpflanzungsgeschwindigkeit von elastischen Wellen

r = spez. Gewicht

c = spez. Wärme

L = mittlere Reichweite der thermo-elastischen Wellen.

Die WLF ist neben dem spez. Gewicht, der spezifischen Wärme und der Ausbreitungsgeschwindigkeit mechanischer Wellen noch von einem Faktor abhängig, der analog zur Wärmefortpflanzung in Gasen auch mit mittlerer freier Weglänge bezeichnet werden könnte, der aber in engem Zusammenhang mit der Dämpfung und dem logarithmischen Dekrement steht. Man kann sich den Kristall zusammengesetzt denken aus miteinander gekoppelten Oszillatoren, deren Kopplung allerdings sehr schwach und deren Dämpfung gering ist. Wärmeleitung in Kristallen ist nichts anderes als Fortpflanzung von Schwingungen der Oszillatoren durch den Kristall, wobei sich diese Schwingungen den Eigenschwingungen überlagern müssen. Bei Periklas ist die gute WLF durch den hochsymmetrischen Aufbau bedingt, das kubische Kristallgitter setzt der Fortpflanzung der Wärmeschwingungen wenig Widerstand entgegen. Die Wärmeleitung wird außerdem noch dadurch begünstigt, daß die aus Mg- und O-Atomen bestehenden Oszillatoren ungefähr gleiches Atomgewicht aufweisen und dadurch keine stark asymmetrischen Schwingungen entstehen. Setzt man in die obige Formel die entsprechenden Werte für Periklas ein, so bekommt man für den der mittleren freien Weglänge entsprechenden Wert $L = 300 \text{ \AA}$. Dies entspricht etwa 80 Atomabständen im Periklas. Bei Quarzglas ist vergleichsweise nur mit einem Wert von 5 \AA zu rechnen. Zwanglos ergibt sich auch die Abnahme der WLF mit steigender Temperatur, da sich bei höheren Temperaturen die Schwingungsamplituden vergrößern, anharmonische Schwingungen entstehen, die miteinander interferieren, und die so die Fortpflanzung der Wärme in steigendem Maße behindern. Quantitativ läßt sich die WLF von der Temperatur nur sehr schwer berechnen. Einige Ansätze sind gemacht worden, jedoch gelten diese meist nur in einem kleinen Temperaturintervall. Für nicht zu große Bereiche gilt die Beziehung λ ist proportional $\frac{1}{T}$ (T = Temperatur) bzw. $\lambda = \text{prop.} \frac{1}{T} + \text{Konstante}$.

Interessant ist der Vergleich zwischen den experimentell gefundenen WLF-Werten an Periklas-Einkristallen und den an sehr dichten polykristallinen MgO gefundenen. In Abb. 4 sind Angaben aus der Arbeit von Kingery, Francl, Coble & Vasilos über die Wärmeleitfähigkeit von MgO mit einem Raumgewicht zwischen 3.30 und 3.49 und einer Porosität zwischen 3 und 8 % eingetragen.

Die WLF dieses polykristallinen Aggregates liegt, wie nicht anders zu erwarten, unter den in dieser Arbeit angeführten WLF-Werten von Periklas-Einkristall. Unter Berücksichtigung der Formel von Loeb, die später noch angeführt werden soll, wurde auf die WLF der Porosität 0 zurückgerechnet, wobei sich in Abb. 4 die Kurve 3 ergab, die praktisch mit der WLF-Kurve des Einkristalles übereinstimmt. Dies bedeutet, daß Phasengrenzen, wie sie bei einem polykristallinen Aggregat in einer Vielzahl auftreten, für die WLF im untersuchten Bereich keinen merklichen

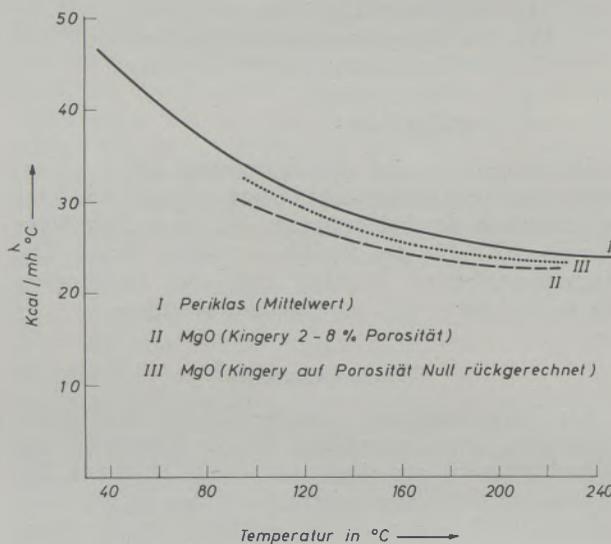


Abb. 4

Vergleich der WLF von Periklas-Einkristallen mit der WLF von dichtem polykristallinen MgO

