

TEMPERATUR- UND WÄRMELEITFÄHIGKEIT IM HOCHTEMPERATURBEREICH

M. Perl und G. Leitner

Fraunhofer- Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Winterbergstraße 28, D-01277 Dresden, Deutschland

Abstract

Thermal diffusivity and heat conductivity are important properties for description of the heat transport in solids.

Results of measurements of iron in a temperature range of room temperature up to 1000°C are presented. Particular interest is dedicated to the solid phase changes (magnetic transition at the Curie temperature, α - γ transition of the crystallographic structure). The curve of thermal diffusivity shows characteristic changes at these temperatures. These effects may be used for *in-situ* temperature calibration of the apparatus.

Furthermore, results for different hard metal samples are discussed according to the influence of composition and grain size of the hard material phase. Results are given for thermal diffusivity, heat conductivity, specific heat capacity and density in the temperature range from room temperature up to 1000°C.

Keywords: calibration, dilatometry, hard metals, heat conductivity, heat transport in solids, iron, Laserflash technique, specific heat capacity, thermal diffusivity, thermal expansion coefficient

Einleitung

Temperaturgradienten in Körpern verursachen einen Energiestrom, der zum Abbau der Gradienten führt. Die mathematische Beschreibung dieser Transportphänomene erfolgt durch die Wärmediffusionsgleichung. Die Wärmeleitfähigkeit λ , wird durch die Fourier-gleichung definiert und stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen Temperaturgradient und Wärmestromdichte (Wärme pro Zeit- und Flächeneinheit) dar.

$$\frac{Q}{tA} = \vec{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (1)$$

Durch das Aufstellen einer Bilanzgleichung über ein endliches Volumen läßt sich die Wärmediffusionsgleichung ableiten.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (2)$$

Der als Proportionalitätsfaktor auftretende Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und dem Produkt aus spezifischer Wärmekapazität c_p und Dichte ρ wird als Temperaturleitfähigkeit a definiert.

Damit gibt die Temperaturleitfähigkeit als Proportionalitätsfaktor zwischen der zeitlichen Änderung der Temperatur und der 2. Ableitung nach dem Ortsvektor ein Maß für die Schnelligkeit an, mit welcher sich der Temperaturengleich vollzieht. Eine Messung der Temperaturleitfähigkeit kann durch Bestimmung von Ausgleichszeiten definierter Temperaturverteilungen erfolgen.

$$\lambda(T) = a(T)c_p(T)\rho(T) \quad (3)$$

Mit Gleichung (3) ist die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus Werten der Temperaturleitfähigkeit bei Kenntnis der Daten von spezifischer Wärmekapazität und Dichte möglich.

Experimente

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erfolgte mit einer kommerziellen Laserflash-Apparatur (LFA 427 von Fa. Netzsch Gerätebau GmbH). Bei dieser Apparatur wird die Probe horizontal in einem Ofen positioniert. Der Ofen erlaubt eine maximale Probentemperatur von 1500°C. Die Messung erfolgt isotherm bei der gewünschten Probentemperatur. Auf der Unterseite der Probe wird ein Temperaturgradient durch die Absorption der Energie eines Laserpulses erzeugt. Auf der Oberseite der Probe wird der relative Temperaturverlauf mittels Infrarotsensor in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Aus dem ermittelten Temperatur-Zeit-Verlauf auf der Probenoberseite ist die Temperaturleitfähigkeit bestimmbar. Unter der Annahme einer vollständigen und gleichmäßigen Absorption der Energie des Laserpulses wird der Wärmetransport eindimensional beschrieben. Durch diese Versuchsanordnung wird bei idealen Probengeometrien eine Gleichung zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erhalten, welche nur noch eine Länge (Probendicke L) und eine Zeit (Halbanstiegszeit $t_{0.5}$) als zu bestimmende Größen enthält ($W_{0.5}$ - dimensionslose Konstante).

$$a = \frac{W_{0.5} L^2}{t_{0.5}} \quad (4)$$

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Heizrata 10 K min⁻¹, Argon-Atmosphäre) durch-

geführt. Änderungen der Dichte wurden mittels Dilatometrie (Heizrate 5 K min^{-1} , Argon-Atmosphäre) ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Vorge stellt werden Ergebnisse von Messungen der Temperaturleitfähigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität sowie die daraus errechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit. Als Probenmaterial wurden Reineisen und drei ausgewählte Hartmetalle aus Labormischungen verwendet.

