

HOCHTEMPERATUR-KALORIMETER ZUR GENAUEN BESTIMMUNG VON MISCHUNGSENTHALPIEN*

GÜNTER OEHME UND BRUNO PREDEL

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Institut für Werkstoffwissenschaften und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Seestr. 92, 7000 Stuttgart 1 (B.R.D.)

ABSTRACT

A high-temperature calorimeter is described which permits the measurement of mixing enthalpies of liquid alloys and of solution enthalpies of solid alloys at temperatures ranging up to 1000°C. The suitability of the apparatus is shown by its application to the measurement of the mixing enthalpies of the liquid alloys in the indium-antimony system.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird der Aufbau eines Hochtemperatur-Kalorimeters beschrieben, das Messungen der Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen und der Lösungsenthalpien fester Legierungen bis zu Versuchstemperaturen von 1000°C ermöglicht. Die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung wird am Beispiel der Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen des Systems Indium-Antimon nachgewiesen.

EINFÜHRUNG

Die Kalorimetrie ist bekanntlich eine oft genutzte Methode zur Erforschung der Energetik der Legierungsbildung. Bei der Ermittlung von Bildungs- und Mischungsenthalpien fester bzw. flüssiger Legierungen sind die Experimente in der Regel bei hohen Temperaturen durchzuführen. Das bedingt besondere Kalorimeterkonstruktionen unter Einsatz spezieller Konstruktionsmaterialien und führt im allgemeinen zu einer Reduzierung der Messgenauigkeit gegenüber Raumtemperatur-Kalorimetern. Im folgenden wird ein Hochtemperatur-Kalorimeter beschrieben, das die Bestimmung von Mischungsenthalpien und Lösungsenthalpien bis 1000°C erlaubt, einen einfachen Aufbau hat und eine relativ hohe Messgenauigkeit ermöglicht. Ferner gestattet es, den Atombruch der zu untersuchenden Legierungsschmelze schrittweise ohne Unterbrechung des Gesamtexperiments zu verändern und dadurch eine grosse

* Vorgefragt auf den 2. Ulmer Kalorimetrietagen an der Universität Ulm vom 24.-26. März 1977.