Widerstand darstellen. Indirekt ist diese Übereinstimmung ein Beweis hierfür, daß die Kristallorientierung im Periklas auf die WLF keinen Einfluß hat, da bei einem polykristallinen Stoff, wie er von Kingery untersucht wurde, sämtliche Kristallrichtungen gleichmäßig vorkommen müssen. Diese Richtungsunabhängigkeit der WLF war allerdings bei dem kubisch kristallisierenden Periklas von vornherein anzunehmen.

Die WLF-Zahlen von Periklas, dem Hauptbestandteil vom reinen Magnesitstein, sollen nun mit der Leitfähigkeit eines normalen Produktionssteines aus Schmelzmagnesia verglichen werden. Die WLF-Bestimmung für diesen Schmelzmagnesit erfolgte mit einer absoluten Methode, über die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll. In Abb. 5 sind beide Leitfähigkeiten aufgetragen.

Zur Charakterisierung des Steines sei angeführt, daß er neben einem MgO-Gehalt von 90 % etwa 5 % Fe_2O_3 , 1.5 % SiO_2 , 2.5 % CaO und 1 % Al_2O_3 enthielt, ein Raumgewicht von 3.08 hatte und eine Porosität von 15 % aufwies. Wie oben erwähnt, wurde von Kingery eine von Loeb entwickelte Formel dazu benutzt, den Einfluß der Restporosität seiner Probekörper auf die WLF zu eliminieren (6). Die von Kingery errechnete WLF von Periklas der

Porosität σ stimmte sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert für Periklas-Einkristall überein. Diese Formel soll versuchsweise nun dazu dienen, den Einfluß der Poren auf die WLF in Verhältnis zu setzen zum Einfluß der 10% Fremdstoffe im Schmelzmagnesia-Stein. Die Loeb'sche Formel lautet wie folgt:

$$\lambda_p = \lambda_k(1 - P_Q) + \frac{P_Q}{\frac{P_L \lambda_k}{4\sigma\epsilon\gamma d T^3} + 1 - P_L}$$

- λ_p = WLF des porigen Körpers
 λ_k = WLF des kompakten Körpers
 P_Q = Verhältnis d. Porenquerschnitt zum Probekörperquerschnitt normal zum Wärmefluß
 P_L = P_Q nur //z. Wärmefluß
 σ = Boltzmann-Konstante der Strahlung
 ϵ = Emissionsvermögen
 γ = geometrischer Porenfaktor
 T = absolute Temperatur
 d = mittlerer Porendurchmesser