Reineisen

Die Reinheit des Probenmaterials betrug 99.99%. Alle Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 1000°C durchgeführt. In Eisen finden in diesem Temperaturintervall zwei Festkörperphasenumwandlungen statt. Die Curietemperatur (Umwandlung von Ferro- zu Paramagnetismus) beträgt 770°C [1]. Bei dieser Phasenumwandlung 2. Art tritt keine Umwandlungswärme auf; die Umwandlung ist durch einen Sprung im Verlauf der spezifischen Wärmekapazität charakterisiert.

Bei einer Temperatur von 911°C [1] gibt es eine mit Umwandlungswärme verbundene Strukturänderung kubisch-raumzentriert \rightarrow kubisch-flächenzentriert (Phasenumwandlung 1. Art).

In Bild 1 sind Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit für Eisen dargestellt, die entsprechenden Kurven für Dichte und spezifische Wärmekapazität sind in Bild 2 zusammengefaßt.

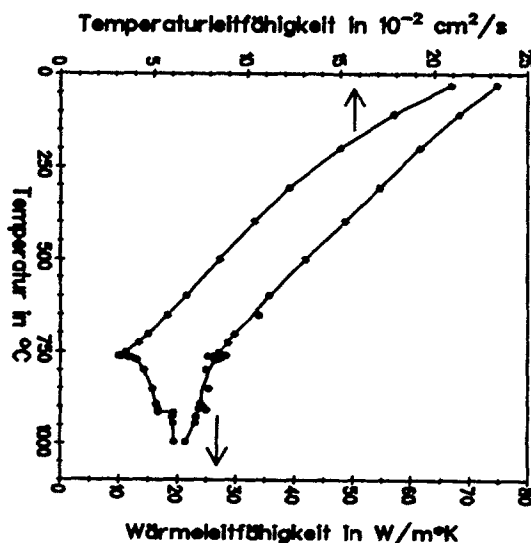


Bild 1 Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur

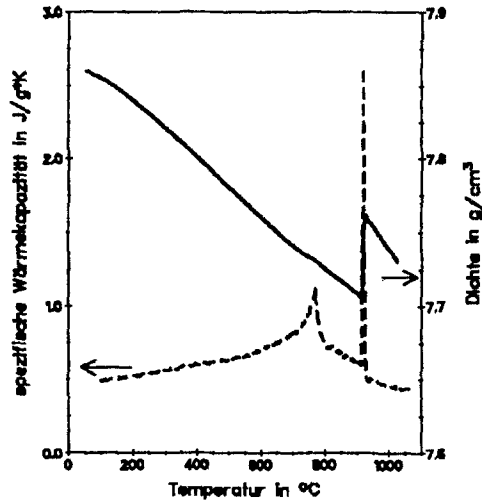


Bild 2 Dichte und spezifische Wärmekapazität von Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturleitfähigkeit von Eisen sinkt mit steigender Temperatur. Im Verlauf zeigen sich charakteristische Änderungen in den Temperaturbereichen der Phasenumwandlungen. Die magnetische Umwandlung ist durch ein Minimum in den Werten der Temperaturleitfähigkeit gekennzeichnet. Die Änderung der Gitterstruktur ist durch eine Stufe im Temperaturverlauf charakterisiert.

