

## MESSUNG DER SPEZIFISCHEN WÄRMEKAPAZITÄT VON STÄHLEN NACH DER PULSMETHODE

E.Hanitzsch

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig (B.R.Deutschland)

### SUMMARY

The results of heat pulse measurements of the specific heat, the electric resistivity, and the total hemispherical emittance of the steels 1.0130 (USt 42-1), 1.4301 (X5CrNi18 9), and 1.4970 (X10NiCrMoTiB15 15) are given. The estimated uncertainty is within 3 % in the temperature range of about 100 to 1300 °C.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärmekapazität, des spezifischen elektrischen Widerstandes und des Gesamtemissionsgrades der Stähle 1.0130 (USt 42-1), 1.4301 (X5CrNi18 9) und 1.4970 (X10NiCrMoTiB15 15) nach der Pulsmethode werden vorgestellt. Die Meßunsicherheit im Temperaturbereich von etwa 100 bis 1300 °C liegt bei 3 %.

### EINFÜHRUNG

Ausgangspunkt für die Messungen an den drei Stählen, über die hier berichtet wird, war die Absicht der Mitglieder des Arbeitskreises Thermophysik in der Deutschen Keramischen Gesellschaft, die thermophysikalischen Eigenschaften des Stahls 1.4970 nach unterschiedlichen Methoden in möglichst vielen Laboratorien zu untersuchen, um ihn eventuell als Referenzmaterial zu empfehlen. Die bis jetzt an anderen Stellen gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten weichen um maximal 3 % von den hier wiedergegebenen ab.

### MESSANORDNUNG

Der Aufbau des Pulskalorimeters wurde in einer früheren Arbeit (1) eingehend beschrieben. Deshalb werden hier nur die wesentlichen Punkte wiedergegeben.

Die Probe, ein etwa 500 mm langer Stab von ca. 3 mm Durchmesser (oder auch ein Rohr mit konstantem Querschnitt), befindet sich in einer Vakuumanlage. Zur Temperaturbestimmung und Potentialdifferenzmessung sind mehrere Thermolemente in bekannten Abständen an der Probe angepunktet.

Durch einen konstanten Gleichstrom von maximal 220 A wird die Probe 10 bis 60 s lang aufgeheizt, bevor der Strom wieder abgeschaltet wird. Meßgrößen

während der Aufheizphase sind Stromstärke, Potentialdifferenz, Thermospannung und Zeit, während der Abkühlphase nur die Thermospannung als Funktion der Zeit. Pro Sekunde können maximal 20 000 digitalisierte Meßwerte an einen Prozeßrechner übergeben werden.

Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  ergibt sich aus der Stromstärke  $I$ , der Potentialdifferenz  $U$ , der Masse  $m$  zwischen den Potentialdrähten und der Differenz aus Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit bei der Temperatur  $T$ :

$$c_p(T) = \frac{I \cdot U}{m \cdot \left[ \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_I - \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{I=0} \right]} \quad (1)$$

Zur Berechnung des Gesamtemissionsgrades  $\epsilon$  müssen noch der Abstand der Potentialdrähte ( $x_2 - x_1$ ) und der Umfang der Probe ( $2 \cdot \pi \cdot r$ ) bekannt sein. Mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma$ , der Proben temperatur  $T$  in K und der Umgebungstemperatur  $T_U$  in K ergibt sich

$$\epsilon(T) = \frac{I \cdot U}{1 - \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_I / \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{I=0}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \cdot (x_2 - x_1) \cdot (T^4 - T_U^4)} \quad (2)$$

und für den spezifischen elektrischen Widerstand  $\varrho$  mit dem Probenquerschnitt  $A$  definitionsgemäß

$$\varrho(T) = \frac{U \cdot A}{I \cdot (x_1 - x_2)} \quad (3)$$

Die Gleichungen (1) und (2) wurden aus der Wärmeleistungsbilanz für einen eindimensionalen elektrischen Leiter unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Einfluß der Wärmeleitung gegenüber der Strahlung zu vernachlässigen ist und daß der Thomseffekt keine Rolle spielt. Die Gleichungen gelten daher nur dann, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

- 1) Die Proben temperatur muß viel höher als die Umgebungstemperatur sein.
- 2) Der zur Messung benutzte Probenabschnitt muß in der Nähe des Temperaturmaximums (Stabmitte) liegen, weil dort die Temperatur nahezu ortsunabhängig ist und in guter Näherung nur als Funktion der Zeit beschrieben werden darf.
- 3) Der Emissionsgrad kann nach Gl. (2) nur dann richtig bestimmt werden, wenn Umwandlungswärmen nicht auftreten oder zu vernachlässigen sind und wenn keine raschen  $c_p$ -Änderungen auftreten.