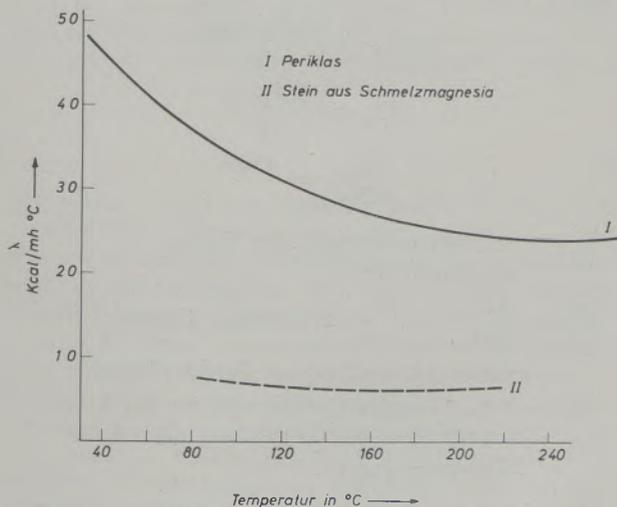


Abb. 5

Vergleich der WLF von Periklas mit derjenigen eines Steines aus Schmelzmagnesia

Diese Formel vereinfacht sich in unserem Fall auf die Beziehung $\lambda_p = \lambda_k \cdot (1 - P_Q)$, da zufolge des vernachlässigbaren Strahlungsanteiles der Faktor $\frac{P_L \lambda_k}{4\sigma\epsilon\gamma d T^3}$ der obigen Formel groß wird, so daß das zweite Glied nur einen Korrekturfaktor darstellt. Setzt man für P_Q entsprechend der Porosität von 15% den Wert 28% ein, betrüge die WLF des porenlosen Steines bei 100 °C anstatt 7 kcal/mh °C 9.0 kcal/mh °C, ein gegenüber der WLF von Periklas um mehrere hundert Prozent zu niedriger Wert. Man könnte dies so deuten, daß die Hauptursache für die verringerte WLF nur in den Verunreinigungen liegt. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, da für den die WLF verringernden Effekt neben den Gehalten an Kieselsäure, Kalk und Tonerde nur das Fe_2O_3 in Frage kommt. Letzteres verbindet sich mit Periklas und liegt im Stein als Magnesiumferrit vor, das kubisch

kristallisiert und mit Periklas vollkommen mischbar ist. Untersuchungen an Steinen mit und ohne Magnesiumferrit zeigten bezüglich der WLF keine wesentlichen Unterschiede, weshalb das Magnesiumferrit keineswegs für die überaus große WLF-Verminderung verantwortlich gemacht werden kann.

Man kann aus dem Vorangegangenen nur den Schluß ziehen, daß die Loeb'sche Formel für Steine, deren Hauptbestandteil wohl der Periklas ist, die aber in geringer Anzahl auch SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - und MgO -Verbindungen aufweisen, nicht angewendet werden kann. Da die Formel auch nicht annäherungsweise stimmt, kann sie wohl nur bei polykristallinen Aggregaten geringer Porosität und definierter Porenform angewendet werden. Zur Illustration seien zwei Anschliffbilder eines Schmelzmagnesiasteines gezeigt, die erkennen lassen, daß die Periklase den Hauptbestandteil des Steines bilden, daß Dikalziumsilikat (Ca_2SiO_4) zwickelfüllend vorliegt und Magnesiumferrit in Form von keimförmigen Entmischungen in den Periklasen zu erkennen ist (Abb. 6).

Die Porenformen sind sehr unregelmäßig (Abb. 7).

Es ist als sicher anzunehmen, daß sowohl bei niedrigen Temperaturen, als auch noch vielmehr bei hohen Temperaturen, wo der Strahlungsanteil am Wärmetransport nicht mehr vernachlässigbar ist, keine theoretischen Aussagen über das WLF-Verhalten von Produktionssteinen zu machen sind und man auch in Zukunft auf die experimentell gefundenen Werte angewiesen sein wird. Faktoren wie die Porosität, die Porenform und die Verunreinigungen sind geeignet, die WLF der Grundbestandteile praktisch zu überdecken.

Fehlerabschätzung

Stimmen die mit dem oberen und unteren Eichkörper erhaltenen WLF-Werte für den Probekörper gut überein, weist dies auf eine exakte Messung hin. In unserem Fall war die Übereinstimmung in den meisten Fällen besser als 4%, Fehler können bei

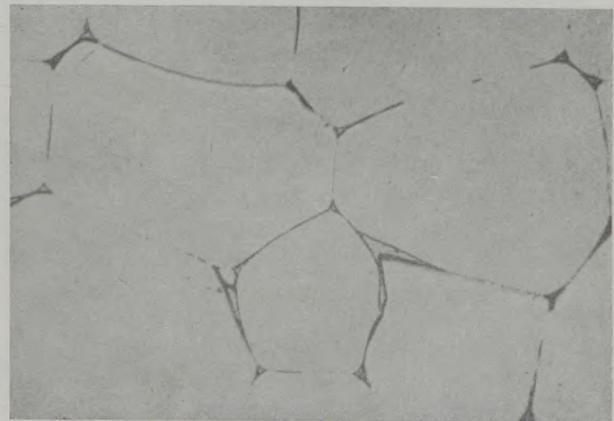


Abb. 6

Anschliffbild eines Schmelzmagnesiasteines

250x

der beschriebenen Anordnung durch den Einfluß der durch Strahlung transportierten Wärme entstehen. Da sowohl Wärme von den einzelnen Objekten an