Im Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität von Eisen sind ebenfalls beide Phasenumwandlungen erkennbar. Die magnetische Umwandlung ist an der Änderung der spezifischen Wärmekapazität zu erkennen (Bild. 2). Die Gitterstrukturumwandlung bewirkt im Kurvenverlauf eine Stufe der spezifischen Wärmekapazität sowie einen durch die Umwandlungswärme bestimmten Peak.

Die Dichte von Eisen sinkt mit steigender Temperatur auf Grund der auftretenden Wärmedehnung. Die magnetische Umwandlung ist im Verlauf der Dichte nicht zu erkennen. Beim α - γ -Übergang ergibt sich im Temperaturverlauf ein sprunghaftes Ansteigen der Dichte (dichtere Packung der Atome im kfz - Gitter)

Wird aus den in den Bildern 1 und 2 dargestellten Werten für Temperaturleitfähigkeit, Dichte und spezifische Wärmekapazität die Wärmeleitfähigkeit gemäß Gleichung (3) berechnet, ergibt sich der in Bild 1 dargestellt Temperaturverlauf. Oberhalb Raumtemperatur sinken die Werte der Wärmeleitfähigkeit ab. Die beiden Phasenumwandlungen ergeben keine charakteristischen Änderungen im Temperaturverlauf. Die Streuung der berechneten Daten nimmt in den Temperaturbereichen der Phasenumwandlung zu. Diese Tatsache ist auf die unterschiedlichen Meßbedingungen (Heizrate, Atmosphäre, ...) in den einzelnen Meßapparaturen zurückzuführen.

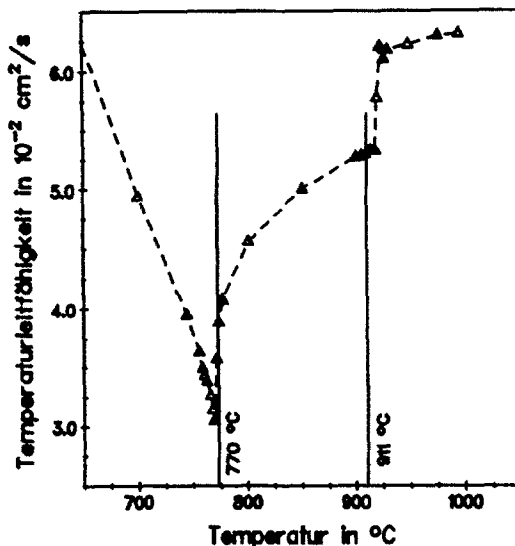


Bild 3 Temperaturleitfähigkeit von Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der Phasenumwandlung (mit Umwandlungstemperaturen nach [1])

In Bild. 3 sind die Temperaturleitfähigkeitswerte in der Umgebung der Phasenumwandlungen detaillierter dargestellt. Die charakteristischen Änderungen des Temperaturverlaufes bei der magnetischen Umwandlung (Minimum) und der Änderung der Gitterstruktur (Stufe) sind deutlich ausgeprägt und gestatten eine eindeutige Bestimmung der Umwandlungstemperatur. Begünstigt durch die schrittweise isotherme Meßweise finden die Phasenumwandlungen in einem sehr kleinen Temperaturintervall statt.

Das Minimum der Temperaturleitfähigkeitswerte bei der magnetischen Umwandlung ist sehr markant und reproduzierbar, so daß sich hier ein Vorschlag für die Nutzung dieses Effektes zur Temperaturkalibrierung von Laserflash-Apparaturen ableiten läßt, der besonders dadurch interessant ist, daß es bisher noch keine Kalibriervorschrift für derartige Geräte gibt.