## MESSERGEBNISSE

Die Messungen wurden an drei Stahlproben durchgeführt. Zwei der Proben waren Stäbe von etwa 3 mm Durchmesser und 500 mm Länge und die dritte (Stahl 1.4970) ein Rohr von etwa 6 mm Außendurchmesser und 5,24 mm Innendurchmesser.

Abbildung 1 zeigt die spezifische Wärmekapazität von Stahl 1.4301 und 1.4970. Beide Kurven laufen fast parallel. Zwischen 650 und 750 °C ist die Andeutung eines Maximums zu erkennen.

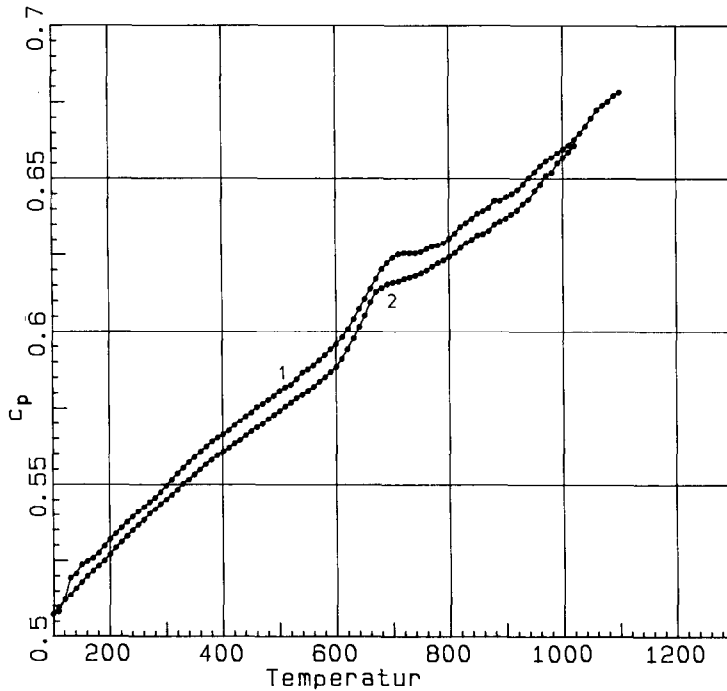


Abb.1. Spezifische Wärmekapazität von Stahl 1.4301 (Kurve 1) und 1.4970 (Kurve 2) in J/(g·K) als Funktion der Temperatur in °C

In Abbildung 2 ist die spezifische Wärmekapazität von Stahl 1.0130 wiedergegeben. Dieser Stahl besteht zu etwa 99,1 % aus Eisen. Deshalb sind sowohl der Curiepunkt als auch die  $\alpha - \gamma$  - Umwandlung in der  $c_p$ -Kurve deutlich sichtbar.