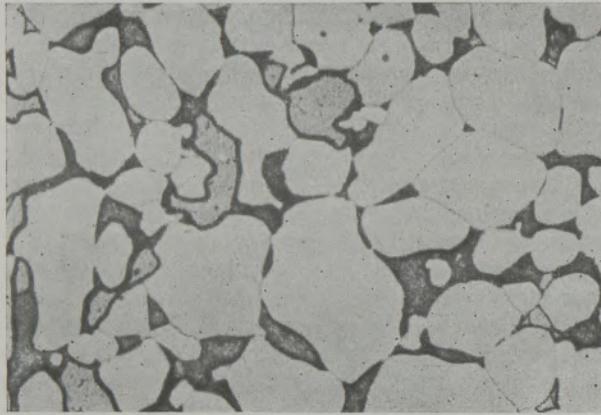


Abb. 7

Anschliffbild eines Schmelzmagnesiasteines 250x

die Umgebung abgestrahlt wird, als auch zufolge der durchsichtigen Kristalle und Eichkörper ein Wärmetransport durch Strahlung zwischen den Silberblöcken möglich ist, soll dieser Einfluß rechnerisch abgeschätzt werden. Das Stefan Boltzmann'sche Strahlungsgesetz lautet wie folgt:

$$\Phi_r = \varepsilon \sigma F_1 T^4$$

ε = Emissionsvermögen
 F_1 = abstrahlende Fläche
 T = absolute Temperatur
 σ = Boltzmann-Konstante = $4.96 \cdot 10^{-8}$ kcal/hm² °C⁴
 Φ_r = Wärmestrahlung

Für nicht zu großes ΔT gilt folgende Beziehung:
 $\Delta\Phi = 4\varepsilon\sigma F_1 T^3 \Delta T_1$.

Der durch die Meßanordnung fließende Wärmestrom $\Delta Q = \frac{\lambda_p F_2 \Delta T_2}{d}$. Das Verhältnis Wärmeleitungsanteil zu Strahlungsanteil ist demnach durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\Phi} = \frac{\lambda_p F_2 \Delta T_2}{4\varepsilon\sigma F_1 \Delta T_1 d T^3}$$

Setzt man nachstehend angeführte numerische Werte in diese Beziehung ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\Phi} = \frac{10^{10}}{T^3}$$

$\varepsilon \sim 0.05$ (Emissionsvermögen für poliertes Silber)

$\lambda_p \sim 30$ (WLF von Periklas)

$\sigma = 4.96 \cdot 10^{-8}$ (kcal/hm² °C⁴)

$d \sim 0.005$ m (Dicke des Periklases)

$F_1 \sim 0.003$ m² (abstrahlende Fläche)

$F_2 \sim 0.0005$ m² (Fläche des Periklases)

$\Delta T_1 \sim 5$ °C (Temperaturdifferenz zwischen Silberblock und angestrahelter Kupferhaube)

$\Delta T_2 \sim 5$ °C (Temperaturdifferenz am Periklaskristall).

Für $T = 500^\circ$, was etwa 230°C entspricht, sind die durch die Wärmestrahlung bedingten Verluste kleiner als 1 %. Eine ähnliche Abschätzung kann auch für die Wärmemenge, die durch Strahlung im Periklas transportiert wird, angestellt werden. Auch hier beträgt der Anteil an Strahlungswärme weniger als 1 %.

Die durch die Thermoelemente abgeführte Wärmemenge kann größenordnungsmäßig ebenfalls abgeschätzt werden:

$$\Delta Q_{Th} = \frac{\lambda_{Th} F_{Th} \Delta t_{Th}}{d_{Th}}$$

$$\Delta Q_p = \frac{\lambda_p F_p \Delta t_p}{d}$$

$$\frac{\Delta Q_p}{\Delta Q_{Th}} = \frac{2500}{1}$$

$\lambda_{Th} \sim 50$ (Wärmeleitfähigkeit für Thermoelementdraht)

$\frac{F_{Th}}{F_p} \sim \frac{0.2}{500} = \frac{1}{2500}$ (Verhältnis Thermoelementquerschnitt zu Periklasfläche)

$\Delta t_p \sim 5$ °C (Temperaturdifferenz am Periklas)

$\Delta t_{Th} \sim 50$ °C (Temperaturdifferenz am Thermoelement)

Die durch die Thermoelemente abgeführte Wärmemenge beträgt höchstens 0.4 % des durch die Meßanordnung fließenden Wärmestromes. Es kann bei den angewendeten Temperaturen sowohl der Einfluß der Temperaturstrahlung als auch der durch die Länge der Thermoelemente abgeleitete Wärmestrom vernachlässigt werden. Der mittlere relative Fehler, mit dem das Ergebnis behaftet ist, beträgt unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen nach der bekannten Beziehung aus der Fehlerrechnung ± 5 %, wenn der WLF-Wert des Glaseichkörpers als genau angesehen wird. Für den Fall, daß man annimmt, daß der Eichwert für das Glas ebenfalls mit einer Ungenauigkeit von ~ 5 % behaftet ist, erhöht sich der relative Fehler auf ± 7 %.