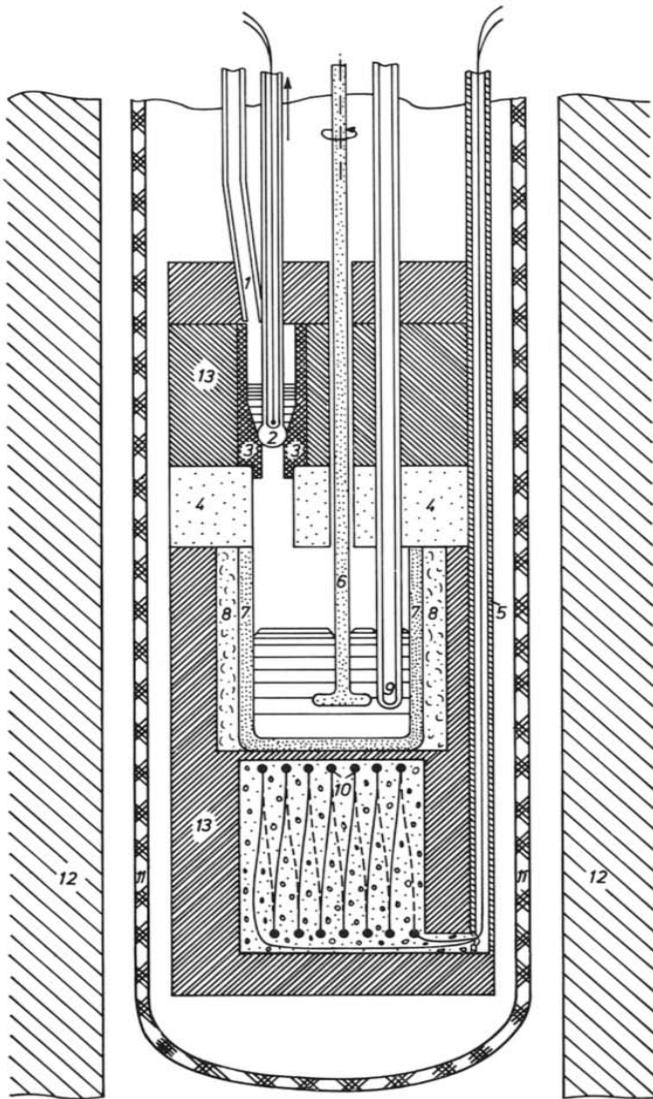


Bild 1. Hochtemperatur-Kalorimeter zur Bestimmung von Mischungs- und Lösungsenthalpien (schematisch). 1 = Einfüllrohr; 2 = Verschlussstopfen; 3 = Aufschmelztiegel; 4 = Ergänzung; 5 = Schutzrohr für Thermosäulenzuleitung; 6 = Rührer; 7 = Reaktionstiegel; 8 = thermische Isolierung; 9 = Eichrohr; 10 = Thermosäule; 11 = äusseres Rohr; 12 = Ofen; 13 = Thermaxblöcke.

Anzahl von Messungen bei verschiedenen Konzentrationen nacheinander durchzuführen.

AUFBAU DES KALORIMETERS

Die wesentlichen Teile des Hochtemperatur-Kalorimeters sind in Bild 1 dargestellt. Der massive Kalorimeterblock besteht aus zwei Bereichen:

1. Aufschmelzbereich mit Aufschmelztiegel, Einfüllrohr und Verschlussstopfen.

2. Reaktionsbereich mit Reaktionstiegel, Eichrohr, Rührer und Thermosäule.

Für den Fall der direkten Bestimmung der Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen wird eine Komponente der zu untersuchenden Mischphasen im Reaktionstiegel vorgegeben. Zur Durchmischung der Schmelze beim Zufließen der zweiten Komponente aus dem Aufschmelztiegel dient ein Rührer, der mittels eines kleinen, im Kalorimeterkopf oberhalb der Hochtemperaturzone angebrachten Elektromotors betrieben wird.

Für eine schrittweise Bestimmung der Mischungsenthalpien von Legierungen verschiedener Konzentration werden von Zimmertemperatur über das Einfüllrohr abgewogene Proben der zweiten Legierungskomponente zugeführt. Der Boden des Aufschmelztiegels ist durchbohrt. Bis zum Beginn des Mischungsvorgangs ist dieses Loch durch einen beweglichen Verschlussstopfen geschlossen. Die Wärmemenge, die für die Änderung der Enthalpie der Proben beim Übergang von Zimmertemperatur auf die Kalorimetertemperatur notwendig ist, wird dem Kalorimeterblock im Aufschmelzbereich entzogen. Bei Wahl eines massiven Blockes aus zunderfestem Stahl, der den Aufschmelztiegel umgibt, ist die durch das Aufschmelzen der Probe bedingte Temperaturänderung des Kalorimeterblocks nur gering. Der Einfluss auf den Reaktionstiegel kann zudem durch eine thermische Isolierschicht, z.B. einen dazwischengelegten Ring aus keramischem Material, weitgehend unterbunden werden. Durch Hochziehen des Verschlussstopfens wird der Vermischungsvorgang ausgelöst. Dabei wird der Rührer stetig gedreht.

Die Eichung der Anordnung erfolgt mit Hilfe des Wärmeinhalts von Proben aus reinem Zinn. Sie werden nach dem Vermischungsvorgang von Zimmertemperatur in ein unten geschlossenes Korundrohr (Eichrohr) geworfen, das in die Legierungsschmelze im Reaktionstiegel taucht. Die Eichprobe aus Zinn entzieht bei ihrem Erwärmen und Aufschmelzen der Legierungsschmelze eine Wärmemenge, die bei Kenntnis des Wärmeinhalts von Zinn, der Masse der eingeworfenen Probe und der Differenz zwischen Zimmertemperatur und Kalorimetertemperatur gegeben ist. Vor Beginn der Messungen wird zur Bestimmung der Messtemperatur in das Eichrohr ein Thermoelement eingeführt. Ferner befindet sich im Verschlussstopfen ein Thermoelement, mit dem die Temperatur des Aufschmelztiegels kontrolliert werden kann. Zwischen Aufschmelztiegel und Reaktionstiegel können Temperaturdifferenzen bis zu 5°C auftreten. Sie sind bei der Auswertung entsprechend zu berücksichtigen. Die durch die Enthalpieänderung bei der Vermischungsreaktion bzw. bei der Eichung auftretende Differenz der Temperatur der Legierungsprobe im Reaktionstiegel und der Temperatur des massiven Kalorimeterblocks wird mit Hilfe einer Thermosäule erfasst. Die Thermosäule besteht aus 40 Ni/Cr-Ni-Thermoelementpaaren. Sie ist in den unteren Teil des massiven Kalorimeterblocks eingeführt und luftdicht verschweisst, um die Zerstörung durch in die Thermoelementzone eindringende Metaldämpfe zu verhindern. Als Isolationsmaterial im Bereich der Thermosäule dienen Korund und temperaturbeständiger Kitt. Die Thermospannung wird mit einem Messverstärker mit hohem Innenwiderstand ($> 100 \text{ M}\Omega$) verstärkt und von einem Schreiber als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Ein Beispiel einer solchen Registrierkurve ist in Bild

