

## DIE ANWENDUNG DES SETARAM-KALORIMETERS ZUR MESSUNG VON MISCUNGSENTHALPIEN FLÜSSIGER LEGIERUNGEN. II

I. ARPSHOFEN, B. PREDEL und E. SCHULTHEISS

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Stuttgart (B. R. D.)*

M. HOCH

*Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, OH (U.S.A.)*

(Eingegangen am 5. Dezember 1978)

### ABSTRACT

Based on an earlier work, a report is given on the following improvements in the operation of the Setaram high temperature calorimeter: (1) Reduction of measurement errors by the use of a voltage stabiliser. (2) Thereby, a more exact determination of the sensitivity of the apparatus as a function of the sample mass is possible. (3) A method is described for the correction of measurement data afflicted by systematic errors. (4) A simple interpretation of the measured values as partial mixing enthalpies of the alloy element is given. (5) Finally, influences of the calibration substance, geometry factors and the possibility of obtaining additional information from the temperature—time curve are discussed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aufbauend auf einer früheren Arbeit wird über die folgenden Verbesserungen beim Betrieb, bei der Eichung und Messung des Setaram-Hochtemperaturkalorimeters berichtet: (1) Über die Verminderung von Messfehlern durch Einsatz eines Spannungsstabilisators. (2) Über die dadurch ermöglichte genauere Bestimmung der Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Anordnung von der Probenmenge. (3) Über ein Verfahren zur Korrektur von Messwerten, die unter Zugrundelegung von mit systematischen Fehlern behafteten Eichwerten erhalten worden sind. (4) Über eine einfache Interpretation der erhaltenen Messwerte als partielle Mischungsenthalpie des jeweils zulegierten Elements in dem betrachteten binären Legierungssystem. (5) Schliesslich werden Einflüsse der Eichsubstanz, die Möglichkeit des Einsatzes weiterer Eichsubstanzen sowie die Geometrie der Eichproben diskutiert und über die Möglichkeit berichtet, die Peaks in der Temperatur—Zeit-Kurve mit zur Auswertung des Messeffekte heranzuziehen.

### EINLEITUNG

Die Kenntnis der grundlegenden thermodynamischen Daten eines Legierungssystems ist sowohl für die praktische Anwendung als auch für die theoretische Behandlung im Zusammenhang mit anderen physikalisch-chemischen Daten von Bedeutung. Eine dieser Grössen ist die Mischungsenthalpie im

flüssigen Zustand. Sie ist grundsätzlich der direkten Bestimmung zugänglich; der apparative Aufwand und die experimentellen Schwierigkeiten beim Bau und beim Betrieb von Mischungskalorimetern für höhere Temperaturen sind beträchtlich [1].

Vom theoretischen Standpunkt aus besonders interessant ist einerseits bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Mischungsenthalpie von der Konzentration die Beantwortung der Frage, ob und wie sich spezielle Bindungsverhältnisse, die im festen Zustand zur Bildung intermetallischer Phasen führen, im flüssigen Zustand bemerkbar machen. In diesen Komplex gehört andererseits auch die Frage nach der eventuellen Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie. Man ist deshalb bestrebt, sowohl die Genauigkeit der Bestimmung von Mischungsenthalpien zu erhöhen, um mehr als bisher Feinheiten des Konzentrationsverlaufs der Mischungsenthalpie herausarbeiten zu können, als auch den Messbereich der jeweiligen Anordnung nach höheren Temperaturen hin zu erweitern.

Das Setaram-Hochtemperaturkalorimeter, das für Temperaturen bis zu 1750 K von seinen Herstellern ausgelegt ist, soll den beschriebenen Zwecken dienen.

#### AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE DES KALORIMETERS

Der grundlegende Aufbau und die Prinzipien der Anwendung sind bereits von Gaune-Escard und Bros [2] und Predel et al. [3] beschrieben worden. Hier seien nur die wichtigsten Konstruktionsmerkmale erwähnt. In einem senkrecht stehenden Ofen mit einem Heizrohr aus Graphit befindet sich ein Einsatz, der gleichzeitig zur Halterung des Probenriegels, wie auch als Träger der Thermosäulenhalterung dient (vgl. Abb. 1). Die Thermosäule besteht aus Pt 6% Rh—Pt 30% Rh, je 18 Messstellen oben, kranzförmig am Probenriegel und unten am Referenzriegel. In halber Höhe zwischen Tiegelboden und dem Niveau des oberen Thermoelementkranzes befindet sich daneben auch noch ein Thermoelement aus Pt 6% Rh—Pt 30% Rh zur Absolutbestimmung der Temperatur. Über ein weiteres Thermoelement wird der Ofenstrom so geregelt, dass eine gewünschte Temperatur konstant gehalten werden kann. In den Tiegel ragt von oben ein Chargierrohr hinein. Die ganze Anordnung wird nach anfänglicher Evakuierung von unten mit hochreinem Argon durchspült.

