

# Elektromagnetische Levitation en miniature

VON

Carsten Bühner

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im  
Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

im Oktober 1995

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. K. Maier  
Korreferent: Prof. Dr. M. Forker

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Keimbildung in Metallschmelzen . . . . .	2
2.1.1	Homogene Keimbildung . . . . .	2
2.1.2	Heterogene Keimbildung . . . . .	3
2.2	Elektromagnetische Levitation . . . . .	3
2.3	Der Begriff der Suszeptibilität . . . . .	6
2.3.1	Allgemeine Darstellung . . . . .	6
2.3.2	Geordnete Spinstrukturen . . . . .	7
2.3.3	Verhalten bei Temperaturänderungen . . . . .	8
2.4	Phasendiagramme . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Experimentelle Anforderungen</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>14</b>
4.1	Die HF-Levitationsanlage . . . . .	14
4.2	Temperaturmessung . . . . .	18
4.2.1	Pyrometrie . . . . .	18
4.2.2	Das Gerät . . . . .	19
4.2.3	Temperaturkalibrierung . . . . .	20
4.3	Die Faradaywaage . . . . .	20
4.3.1	Prinzip . . . . .	21
4.3.2	Aufbau . . . . .	21
4.4	Die Datenaufnahme . . . . .	22

<b>5</b>	<b>Die Meßergebnisse</b>	<b>25</b>
5.1	Magnetisierung an $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . . . . .	25
5.1.1	Messung . . . . .	25
5.1.2	Auswertung . . . . .	29
5.2	Anwendungsmöglichkeit für die PAC . . . . .	33
5.2.1	Bisherige Messungen . . . . .	33
5.2.2	$^{111}\text{In}$ , eine mögliche Sonde . . . . .	33
5.2.3	Messungen . . . . .	34
5.2.4	Ergebnisse . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>38</b>
6.1	Die Funktion der Kurzwellenlevitation . . . . .	38
6.2	Auswirkungen auf die PAC . . . . .	39
6.3	Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung . . . . .	40
6.4	Ausblick . . . . .	41
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>43</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung</b>	<b>44</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Bisher schien es, daß weitreichende Ordnung, wie z.B. Ferromagnetismus, an die feste Phase gebunden ist. Im Heisenbergmodell ist die Austauschenergie zwischen den Trägern lokaler magnetischer Momente stark vom interatomaren Abstand abhängig. Unterhalb der Curie-Temperatur  $T_c$  führt dies bei Ferromagneten zu weitreichenden Ordnungsstrukturen, oberhalb derselben verhindern thermische Bewegungen die Ausbildung. Es gibt jedoch kein Argument, daß der Entstehung einer magnetischen Fernordnung im flüssigen Zustand widerspricht.

Das System  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  weist ein Minimum der Differenz zwischen Schmelztemperatur und Curie-Temperatur der festen Phase bei  $x = 20$  auf. Durch die Unterkühlung einer  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze unter den Curie-Punkt der festen Phase wurden erstmals Hinweise auf magnetische Fernordnung in flüssigen Metallschmelzen entdeckt [PMH<sup>+</sup>94].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Unterkühlung unter den kritischen Bereich der Curie-Temperatur und eine Quantifizierung des auftretenden Magnetismus zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wird eine HF-Levitationsanlage im Kurzwellenbereich konstruiert, an der Magnetisierungsmessungen mit einer automatisch abgleichenden Faradaywaage durchgeführt werden. Die aus der Bedingung für tiefere Unterkühlbarkeit folgende Verkleinerung der Probedimension erlaubt außerdem das Studium innerer Felder mit kernphysikalischen Meßmethoden wie der gestörten Winkelkorrelation (PAC<sup>1</sup>). Erste Testmessungen zeigten, daß die Standardsonde  $^{111}\text{In}$  aus CoPd-Schmelzen im unterkühlten Bereich nicht ausdampft.

---

<sup>1</sup>perturbed angular correlation

## Kapitel 2

# Physikalische Grundlagen

### 2.1 Keimbildung in Metallschmelzen

Der Erstarrungsvorgang einer unterkühlten Schmelze beruht auf Keimbildung und einer durch diesen Keim induzierten Zustandsänderung, der Kristallisation. Aufbauend auf Annahmen von Becker und Döring [BD35] haben Turnbull und Fisher [TF49] eine Theorie entwickelt, die die Einleitung des Erstarrungsprozesses beschreibt. Eine Übersicht und die experimentelle Bestätigung dieser Darstellung findet sich in [Tur52].

#### 2.1.1 Homogene Keimbildung

Eine Metallschmelze, die unter die Schmelztemperatur  $T_m$  abgekühlt wird, muß nicht notwendigerweise bei dieser Temperatur kristallisieren. Für diesen Prozeß ist zunächst die Bildung eines Keimes notwendig, der schließlich wachsen kann und somit die Erstarrung einleitet. Eine der aktuellen Theorien geht von einer zufälligen Bildung atomarer Cluster in der Schmelze aus, die bereits eine ähnliche Ordnung aufweisen können wie die feste Phase [TF49].

Im Falle der homogenen Keimbildung, d.h. Bildung eines Keimes ohne die katalytische Wirkung von Fremdkörpern [Tur50], kann die Entstehungsfrequenz  $I_h$  von Keimen pro Volumen beschrieben werden durch:

$$I_h = n \cdot K_h(T) \quad (2.1)$$

$K_h$  von materialspezifischen Parametern und der Temperatur  $T$  abhängige Funktion  
 $n$  Anzahl der Atome pro Volumen in der Flüssigkeit

Diese Beschreibung ist gültig für kugelförmige Proben und geht von sphärischen Clustern aus. Diese Bedingungen sind in den Experimenten in guter Näherung erfüllt.

### 2.1.2 Heterogene Keimbildung

Ähnlich wie die homogene Keimbildung läßt sich der heterogene Fall beschreiben. Hier ist es per Definition ein katalytischer Fremdkörper, der zur Keimbildung führt; dies können Anlagerungen (z.B. Metalloxide) auf der Oberfläche, ebenso Tiegelwände o.ä sein.

Auch bei der heterogenen Keimbildung läßt sich eine Entstehungsfrequenz  $I_s$  definieren. In diesem Fall ist die Kontaktfläche der Schmelze mit dem Fremdkörper entscheidend:

$$I_s = n_s \cdot f(\Theta) \cdot K_s(T) \quad (2.2)$$

$K_s$	von materialspezifischen Parametern und der Temperatur $T$ abhängige Funktion
$f(\Theta)$	berücksichtigt die Benetzungseigenschaften
$\Theta$	Benetzungswinkel
$n_s$	Anzahl der Atome in der Flüssigkeit pro Flächeneinheit, die in Kontakt mit dem Fremdkörper stehen

[Tur52] hat experimentell bestätigt, daß die heterogene Keimbildung hauptsächlich durch Verunreinigungen an der Oberfläche einer Probe ausgelöst wird, was die Beschreibung von  $I_s$  mit Gl. 2.2 rechtfertigt.

[Gil89] hat außerdem gezeigt, daß die heterogene Keimbildung der homogenen gegenüber dominierend ist, sie stellt daher den limitierenden Faktor für tiefe Unterkühlungen dar.

Meist werden Proben im Tiegel erhitzt, anschließend läßt man sie abkühlen. Das Tiegelmateriale führt dabei zu heterogener Keimbildung an den Grenzflächen, wodurch Unterkühlungen begrenzt sind. Eine Möglichkeit besteht darin, gering benetzende Materialien zu wählen, so daß der Faktor  $f(\Theta)$  in Gl. 2.2 klein wird. Eine andere Technik, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam, wird im folgenden vorgestellt.

## 2.2 Elektromagnetische Levitation

Da die heterogene Keimbildung ausschließlich durch Kontakt mit Fremdoberflächen (z.B. Tiegelwände) verursacht wird, ist die Verwendung eines berührungsfreien Verfahrens wünschenswert. Hier bietet die elektromagnetische Levitation die Möglichkeit, das Probenmaterial tiegelfrei zu prozessieren und gleichzeitig zu erhitzen.

Das Verfahren basiert auf elektromagnetischer Induktion von Ringströmen in einer (metallischen) leitenden Probe. Diese Ströme wiederum wirken nach der

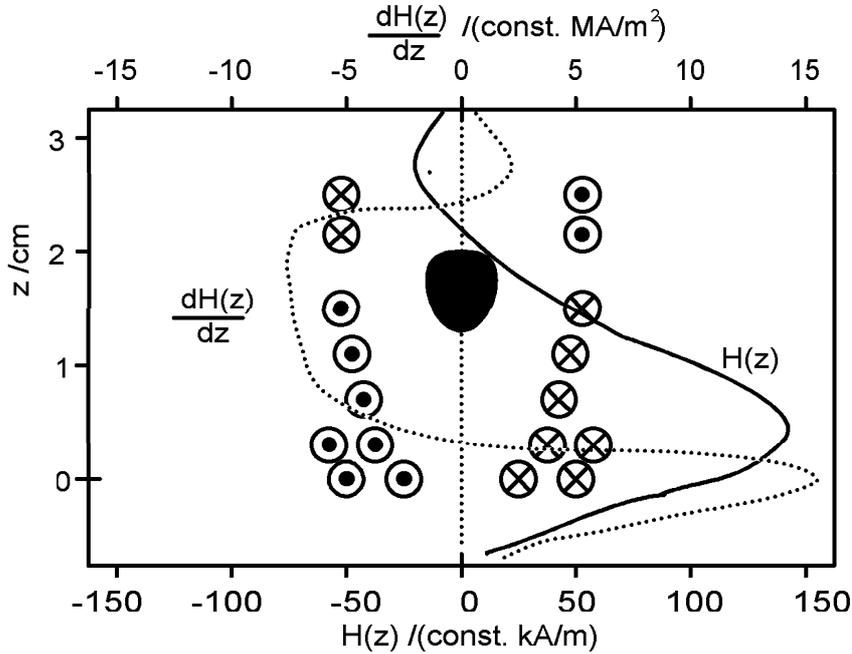


Abbildung 2.1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER LEVITATIONSSPULE MIT DARIN SCHWEBENDER PROBE. DIE DURCHGEZOGENE LINIE ZEIGT DIE AMPLITUDE DES MAGNETFELDES  $H(z)$ , DIE GESTRICHELTE DEN FELDGRADIENT  $\frac{dH(z)}{dz}$  IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SCHWEBEHÖHE  $z$  AUF DER SYMMETRIEACHSE.

Lenzschen Regel dem induzierenden Feld entgegen; es kommt zu einer abstoßenden Kraft, und die Probe wird in Bereiche geringerer Feldstärke gedrängt.

Im Falle einer konisch geformten Spule ist diese Kraft der Gewichtskraft entgegengerichtet und kann sie bei ausreichend hohem Spulenstrom kompensieren: die Probe schwebt (vgl. Abb 2.1). Für nicht ferromagnetische Materialien<sup>1</sup> findet man [FJ65] für diese Levitationskraft  $F_L$ :

$$F_L = \text{const.} \cdot G(x) r^3 (\vec{H} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} \quad (2.3)$$

mit:

$$G(x) = 1 - \frac{3}{2x} \cdot \frac{\sinh(2x) - \sin(2x)}{\cosh(2x) - \cos(2x)} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \vec{H} &: \text{äußeres Magnetfeld} \\ r &: \text{Probenradius} \\ x = \frac{r}{\delta} & \quad (2.5) \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \sigma}} : \text{Skintiefe} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \sigma &: \text{el. Leitfähigkeit} \\ \mu_0 &: \text{Induktionskonstante} \\ f &: \text{Frequenz} \end{aligned}$$

<sup>1</sup>bzw. oberhalb des Curiepunktes für Ferromagneten

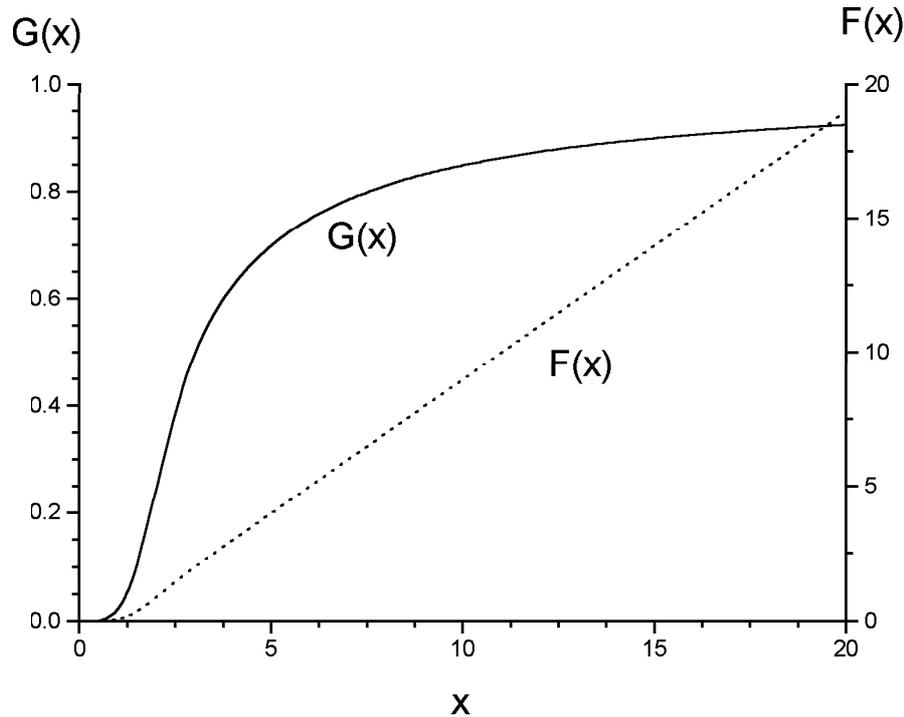


Abbildung 2.2: VERLAUF DER KORREKTURFUNKTIONEN  $G(x)$  UND  $F(x)$ .  
 MAN BEACHT E DIE SÄTTIGUNGSEIGENSCHAFT VON  $G(x)$  IM GEGENSATZ ZUR KORREKTUR DER LEISTUNGS-AUFNAHME  $F(x)$ .  $x = \frac{r}{\delta}$  IST DER QUOTIENT AUS PROBENRADIUS UND SKINTIEFE.

Über der eigentlichen Spule sind zusätzlich Gegenwicklungen angebracht (s. Abb. 2.1). Diese führen neben den Doppelwindungen im unteren Spulenbereich zu einem erhöhten Feldgradienten, man erhält eine größere Tragekraft. Im Idealfall ist das Feldminimum im Bereich zwischen den oberen und unteren Windungen, die Probenposition ist dort stabil.

Die Korrekturfunktion  $G(x)$  beschreibt den Einfluß der Skintiefe und des Probenradius, der Verlauf ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Man sieht, daß  $G(x)$  in Sättigung geht. Da das Verhältnis  $x = \frac{r}{\delta}$  mindestens so groß gewählt werden muß, daß die Levitationskraft die Gewichtskraft kompensieren kann, existiert eine untere Grenze für  $x$ .

Die induzierten Ringströme erhitzen aufgrund des Materialwiderstandes die Probe, für die Leistungsaufnahme gilt [FJ65]:

$$P_L = \text{const.} \cdot \rho(T) r F(x) \vec{H}^2 \quad (2.7)$$

mit:

$$F(x) = x \frac{\sinh(2x) + \sin(2x)}{\cosh(2x) - \cos(2x)} - 1 \quad (2.8)$$

$\rho(T)$  : spezifischer elektrischer Widerstand  
 der Probe in Abhängigkeit  
 von der Temperatur  $T$

## 2.3 Der Begriff der Suszeptibilität

Es gelten folgende Bezeichnungen:

$\vec{B}$  : magnetische Induktion oder Flußdichte  
 $\vec{H}$  : magnetische Feldstärke  
 $\vec{M}$  : Magnetisierung  
 $\mu_r$  : Permeabilitätszahl  
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$  : Induktionskonstante

### 2.3.1 Allgemeine Darstellung

In Materie wird der Zusammenhang zwischen Magnetfeld und der Flußdichte beschrieben durch:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (2.9)$$

Führt man die Magnetisierung  $\vec{M}$  eines festen Körpers ein und nutzt den Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Magnetisierung  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ , so läßt sich Gl. 2.9 schreiben:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H}(1 + \chi) \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $\chi$  die Suszeptibilität.