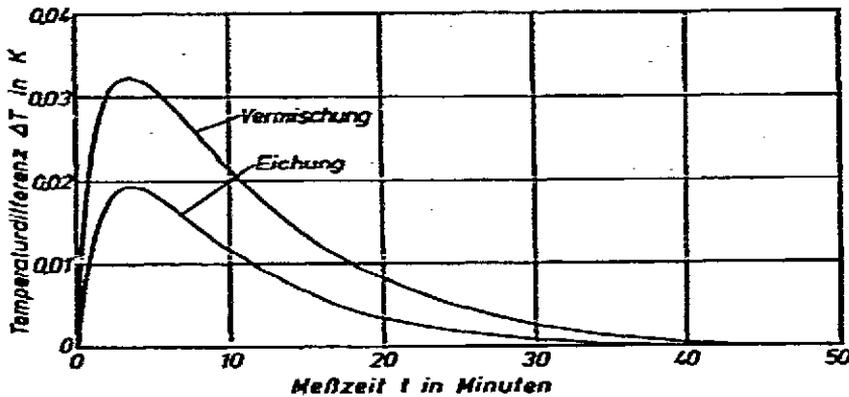


Bild 2. Beispiele von Registrierkurven.
Erläuterung im Text.

2 wiedergegeben. Die Fläche unter der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve ist ein Mass für den im Reaktionstiegel stattfindenden Enthalpieumsatz. Es sei noch erwähnt, dass der ca. 5 mm breite seitliche Spalt zwischen dem Reaktionstiegel und dem massiven Block aus zunderfestem Stahl zur Befestigung des Tiegels und zur lateralen thermischen Isolierung gegenüber dem Kalorimeterblock mit keramischem Material ausgefüllt ist.

Die bei den Mischungsvorgängen auftretende Temperaturänderung liegt in der Grössenordnung von einigen Hundertsteln eines Grades. Durch einen hinreichend grossen Verstärkungsfaktor können auswertbare Messflächen im ΔT -Zeit-Diagramm erzielt werden. Die Messzeiten dauern bis zu einer Stunde. Um während dieser Zeit eine brauchbare Nulllinie im Messdiagramm zu gewährleisten, muss auf eine gute Konstanz der Temperaturdifferenz zwischen den oberen und unteren Thermoelementmessstellen geachtet werden. Das wird erzielt durch eine zeitlich konstante Heizleistung des den Kalorimeterblock umgebenden Ofens, was mit Hilfe eines geeigneten Spannungskonstanthalters erreicht werden kann. Zur Abschirmung des Kalorimeterblocks gegen Wärmestrahlung nach oben dienen zwei Strahlungsschilde. Der Raum zwischen dem ersten und dem zweiten Strahlungsschutzblech ist mit einem lockeren keramischem Material ausgefüllt.

Der Kalorimeterblock ist an zwei Stäben aus zunderfestem Stahl und an dem Schutzrohr für die Thermosäulenzuleitung an einem aus Messing gefertigten Kopf aufgehängt, der gleichzeitig das Quarzrohr vakuumdicht verschliesst, in dem sich die Anordnung im Ofen befindet. Der Messingkopf besitzt eine vakuumdichte Durchführung für einen Messingbolzen, an den über einen Federungsmechanismus und eine Klemmverbindung der Verschlussstopfen angeschraubt ist. Ferner befinden sich im Kalorimeterkopf vakuumdichte Durchführungen für die Schleuse zum Beschicken des Aufschmelztiegels, für das Eichrohr und die elektrischen Zuleitungen, die in einen Teflonring eingeklebt sind.