Die Differenz-Thermospannung wird einerseits auf einem empfindlichen Zweikanalschreiber, der  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Zeit registriert, andererseits auf eine Verstärker—Integrator—Druckerkombination aufgegeben, die in einstellbaren Zeitintervallen (1, 10, 100 s) den Wert  $\int \Delta T dt$  ausdrückt. Das Integral der Temperaturdifferenz—Zeit-Abhängigkeit ist ein Mass für die Wärmetönung eines im Tiegel ablaufenden thermischen Effekts, wie er z.B. durch Einbringen einer Probe von anfänglich Zimmertemperatur in den heißen Tiegel eintreten kann.

Durch sukzessives Zulegen von Proben einer Legierungskomponente B zu einer ursprünglich im Tiegel befindlichen Bads substanz A kann man so die Wärmetönungen der jeweiligen Reaktion bestimmen, wenn man die bekann-

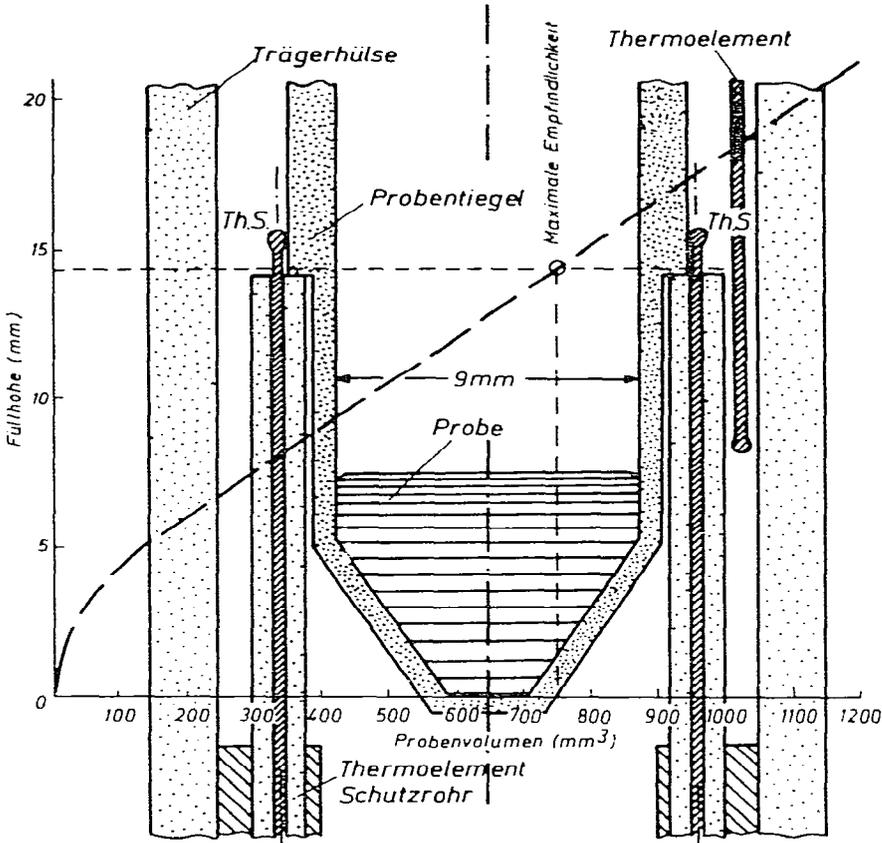


Abb. 1. Setaram-Kalorimeter; Probentiegel und Tiegelhalterung mit Thermosäule bzw. Abhängigkeit des Füllvolumens von der Füllhöhe. Th. S. = Thermosäulenschweisstelle.

ten Aufheiz- und Schmelzwärmen von B vom gesamten Wärmeeffekt abzieht. Hierzu ist die Kenntnis des Äquivalents von Integratorwert bzw. Fläche unter der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve mit einer bekannten Wärmemenge nötig, d.h., man muss eichen.