Gl. 2.10 ist eine allgemeine Definition, die keine Aussage über den eigentlichen Entstehungsvorgang der Magnetisierung trifft.

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern sind hauptsächlich bestimmt durch die elektronische Struktur [KL92]. Man kann zunächst eine grundsätzliche Einteilung der magnetischen Eigenschaften eines Materials in *diamagnetische* und *paramagnetische* Stoffe treffen. Makroskopisch zeigt sich Diamagnetismus darin, daß solche Körper aus einem inhomogenen Magnetfeld herausgedrängt werden, also die Magnetisierung antiparallel zum Feld ausgerichtet ist<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>das Prinzip der elektromagnetischen Levitation beruht auf einem analogen Effekt, dem diamagnetischen Schweben

Während dieser Effekt an die Bahnmomente der Elektronen<sup>3</sup> gekoppelt ist, liegt die Ursache für Paramagnetismus in der parallelen Ausrichtung der Spinmomente zum Magnetfeld. Dementsprechend werden diese Substanzen auch in ein inhomogenes Feld hineingezogen. Voraussetzung für das Auftreten von Paramagnetismus sind natürlich ungepaarte Spinmomente der Elektronen.

In Gl. 2.10 wurde eine Größe definiert, die sich als geeignet erwiesen hat, diese Eigenschaften zu charakterisieren, die *Suszeptibilität*:

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \quad (2.11)$$

Entsprechend der Ausrichtung der Magnetisierung ist:

$$\begin{aligned} \chi < 0 & \quad \text{für diamagnetische Substanzen} \\ \chi > 0 & \quad \text{für paramagnetische Substanzen} \end{aligned}$$

Da diamagnetische Stoffe nicht Thema dieser Arbeit sind, sei auf weiterführende Literatur [KL92] verwiesen und im folgenden auf eine weitere Diskussion verzichtet.

### 2.3.2 Geordnete Spinstrukturen

Zeigt eine Substanz nicht nur bei Anlegen eines äußeren Feldes ein magnetisches Moment, sondern auch im feldfreien Raum, so spricht man von spontaner Magnetisierung. Wie im Fall des Paramagnetismus gilt für die Suszeptibilität  $\chi > 0$ .

Die Spinausrichtung beruht auf der Austauschenergie der Elektronen [Hei26, Dir26]. Diese Aussage beinhaltet auch, daß eine quantenmechanische Behandlung notwendig ist, da klassisch der Elektronenspin und seine Wechselwirkungen nicht erklärbar sind. Im Heisenberg Modell lautet der Operator der Austauschenergie [Hei26]:

$$\hat{H}_{Heis} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j \quad (2.12)$$

$\hat{S}_i, \hat{S}_j$  : Spinoperatoren der Elektronen  $i, j$

wobei  $J_{ij}$  das Austauschintegral zweier Elektronen  $i$  und  $j$  ist. Für Ferromagnete gilt  $J_{ij} > 0$ , d.h. eine parallele Spinstellung wird bevorzugt, und es kommt zu spontaner Magnetisierung. Cobalt und Eisen sind bekannte Beispiele für den Ferromagnetismus, allerdings ist das Heisenbergmodell für eine quantitative Beschreibung bei diesen Übergangsmetallen nicht ausreichend. Eine genauere Kenntnis der Bandstruktur ist notwendig (für detailliertere Ausführungen siehe z.B. [KL92]).

---

<sup>3</sup>Die klassische Sichtweise geht von induzierten Kreisströmen aus, die Bahnen der Elektronen werden beeinflußt

### 2.3.3 Verhalten bei Temperaturänderungen

Die Spinordnung hängt empfindlich von der thermischen Bewegung der Teilchen ab. Mit steigender Temperatur wirkt die thermische Energie der Wechselwirkung zunehmend entgegen, die Magnetisierung wird kleiner. Sobald die thermische Energie die Austauschenergie überwiegt, findet ein Übergang zum Paramagnetismus statt, die spontane Magnetisierung wird aufgehoben; die zugehörige kritische Temperatur wird mit *Curie-Temperatur*  $T_c$  bezeichnet.

Man unterscheidet bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung drei Bereiche:

$$\begin{aligned} T < T_c & \quad \text{ferromagnetischer Bereich} \\ T \approx T_c & \quad \text{kritischer Bereich} \\ T \gg T_c & \quad \text{Hochtemperaturbereich} \end{aligned}$$

Sehr unterschiedliches Verhalten bei Temperaturänderung macht eine Betrachtung der einzelnen Intervalle notwendig.

Für hohe Temperaturen ( $T \gg T_c$ ) wird die Abhängigkeit mit einem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben, es liegt paramagnetisches Verhalten vor:

$$\chi(T) \propto \frac{C}{T - T_c} \quad (2.13)$$

mit  $C$ : Curie-Konstante

Aus einer Auftragung  $\chi^{-1}(T)$  gegen  $T$  läßt sich mittels linearer Regression die Curie-Temperatur extrapolieren. Da die Extrapolation aus dem Bereich des Paramagnetismus erfolgt, bezeichnet man diesen Wert auch als *paramagnetische Curie-Temperatur*  $T_c^p$ .

Für  $T < T_c$  ist die Suszeptibilität  $\chi(T)$  keine geeignete Größe der Beschreibung, und man stellt die Temperaturabhängigkeit der *spontanen Magnetisierung* mit Hilfe eines Skalengesetzes dar:

$$\vec{M}_{\text{spont}}(T) \propto (T - T_c)^\beta \quad (2.14)$$

Im kritischen Bereich dienen Magnetisierung und Suszeptibilität der Beschreibung:

$$\chi(T) \propto \frac{C}{(T - T_c)^\gamma} \quad \text{für } T > T_c \quad (2.15)$$

$$\vec{M}_{\text{spont}}(T) \propto H^{1/\delta} \quad \text{für } T \approx T_c \quad (2.16)$$

$\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  sind die kritischen Exponenten des Ferromagnetismus; es wurde für einige Ferromagnetika experimentell gezeigt, daß sie der Skalenrelation

$\gamma = \beta(\delta - 1)$  genügen [KL92]. Für das Heisenberg-Modell gilt:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1.387 \\ \beta &= 0.365 \\ \delta &= 4.803\end{aligned}$$

Der kritische Exponent  $\gamma$  zeigt im Experiment für steigende Temperaturen abfallende Werte. Für  $T > T_c$  konvergiert  $\gamma$  monoton gegen 1, wie zu erwarten, da der paramagnetische Bereich erreicht wird. Abweichend davon hat [Fä84] in Modell-Rechnungen zeigen können, daß  $\gamma(T)$  für amorphe Ferromagneten nicht monoton verläuft, sondern ein Extremum zeigt und dies mit experimentellen Daten bestätigt.

Die hier gefundene Curie-Temperatur entspricht derjenigen Temperatur, an der der magnetische Phasenübergang stattfindet, sie ist also die *ferromagnetische Curie-Temperatur*  $T_c^f$  und stimmt i.a. nicht mit der paramagnetischen überein. So ist in Gln. 2.14, 2.15, 2.16  $T_c$  durch  $T_c^f$  zu ersetzen.

## 2.4 Phasendiagramme

Der Zustand einer binären Legierung, bestehend aus den Konstituenten A und B, läßt sich in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Phasendiagramm ablesen. Die bestimmenden Parameter eines solchen Systems sind der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und den Stoffmengenanteil  $x_B$  der Komponente B. Es wird durch das *Gibbsche thermodynamische Potential* oder auch *freie Enthalpie*  $G(p, T)$  beschrieben:

$$G(p, T) = U + pV - TS$$

Oder auf die Stoffmenge Mol normiert:

$$g(p, T) = \frac{G(p, T)}{n}$$

mit:  $U$  : Innere Energie  
 $V$  : Volumen  
 $S$  : Entropie  
 $n$  : Anzahl der Mole in der betrachteten Probe

Zur Berechnung eines Zustandsdiagramms betrachtet man die molaren freien Enthalpien  $g$  der festen und flüssigen Phase. Ist  $g(p, T)$  minimal, so befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht.

Abbildung 2.3a zeigt eine Konstellation, bei der immer der flüssige Zustand der günstigere ist. Nun kann aber auch für festes  $p$  und  $T$  ein Schnittpunkt der Kurven vorliegen (s. Abb. 2.3b). In diesem Fall koexistieren beide Phasen für Konzentrationen zwischen den beiden Minima.

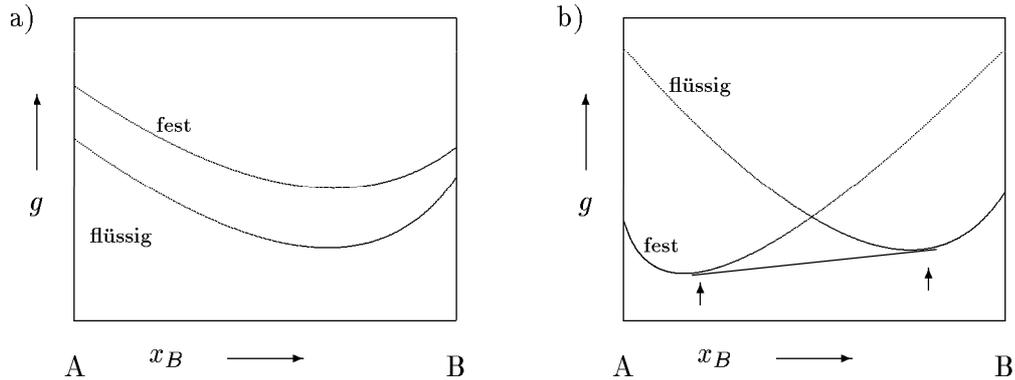


Abbildung 2.3:  $g(p, T)$  bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenbruchteil der Komponente B.

- a) Hier ist für den gesamten Konzentrationsbereich der flüssige Zustand bevorzugt.  
 b) Im Bereich zwischen den Minima (Pfeile) liegen flüssige und feste Phase gleichzeitig vor.

Für die freie Enthalpie von Substitutionslegierungen<sup>4</sup> gilt näherungsweise (s. z.B. [Kop89]):

$$g = Lz(1 - x_B)x_B E_s + (f_1(T)(1 - x_B) + f_2(T)x_B) + RT((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln(x_B)) \quad (2.17)$$

- mit:  $L$  : Avogadrozahl  
 $R$  : allgemeine Gaskonstante  
 $z$  : Anzahl nächster Nachbarn  
 $f_1, f_2$  : legierungsspezifische Funktionen,  
 die die Temperaturabhängigkeit beschreiben  
 $E_s$  : Energie, die bei Bildung eines Paares AB umgesetzt wird

Für  $E_s > 0$  wird Energie zur Verbindungsbildung aufgewendet, für  $E_s < 0$  wird bei der Mischung Energie frei<sup>5</sup>. Bei  $E_s = 0$  liegt vollständige Mischbarkeit vor.

Das Zustandsdiagramm kann nun für ein vorgegebenes System unter Kenntnis der in Formel 2.17 genannten Parameter aufgestellt werden. Im Prinzip werden die freien Enthalpien der flüssigen und festen Phase in Abhängigkeit der Konzentrationen berechnet und bei konstantem Druck die Temperatur variiert. Schließlich läßt sich für jede Temperatur der genaue Zustand des Systems ermitteln.

In der Praxis ist die Berechnung noch nicht möglich. Experimentelle Daten werden als Stützstellen benötigt, mit deren Hilfe dann das Phasendiagramm erstellt werden kann (s. z.B. [Han58, Ell65, Bak92]).

<sup>4</sup>d.h. Atome des Konstituenten B ersetzen Atome von A im gleichen Gitter und auf gleichen Positionen. Außerdem sei vorausgesetzt, daß sich die Konstituenten statistisch auf die Gitterplätze verteilen.

<sup>5</sup>Bei Metallen kann dies zu intermetallischen Verbindungen führen.

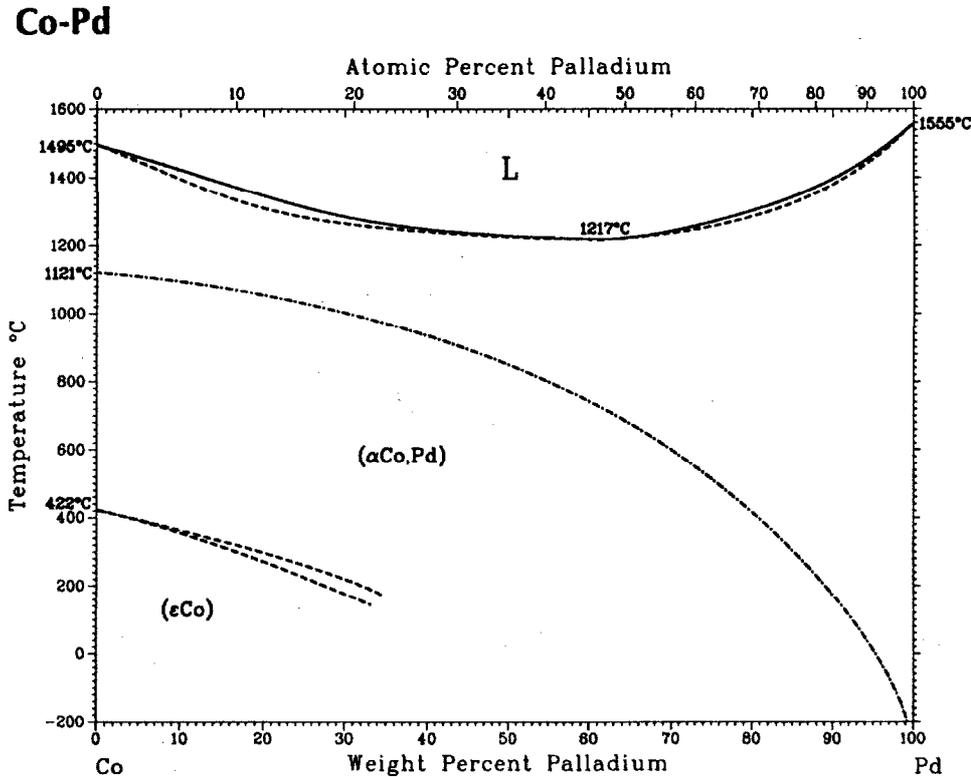


Abbildung 2.4: PHASENDIAGRAMM VON  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ . IM BEREICH  $T > 600^\circ\text{C}$  HAT DIE FESTE PHASE EINE KUBISCH-FLÄCHENZENTRIERTE STRUKTUR. DAS SYSTEM ZEIGT VOLLSTÄNDIGE MISCHBARKEIT ÜBER DEN GESAMTEN KONZENTRATIONSBEREICH, DIE DURCHGEZOGENE LINIE KENNZEICHNET DIE LIQUIDUSTEMPERATUR, DIE GESTRICHELTE DIE SOLIDUSTEMPERATUR. IM UNTEREN TEIL IST DIE CURIE-TEMPERATUR DER FESTEN PHASE EINGEZEICHNET.

Das Zustandsdiagramm beinhaltet Informationen über die in der Legierung vorliegenden Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur. Das in dieser Arbeit interessierende System  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  zeigt im betrachteten Temperaturbereich vollständige Mischbarkeit (vgl. Abb. 2.4), d.h.  $E_s = 0$  in Gl. 2.17, außerdem hat diese Legierung für  $T > 600^\circ\text{C}$  eine kubische Struktur (fcc)[Han58, Bak92].