Wie bereits bemerkt, befindet sich der Kalorimeterblock hängend in einem unten geschlossenen Quarzrohr, das im Ofen steckt und dessen überstehendes offenes Ende in eine wassergekühlte Messingmanschette eingeklebt ist. Diese Manschette

kann mit dem vorhin erwähnten Messingkopf vakuumdicht verschraubt werden. Vor der Messung wird das Kalorimeter evakuiert und anschliessend mit Argon als Schutzgas gefüllt.

Die Wahl der Materialien für Aufschmelztiegel, Reaktionstiegel, Verschlussstopfen, Rührer und Eichrohr muss nach den zu untersuchenden Legierungen getroffen werden. Beispielsweise hat sich für Untersuchungen flüssiger In-Cd- und In-Sb-Legierungen, an denen die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung geprüft wurde, ein Aufschmelztiegel aus Graphit bewährt. Für die übrigen Teile, die mit dem Schmelzen in Berührung kommen, hat sich Korund als geeignet erwiesen.

In analoger Weise wie für die Bestimmung der Mischungsenthalpien, ist das Kalorimeter auch für die Ermittlung von Lösungsenthalpien geeignet. Die in einem vorgegebenen Bad (z.B. aus flüssigem Zinn oder Aluminium) zu lösende feste Legierungsprobe kann über den Aufschmelztiegel eingefüllt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass ein unten offenes Eichrohr eingesetzt wird, durch das die feste Probe von Zimmertemperatur direkt in das Bad eingeworfen werden kann.

BESTIMMUNG DER MISCHUNGSENTHALPIEN FLÜSSIGER LEGIERUNGEN DES SYSTEMS In-Sb

Zur Erprobung des Hochtemperatur-Kalorimeters sind die Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen des Systems In-Sb bestimmt worden. Diese Untersuchungen stehen im Zusammenhang mit der Frage nach der Bildung molekelartiger Assoziate in Legierungsschmelzen, worüber an anderer Stelle im einzelnen berichtet wird¹. Hier seien lediglich die Primärresultate wiedergegeben. Erwähnt sei jedoch, dass für die Erschliessung von Assoziationsgleichgewichten die Abweichung der ΔH - x -Kurve vom Verhalten einer regulären Lösung bedeutsam ist. Diese Abweichung kann anhand der 1. Ableitung der Mischungsenthalpien nach der Konzentration erkannt werden.

Das beschriebene Hochtemperatur-Kalorimeter kann genutzt werden, um $d\Delta H/dx$ -Werte mit guter Genauigkeit zu gewinnen. Dabei werden zu einer vorgegebenen reinen Komponente sukzessive kleine Mengen der zweiten Komponente zugesetzt, so dass bei jedem Schritt eine Konzentrationsänderung um grössenordnungsmässig 1 At-% erfolgt. Diese Konzentrationsänderung Δx ist klein genug, um die dabei eintretende Änderung der Mischungsenthalpie vom Wert ΔH_2 beim Atombruch x_2 auf ΔH_1 bei x_1 als in guter Näherung linear mit der Konzentration annehmen zu können. Es ergibt sich damit in einfacher Weise

$$\left. \frac{d\Delta H}{dx} \right|_{(x_1 + \Delta x/2)} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\Delta x} \quad (1)$$

Durch Aufsummieren der $(\Delta H_2 - \Delta H_1)$ -Werte, die bei den aufeinanderfolgenden Schritten Δx gewonnen werden, resultiert die ΔH - x -Kurve in dem untersuchten Konzentrationsbereich.

In Bild 3 sind für flüssige In-Sb-Legierungen die $d\Delta H/dx$ -Werte als Funktion des Atombruchs dargestellt. Nach dem Modell der regulären Lösung wäre eine lineare