Durch die auftretende Umwandlungswärme bei der Änderung der Gitterstruktur findet eine Verfälschung des Meßsignales statt. Für Eisen ist diese gering, so daß eine exakte Berechnung der Temperaturleitfähigkeit durch die Anwendung üblicher Wärmeverlustkorrekturen [2] gelingt. Dies kann nicht prinzipiell für jede Phasenumwandlung 1. Art a priori angenommen werden, so daß eine Orientierung auf Phasenumwandlungen höherer Ordnung sinnvoll erscheint. Eine praktikable Lösung stellt die Temperaturkalibrierung an einer magnetischen Umwandlung dar. Weitere mögliche Substanzen sind Nickel (Curietemperatur 360°C [1]) und Kobalt (1123°C [1]). Desweiteren sind Legierungen als Kalibriermaterialien denkbar, deren Curietemperatur in einer kalibrierten Apparatur (z.B. Kalorimetrie) bestimmt worden sind.

Tabelle 1 Grundzusammensetzung der untersuchten Hartmetalle

Probenbezeichnung	Hartstoff	Bindemetall
A	WC (feinkörnig)	6 m% Co
B	WC (normalkörnig)	6 m% Co
C	WC (grobkörnig)	20 m% Co

Hartmetall

Hartmetalle finden auf Grund einer sehr großen Härte u.a. als Werkzeugwerkstoff Verwendung. Dabei unterliegen sie im Einsatz einer hohen thermischen Belastung (Einsatztemperaturen bis 1000°C). Aus diesem Grunde sind die thermophysikalischen Eigenschaften Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit wichtige Materialkenngrößen. Hartmetalle bestehen aus Hartstoffen (z.B. Wolframcarbid) und einem Bindemetall (z.B. Kobalt). Als Probenmaterial standen drei Labormischungen eines WC-Co-Gemisches zur Verfügung. Der hauptsächliche Unterschied bestand in der Größe der Hartstoffkörner, wobei die grobkörnigen Proben einen höheren Anteil Bindemetall besaßen (Tabelle 1).

Die Messung einer inhomogenen Probe liefert als Ergebnis eine "effektive" Größe. Im Einsatzfall bestimmt diese "effektive" Größe den Energietransport.

Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben ergeben sich Unterschiede in den Temperaturleitfähigkeiten bei Raumtemperatur um den Faktor 2 (Bild. 4). Bei zunehmenden Temperaturen sinkt die Temperatur-

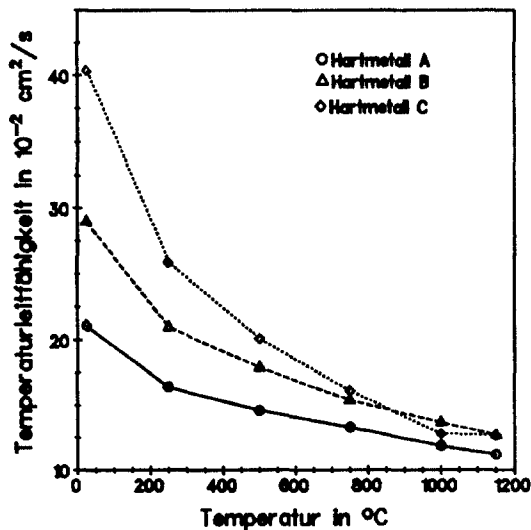


Bild 4 Temperaturleitfähigkeit der drei untersuchten Hartmetallproben in Abhängigkeit von der Temperatur

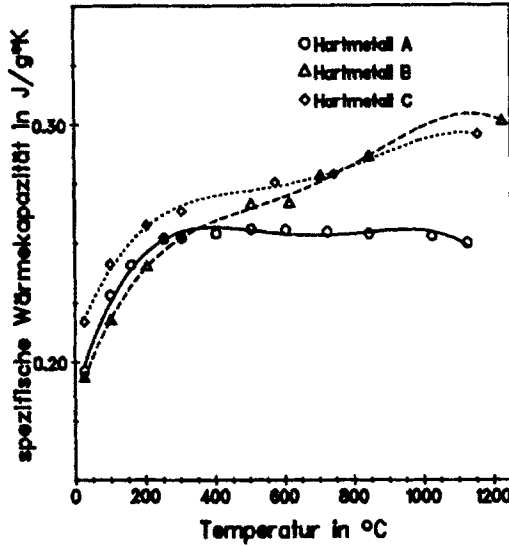


Bild 5 Spezifische Wärmekapazität der drei untersuchten Hartmetallproben in Abhängigkeit von der Temperatur