Wie bereits vorher erwähnt, gibt es für manche Zusammensetzungen und Temperaturen Bereiche, in denen die molare freie Enthalpie nicht genau definiert ist, sondern eine Mischphase vorliegt. So auch im System  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ . Bei der Zusammensetzung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  wird ein Temperaturbereich beobachtet, in dem flüssige und feste Phase koexistieren. Dabei nennt man diejenige Temperatur, bei der der Schmelzvorgang einsetzt *Solidustemperatur*  $T_s$ ; mit *Liquidustemperatur*  $T_l$  sei der Punkt bezeichnet, an dem das gesamte Material flüssig vorliegt. Es findet sich also insbesondere kein genau definierter Schmelzpunkt  $T_m$ , sondern ein Schmelzbereich.

## Kapitel 3

# Experimentelle Anforderungen

Wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich, zeigt das Phasendiagramm von  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  ein Minimum zwischen Liquidustemperatur und Curie-Temperatur der festen Phase bei  $x = 20$ . [RHK<sup>+</sup>95] haben für die Zusammensetzung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bereits Hinweise auf ferromagnetisches Verhalten gefunden und eine paramagnetische Curie-Temperatur  $T_c^p = 1253 \pm 8\text{K}$  angegeben. Der experimentelle Aufbau soll nun so gestaltet werden, daß eine tiefere Unterkühlung  $\Delta T = T_l - T$  erreicht werden kann.

Die Kristallisation einer Probe ist an die Bildung eines Kristallisationskeimes gebunden. Für den Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  fest ist also die Keimbildungsrate ein maßgebender Faktor, somit für die erreichbare Unterkühlung bestimmend. Da fast ausschließlich die heterogene Keimbildung die Unterkühlbarkeit beschränkt, wurde zu Prozessierung der Proben die elektromagnetische Levitation im Schutzgas gewählt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erlangung tieferer Unterkühlungen ist neben hochreiner Umgebung die Probengröße. Wie aus Gln. 2.1 und 2.2 ersichtlich ist, hängt die absolute Keimbildungsfrequenz in der Probe direkt von ihrer Größe ab. Die Wahl einer kleineren Probe bedeutet:

Es verringert sich die Wahrscheinlichkeit der

$$\begin{array}{ll} \text{homogenen Keimbildung} & \propto r^3 \\ \text{heterogenen Keimbildung} & \propto r^2 \end{array}$$

Um die Probe zunächst noch praktisch handhabbar zu halten, wurde eine Größe von ca. 2–3 mm im Durchmesser angestrebt. Dies entspricht einer Masse<sup>1</sup> von ca. 50–70 mg.

---

<sup>1</sup>Zum Vergleich: Die Proben von [RHK<sup>+</sup>95] haben einen Durchmesser von ca. 6 mm und eine Masse von ca. 1200 mg

Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich aus der Oberflächenspannung. Nach dem ersten Laplaceschen Satz ergibt sich der Krümmungsdruck  $p_D$  eines Flüssigkeitstropfens mit Radius  $r$  zu:

$$p_D = \frac{2\sigma}{r}$$

wenn  $\sigma$  die Oberflächenspannung ist. Somit steigt der Druck auf die Oberfläche bei der hier angestrebten Probenverkleinerung um etwa das Dreifache. Da die Schmelze-Tropfen in Levitationsanlagen Eigenschwingungen zeigen, ist so eine verringerte Eigenschwingungsamplitude zu erwarten und damit eine geringere Wahrscheinlichkeit eines Oberflächenkontaktes mit der Umgebung.

## Kapitel 4

# Experimenteller Aufbau

Die Anlage zur Durchführung der Unterkühlungsexperimente und Messungen besteht im wesentlichen aus vier Komponenten:

- Die HF-Levitationsanlage
- Die Temperaturmessung
- Die Faradaywaage
- Die Datenaufnahme

Diese werden nun im Einzelnen beschrieben.

### 4.1 Die HF-Levitationsanlage

Da die Probedimension gegenüber bisherigen Experimenten wesentlich verringert wurde, mußte eine neue Levitationsanlage entworfen werden. Zwar ist aus der Levitationstheorie ersichtlich, daß sich die Levitationskraft genauso ändert wie die Gewichtskraft (vgl. Gl. 2.3, beide Größen skalieren  $\propto r^3$ ), aber die zugehörige Korrekturfunktion  $G(x)$  (Gl. 2.4) ist abhängig von der Maßzahl  $x = \frac{r}{\delta}$ . Wie bereits in Kapitel 2.2 ausgeführt, ist  $x$  nach unten begrenzt.

Eine Anlage für Experimente am gleichen Probenmaterial [RHK<sup>+</sup>95] wurde bei ca. 300–500kHz betrieben, nach Gl. 2.6 und 2.5 skaliert die zu verwendende Frequenz quadratisch mit dem Radienverhältnis  $\frac{r_{gro\beta}}{r_{klein}}$ . Mit den Maßen:

$$\begin{aligned} \text{gro\beta e Probe: } & r_{gro\beta} = 3\text{mm} \\ \text{kleine Probe: } & r_{klein} \leq 1.5\text{mm} \end{aligned}$$

ergibt sich  $\frac{r_{gro\beta}}{r_{klein}} \geq 2$ , d.h die Frequenz sollte mindestens vierfach höher sein. Damit liegt die benötigte Frequenz mit ca. 2-3MHz im Kurzwellenband. Nach Gl. 2.8 zeigt die Leistungsaufnahme keine Sättigung bei Änderung der Frequenz,

für hinreichend großes  $x$  ist  $F(x) \propto x \propto \sqrt{\text{Frequenz}}$  (s. Abb. 2.2). Die maximal erreichbare Proben­temperatur kann daher auch über die Frequenz beeinflusst werden. Im Experiment hat sich gezeigt, daß die Frequenz  $> 10\text{MHz}$  zu wählen sei, da erst dann die Leistungsaufnahme einer so kleinen Probe ausreicht, die Schmelztemperatur zu überschreiten. Dies entspricht  $x > 15$ .

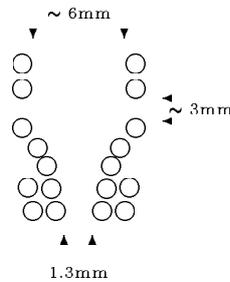


Abbildung 4.1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VERWENDETEN LEVITATIONS­SPULE IM QUERSCHNITT ZUR DARSTELLUNG DER MASSE.

Für die Experimente stand ein Rohde & Schwarz HF-Sender HS 218/1 mit einer maximalen Ausgangsleistung von 500W an  $60\Omega$  zur Verfügung. Die Ansteuerung erfolgt durch einen Rohde & Schwarz Meßsender SMLR BN 41001. Die Anlage wurde bei 11MHz betrieben. Nach Firmenspezifikation ist die Frequenz­abweichung der Anlage  $< 0.1\%$ , die Stabilität der Amplitude des Ausgangssignals liegt bei  $> 99\%$ . In Kontrollmessungen konnten diese Daten bestätigt werden.

Die eigentliche Levitationsspule wird aus elektrolytreinem Kupferkapillarrohr  $1 \times 0.2\text{mm}$  hergestellt und wassergekühlt. Eine Durchflußrate von ca. 3ml/s bei normalem Wasserleitungsdruck ( $> 6\text{bar}$ ) erlaubt eine maximale Leistungsaufnahme von 1.2kW. Die optimale Spulengeometrie, d.h. Anzahl der oberen und unteren Windungen und die Anordnung der zwei unteren Zusatzwindungen, die die Tragekraft vergrößern, hat sich experimentell ergeben wie in Abb. 4.1 schematisch gezeigt.

Gleichung 2.7 zeigt quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke. Da die Levitationsspule konisch zuläuft, nimmt die Felddichte im Innern zu. Prinzipiell würde das Absenken der Probe auch eine stärkere Erwärmung zur Folge haben. Da die Kraft nur linear vom Feld, somit auch nur linear vom Spulenstrom abhängt, könnte man durch Verringerung der Levitationskraft eine Temperaturkontrolle erreichen. Jedoch fand schon [Wil88], daß dieses Verfahren nur für sehr begrenzte Bereiche praktikabel ist. Außerdem bedeutet diese Art der Temperaturregelung eine inkonstante Probenposition. Daher hat diese Möglichkeit hier keine weitere Verwendung gefunden.

Die Temperaturkontrolle fand mittels konvektiver Kühlung statt. Wie bereits von [Pla94] beschrieben, eignet sich hierzu eine Gemisch aus Helium und Was-

serstoff im Verhältnis 80:20. Der Wasserstoff reduziert eventuell vorhandene Metalloxide an der Oberfläche. Da diese i.a. hochschmelzend sind, stellen sie natürlich Keime für die heterogene Keimbildung dar, die so verringert werden kann.

Der kühlende Gasstrom wird mittels eines Quarzglasrohres durch die untere Spulenöffnung appliziert (s. Abb. 4.2), die Spitze des Röhrchens ist zu einer Düse gezogen. Da die Durchführung als Dreh-Schiebedurchführung ausgebildet ist, kann die Strahlrichtung und -nähe variiert werden, bzw. das Rohr auch als Manipulator zum Anheben der Probe verwendet werden.

Die Regelung des Gasstromes erfolgt an zwei Positionen, am Einlaß und am Auslaß. Als Einlaßventil dient ein elektrisch regelbares Magnetventil (Leybold), der Auslaß wird durch ein Feindosierventil mit aufgesetztem Motorantrieb gesteuert. Da bereits minimale Gasflußänderungen große Temperaturänderungen bei einer so kleinen Probe zur Folge haben, wird während des Betriebes ausschließlich mittels Auslaß geregelt. Hier dient das gesamte Leitungssystem als träger Puffer, da sich erst Überdruck abbauen muß, damit der Fluß größer wird. So lassen sich zu extreme Veränderungen, wie z.B. schockartiges Anblasen der Schmelze, verhindern.

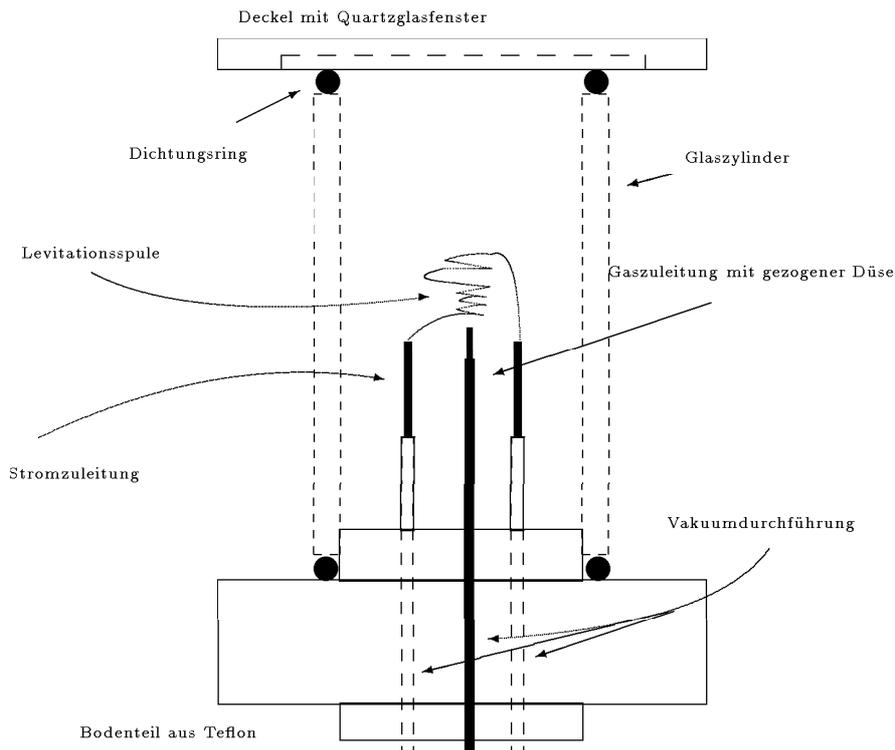


Abbildung 4.2: DER LEVITATIONSREZIPIENT. GASZULEITUNG UND PUMPÖFFNUNG (NICHT EINGEZEICHNET) SIND IM BODENTEIL AUS TEFLON, EBENSO DIE HF-DURCHFÜHRUNG. ALLE STROMFÜHRENDE TEILE SIND WASSERGEKÜHLT. DER UMGEBENDE GLASZYLINDER IST GGF. AUSTAUSCHBAR.

Der prinzipielle Aufbau des Rezipienten ist in Abb. 4.2 gezeigt. Das Bodenele-

ment mit den Durchführungen mußte aus nichtleitendem Material (hier Teflon) gefertigt werden, um induktive Verluste und Überschlüge zu verhindern. Da nur die seitlich ausladende Schleife für die Gegenwicklung und die Wandstärke des Hüllenmaterials die minimale Größe des Rezipienten begrenzt, stehen verschiedene Möglichkeiten der Umhüllung zur Verfügung. Ein dickwandiger Glaszylinder (Innendurchmesser 40mm, Wandstärke 5mm) wird aus Beobachtungszwecken zur Spuleneinrichtung und für Testläufe verwendet. Je nach Erfordernis kann diese einfache Hülle gegen einen Aluminiumzylinder (Außendurchmesser 27mm, Wandstärke 0.7mm) oder eine Aluminiumhalterung mit dünnwandigem Glaszylinder (Außendurchmesser 28mm, Wandstärke 2mm) ausgetauscht werden<sup>1</sup>. Diese beiden Hüllen ermöglichen einen möglichst geringen Abstand der Meßgeräte von levitierten Probe. Der Aluminiumzylinder ist außerdem eine elektromagnetische Abschirmung, da die Skintiefe bei 10MHz nur ca. 100 $\mu$ m beträgt.

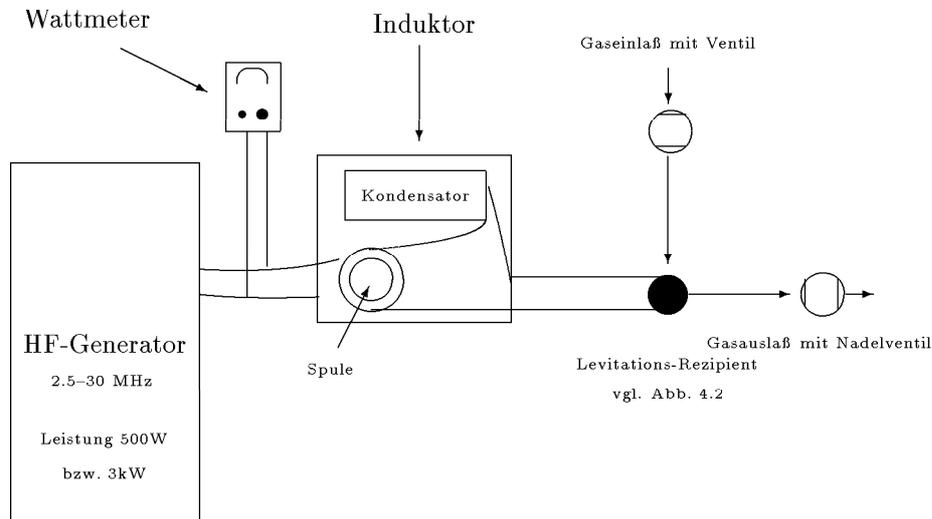


Abbildung 4.3: SCHEMASKIZZE DER HF-LEVITATIONSANLAGE, DER HF-TRANSFORMATOR UND DER REZIPIENT SIND GETRENNT WASSERGEKÜHLT.

In der Deckelplatte aus Aluminium ist ein Quarzglasfenster eingelassen, das mit dem Rohr durch einen O-Ring gasdicht abschließt. Eine Verschraubung der Deckelplatte gegen das Bodenelement ermöglicht den Betrieb über und unter Atmosphärendruck. Der Hersteller gibt eine Druckfestigkeit des Rohres und des Fensters bis 4bar an [Ulr].