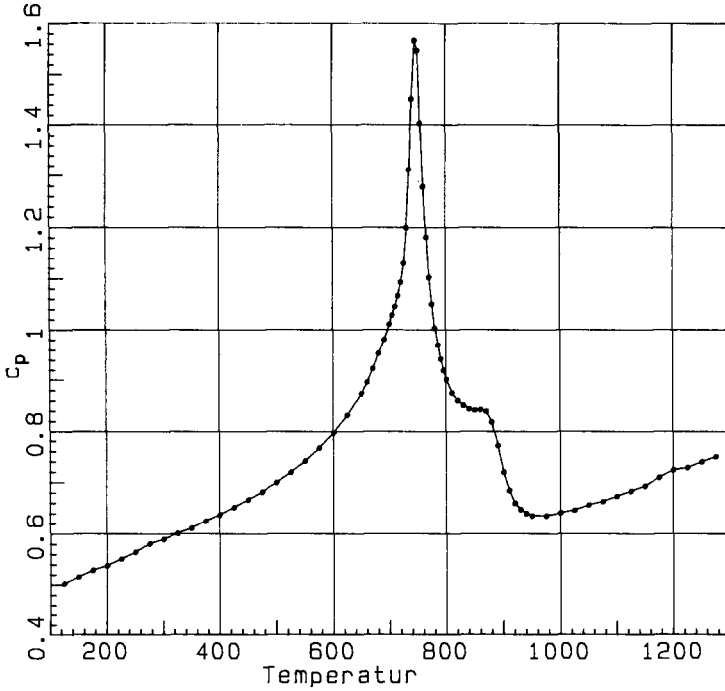


Abb.2 Spezifische Wärmekapazität von Stahl 1.0130 in  $J/(g \cdot K)$  als Funktion der Temperatur in  $^{\circ}C$ .

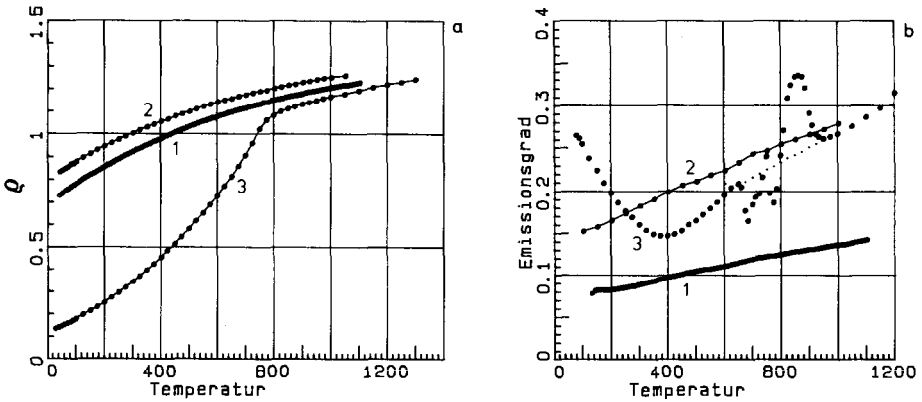


Abb.3(a) Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  in  $10^{-6} \Omega \cdot m$  und (b) Gesamtemissionsgrad von Stahl 1.4301 (Kurven 1), 1.4970 (Kurven 2) und 1.0130 (Kurven 3) als Funktion der Temperatur in  $^{\circ}C$ .

Tabelle 1 enthält die Meßwerte der spezifischen Wärmekapazität, umgerechnet auf ganzzahlige Temperaturwerte.

Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  und der im Vakuum nach mehrmaligem Aufheizen der Proben bestimmte Gesamtemissionsgrad  $\epsilon$  sind in Abbildung 3 dargestellt und die Einzelwerte in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Stähle 1.4301 und 1.4970 zeigen wie bei der spezifischen Wärmekapazität auch in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands und des Gesamtemissionsgrads ein ähnliches Verhalten. Beide sind Chrom-Nickel-Stähle.

Bei dem Stahl 1.0130 wird, wie bei reinem Eisen, oberhalb des Curiepunktes der Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes deutlich kleiner und der Kurvenverlauf nähert sich dem der beiden anderen Stähle an. Der Gesamtemissionsgrad nimmt zunächst mit steigender Temperatur ab, erreicht ein Minimum und wird dann wieder größer. Die zwischen etwa 650 und 950 °C in Abbildung 3(b) Kurve 3 wiedergegebenen Meßwerte sind durch den Einfluß des Curiepunktes und der Umwandlungswärme am  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlungspunkt verfälscht. Die in diesem Temperaturbereich zusätzlich eingezeichneten Punkte wurden durch Interpolation zwischen oberem und unterem Kurventeil erhalten. In Tabelle 2 sind diese Werte in Klammern gesetzt.