Zusammenfassung

Eine Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von kleinen Kristallen wird beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine Vergleichsmethode, wobei die gesamte Meßvorrichtung evakuierbar ist

und dadurch Fehler durch Konvektionsströmungen vermieden werden. Ein geeignetes Kontaktmittel verringert die Temperatursprünge zwischen den einzelnen Kontaktstellen auf einen vernachlässigbar kleinen

Wert. Die gefundenen Wärmeleitfähigkeitswerte stimmen gut mit den Angaben aus der Literatur für polykristalline Aggregate überein. Der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit von Einkristallen und der Leitfähigkeit eines Schmelzmagnetitsteines, der abgesehen von geringfügigen Verunreinigungen aus demselben Grundmaterial besteht und eine Porosität von etwa 15 % aufweist, beträgt bei 100 °C mehrere 100 %. Es ist auch annäherungsweise nicht möglich,

mathematische Beziehungen aufzustellen, die gestatten, aus der Wärmeleitfähigkeit der Periklas-Einkristalle auf die Wärmeleitfähigkeitszahl eines zum Großteil aus Periklas bestehenden Schmelzmagnetitsteines zu schließen. Man wird voraussichtlich auch in Zukunft sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen auf die experimentell erhaltenen Werte angewiesen sein.

Summary

Description of an apparatus for determining the thermal conductivity of small crystals. It deals with a method of comparison, at which the entire apparatus can be evacuated, thus eliminating errors which might be caused by flow of heat due to convection. By a suitable substance of contact the interfacial temperature differences could be reduced to a negligibly small value. The values of thermal conductivity found in this manner are in good conformity with the data found in bibliography for polycrystalline aggregates. The difference in conductivity between single crystals and the conductivity of melted

magnesite bricks which consist — aside from insignificant impurities — of the same base material at a porosity of about 15% amounts to several hundred percent at 100 °C. It is impossible to establish even approximate mathematical relations which would permit to conclude from the thermal conductivity of the periclase single crystals to the thermal conductivity of a melted magnesite brick which consists largely of periclase. To all probability one will have to depend also in the future on values obtained by experiments at low as well as at high temperatures.

Résumé

L'auteur décrit un appareil pour déterminer la conductibilité thermique de petits cristaux. Il s'agit d'une méthode de comparaison où tout l'appareil sera évacué éliminant donc des erreurs causées éventuellement par convection. Par un moyen approprié de contact les variations rapides de température entre des points individuels de contact se réduisent à une petite valeur négligeable. Les valeurs trouvées de la conductibilité calorifique s'accordent bien avec les indications dans la littérature sur les agrégats polycristallins. La différence entre la conductibilité des monocristaux et la conductibilité d'une brique de magnésie fondue qui a part des

impuretés insignifiantes est constituée de la même matière de base et présente une porosité d'environ 15 % se monte à plusieurs 100 % à 100 °C. Même approximativement il est impossible d'établir des relations mathématiques permettant de conclure de la conductibilité thermique de monocristaux de périclase à la conductibilité calorifique d'une brique de magnésie fondue et constituée en majeure partie de périclase. On devra probablement dépendre également à l'avenir aux valeurs obtenues expérimentalement soit à des températures basses soit à des températures élevées.

Literaturverzeichnis

1. Milton Adams, Am. Cer. Soc. Vol. 37 Nr. 2/1954, S. 74—79.
2. Francl, J., u. W. D. Kingery, Am. Cer. Soc. Vol. 37, Nr. 2/1954, S. 80—84.
3. Kingery, W. D., J. Francl, R. L. Coble u. A. T. Vasilos, Am. Cer. Soc. Vol. 37, Nr. 2/1954, S. 107—110.
4. Andrew D. Stuckes u. R. P. Chasmar (Research Department, Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., Manchester).
5. H. E. Swanson, H. E., & E. Taty, Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Nat. Bur. Stand. Circ. 539 (1953), Vol. I.
6. Loeb, Arthur, Am. Cer. Soc., Vol. 37, Nr. 2/1954, S. 96—99.