Zur Abstimmung der Levitationsspule auf die geforderte Ausgangsimpedanz des Generators wurde ein HF-Transformator mit einem sekundärseitigen Serienschwingkreis zum Lastabgleich gebaut. Die primärseitige Spule hat 14 Windun-

<sup>1</sup>Die Größenangaben für die Wandstärke beziehen sich auf den relevanten Probenbereich 20mm ober- und unterhalb der Probenposition

gen, allerdings kann der Abgriff und somit das Übersetzungsverhältnis variiert werden. Sekundärseitig wurde eine Pickup-Spule ( $\sim 1.1 \mu\text{H}$ ) aus zwei Windungen Kupferrohr  $3 \times 0.5 \text{ mm}$  mit einem Luft-Drehkondensator (23-220pF in Serie,  $V_{max} = 6\text{kV}$ ) eingestzt. Auch sekundärseitig wird in einem zweiten Kreislauf wassergekühlt<sup>2</sup>.

Der gesamte HF-Transformator ist aus Abschirmungszwecken mit 1.5 mm Cu-Blech gekapselt. Mit Hilfe eines HF-Wattmeters<sup>3</sup> der Firma Rohde & Schwarz, mit dem Vor- und Rücklauf meßbar sind, kann die Anpassung experimentell durch Änderung des Abgriffs und der Kapazität optimiert werden.

Abbildung 4.3 zeigt ein Prinzipbild der Levitationsanlage.

## 4.2 Temperaturmessung

### 4.2.1 Pyrometrie

Da jeder Kontakt der Probe während des Experimentes mit einer beliebigen Oberfläche die Wahrscheinlichkeit heterogener Keimbildung erhöht, muß ein berührungsfreies Meßverfahren der Temperatur gewählt werden.

Hier bietet sich die Strahlungs-pyrometrie als geeignete Möglichkeit an. Dieses Verfahren basiert auf der Messung der Strahlungsintensität eines Körpers und Berechnung der Temperatur nach dem Wienschen Strahlungsgesetz. Da die Probe allerdings kein echter schwarzer Strahler ist, muß eine Korrektur vorgenommen werden. Dies geschieht durch eine von der Wellenlänge  $\lambda$  und Temperatur  $T$  abhängige Korrekturfunktion  $\varepsilon(\lambda, T)$ , der sogenannten Emissivität.

Man erhält für die richtige Temperatur [Lie76]:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_S} + \frac{\lambda k}{ch} \ln \varepsilon(\lambda, T)$$

$T_S$  : Temperatur des schwarzen Strahlers

$c$  : Lichtgeschwindigkeit

$h$  : plancksches Wirkungsquantum

$k$  : Boltzmannkonstante

Verwendet man nun ein Quotientenpyrometer, das bei zwei eng benachbarten Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  mißt, so lassen sich die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeiten der Emissivitäten näherungsweise eliminieren. Sind die Temperaturabhängigkeiten der Emissivitäten bei den beiden Wellenlängen hinreichend ähnlich, so gilt:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} = \ln \frac{\varepsilon(\lambda_1)}{\varepsilon(\lambda_2)} \cdot \frac{k}{ch} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}}$$

<sup>2</sup>Der Stromfluß ist sekundär wesentlich größer als primär, und die Skintiefe für Cu bei 10 MHz beträgt ca.  $65 \mu\text{m}$ !

<sup>3</sup>Stehwellenmeßgerät

Da für den Meßvorgang die Wellenlängen konstant bleiben, kann man einen Parameter  $\psi$  definieren, der nur noch vom Emissivitätsverhältnis abhängt:

$$\psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \ln \frac{\varepsilon(\lambda_1)}{\varepsilon(\lambda_2)} \cdot \frac{k}{ch} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}}$$

Diese Größe kann an einem kommerziell gefertigten Gerät eingestellt werden, so daß eine absolute Temperaturkalibrierung möglich wird, sofern ein bekannter Referenzpunkt vorliegt. Man erhält einen einfachen Zusammenhang zwischen gemessener Temperatur und der echten. Daher ist auch eine nachträgliche Korrektur möglich, wenn die Abweichungen nicht zu groß sind. Die Korrektur ist rein additiver Natur.

#### 4.2.2 Das Gerät

Bei dem verwendeten Quotientenpyrometer handelt es sich um ein Gerät der Firma Impac, Infratherm ISQ 4.

Dieses Pyrometer besteht aus einer Meßeinheit mit eingebauter Auswertelektronik, die verwendeten Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 0.95\mu\text{m} \text{ und } \lambda_2 = 1.05\mu\text{m}.$$

Der Meßbereich liegt bei 750–1500°C, die Integrationszeit wurde auf 10 ms eingestellt. Der absolute Meßfehler wird mit 1% vom Meßbereichsumfang angegeben.

Der Hersteller gibt eine getestete HF-Abschirmung bis 20 MHz an, die nicht ganz bestätigt werden kann. Der externe Umsetzer und die dazugehörige Anzeige in °C sind HF-empfindlich, wobei es scheinbar einen Schwellenwert bei der Leistungsabgabe des Generators gibt. Das Streufeld der Levitationsspule nimmt ab einer eingespeisten Leistung von 150W Einfluß. Der niederohmige Stromausgang des Pyrometers, der letztendlich zur Datenaufnahme verwendet wird, weist keine derartigen Abhängigkeiten auf.

Dieser Ausgang liefert ein der Temperatur proportionales Signal (Temperaturausgang, 0..20mA), das weiter verarbeitet werden kann; außerdem kann ein der Gesamtintensität beider Wellenlängenbereiche proportionales Spannungssignal abgegriffen werden (Intensitätsausgang, 0..2V).

Der Meßkopf hat in einer Entfernung von 150mm einen Meßfleck von 1.4mm im Durchmesser, dementsprechend wurde er über dem Quartzfenster des Rezipienten angebracht. Da es sich um ein Durchsichtpyrometer handelt, findet eine Justierung optisch auf die schwebende Probe statt, die genaue Ausrichtung erfolgt anhand des Intensitätsausganges; eine Maximierung des Temperatureausganges bedeutet nicht zwingend, daß die Probe zentral getroffen wird. Die unterschiedliche Absorption des Lichtes bei den verwendeten Wellenlängen im Quartzfenster kann nach fernmündlicher Auskunft des Herstellers [Ulr] vernachlässigt werden.

### 4.2.3 Temperaturkalibrierung

Zur Eichung des Pyrometers wird ein bekannter Meßpunkt benötigt, so daß das Emissivitätsverhältnis eingestellt werden kann.

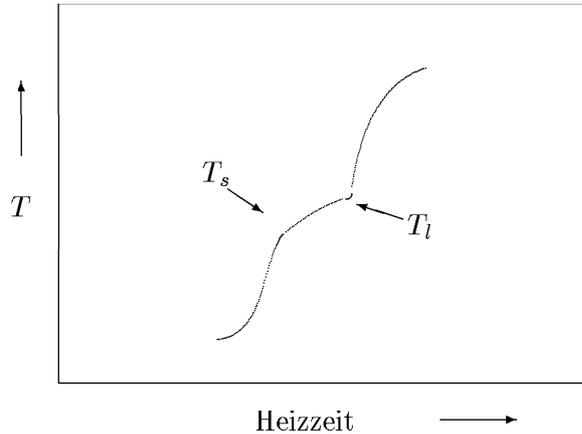


Abbildung 4.4: AUFSCHELVORGANG EINER PROBE (IDEALISIERT), DIE PLÖTZLICHEN STEIGUNGSÄNDERUNGEN DEFINIEREN SOLIDUS- UND LIQUIDUSTEMPERATUR  $T_s$  BZW.  $T_l$ , ZWISCHEN DIESEN IST EIN LANGSAMERER TEMPERATURANSTIEG ZU BEOBACHTEN.

Während des Aufschmelzens der betrachteten Legierung ergeben sich zwei markante Punkte, die Solidus- und die Liquidustemperatur  $T_s$  bzw.  $T_l$ . Wie in Kapitel 2.4 schon dargestellt, beginnt bei  $T_s$  der Schmelzvorgang und endet bei  $T_l$ . Betrachtet man eine Auftragung Temperatur gegen Heizzeit (vgl. Abb. 4.4), so findet man zwischen den beiden Punkten eine Änderung der Steigung; die Energie wird zum Aufschmelzen verbraucht, und es findet eine langsamere Erwärmung statt.

Sind diese beiden Temperaturen bekannt, so kann man das Pyrometer daran kalibrieren. Das Emissivitätsverhältnis wird so eingestellt, daß die Pyrometeranzeige mit dem Eichpunkt übereinstimmt. Hierbei ist zu beachten, daß i.a. beim Phasenübergang fest  $\rightarrow$  flüssig  $\varepsilon$  unstetig ist. So ist für eine Messung an einer flüssigen Probe an  $T_l$  zu eichen, für eine feste Probe an  $T_s$ .

## 4.3 Die Faradaywaage

Zur Magnetisierungsmessung einer levitierten, flüssigen Probe wird ein Verfahren benötigt, das berührungsfrei arbeitet und nicht durch das HF-Feld beeinflusst wird. Hier eignet sich eine modifizierte Faradaywaage als einfaches Meßinstrument.

### 4.3.1 Prinzip

Für die Kraft  $\vec{F}_D$  auf einen magnetischen Dipol  $\vec{m}$  in einem inhomogenen Magnetfeld  $\vec{H}$  gilt:

$$\vec{F}_D = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} \quad (4.1)$$

Die Magnetisierung einer Probe wiederum ist gegeben durch:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{\text{Probenvolumen}}$$

Läßt man nun den Abstand Magnet–Probe konstant und mißt die auf den Magneten ausgeübte Kraft in Abhängigkeit von der Probentemperatur  $T$ , so erhält man einen zur Magnetisierung, und nach Gl. 2.10 auch zur Suszeptibilität  $\chi$  direkt proportionalen Meßwert.

### 4.3.2 Aufbau

Um die auf den Magneten ausgeübte Kraft messen zu können, wurde eine Pendelwaage mit automatischem Nullabgleich gebaut.

Abbildung 4.5 zeigt eine Übersichtszeichnung der Waage. Aus Abschirmungsgründen vor HF-Einflüssen und zum Schutz vor Luftbewegung wurde das gesamte System inkl. Regelelektronik in ein Aluminiumgehäuse eingebaut.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, besteht der Balken aus H-trägerförmigem Balsaholz, die Befestigungen aus Aluminium und die eigentliche Aufhängung aus 10  $\mu\text{m}$  Kaptonfolie. Damit werden elastische Effekte minimiert. Zur Kompensation der Hebelwirkung des Auslegers mit dem Magneten befindet sich ein in der Höhe verstellbares Ausgleichsgewicht am oberen Balkenende. Die Höhenvariation ermöglicht eine Einstellung der Schwingungsperiode der Waage, die Austarierung geschieht mittels Schrauben unmittelbar über der Achse senkrecht zum Wägebalken. Das gesamte schwingende System hat ein Masse von ca. 120 g, die Schwingungsperiode beträgt etwa 8s.

Seitlich am Ausleger wurde als Strahlteiler ein polierter Aluminiumwürfel angebracht. Ein auf die Kante fokussierter Laserstrahl (Brennfleck  $< 50\mu\text{m}$ ) wird dort geteilt und mittels zweier großflächiger Photodioden die Intensität gemessen (vgl. Abb. 4.6).

Wirkt eine Kraft auf den Magneten, die eine Auslenkung zur Folge hat, so ändert sich die Intensitätsverteilung auf den Dioden, proportional zu dieser wird mittels eines Differenzverstärkers ein Kompensationsstrom  $I$  erzeugt. Dieser steuert eine kleine Spule vor dem Magneten (s. Abb. 4.5, rechts) an. Die Daten des Permanentmagneten sind Abb. 4.7 zu entnehmen.

Das magnetische Moment der flachen, stromdurchflossenen Spule ist direkt proportional zum Kompensationsstrom. Da auch hier bedingt durch den Nullabgleich alle Abstände konstant bleiben, ist mit Gl. 4.1 der Strom proportional

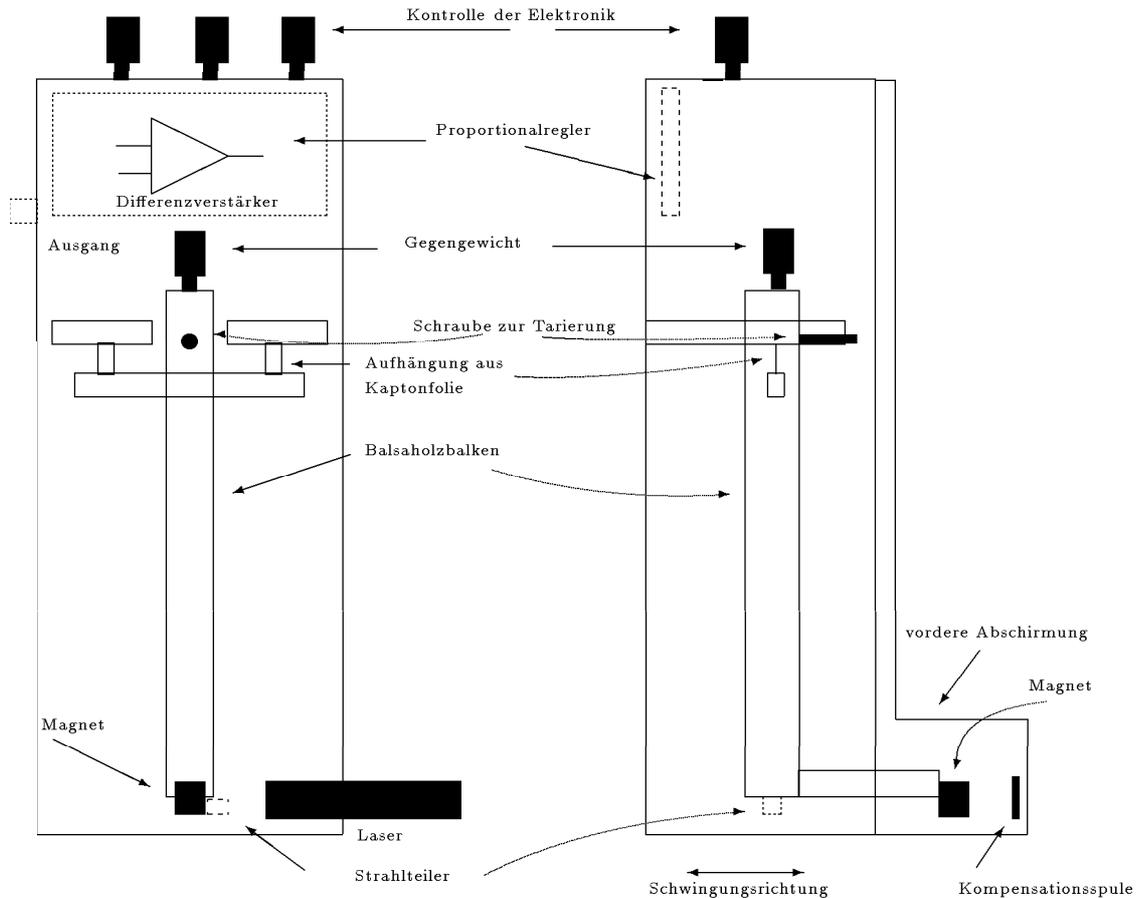


Abbildung 4.5: AUTOMATISCH ABGLEICHENDE FARADAYWAAGE ZUR MAGNETISIERUNGSMESSUNG. WANDSTÄRKE DES ALUMINIUMGEHÄUSES: 3MM  
 LINKS: BLICK VON VORN, GEÖFFNET  
 RECHTS: DARSTELLUNG DES AUSLEGERS VON DER SEITE

zur wirkenden Kraft. Damit gilt folgende Beziehung:

$$\chi_{Probe}(T) = w \cdot I(T) \quad (4.2)$$

$w$  ist eine gerätespezifische Konstante, die mittels Eichung an einer Probe bekannter Suszeptibilität<sup>4</sup> bestimmt werden kann.

## 4.4 Die Datenaufnahme

Zur Messung der Magnetisierung müssen zwei Größen festgehalten werden, ein Maß für die Temperatur und eines für die Suszeptibilität.