Sei  $I_M$  der gemessene Integratorwert eines unbekannten Wärmeeffekts  $\Delta H_M$ ,  $I_E$  der Integratorwert zu einem bekannten Eicheffekt  $\Delta H_E$ , so gilt

$$\Delta H_M = I_M \frac{\Delta H_E}{I_E} = I_M f \quad (1)$$

$f$  = Eichfaktor

$$\Delta H_M = \Delta H_i + \Delta H_A^B + \Delta H_S^B \quad (2)$$

$\Delta H_i$  = Wärmemenge, die zu der betrachteten Reaktion gehört. ( $\Delta H_A^B + \Delta H_S^B$ ) = Aufheiz- und Schmelzwärme von B.

Um Wärmemengen miteinander vergleichen zu können, bezieht man sie jeweils auf 1 Mol Substanz.

Sei  $m_E$  die eingesetzte Masse der Eichsubstanz,  $M_E$  sie Molmasse und  $\tilde{\Delta H}_E$  die Molwärme der Eichsubstanz, so ist

$$f = \frac{m_E}{M_E} \frac{\tilde{\Delta H}_E}{I_E} \quad (3)$$

Wünschenswert wäre es, wenn das Äquivalent oder der Eichfaktor eine Apparatkonstante wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr muss für jede Messreihe und jeden Tiegel der Eichfaktor bestimmt werden und, wie sich zeigen wird, auch innerhalb einer Messreihe mehrere Male.

Aus einer längeren Zeit der Anwendung haben sich inzwischen sowohl für den Betrieb, wie auch für die Eichung und Messung neue Erkenntnisse und Erfahrungen ergeben, über die im Folgenden berichtet werden soll.

#### VERBESSERTER BETRIEB DURCH STABILISIERTE SPANNUNG

Ursprünglich wurde die Apparatur direkt aus dem allgemeinen Netz gespeist. Die Betriebsart des Kalorimeters ist isotherm, d.h., ein durch eine Reaktion im Tiegel hervorgerufener Wärmeeffekt wird durch die geregelte Heizung nach seiner Beendigung wieder ausgeglichen, so dass am Ende die gleiche Temperatur herrscht wie zu Beginn des Vorgangs.

Zur Registrierung des Integratorwerts, welcher dem Wärmeeffekt zugeordnet werden kann, ist vonnöten, dass vor Eintritt der Reaktion zeitliche Konstanz der Temperaturdifferenz herrscht und die zugehörige Thermospan-

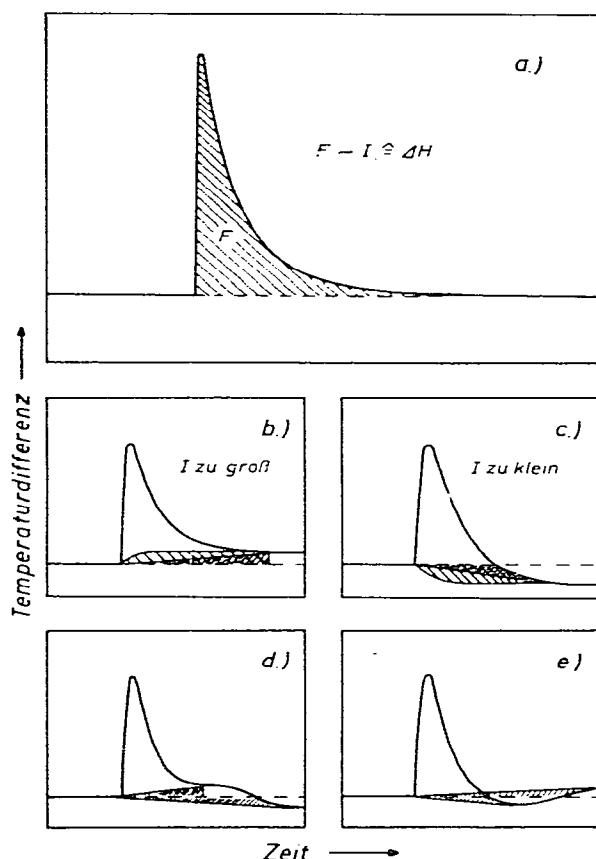


Abb. 2. Temperaturdifferenz-Zeit-Kurven. (a) Idealkurve; (b), (c) mit versetzter Basislinie; (d), (e) mit gekrümmten Basislinien. Enge Schraffur in Teilbild (b)–(c): Korrektur nach (3); das Verfahren versagt in den Fällen (d) und (e), wo das Vorzeichen der Korrektur unsicher ist. Weite Schraffur: Korrektur nach Pratt [4].