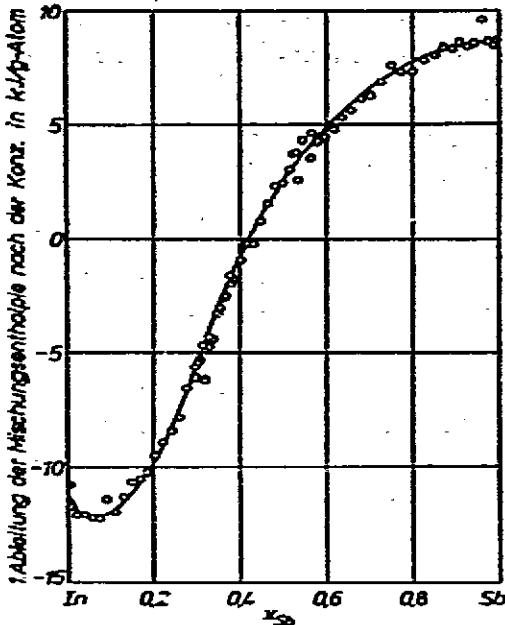


Bild 3. 1. Ableitung der Mischungsenthalpie flüssiger In-Sb-Legierungen nach der Konzentration bei 953 K.

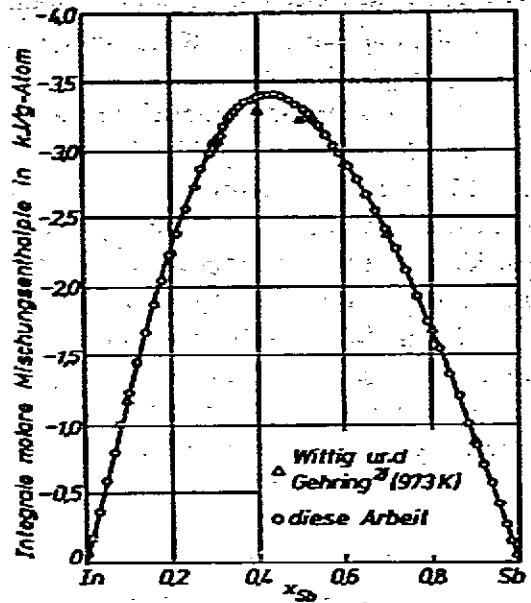


Bild 4. Integrale Mischungsenthalpie flüssiger In-Sb-Legierungen bei 953 K als Funktion des Atombruchs.

Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse weichen deutlich davon ab, was auf eine merkliche Assoziatbildung in der Schmelze hinweist¹.

Bild 4 gibt für flüssige In-Sb-Lösungen die integralen Mischungsenthalpien in Abhängigkeit vom Atombruch wieder. Es liegt eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen vor, die von Wittig und Gehring² kalorimetrisch gewonnen worden sind. Eine Analyse der $d\Delta H/dx-x$ - bzw. der $\Delta H-x$ -Kurve hat gezeigt, dass in flüssigen In-Sb-Legierungen neben Assoziaten der Zusammensetzung InSb, die aufgrund der Existenz der stabilen intermetallischen Phase gleicher Konzentration zu erwarten sind, auch Assoziat der Zusammensetzung In_3Sb vorliegen¹.

BEMERKUNGEN ZUR MESSGENAUIGKEIT

Bild 2 zeigt ΔT -Zeit-Kurven für einen Eich- und einen Vermischungsvorgang, aufgenommen bei den Untersuchungen im System In-Cd bei 628 K. Die Eichkurve wurde erhalten durch Zugabe von 0,4883 g festem Indium von Zimmertemperatur zu 108,0906 g Indiumschmelze, die sich bei der Messtemperatur von 628 K im Reaktions-tiegel befand. Die Empfindlichkeit der Messanordnung errechnet sich daraus zu $1,46 \text{ J cm}^{-2}$. Pro Messreihe wurden mindestens 12 Eichmessungen durchgeführt. Der mittlere Fehler dieser Einzelmessungen liegt bei etwa 3%, der mittlere Fehler des Eichfaktors beträgt bei obiger Messreihe $0,013 \text{ J cm}^{-2}$. Daraus ist ersichtlich, dass mit dem Kalorimeter Messgenauigkeiten bis zu 1% erzielt werden können. Die in

Bild 2 dargestellte AT -Zeit-Kurve für die Vermischung entspricht der Reaktion von 3,9093 g flüssigem Kadmium mit einer Legierungsschmelze aus 110,4690 g flüssigem Indium und 49,1873 g flüssigem Kadmium, d.h. einer Legierungsschmelze mit 31,26 At-% Cd, die durch Zugabe von 0,035 Molen flüssigem Kadmium um 1,67 At-% Cd geändert wurde.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 B. Predel und G. Oehme, *Z. Metallk.*, 67 (1976) 826.
- 2 F. E. Wittig und E. Gehring, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 29.