Tabelle 1

Spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der Stähle 1.0130; 1.4301 und 1.4970

$\vartheta$ in °C	$c_p$ in J/(g·K)			$\vartheta$ in °C	$c_p$ in J/(g·K)		
	1.0130	1.4301	1.4970		1.0130	1.4301	1.4970
100	0,491		0,507	755	1,404		
125	0,503	0,516	0,513	760	1,278	0,627	0,620
150	0,515	0,524	0,518	765	1,180		
175	0,528	0,527	0,523	770	1,102	0,628	0,621
200	0,537	0,532	0,527	775	1,049		
225	0,550	0,537	0,532	780	1,003	0,628	0,622
250	0,564	0,541	0,537	785	0,969		
275	0,580	0,545	0,541	790	0,942	0,629	0,623
300	0,589	0,550	0,545	795	0,919		
325	0,601	0,555	0,549	800	0,902	0,630	0,624
350	0,611	0,559	0,553	810	0,875	0,632	0,626
375	0,625	0,563	0,557	820	0,860	0,634	0,627
400	0,637	0,566	0,561	830	0,850	0,636	0,629
425	0,652	0,570	0,564	840	0,844	0,637	0,630
450	0,666	0,574	0,567	850	0,842	0,639	0,632
475	0,682	0,577	0,571	860	0,843	0,640	0,632
500	0,699	0,581	0,574	870	0,839	0,640	0,633
525	0,719	0,584	0,578	880	0,818	0,643	0,635
550	0,741	0,588	0,581	890	0,771	0,643	0,636
575	0,766	0,591	0,584	900	0,720	0,644	0,637
600	0,796	0,596	0,588	910	0,684	0,645	0,639
625	0,832	0,602	0,596	920	0,660	0,646	0,640
650	0,874	0,611	0,605	930	0,647	0,648	0,642
660	0,896	0,614	0,610	940	0,639	0,650	0,643
670	0,923	0,617	0,613	950	0,635	0,652	0,646
680	0,953	0,620	0,614	975	0,635	0,656	0,652
690	0,981	0,623	0,615	1000	0,640	0,660	0,657
700	1,011	0,624	0,616	1025	0,646	0,664	
705	1,028			1050	0,656	0,670	
710	1,045	0,625	0,616	1075	0,663	0,675	
715	1,066			1100	0,673	0,678	
720	1,093	0,626	0,617	1125	0,683		
725	1,130			1150	0,693		
730	1,199	0,626	0,618	1175	0,709		
735	1,313			1200	0,724		
740	1,452	0,626	0,618	1225	0,728		
745	1,567			1250	0,740		
750	1,547	0,626	0,619	1275	0,749		

Tabelle 2  
Spezifischer elektrischer Widerstand  $\varrho$  und Gesamtemissionsgrad  $\epsilon$  der  
Stähle 1.0130; 1.4301 und 1.4970

$\vartheta$ in °C	$\varrho$ in $10^{-6} \Omega \cdot m$			$\vartheta$ in °C	$\epsilon$		
	1.0130	1.4301	1.4970		1.0130	1.4301	1.4970
30	0,135			30			
40	0,141	0,726	0,829	40			
50	0,147	0,736	0,837	50			
60	0,153	0,746	0,845	60			
70	0,159	0,754	0,852	70			
80	0,165	0,763	0,860	80	0,265		
90	0,172	0,771	0,867	90	0,262		
100	0,178	0,779	0,874	100	0,255		0,152
125	0,196	0,800	0,892	100	0,238	0,076	
150	0,213	0,818	0,909	150	0,224	0,083	0,158
175	0,232	0,835	0,925	175	0,210	0,083	
200	0,252	0,853	0,941	200	0,198	0,083	0,165
225	0,273	0,870	0,956	225	0,186	0,084	
250	0,295	0,887	0,971	250	0,176	0,086	0,174
275	0,319	0,903	0,986	275	0,169	0,087	
300	0,343	0,919	0,999	300	0,160	0,089	0,182
325	0,369	0,934	1,013	325	0,154	0,091	
350	0,396	0,949	1,026	350	0,149	0,093	0,190
375	0,424	0,964	1,038	375	0,147	0,096	
400	0,453	0,978	1,051	400	0,147	0,097	0,199
425	0,483	0,991	1,062	425	0,149	0,099	
450	0,514	1,004	1,074	450	0,153	0,101	0,207
475	0,547	1,017	1,085	475	0,160	0,103	
500	0,581	1,029	1,095	500	0,165	0,105	0,212
525	0,616	1,041	1,106	525	0,172	0,107	
550	0,652	1,053	1,116	550	0,180	0,108	0,219
575	0,690	1,064	1,125	575	0,187	0,109	
600	0,729	1,074	1,135	600	0,196	0,111	0,224
625	0,770	1,084	1,144	625	0,204	0,113	
650	0,813	1,094	1,152	650	(0,206)	0,116	0,234
675	0,858	1,104	1,160	675	(0,211)	0,118	
700	0,906	1,113	1,168	700	(0,216)	0,120	0,244
725	0,958	1,121	1,176	725	(0,220)	0,121	
750	1,020	1,130	1,183	750	(0,225)	0,122	0,247
775	1,060	1,138	1,190	775	(0,229)	0,124	
800	1,082	1,146	1,197	800	(0,234)	0,125	0,255
825	1,099	1,153	1,204	825	(0,238)	0,127	
850	1,111	1,161	1,211	850	(0,242)	0,129	0,260
875	1,121	1,168	1,217	875	(0,246)	0,130	
900	1,131	1,175	1,223	900	(0,251)	0,131	0,266
925	1,139	1,182	1,229	925	(0,255)	0,132	
950	1,147	1,188	1,235	950	(0,259)	0,134	0,272
975	1,155	1,195	1,241	975	0,264	0,135	
1000	1,163	1,201	1,247	1000	0,267	0,137	0,279
1050	1,177	1,213	1,255	1050	0,276	0,139	
1100	1,191	1,224		1100	0,286	0,143	
1150	1,205			1150	0,297		
1200	1,218			1200	0,315		
1250	1,230			1250	0,320		
1300	1,242						