<sup>4</sup>Voraussetzung ist eine gleiche Form der Proben, damit die Entmagnetisierungsfaktoren gleich sind. Das ist hier in guter Näherung erfüllt.

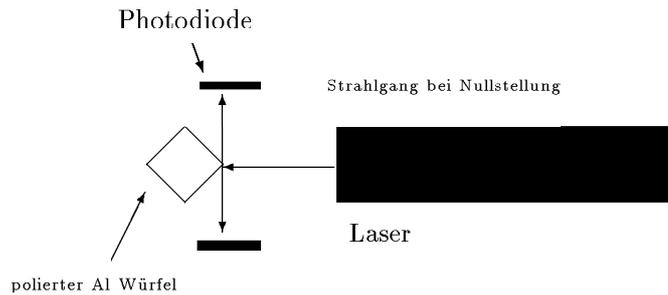


Abbildung 4.6: SCHEMASKIZZE DES STRAHLTEILERS AM AUSLEGER DER FARADAYWAAGE. DAS INTENSITÄTSSIGNAL DER BEIDEN PHOTODIODEN WIRD MITTELS EINES DIFFERENZVERSTÄRKERS IN EINEN STEUERSTROM UMGEWANDELT. SO WIRD EINER AUSLENKUNG ENTGEGENGESTEUERT UND AUF NULL ABGEGLICHEN.

Das Pyrometer liefert ein der Temperatur proportionales Stromsignal 0..20 mA, die Faradaywaage ein Signal -20..20 mA proportional zur Suszeptibilität. Der Strom wird mit zwei Digitalmultimetern FLUKE 45 gemessen, die über eine serielle RS 232 Schnittstelle verfügen. Diese werden von einem PC asynchron ausgelesen und der jeweilige Meßwert dem Ticker, dem Maß der rechnerinternen Uhr, zugeordnet. Da ein Ticker 56 ms entspricht, die Multimeter aber nur mit einer Frequenz von 5 Hz messen, kann von einer ausreichend genauen Zeitzuordnung ausgegangen werden. Zur weiteren Auswertung erfolgt die Zuordnung der Strom- und Temperaturmeßwerte nach den synchronisierten Zeiten. Man erhält die Funktion  $\chi(T)/w$ .

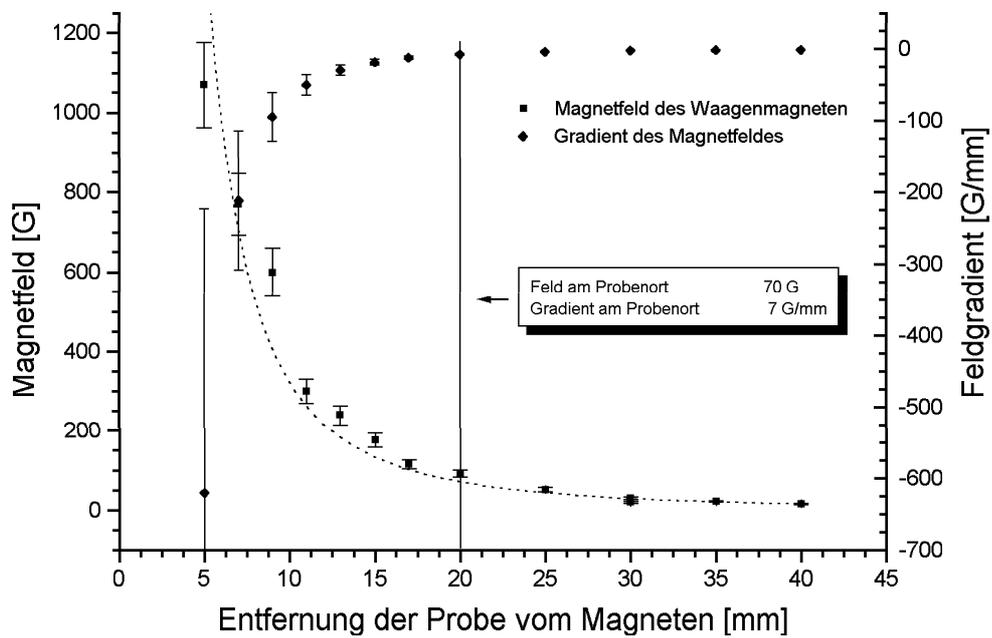


Abbildung 4.7: FELD UND FELDGRADIENT DES PERMANENTMAGNETEN IN DER FARADAYWAAGE. DIE VERTIKALE LINIE KENNZEICHNET DIE PARAMETER DER MESSUNGEN. AM PROBENORT BETRÄGT DAS FELD  $H=70\text{G}$  UND DER FELDGRADIENT  $\Delta H=7\text{G/MM}$ .

## Kapitel 5

# Die Meßergebnisse

Dieses Kapitel beschreibt die mit der HF-Levitationsanlage durchgeführten Messungen.

### 5.1 Magnetisierung an $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$

Die Proben wurden hergestellt aus Material mit einer Reinheit von 99.95% für Palladium und 99.999% für Cobalt. Da mit dem hier verwendeten Generator mangels Leistung das Aufschmelzen der Komponenten in den benötigten kleinen Mengen nicht möglich war, wurden die fertigen Legierungen von den Herren D.Platzek und J.Reske freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Diese wurden in einer großen Levitationsanlage bei der DLR-Köln zusammengeschmolzen.

#### 5.1.1 Messung

##### Experimenteller Ablauf

Zur Temperatur- und Suszeptibilitätsmessung ist eine ausreichende HF-Abschirmung der Meßelektronik und geringer Abstand zur Probe erforderlich. Daher wurde der Aluminiumzylinder verwendet und mit einem Cu-Flachbandkabel geerdet. In einem Holzgestell ohne Verbindung zum Rest der Apparatur aufgehängt, lieferte die Waage ein ausreichend rauschfreies Signal (vgl. Abb. 5.2 im Bereich hoher Temperaturen). Der Abstand des Magneten zur Probe für diese Experimente betrug 20mm, Abb. 4.7 können die dann bestimmenden Größen entnommen werden. Das Feld am Probenort beträgt  $H=70\text{G}$ , der Gradient  $\Delta H=7\text{G/mm}$ .

Dieser Abstand ist ein Kompromiß zwischen Signalgröße und Beeinflussung der Probe. Zwar würde eine geringere Distanz deutlich stärkere Signale im Falle steigender Suszeptibilität liefern<sup>1</sup>, andererseits wirkt natürlich die gleiche Kraft

---

<sup>1</sup>Die Suszeptibilität ist  $\propto H \cdot \Delta H$ .

auf Waagenkopf und die Probe. Wird der Abstand kleiner, so kann das Schwebefeld die Position nicht mehr stabilisieren und der Metalltropfen wird bei tiefer Unterkühlung u.U. sogar aus der Spule herausgezogen. Die Probenposition kann während des Experiments mittels einer optischen Beobachtungseinrichtung kontrolliert werden.

Für einen Meßlauf wird der Rezipient mit einer Drehschieberpumpe auf  $10^{-3}$ bar abgepumpt und anschließend mehrfach mit Schutzgas gespült. Da der Gaszugang nur durch die Düse erfolgt, wird diese durch die Levitationsspule über die Probe hinausgeschoben, um ein Ausblasen der Probe zu verhindern. Schließlich wird das Gasgemisch bis zu einem Druck von 2bar eingelassen und die Düse wieder in den unteren Bereich der Spule gezogen. Erst jetzt erfolgt die eigentliche Levitation. Mit Einschalten des HF-Generators (Anlegen der Anodenspannung) beginnt die Probe zu schweben und wird aufgeheizt.

Sollte die Probe keine Kugelform haben oder noch Fremdpartikel an der Oberfläche vorhanden sein, die unterschiedliche Leitfähigkeiten verursachen, so bewegt sie sich noch stark (Auslenkung bis  $\pm 2$ mm um das Zentrum). Sobald der Schmelzprozess abgeschlossen ist, nimmt die Probe aufgrund der Oberflächenspannung Kugelgestalt an, und die Bewegungen reduzieren sich auf ein nicht mehr beobachtbares Maß.

Die gut kontrollierbare Abkühlung erfolgt bei geöffnetem Einlaßventil durch langsames Öffnen des Auslasses. Dabei bestimmt der Grad der Öffnung am Einlaß den Gasdruck im Rezipienten während der Unterkühlung. Die tiefsten Unterkühlungen wurden erreicht durch Vorgabe eines Druckes von 1.4bar im Rezipienten bei einer Probentemperatur von  $T = 1320$ K.

In Abbildung 5.1 ist das Temperaturprotokoll eines Abkühl- und Aufschmelzprozesses gezeigt. Die Kalibrierung und eventuelle Korrektur der Temperaturdaten erfolgt an der Liquidustemperatur  $T_l$ .

Auch kann man hier die Bewegung der Probe im festen Zustand sehen. Unmittelbar nach der Rekaleszenz ist die Auslenkung aus der Spulenachse so groß, daß der Meßfleck des Pyrometers die Probe nicht mehr vollständig sieht (Temperaturabfall). Die eigentliche Kristallisation ist zeitlich mit den hier verwendeten Meßmethoden nicht auflösbar.

Da Verunreinigungen an der Oberfläche die Kristallisation induzieren, wird die Probe zu Beginn bei geringfügigem Gasfluß über der Schmelztemperatur gehalten (Reinigungsprozess). So kann der Wasserstoff diese Verunreinigungen reduzieren und verringern. Schließlich werden mehrere Zyklen der Unterkühlung und des Aufschmelzens durchfahren und die Meßdaten aufgezeichnet, um zufällige Fehler zu reduzieren.

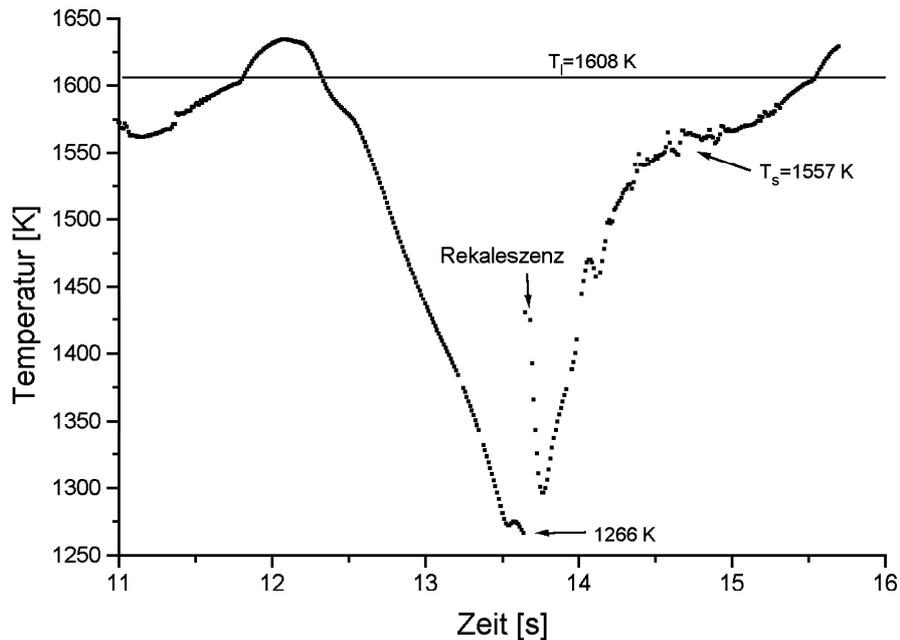


Abbildung 5.1: PROTOKOLL EINES UNTERKÜHLUNGSVORGANGES UND ANSCHLIEßENDEM AUFSCHELMELZPROZESS. DIE HORIZONTALE LINIE KENNZEICHNET DIE LIQUIDUSTEMPORATUR  $T_l$  VON  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , AUCH DIE SOLIDUSTEMPORATUR  $T_s$ , DER ANFANG DES AUFSCHELMELZENS, IST ERKENNBAR. BEI EINER UNTERKÜHLUNG AUF 1266K ERFOLGTE DIE KRISTALLISIERUNG. DIE SCHWANKUNGEN IM TEMPERATURDIAGRAMM NACH DER REKALESZENZ SIND AUF PROBENBEWEGUNGEN ZURÜCKZUFÜHREN.

### Die gewonnenen Daten

Ein Meßschrieb beinhaltet die Daten des Pyrometers und des Kompensationsstromes der Waage wie in Abbildung 5.2 an einem Beispiel zu sehen.

Ein geringer werdender Kompensationsstrom bedeutet in der hier verwendeten Konfiguration das Entgegenwirken einer Bewegung des Wägebalkens auf die Probe zu und somit ansteigende Suszeptibilität mit fallender Temperatur. Nach der Rekaleszenz wird die Probe im festen Zustand kurz in den Bereich der festen Curie-Temperatur ( $999^\circ\text{C}$ ) abgekühlt. Dies zeigt sich auch in der Verringerung des Stromes. Die Zuordnung der Meßwerte erfolgte mittels Software mit einer Toleranz von  $\pm 60\text{ms}$ .

Messungen wurden durchgeführt an  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  im flüssigen und festen Zustand und an  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$  in der flüssigen Phase. Zur Temperaturkalibrierung der flüssigen Phase wurden die Liquidustemperaturen verwendet und entsprechend zur groben Einstellung das Emissivitätsverhältnis am Pyrometer gewählt. Im Rahmen der Auswertung erfolgte später die genauere Korrektur. Die Parameter sind in Tabelle 5.1 angegeben.

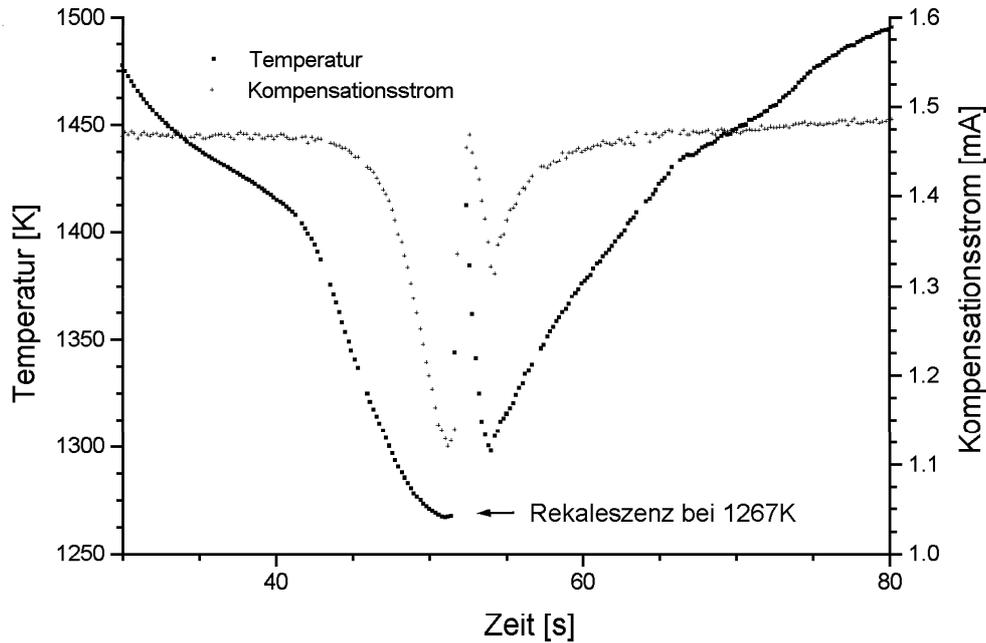


Abbildung 5.2: REPRÄSENTATIVER MESSSCHRIEB EINES UNTERKÜHLUNGSPROZESSES. PYROMETERSIGNAL UMGERECHNET IN DIE TEMPERATUR UND DER KOMPENSATIONSSTROM DER WAAGE SIND GEZEIGT. DA DER MESSLAUF SCHNELL ERFOLGT, KÖNNEN INNERHALB KURZER ZEIT MEHRERE MESSUNGEN DURCHGEFÜHRT WERDEN. NACH DER REKALESENZ DEUTET SICH DIE SUSZEPTIBILITÄTSÄNDERUNG IM FESTEN ZUSTAND AN.