nung auf Null abgeglichen werden kann, so dass der Integrator nach Beginn der Reaktion von Null anfängt zu integrieren. Wünschenswert ist weiterhin, dass nach Ablauf der Reaktion dieselbe Basislinie wie vorher wieder erreicht wird, so dass der Integrator einen konstanten Endwert erreicht, der für die Wärmetönung der im Tiegel angelaufenen Reaktion charakteristisch ist. Dieser Idealfall ist allerdings die Ausnahme; die "neue" Basislinie liegt auf anderem Niveau als die alte; die Drift oder die Versetzung der Basislinie muss bei der Auswertung der Flächen- bzw. der Integratorwerte durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Abbildung 2 zeigt die Idealkurve bei Ablauf einer Reaktion (a) sowie eine Anzahl möglicher andere Kurvenverläufe von  $\Delta T$  in Abhängigkeit von  $t$ , zusammen mit den entsprechenden erforderlichen Korrekturen nach Pool bzw. nach Pratt [4].

Die Korrektur ist nach Grösse und Vorzeichen in den Fällen (b) und (c) unproblematisch, nicht jedoch in den unter (d) und (e) angeführten, die zu bestimmten Zeiten in grösserer Häufung aufgetreten sind. Da, wie noch geschildert werden wird, eine kleine Veränderung des Eichwertes die zugehörigen Messwerte in erheblich grösserem Mass beeinflusst, ist die Einwirkung derartiger Erscheinungen auf die Eichwerte besonders schwerwiegend.

Durch entsprechende Versuche konnte eindeutig bewiesen werden, dass Kurvenverläufe, wie unter (d) und (e) aufgeführt, durch Spannungsschwankungen im Versorgungsnetz verursacht worden sind, die durch Zu- bzw. Abschalten grösserer Verbraucher zustande gekommen waren und  $\pm 2-5$  V ausmachen.

Durch Zwischenschalten eines Spannungsstabilisators (Philips PE 1612), der die Spannung auf  $\pm 0.1\%$  konstant hält, werden diese Unsicherheiten hinsichtlich der Korrektur bzw. der Basislinie bis auf ganz geringe Reste beseitigt, Fälle, wie unter (d) und (e) aufgeführt, treten praktisch nicht mehr auf. Auch ist die absolute Grösse der erforderlichen bzw. erforderlich erscheinenden Korrekturen gegenüber früher auf etwa  $1/3$  im Durchschnitt gesunken.

In einer vorausgegangenen Arbeit [3] wurde festgestellt, dass die Empfindlichkeit der Messanordnung von der Füllhöhe des Tiegels bzw. der eingesetzten Probenmasse abhängig ist, d.h., dass gleiche Wärmeeffekte verschiedene Messwerte liefern, je nachdem wie hoch der Tiegel gefüllt ist. Vom leeren Tiegel ausgehend, steigt die Empfindlichkeit bei sukzessiven Probenzugaben an. Die Streuung der Messwerte hat bisher lediglich die Auswertung der so erhaltenen Empfindlichkeitskurve unter Zugrundelegung der Ausgleichsgraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme gerechtfertigt. Mit dem Stabilisator ist es nun möglich, die genaue Form der Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe für verschiedene eingesetzte Materialien zu bestimmen. Nach dieser Methode wurde die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe für reines Cu, Sn, Ge, In und Pb bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, indem jeweils gleiche Probenmengen in die Anordnung eingebracht wurden. Die zur Auswertung erforderlichen Wärmeinhalte wurden dem Tabellenwert von Hultgren et al. (Band 1) [5] entnommen. Ein typisches Ergebnis für Cu zeigt Abb. 3.

Unabhängig von dem eingesetzten Material durchlaufen die Empfindlichkeitskurven Maxima. Der Abszissenwert des Maximums lässt sich mit