leitfähigkeit ab. Das stärkste Absinken ist bei Probe C (höchster Co-Gehalt) zu verzeichnen. Gleichzeitig ist bei einer Temperatur von 1000 °C ein schwaches Minimum zu erkennen, dessen Ursache in der magnetischen Umwandlung der Binderphase (Kobalt mit gelöstem Wolfram und Kohlenstoff) vermutet wird.

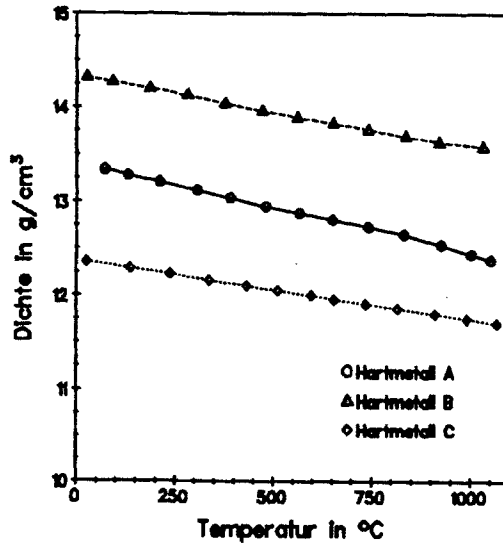


Bild 6 Dichte der drei untersuchten Hartmetallproben in Abhängigkeit von der Temperatur

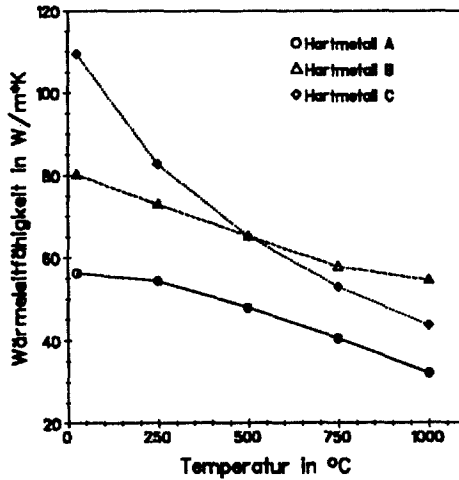


Bild 7 Wärmeleitfähigkeit der drei untersuchten Hartmetallproben in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Meßergebnisse für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität sind in Bild 5 zusammengefaßt, die Dichtewerte sind in Bild. 6 dargestellt. Die Dichte- Unterschiede zwischen den drei Proben ergeben sich aus den jeweiligen Zusammensetzungen (Co-Gehalt, Zusatzstoffe).

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dichte auf Grund der thermischen Ausdehnung der Proben ab.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte nach Gleichung (3). Der größte Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit besitzt die Temperaturleitfähigkeit. Aus diesem Grunde lassen sich analoge Aussagen zu dieser treffen. Die Werte der Wärmeleitfähigkeiten bei Raumtemperatur unterscheiden sich bis zu einem Faktor 2. Die Proben A und B mit ähnlicher Zusammensetzung zeigen einen gleichen relativen Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Raumtemperaturwerten. Die Probe C (höherer Bindemetallgehalt) weist höhere Werte der Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur und ein stärkeres Absinken mit steigender Temperatur auf.

Literatur

- 1 Thermochemical and Physical Properties; Softwarepaket von ES Microware; Version 2.1.
- 2 R. D. Cowan, J. Appl. Phys., 46 (1975) S. 714.