Für die Messung im festen Zustand wurde zunächst die Einstellung für die Flüssigmessungen belassen und nachträglich korrigiert. Die bei diesen Messungen erreichte maximale Unterkühlung betrug 344K unter  $T_l$  für  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , insgesamt wurden 10 Messungen mit dieser Zusammensetzung gemacht. Mit  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$  konnte nur eine Unterkühlung in den kritischen Bereich erreicht werden<sup>2</sup>.

Eine Kontrolle der Probenposition ergab keine sichtbare Bewegung bei Tempe-

<sup>2</sup>Zu Beginn des Aufbaus der Apparatur wurden auch tiefere Temperaturen erreicht, auf diesen Aspekt soll im Kapitel 6.1 näher eingegangen werden.

Co-Pd Verhältnis	$T_l$ /K	$T_s$ /K	$T_c^p$ /K der festen Phase	Emissivitäts- verhältnis
75:25	1572	1547	1223	1.038
80:20	1608	1558	1272	1.040

Tabelle 5.1: VERWENDETE MESSPARAMETER FÜR  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  UND  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$ . DIE TEMPERATUREN WURDEN VON [WGW] ZUR VERFÜGUNG GESTELLT.

raturen  $> 1323\text{K}$ , unterhalb dieser Temperaturen ergab sich eine Auslenkung um  $\pm 0.2\text{mm}$ .

An dieser Stelle soll noch festgestellt werden, daß die Waage keinen exakten Nullabgleich durchführt, da der Differenzverstärker lediglich ein Proportionalglied darstellt. Andererseits hat der fokussierte Laserstrahl einen Durchmesser  $< 50\mu\text{m}$ , und eine Translation von  $0.1\text{mm}$  deckt bereits  $50\%$  des Meßbereiches ( $-20 \dots +20\text{mA}$ ) ab. Die maximale Kompensationsstromdifferenz zwischen unbelasteter Waage und Probe im Spulenzentrum bei Raumtemperatur betrug  $5\text{mA}$ . Daher kann die Verschiebung des Wägebalkens gegenüber den Probenbewegungen in der Spule während der Messung vernachlässigt werden.

### 5.1.2 Auswertung

Zur weiteren Auswertung der Daten wurden zunächst die Temperaturlaufzeichnungen kontrolliert und Korrekturen anhand der Liquiduspunkte vorgenommen, die aufgrund der Verhältnisprometrie rein additiver Natur sind. Es zeigte sich hierbei auch, daß die Aufschmelzpunkte innerhalb eines Datensatzes, also bei unveränderten Parametern um  $\pm 1\text{K}$  schwankten.

Messung	$T_c^p / \text{K}$
1	1254.3
2	1255.8
3	1256.9
4	1255.6
5	1256.1
6	1257.4
7	1255.5
8	1259.3
9	1257.2
10	1259.8

Tabelle 5.2: DIE AUS MEHREREN MESSREIHEN MIT DER FARADAYWAAGE GEWONNENEN CURIE-TEMPERATUREN DER FLÜSSIGEN PHASE VON  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . MAN ERHÄLT AUS DER MITTELUNG DIE PARAMAGNETISCHE CURIE-TEMPERATUR ZU:  
 $T_c^p = 1257\text{K} \pm 6\text{K}$

Der Kompensationsstrom bei unbelasteter Waage ist nicht genau Null<sup>3</sup>, daher ist eine Offsetkorrektur notwendig. Zu diesem Zweck wird eine Gerade durch Meßpunkte bei hoher Temperatur gelegt, da hier davon ausgegangen werden

<sup>3</sup>Ein nicht unerwünschter Effekt, da der Operationsverstärker nicht exakt einen Strom  $I = 0\text{mA}$  im Betrieb als Differenzverstärker erzeugen kann, man umgeht so eine Ungenauigkeit am Umschaltpunkt.

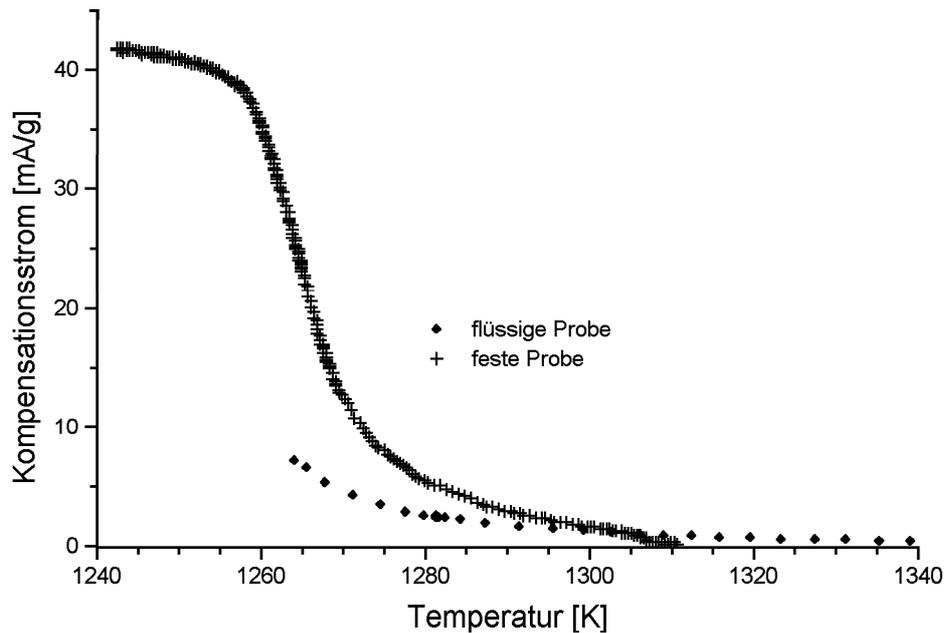


Abbildung 5.3: BEISPIEL EINER AUFTRAGUNG DES KOMPENSATIONSSTROMES GEGEN DIE PROBENTEMPERATUR FÜR FLÜSSIGES UND FESTES  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . DA DIE PROBEN NICHT IDENTISCH WAREN, WURDE AUF DIE MASSE NORMIERT, DIE PROBENPOSITION WAR IDENTISCH. MAN ERKENNT, DASS MAN MIT DER ERREICHTEN UNTERKÜHLUNG NOCH UNTERHALB DER CURIE-TEMPERATUR IST. DAS TYPISCHE VERHALTEN FERROMAGNETISCHEN MATERIALS IST IN BEIDEN PHASEN SICHTBAR.

kann, daß die Probe nicht magnetisiert ist. In Abbildung 5.2 liegt der Kompensationsstrom z.B. bei ca. 1.48mA. Da das Stromsignal  $I$  direkt proportional der Suszeptibilität ist, beschreibt die Auftragung  $I(T)$  gegen  $T$  das Verhalten der Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Probentemperatur  $T$ . Abbildung 5.3 stellt eine derartige Auftragung für  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  in flüssiger und fester Phase dar; um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde auf die Probenmasse normiert.

Für  $T > T_c^p$  zeigt die Suszeptibilität nach Gleichung 2.13 Curie-Weiss-Verhalten. Die Auftragung des invertierten Kompensationsstromes gegen die Temperatur stellt demgemäß eine Gerade dar, die Extrapolation auf  $I^{-1}(T) = 0$  ergibt  $T_c^p$  (Abb. 5.4).

Tabelle 5.2 zeigt die aus den 10 Meßdurchläufen bestimmten paramagnetischen Curie-Temperaturen.

Aus dem Mittelwert dieser Ergebnisse läßt sich für flüssig unterkühltes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  die paramagnetische Curie-Temperatur angeben zu:

$$T_c^p = 1257 \pm 6\text{K}$$

Der hier angegebene Fehler ergibt sich aus der Unsicherheit der Extrapolation

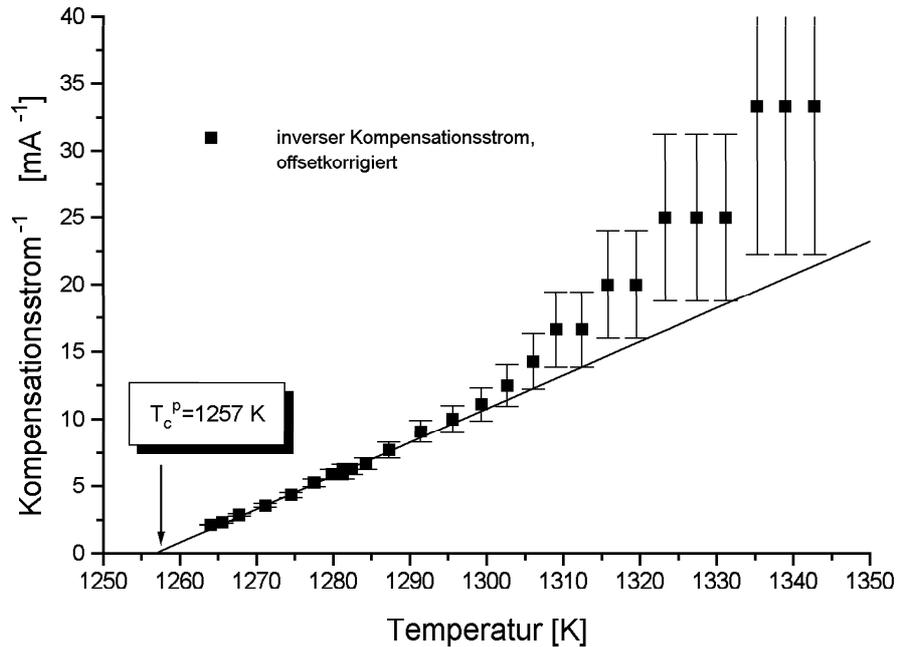


Abbildung 5.4: BEISPIEL EINER AUFTRAGUNG DES INVERSEN KOMPENSATIONSSTROMS GEGEN DIE PROBENTEMPERATUR FÜR FLÜSSIG UNTERKÜHLTES  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . NACH GL. 2.13 ERHÄLT MAN EINE GERADE, DIE PARAMAGNETISCHE CURIE-TEMPERATUR  $T_c^p$  LÄSST SICH ZU  $T_c^p = 1257 \text{ K}$  EXTRAPOLIEREN. DIE GERADE ENTSPRICHT EINEM GEWICHTETEN FIT DURCH DIE MESSWERTE.

und dem prinzipiellen Fehler bei der Temperaturbestimmung mit dem Pyrometer.

Aus den Daten der Messung an  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$  findet man analog:

$$T_c^p = 1228 \pm 15 \text{ K}$$

Die zugehörige Auftragung findet sich in Abb. 5.5. Hier ist der Fehler wegen mangelnder Statistik und ungenauer Temperaturbestimmung wesentlich größer.

Schließlich zeigt Abb. 5.6 noch die Meßergebnisse einer festen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe. Die Suszeptibilität geht unterhalb der Curie-Temperatur deutlich in Sättigung.

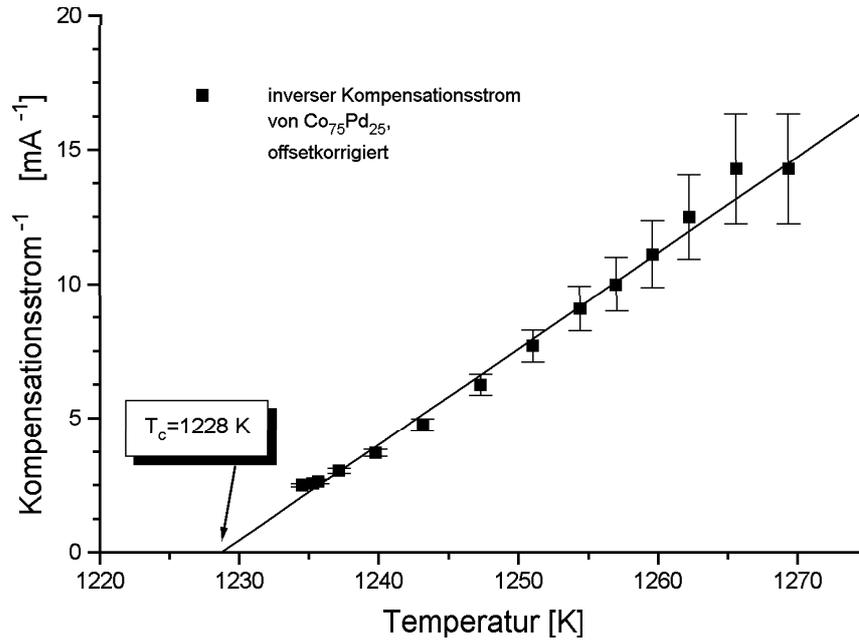


Abbildung 5.5: AUFTRAGUNG DES INVERSEN KOMPENSATIONSSTROMS GEGEN DIE PROBENTEMPERATUR FÜR FLÜSSIG UNTERKÜHLTES  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$ . ANALOG ZU  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  FINDET MAN DIE PARAMAGNETISCHE CURIE-TEMPERATUR ZU  $T_c^p = 1228 \pm 15 \text{ K}$ . DIE GERADE ENTSpricht EINEM GEWICHTETEN FIT DURCH DIE MESSWERTE.

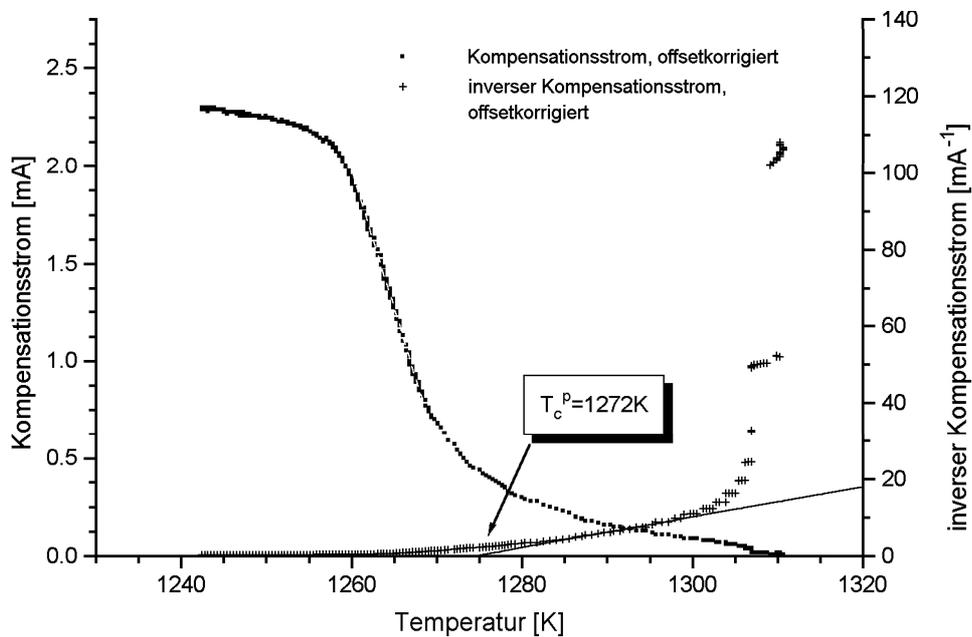


Abbildung 5.6: AUFTRAGUNG DES KOMPENSATIONSSTROMES UND DES INVERSEN KOMPENSATIONSSTROMS GEGEN DIE PROBENTEMPERATUR FÜR  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  IN DER FESTEN PHASE. DIE PARAMAGNETISCHE CURIE-TEMPERATUR  $T_c^p = 1272 \text{ K}$  WURDE HIER ZUR TEMPERATUREICHUNG VERWENDET.