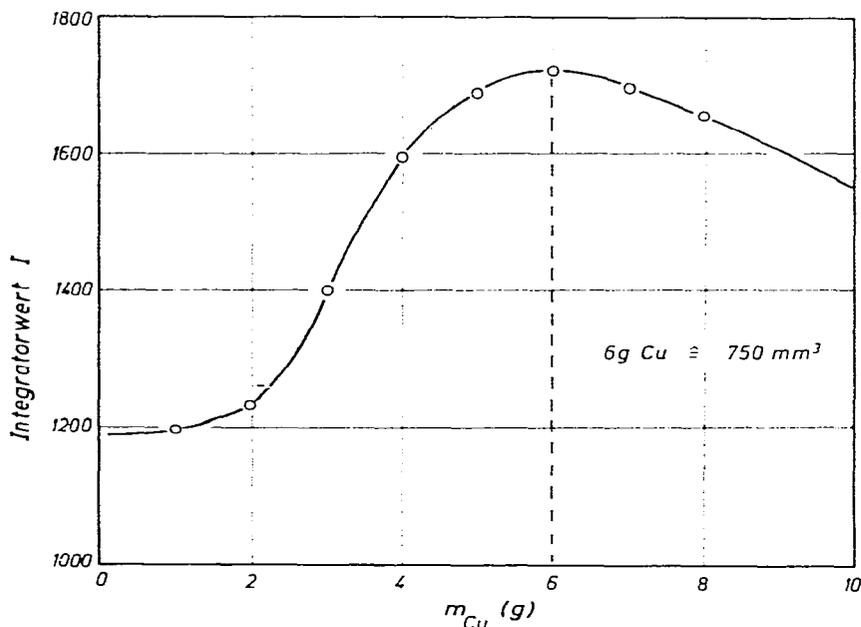


Abb. 3. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe (eingesetzte Masse).

beliebiger Genauigkeit beschreiben als diejenige Höhe, die durch den Kranz der Thermoelementschweisstellen bestimmt ist. Um ein dem "linearen" Verhalten angepasstes Auswerteprogramm anwenden zu können, ist es daher nur möglich, in zwei begrenzten Füllhöhenbereichen zu arbeiten: (1) im Anstiegsbereich jeweils zwischen 300 und 600 mm<sup>3</sup> sowie; (2) im abfallenden Bereich der Kurve deutlich oberhalb des Maximums (>800 mm<sup>3</sup>).

#### ZUR EICHUNG DER MESSANORDNUNG

Die erwähnte Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe und die individuelle Verschiedenheit der eingesetzten Tiegel macht es erforderlich, jeweils nach wenigen Messvorgängen die Anordnung neu zu eichen; als Optimum kann gelten, dass auf je 2 Messungen eine Eichung folgen sollte. Als Eichsubstanz kann ein Material dienen, welches mit den Komponenten des betrachteten Systems nicht reagiert; wie bereits in Lit. 3 beschrieben. Hier ist in vielen Fällen Wolfram mit Erfolg angewendet worden. Der Eicheffekt wird durch die zur Aufheizung der Eichsubstanz von Zimmertemperatur auf die jeweilige Messtemperatur notwendige Wärmemenge hervorgerufen.

Man kann formal ein Einkomponenten-System, etwa Cu oder Sn, als "Legierungssystem" betrachten und zu einer gegebenen Menge einer Badsubstanz jeweils "Legierungsproben" des gleichen Materials zugeben. Bei einer dem Fall des Zweistoffsystems entsprechenden Auswertung kann so die "Mischungsenthalpie" des Einkomponentensystems bestimmt werden. Die Mischungsenthalpie sollte sich zu Null ergeben; Abweichungen davon zeigen an, inwiefern das angewendete Eich- und Auswertungsverfahren zur Bestim-