Einfache Polynomdarstellungen der Meßergebnisse für den gesamten Temperaturbereich können für den Stahl 1.0130 nicht angegeben werden, Für die beiden anderen Stähle sind die hier wiedergegebenen Ausgleichspolynome gute Näherungen mit den angegebenen Maximalabweichungen der Polynomwerte von den Meßwerten.

Stahl 1.4970 (X10NiCrMoTiB15 15)

$$\begin{array}{ll} c_p & = 0,496 + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta & 2,0 \% \text{ für } \vartheta = 100 \text{ bis } 1000 \text{ }^\circ\text{C} \\ \varepsilon & = 0,132 + 1,8156 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 3,4871 \cdot 10^{-8} \cdot \vartheta^2 & 2,0 \% \text{ für } \vartheta = 100 \text{ bis } 1000 \text{ }^\circ\text{C} \\ \varrho & = 0,805 + 7,2139 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 2,8462 \cdot 10^{-7} \cdot \vartheta^2 & 0,6 \% \text{ für } \vartheta = 40 \text{ bis } 1050 \text{ }^\circ\text{C} \end{array}$$

Stahl 1.4301 (X5CrNi18 9)

$$\begin{array}{ll} c_p & = 0,500 + 1,629 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta & 2,0 \% \text{ für } \vartheta = 100 \text{ bis } 1100 \text{ }^\circ\text{C} \\ \varepsilon & = 0,0706 + 6,694 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta & 2,3 \% \text{ für } \vartheta = 100 \text{ bis } 1100 \text{ }^\circ\text{C} \\ \varrho & = 0,704 + 7,973 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 3,016 \cdot 10^{-7} \cdot \vartheta^2 & 2,0 \% \text{ für } \vartheta = 60 \text{ bis } 1100 \text{ }^\circ\text{C} \end{array}$$

F. Richter (2) hat u.a. auch den Stahl 1.4301 untersucht. Die Ergebnisse stimmen innerhalb der angegebenen Unsicherheiten gut überein.

Die bisherigen Messungen zeigen, daß die nach der Pulsmethode bestimmten spezifischen Wärmekapazitäten i.a. um nicht mehr als 2 % von zuverlässigen Literaturdaten abweichen. Die Meßunsicherheit wurde auf 3 % abgeschätzt. Nach den bisherigen Erfahrungen ist diese Abschätzung realistisch. Für die Zukunft sind weitere Messungen sowohl an reinen Metallen als auch an Legierungen geplant.

Herrn P. Bartling danke ich für die Hilfe bei der Probenvorbereitung und für die Anfertigung der Abbildungen.

#### LITERATUR

- 1 E.Hanitzsch, Thermochemica Acta 40 (1980), 121-135
- 2 F.Richter, Mannesmann Forschungsberichte, Stahleisen-Sonderbericht, 10 (1983)