## 5.2 Anwendungsmöglichkeit für die PAC

Die gestörte  $\gamma$ - $\gamma$  Winkelkorrelation ist eine Meßmethode zur Erforschung von Hyperfeinwechselwirkungen. Gängige Sonden sind  $^{111}\text{In}$  und  $^{181}\text{Hf}$ , da sie einfach kommerziell verfügbar sind und mit Halbwertszeiten von 2.83d bzw. 42.8d leicht handhabbar sind. Auch  $^{100}\text{Pd}$  mit 3.7d Halbwertszeit wäre praktisch, zumal Pd Bestandteil der hier untersuchten Legierung ist. Jedoch ist die Isolierung des Präparates recht aufwendig, da bei der Herstellung hohe Aktivitäten durch Nebenprodukte entstehen, die später wieder entfernt werden müssen. Die Abtrennung mittels Naßchemie ist ein aufwendiger Prozeß. Der weitere Nachteil der niedrigen  $\gamma$ -Energien (75 und 84keV) ist bei einer Probengröße von 2 mm noch vertretbar (Transmission  $\sim 30\%$ ), höhere Energien sind jedoch wünschenswert.

### 5.2.1 Bisherige Messungen

Bei ausreichender Unterkühlung unter den Bereich des magnetischen Phasenüberganges sind Messungen der Hyperfeinwechselwirkung interessant. Um bereits Effekte in der festen Probe zu erfassen, wurden Tests von M.Forker [For] gemacht. Hierbei zeigte sich allerdings, daß  $^{181}\text{Hf}$  als Sonde ungeeignet ist. Bereits geringe Zugaben von Pd zu Cobalt ( $\geq 1\%$ ) ließen jede magnetische Wechselwirkung verschwinden. Es scheint, daß sich Hf in der Legierung in einer abschirmenden Pd Umgebung befindet.

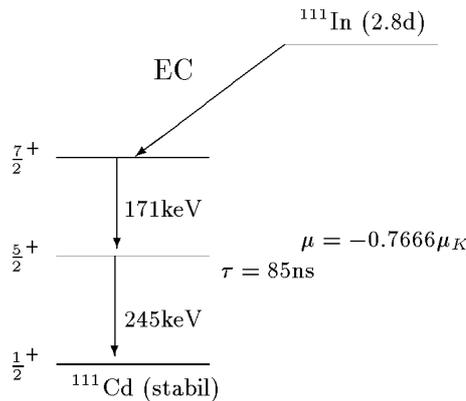
Dieser Effekt trat bei  $^{111}\text{In}$  nicht auf.

### 5.2.2 $^{111}\text{In}$ , eine mögliche Sonde

Damit könnte sich Indium als Sonde eignen (Zerfallsschema s. Abb. 5.7). Da dieses Metall niedrig schmelzend ist ( $T_S = 155^\circ\text{C}$ ), stellt sich jedoch die Frage, ob es bei den hohen Temperaturen der Schmelze nicht ausdampft. Während [Han58] berichtet, daß Indium in Cobalt nicht löslich ist, stellt [Ell65] hochschmelzende Verbindungen dar. Der Tochterkern Cadmium ist in Cobalt bei Temperaturen oberhalb  $500^\circ\text{C}$  nicht löslich [Han58] und bildet keine intermetallische Verbindungen.

Betrachtet man allerdings das Phasendiagramm In-Pd (s. Abb. 5.8), so finden sich im interessierenden Bereich um  $1000^\circ\text{C}$  intermetallische Verbindungen. Es besteht also die Möglichkeit, daß In im Bereich der Unterkühlung Verbindungen mit Pd eingeht und somit der Dampfdruck für Indium über der Schmelze herabgesetzt wird. Das bedeutet aber auch eine verringerte Abdampftrate aus der unterkühlten Metallschmelze. Der Tochterkern Cadmium ist in solch geringen Konzentrationen sowohl in Cobalt als auch Palladium löslich [Han58].

Es stellt sich nun die Frage der Abdampftrate, der im folgenden nachgegangen wird.

Abbildung 5.7: ZERFALLSSCHEMA VON  $^{111}\text{In}$ 

### 5.2.3 Messungen

Eine wässrige  $^{111}\text{In}$ -Chlorid Lösung wurde eingetrocknet und anschließend in Pyridin wieder gelöst. Das  $^{111}\text{In}$  wurde dann auf eine Pd-Folie bei 3V aufelektrolysiert und anschließend in eine vorbereitete Probe eingequetscht. Diese wurde dann in der Levitationsanlage kurz aufgeschmolzen und die Aktivität wieder im kaltem Zustand gemessen.

Für den Zweck der Abschätzung ist eine grobe Betrachtung der Abdampftrate ausreichend. Betrachtet man das Phasendiagramm In-Pd (Abb. 5.8), so lassen sich vereinfacht drei Temperaturbereiche mit unterschiedlichem Dampfdruck erfassen:

- 1)  $T < 1220^\circ\text{C}$  Bereich der intermetallischen Verbindungen
- 2)  $1220^\circ\text{C} < T < 1370^\circ\text{C}$  Bereich höherschmelzender Verbindungen
- 3)  $1370^\circ\text{C} < T$  Bereich beliebiger Mischbarkeit und der flüssigen Phase

Während des Messvorgangs wurde die Temperatur der Probe aufgezeichnet. Am Ende eines solchen wurde die Probe aus dem Rezipienten entfernt und die integrale Zählrate pro Minute für die 245keV und die 171keV Linie bestimmt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt, die Messwerte finden sich in Tabelle 5.3.

### 5.2.4 Ergebnisse

Für die kurzen Heizzeiten zwischen den Messungen der Zählraten kann vereinfachend eine prozentuale Abnahme der Aktivität in der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Heizzeit bei dieser Temperatur angenommen werden. Außerdem existieren in diesem Modell nur die drei o.g. Bereiche. Der Verlust für  $T < 1220^\circ\text{C}$  ist in erster Näherung Null. Aus der ersten Messung läßt sich dann der Verlust im 2. Temperaturbereich finden, aus der zweiten kann eine Abschätzung für den dritten Bereich gefunden werden.

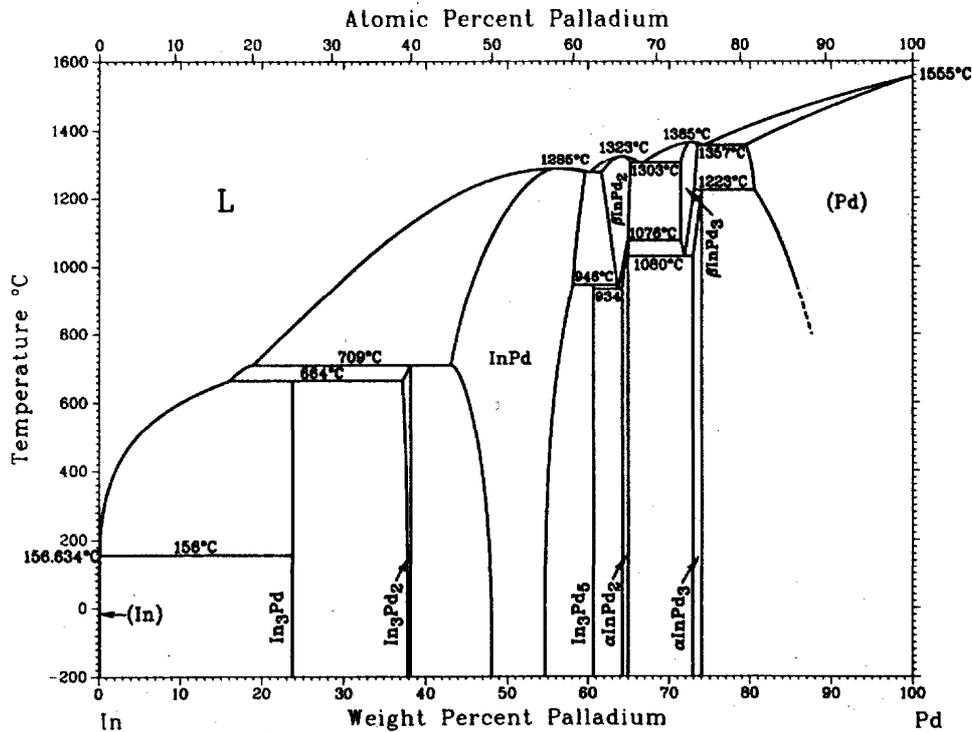
**In-Pd**

Abbildung 5.8: PHASENDIAGRAMM VON IN-PD. FÜR  $T < 1220^{\circ}\text{C}$  BILDEN SICH INTERMETALLISCHE VERBINDUNGEN.

Wenn  $H$  bzw.  $M$  die prozentualen Verluste pro Minute Heizzeit des dritten bzw. zweiten Temperaturintervalls angeben, so berechnet sich die abgedampfte Menge  $V$  mit:

$$V(t_2, t_3) = Z \cdot (M \cdot t_2 + H \cdot t_3) \quad (5.1)$$

mit:  $Z$  : Zählrate  
 $t_2$  : Zeit bei  $1220^{\circ}\text{C} < T < 1370^{\circ}\text{C}$   
 $t_3$  : Zeit bei  $1370^{\circ}\text{C} < T$

Aus den Messwerten ergibt sich:  $H = 3\%$  pro Minute  
 $M = 2\%$  pro Minute

In Tabelle 5.3 wurden Meßergebnisse und die nach Gleichung 5.1 theoretisch ermittelten Verluste gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die mit Hilfe dieses Modells errechneten Abdampfverluste recht gut mit der Messung übereinstimmen. Man sollte hier noch beachten, daß die Probe nach jedem Levitationsvorgang auf der Spule liegt. Da diese ständig gekühlt wird, ist zu erwarten, daß sich abgedampftes Indium dort niederschlägt und zum Teil an der Probe hängen bleibt. So kommt es insbesondere nach Perioden hoher Temperatur zu kleineren Messwerten als den errechneten. Diese Tendenz läßt sich aus Tabelle

5.3 erkennen.

Dieses einfache Modell kann anhand der Messungen bestätigt werden, im unterkühlten Bereich ist die Abdampftrate vernachlässigbar. Somit kann Indium für PAC-Untersuchungen an flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  verwendet werden.

Nr. i	Zeit /Min im Bereich	Zählrate für die Linie		Zählratendifferenz zur (i-1)-ten Messung für die Linie			
		245keV	171keV	245keV		171keV	
				gemessen	theor.	gemessen	theor.
0)	Startmessung	188	222	-	-	-	-
1)	1) 0	170	206	18	-	16	20
	2) 5						
	3) 0						
2)	1) 5	125	150	45	-	56	60
	2) 0						
	3) 10						
3)	neue Startmessung	108	129	-	-	-	-
4)	1) 0.5	105	125	3	6	4	7
	2) 2						
	3) 0.5						
5)	1) 1.5	98	118	7	8	7	10
	2) 1						
	3) 2						
6)	1) 0	84	103	14	15	15	18
	2) 1						
	3) 4.5						
7)	1) 0	66	80	18	20	23	24
	2) 3						
	3) 6						
8)	1) 12	57	68	9	7	12	8
	2) 2						
	3) 2						
9)	1) 2	54	65	3	4	3	4
	2) 2						
	3) 1						
10)	1) 0	44	54	10	11	11	13
	2) 7						
	3) 2						
11)	1) 0	37	45	7	9	11	12
	2) 8.5						
	3) 1.5						

Tabelle 5.3: MESSWERTE FÜR DIE BESTIMMUNG DER ABDAMPFRATE VON  $^{111}\text{In}$  AUS  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . DIE ZÄHLRATE IST ANGEZEIGT IN 1000/MINUTE, THEORETISCHE WERTE NACH GLEICHUNG 5.1 ERRECHNET MIT  $H = 3\%$  UND  $M = 2\%$ . DIESE ERGABEN SICH AUS DEN ERSTEN ZWEI MESSUNGEN.

## Kapitel 6

# Diskussion

### 6.1 Die Funktion der Kurzwellenlevitation

Die HF-Levitation im Kurzwellenbereich  $> 3\text{MHz}$  hat sich als praktikable Möglichkeit der berührungsfreien Prozessierung erwiesen. Zu den bisherigen Vorteilen größerer Anlagen addiert sich der verhältnismäßig geringe Material- und Energieaufwand, es genügt ein einfacher Röhrengenerator mit einer Ausgangsleistung von  $1\text{kW}$ ; große Leistungsendstufen mit finanziell aufwendiger Transistorbestückung zeigen keine Vorteile gegenüber der hier aufgebauten Anlage.

Des weiteren kann gezeigt werden, daß die Probenverkleinerung der Unterkühlbarkeit entgegenkommt. Die hier gewonnenen Daten liegen mit einer Unterkühlung um  $\Delta T = 344\text{K}$  unter den bisher erreichten Meßwerten [RHK<sup>+</sup>95].

An diesem Punkt soll allerdings die Konstruktion des Rezipienten einer kritischen Betrachtung unterworfen werden. Im Laufe des Aufbaus der Anlage zeigten die ersten Experimente unmittelbar nach Fertigstellung eine erheblich tiefere Unterkühlbarkeit der Proben (deutlich unter  $1250\text{K}$ ). Die Probe zeigte zwar unruhige Schwebeeigenschaften, wie für ein Material im Übergangsbereich, das einem Wechselfeld ausgesetzt ist, nicht anders zu erwarten war. Trotzdem konnte eine tiefe Unterkühlung für größere Zeiträume (einige Sekunden) gehalten werden. Dies bestätigte die in Kapitel 3 gemachten Annahmen, jedoch zeigte sich im weiteren Betrieb der Nachteil von Kunststoffen im Bereich einer gewünschten reinen Atmosphäre. Die Ursachen dürften in zwei Punkten zu suchen sein:

1. Teflon zeigt beträchtliche Tendenzen zur Ausgasung. Belegt werden konnte dies durch verbesserte Ergebnisse unmittelbar nach einer längeren Abpumpperiode.
2. Insbesondere zu Beginn der Justierung der Spule werden die Proben im heißen Zustand aus der Spule geschleudert und treffen auf die Teflonoberfläche. Hier werden Fremdstoffe verdampft, die sich auf kühlen Elementen

–so auch der wassergekühlten Spule– niederschlagen. Dort können sie von den Proben wieder aufgenommen werden. Die Generatorleistung ist nicht ausreichend, die Proben in diesen Fällen bei hoher Temperatur zu reinigen, man ist auf die Wirkung der Wasserstoffatmosphäre bei 1650K beschränkt.

Durch einen Einsatz in die Spule (z.B. ein Glasröhrchen) können diese Schwierigkeiten behoben werden. Jedoch wird dadurch ein weiterer Vorteil aufgegeben. Bedingt durch den geringen Probendurchmesser und die damit verbundene verminderte Wärmespeicherfähigkeit kann erstmals gefahrlos ein direkter Proben-Spulenkontakt zugelassen werden. Bei größeren Anlagen besteht immer die Gefahr, daß die heiße Probe am Rand hängen bleibt und dort Schäden verursacht, z.B. die Kupferspule aufschmilzt. Im Betrieb läßt sich ein solches Verhalten leider nicht vermeiden. Die kleinen Dimensionen garantieren nun eine ausreichende Kühlleistung der Spule, so daß keine Beschädigungen auftreten. Der eigentliche Vorsprung liegt dann in dem vergrößerten Spulen- zu Probendurchmesser Verhältnis. Man erlaubt der Probe mehr Platz für Schwingungen ohne Wandkontakt.

Unter diesem Aspekt ist sogar noch die weitere Verkleinerung der Probe zu sehen. Nicht nur, daß dann eine tiefere Unterkühlung nach den Annahmen in Kapitel 3 zu erwarten ist, auch das Platzproblem, das sich bei tiefer Unterkühlung ergibt, kann so angegangen werden. Mit dieser Anlage wurde als kleinste Probe eine Kugel von 1mm Durchmesser mit 22mg Masse im Feld angehoben. Die Generatorleistung genügte leider nicht mehr für einen Schmelzprozess. Zwar besteht die Möglichkeit der Frequenzerhöhung, jedoch sollte hier das günstige Verhältnis Schwebekraft zu Leistungsaufnahme genutzt werden. Da die Skintiefe mit  $65\mu\text{m}$  nun vernachlässigbar ist, kann mittels höherer Feldstärken und den damit verbundenen ausgeprägteren Gradienten eine zusätzliche Positionsstabilisierung erreicht werden.