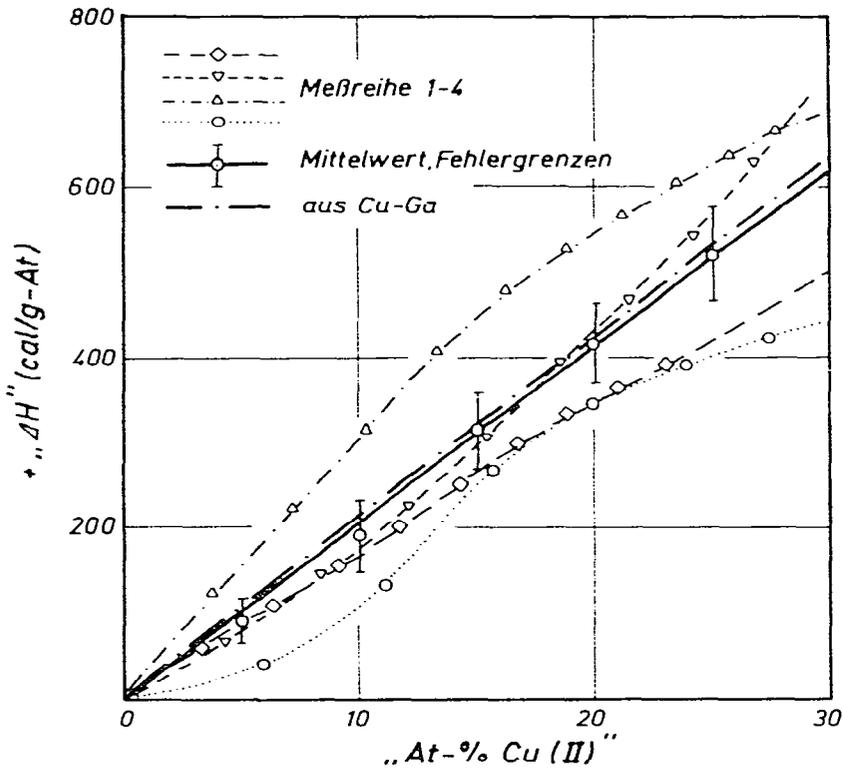


Abb. 4. Durch systematischen Fehler des Eichfaktors vorgetäuschte "Mischungsenthalpien" beim Zulegieren von Cu zu Cu.

mung von Mischungsenthalpien brauchbar ist. Es zeigt sich, dass bei der Anwendung von Wolframdrahtstücken als Eichsubstanz (ca. 2–3 mm lang, 0.5 mm  $\phi$ , unregelmässiger Querschnitt), wie dies bei verschiedenen bisher vermessenen Legierungssystemen zur Anwendung gebracht worden war, diese Methode zu einer von Null verschiedenen "Mischungsenthalpie" eines Einkomponentensystems führt. Als Beispiel sei die entsprechende Kurve für das "System Cu—Cu" gezeigt (Abb. 4). Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die Anordnung gegenüber dem Wärmeeffekt bei der Eichung unempfindlicher ist als bei der Messung bzw. Zulegierung; d.h., dass ein geringerer Anteil des zur Temperaturangleichung notwendigen Wärmefflusses durch die Thermoelement-Messstellen geht. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man sich die Empfindlichkeitskurve in Erinnerung ruft: Das Wolfram sinkt aufgrund seines höheren spezifischen Gewichts auf den Tiegelboden und verursacht dort den Wärmeaustausch; das Zentrum des thermischen Geschehens ist im Falle der Eichung weiter vom Sensor entfernt als im Falle der Messung.

Auswirkung dieses Verhaltens ist, dass bei jeder Messung systematisch Mischungsenthalpien gemessen werden, die zu positiveren Werten hin verschoben sind. In den bisher von uns betrachteten Legierungssystemen, wo negative  $\Delta H$ -Werte vorliegen, ist dann der gemessene Betrag von  $\Delta H$  zu klein. Im Falle der mit einer gewissen Unsicherheit bzw. Streuung (noch ohne Stabilisator) gemessenen Systeme lässt sich dies durch ein konstantes Zahlen-