## 6.2 Auswirkungen auf die PAC

In Kapitel 5.2.4 konnte die Möglichkeit aufgezeigt werden,  $^{111}\text{In}$  als PAC-Sonde im flüssig unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zu verwenden. Weiterhin ermöglicht die Probendimension dieser Anlage erst die Verwendung dieser Sonde mit verhältnismäßig niederenergetischen  $\gamma$ -Quanten. Die Selbstabsorption in der Probe bei 2mm Durchmesser ist [Val]:

- Für 171keV-Quanten 30%
- Für 245keV-Quanten 22%

Die Skintiefe wird im Verhältnis zur Probengröße nun vernachlässigbar, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Sonde ausschließlich Wechselwirkungen im Innern sieht<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Zum Vergleich: bei 260kHz beträgt die Skintiefe nahezu 0.5mm

Dies ist natürlich nur als Vorbereitung zu sehen. Da die Zugabe von Pd schon im festen Zustand zu einer erheblichen Signalverbreiterung führt, und die magnetische Ordnung im Bereich der bisher erreichten Unterkühlungen minimal ist, gilt es, deutlich die Curie-Temperatur zu unterschreiten. Erst dann ist damit zu rechnen, verwertbare Meßergebnisse mit diesem Verfahren zu erhalten [For].

### 6.3 Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung

Die paramagnetische Curie-Temperatur von flüssig unterkühltem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  wurde in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [RHK<sup>+</sup>95] zu  $T_c^{p(l)} = 1257 \pm 6\text{K}$  bestimmt. Zum Vergleich wurde eine Messung an festem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  durchgeführt. In Abb. 5.3 sind die Kompensationsströme für feste und flüssige Phase gleichermaßen aufgetragen. Es zeigt sich, daß man wahrscheinlich noch vom Sättigungsbereich der flüssigen Phase entfernt ist. Das leichte Abknicken bei tiefer Unterkühlung wie in Abb. 5.4, aber auch für eine andere Zusammensetzung in Abb. 5.5 zu sehen, könnte bereits den beginnenden Übergangsbereich andeuten.

Nach Gleichung 2.15 läßt sich das Verhalten der Suszeptibilität im Bereich oberhalb der Curie-Temperatur durch ein Skalengesetz beschreiben. Der kritische Exponent  $\gamma$  zeigt hierbei eine Temperaturabhängigkeit. [Fä84] hat in Monte-Carlo Simulationen aufgezeigt, daß amorphe Ferromagnete eine nicht monotone Abhängigkeit des kritischen Exponenten von der Temperatur haben, anders als reine Systeme. Hier fällt  $\gamma(T)$  mit steigender Temperatur gegen 1 und das Skalengesetz geht über in ein einfaches Curie-Weiss-Gesetz. Es wurde eine Molekularfeld-Theorie entwickelt, die diesen ungewöhnlichen Übergang mit nicht monotonem  $\gamma(T)$  beschreibt [FHK<sup>+</sup>83]. In Messungen an amorphen und kristallinen Ferromagneten konnte diese Theorie bestätigt werden, jedoch fanden die Messungen nur im festen Zustand statt.

Für die hier untersuchte Legierung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  konnte in Messungen des Doppler-Effektes bei der Positronenzerstrahlung im flüssigen Zustand eine lineare Abnahme des freien Volumens festgestellt werden. Insbesondere wurde ein stetiger Übergang mit gleichem Verhalten in den flüssig-unterkühlten Bereich gefunden [PRM<sup>+</sup>95]. Hieraus läßt sich schließen, daß das System im unterkühlten Zustand vollständig relaxiert ist. Aufgrund der nicht existierenden Fernordnung einer Flüssigkeit kann diese als sehr gute Annäherung an den amorphen Zustand betrachtet werden. Im Gegensatz zu den o.g. Experimenten steht mit  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  im unterkühlten Zustand eine vollständig relaxierte, amorphe Probe zur Verfügung, an der die Gültigkeit der Molekularfeld-Theorie näher untersucht werden kann.

Im Hinblick auf Messungen zum kritischen Exponenten ist die genaue Kenntnis der absoluten Temperatur nicht wichtig, im Experiment hat sich die relative Temperaturangabe mittels Pyrometer als recht genau erwiesen. Bei der Eichung

der festen Probe auf ihren Curie-Punkt entsprach die Korrektur mit einer Abweichung von  $\pm 1\text{K}$  dem erwarteten Wert, der sich aus einer Kalibrierung an der Solidustemperatur ergeben würde. Jedoch ist die absolute Genauigkeit eingeschränkt durch den Fehler der Referenzdaten [WGW] und den absoluten Fehler des Pyrometers.

Betrachtet man die Auftragung in Richtung steigender Temperaturen, so fällt eine tendenzielle Abweichung aller Meßwerte vom Curie-Weiss-Fit nach oben auf.

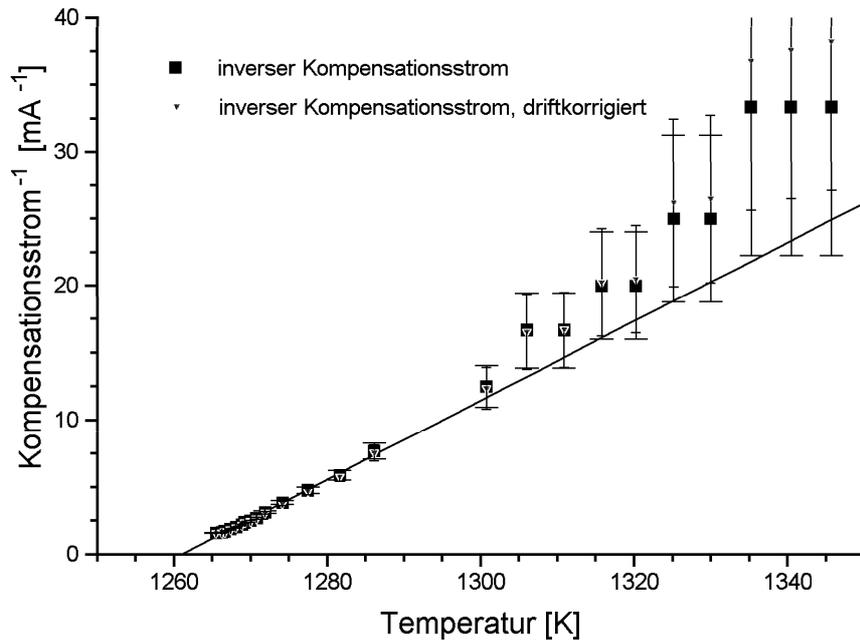


Abbildung 6.1: VERGLEICH ZWISCHEN DRIFTKORRIGIERTEN UND UNKORRIGIERTEN DATEN EINER AUFTRAGUNG DES INVERSEN KOMPENSATIONSSTROMES GEGEN DIE TEMPERATUR. ES IST KEIN SIGNIFIKANTER EINFLUSS FESTSTELLBAR. DIE DURCHGEZOGENE LINIE ENTSpricht EINEM FIT AN BEIDE DATENSÄTZE.

Eine eventuelle Drift der Waage konnte als Ursache ausgeschlossen werden. Abb. 6.1 zeigt eine driftkorrigierte Messung neben unkorrigierten Daten. Es ist keine signifikante Beeinflussung zu beobachten. Andererseits lassen die großen Fehler in diesem Bereich keine Aussagen über die Echtheit dieses Phänomens zu.

## 6.4 Ausblick

Die Faradaywaage hat sich als effiziente Methode erwiesen, die Magnetisierung der Verbindung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zu studieren. Die automatische Einstellung und Meßwerterfassung erlaubt die Datenaufnahme in Bereich tiefer Unterkühlung nahezu ohne Datenverluste.

Jedoch ist allen Ausführungen im Hinblick auf das Studium flüssiger Ferromagnete eines gemeinsam: Das aktuelle Ziel lautet die wesentlich tiefere Unterkühlung unter die Curie-Temperatur.

Zu diesem Zweck sind folgende Erweiterungen geplant:

1. Anschaffung eines anderen Generators höherer Ausgangsleistung im Frequenzbereich 2..30MHz. Damit kann die Begrenzung durch die mangelnde Leistung beseitigt werden
2. Mit diesem Gerät sollen die Proben in stärkeren Feldern stabilisiert werden, so daß die Eigenbewegung bei tiefer Unterkühlung wesentlich abnimmt.
3. Weitere Verkleinerung der Proben mit den oben bereits erläuterten Auswirkungen (vgl. Kapitel 6.1).
4. Nutzung der größeren Leistungsreserve zur Überhitzung der Probe und eine damit verbundene Reinigung von Oberflächenverschmutzungen.
5. Betrachtung anderer Zusammensetzungen, insbesondere im höher schmelzenden Bereich.
6. Untersuchung reinen Cobalts und eine damit verbundene absolute Eichung der Faraday-Waage (vgl. Kapitel 4.3.2), da die Suszeptibilität reinen Cobalts im festen Zustand gut untersucht ist.
7. Entfernung von Kunststoffteilen aus dem Bereich des Rezipienten.
8. Wahl einer geringeren Abkühlrate von 0.5K/s, dies entspricht der durch das Pyrometer vorgegebenen Grenze.
9. Aufbau eines starken statischen Magnetfeldes im Gebiet der Probenposition. Im Bereich des magnetischen Phasenüberganges ist eine Stabilisierung nach dem Prinzip der Wirbelstrombremse zu erwarten<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Natürlich ist dies nicht sinnvoll für Messungen mit der Faraday-Waage, kernphysikalische Methoden wie die PAC jedoch können damit durchgeführt werden.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung

- Die HF-Levitation im Kurzwellenbereich  $> 3\text{MHz}$  hat sich als eine mögliche Alternative zu den bisherigen Levitationsanlagen erwiesen. Nicht nur eine leichtere, tiefere Unterkühlung scheint möglich, auch unter finanziellen Aspekten ist der Aufbau sinnvoll. Geringerer Kühlgasverbrauch und vergleichsweise preiswerte Verstärker machen diese Entwicklung interessant.
- Die Verwendung eines automatischen Meßablaufs der Magnetisierung mittels der Faradaywaage erlaubt schnelle Messung bei tiefer Unterkühlung ohne Datenverlust.
- Die paramagnetische Curie-Temperatur von  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  wurde zu  $T_c^p = 1257 \pm 6\text{K}$ , die von  $\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$  zu  $T_c^p = 1228 \pm 15\text{K}$  in guter Übereinstimmung mit [RHK<sup>+</sup>95] bestimmt.
- Der Kurvenverlauf im Vergleich zum Curie-Weiss-Gesetz wirft die Frage nach tieferen Unterkühlungen auf, zeigt sich hier eine Temperaturabhängigkeit des Kritischen Exponenten aufgrund der Verdünnung mit nicht magnetischen Atomen?
- Die Möglichkeit der Probenverkleinerung erlaubt die Verwendung von PAC-Sonden mit niederenergetischen  $\gamma$ -Quanten, außerdem wird bedingt durch die geringen Apparaturabmessungen eine bessere Ausnutzung des Raumwinkels der zugehörigen Detektoren erreicht.
- Es konnte gezeigt werden, daß sich  $^{111}\text{In}$  technisch als Sondenkern der PAC für Messungen an flüssigem  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  eignet.

## Kapitel 8

# Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Herrn K. Maier für die exzellente Betreuung, seine zahlreichen Hilfestellungen und seinen Ideenreichtum.

Herrn M. Forker für seine Erklärungen zur PAC und Messungen mit  $^{111}\text{In}$ , insbesondere für die zur Verfügungstellung seines Labors für meine Experimente.

Den Herren J. Reske und D. Platzek für ihre hilfreichen Hände, die Herstellung der Proben und gute Betreuung während der Diplomarbeit.

Herrn A. D'Hein für Rat und Tat im Rahmen der Elektronik und Hochfrequenztechnik.

Herrn M. Agena für die zur Verfügungstellung des HF-Generators und der notwendigen Anschlußtechnik.

Frau S. Engelhardt für die Zusammenarbeit im Rahmen der  $^{111}\text{In}$ -Elektrolyse.

Den Kollegen aus der Arbeitsgruppe Maier für das gute Klima und den gemeinsamen Spaß.

Insbesondere möchte ich meinen Eltern einen lieben Dank aussprechen, da sie es waren, die mir dieses Studium überhaupt ermöglichten.

# Literaturverzeichnis

- [Bak92] Hugh Baker, Herausgeber. *Alloy Phase Diagrams*, Band 3. ASM International, 1992.
- [BD35] R. Becker and W. Döring. *Ann. Physik*, 24:719, 1935.
- [Dir26] P. A. M. Dirac. *Proc. Roy. Soc.*, 112A:661, 1926.
- [Ell65] Rodney P. Elliott. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company, 1. suppl. Auflage, 1965.
- [Fä84] M. Fähnle. Monte carlo study of phase transitions in bond- and site-disordered ising and classical heisenberg ferromagnets. *J.Magn.Magn.Mat.*, 45:279–287, 1984.
- [FHK<sup>+</sup>83] M. Fähnle, G. Herzer, H. Kronmüller, R. Meyer, M. Saile, and T. Egami. *J.Magn.Magn.Mat.*, 38:240, 1983.
- [FJ65] E. Fromm and H. Jehn. Electromagnetic forces and power absorption in levitation melting. *British Journal of Applied Physics*, 16:653–663, 1965.
- [For] Prof. M. Forker. mündliche Auskunft.
- [Gil89] Friedhelm Gillessen. Keimbildungskinetik in unterkühlten, glasbildenden Metallschmelzen. Forschungsbericht, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt, 1989.
- [Han58] Max Hansen, Herausgeber. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company, 2. Auflage, 1958.
- [Hei26] Werner Heisenberg. *Z. Phys.*, 38:441, 1926.
- [KL92] Helmut Kronmüller and Martin Lambeck. *Festkörper*, Band 6, Kapitel 8, Seiten 715–791. Wilhelm Raid, 1. Auflage, 1992.
- [Kop89] Konrad Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*, Kapitel 7, pages 322–372. Teubner-Studienbücher, 2. Auflage, 1989.
- [Lie76] F. Lieneweg. *Handbuch Technische Temperaturmessung*. Vieweg, 1976.

- [Pla94] Dieter Platzek. Oberflächeninduzierte Keimbildung und Leerstellen in unterkühlten Metallschmelzen. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, Februar 1994.
- [PMH<sup>+</sup>94] Dieter Platzek, Karl Maier, D.M. Herlach, G.Jacobs, D. Herlach, and C. Notthoff. Liquid metal undercooled below its curie temperature. *Applied Physics Letters*, 65(13):1723, September 1994.
- [PRM<sup>+</sup>95] D. Platzek, R. Reske, K. Maier, D.M. Herlach, and C. Bühner. wird veröffentlicht. 1995.
- [RHK<sup>+</sup>95] Joachim Reske, D.M. Herlach, Frank Keuser, Karl Maier, and Dieter Platzek. Evidence for the existence of long-range magnetic ordering in a liquid undercooled metal. *Physical Review Letters*, 75(4):737–739, Juli 1995.
- [TF49] D. Turnbull and J.C. Fisher. *The Journal of Chemical Physics*, 17:71, 1949.
- [Tur50] David Turnbull. *The Journal of Chemical Physics*, 18:198, 1950.
- [Tur52] David Turnbull. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 20(3):411–424, März 1952.
- [Ulr] Laborbedarf Ulrich. Glasbläserei, Bonn. fernmündliche Auskunft.
- [Val] Valvo. Datenblatt für  $\gamma$ -Absorption.
- [WGW] G. Wilde, G.P. Görler, and R. Willnecker. unveröffentliche Ergebnisse.
- [Wil88] Rainer Willnecker. Messungen zur Unterkühlung, Keimbildung und schnellen Erstarrung metallischer Systeme. Forschungsbericht, Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, 1988.