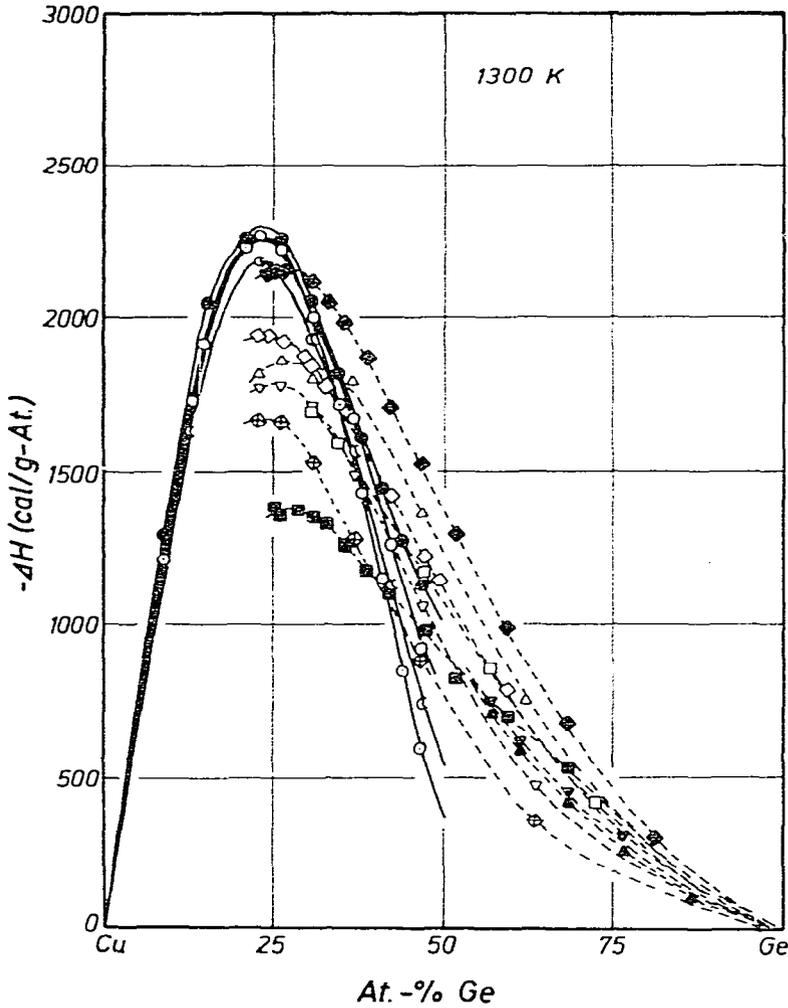


Abb. 5. Mischungsenthalpien im binären System Cu—Ge bei 1300 K. Sämtliche gemessenen Kurven werden gezeigt. Durchgezogene Kurven vom reinen Cu aus gemessen, gestrichelte Kurven vom reinen Ge aus gemessen.

verhältnis ausdrücken; die gemessenen Abhängigkeiten der Mischungsenthalpie von der Konzentration müssen jeweils um einen der Konzentration proportionalen Beitrag korrigiert werden (einfache Scherung).

Dieses Verfahren kann einem Test unterworfen werden, wenn man ein Zweistoffsystem betrachtet. Als Beispiel sei das System Cu—Ge angeführt. Man beobachtet, wenn man von den beiden reinen Komponenten ausgeht, bei den jeweils gleichen Konzentrationswerten verschiedene  $\Delta H$ -Werte. In Abb. 5 werden sämtliche gemessenen Kurven gezeigt, in Abb. 6 die jeweils mittelnden Kurven, wenn man von der einen bzw. von der anderen reinen Randkomponente ausgeht, zusammen mit den entsprechenden Fehlergrenzen. Um aus den beiden funktionalen Zusammenhängen  $h_1(x)$  bzw.  $h_2(x)$  den "wahren" Zusammenhang  $H(x)$  zu ermitteln, kann man unter Zugrundelegung der einfachen Scherung folgenden Ansatz machen:

$$h_1(x) + s_1(x) = H(x)$$

$$h_2(x) + s_2(x) = H(x)$$

(4)

$$s_1(x) = ax$$

$$s_2(x) = b(1 - x) \quad (5)$$

Es muss gelten, und zwar für den gesamten Konzentrationsbereich, also auch und insbesondere für den Schnittpunkt, wo  $h_1(x_s) = h_2(x_s)$  ist:

$$h_1(x) + s_1(x) = h_2(x) + s_2(x) \quad (6)$$

daher

$$ax_s = b(1 - x_s)$$

$$\frac{a}{b} = \frac{x_s}{(1 - x_s)} \quad (7)$$

Zweitens muss, ebenfalls für den gesamten Konzentrationsbereich, gelten

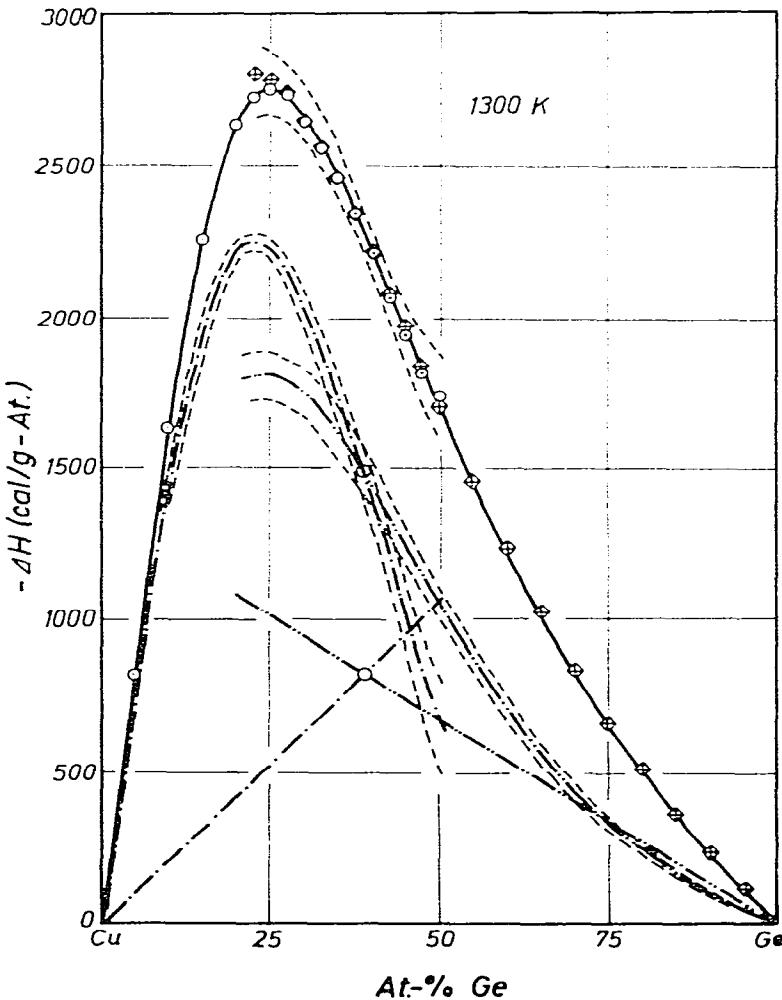


Abb. 6. Mittelwertbildung und Korrektur der in Abb. 5 gezeigten Kurven. — — —, — · — · —, — — —, Mittelnde Kurve aller von reinem Cu aus gemessenen Kurven mit zugehöriger Standardabweichung. — — —, — · — · —, — — —, Mittelnde Kurve aller vom reinem Ge aus gemessenen Kurven mit zugehöriger Standardabweichung. Die zugehörigen Scherungsgeraden sind in gleichen Signaturen aufgetragen. — — —, — — —, — — —, Korrigierte Kurve mit Fehlergrenzen.

$$\frac{d}{dx} [h_1(x) + s_1(x)] = \frac{d}{dx} [h_2(x) + s_2(x)] \quad (8)$$

und damit

$$\frac{d}{dx} [h_2(x) - h_1(x)] = a + b \quad (9)$$

Damit sind die zwei Scherungskonstanten  $a$  und  $b$  eindeutig bestimmbar.

Es zeigt sich, dass die so ermittelten Scherungsgeraden auf der Kupferseite des Systems im Rahmen der Messgenauigkeit exakt mit derjenigen zusammenfallen, die sich bei der Zulegierung von Cu zu Cu ergeben hat; auf der Ge-Seite ist die Übereinstimmung weniger gut; doch stimmen immerhin Grössenordnung und Richtung der Korrektur, wobei noch zu bemerken ist, dass die Streuung auf der Ge-Seite sowohl bei der Zulegierung von Cu zu Ge als auch von Ge zu Ge jeweils um nahezu eine Grössenordnung höher ist als auf der Kupferseite.

Damit ist bewiesen, dass dieses Verfahren dazu geeignet ist, Messwerte, die ohne die inzwischen erzielten apparativen Verbesserungen erhalten worden sind (d.h. die grosse Zahl der bisher bekannten Messwerte), einer neuen und kritischen Würdigung zu unterziehen und entsprechend korrigieren zu können.

#### EINZELAUSWERTUNG DER MESSPUNKTE

Ziel der Untersuchungen ist es, ein geschlossenes Bild über den funktionalen Zusammenhang von  $\Delta H$  und der Konzentration  $x$  zu gewinnen. Diesem Zweck dient ein von Pool [3] entwickeltes Auswerteprogramm, das die Ergebnisse einer Reihe von sukzessiven Zulegierungen zu jeweils einer reinen Ausgangskomponente zu einem Verlauf  $\Delta H/x$  zusammenfasst. Nachteil eines derartigen Verfahrens ist, dass ein einmal, z.B. auch am Anfang der Messreihe, eingeschleppter Fehler sich durch die ganze Reihe fortsetzt und das Ergebnis verfälscht. Es muss daher als wünschenswert betrachtet werden, in bestimmten Fällen zu einer Einzelauswertung der Messpunkte zurückzukehren, um "Ausreisser" bei der Messung besser feststellen und eventuell ausscheiden bzw. durch plausible interpolierte Werte ersetzen zu können.

Zu prüfen war, ob eine derartige Auswertung einfach und sinnvoll ist. Das ist in der Tat der Fall.

Betrachten wir die Reaktion bei der Zulegierung der Menge  $r$  der zweiten Komponente B zu einer normierten Menge der Mischung  $A_x B_{1-x}$ :



bei der die Wärmemenge  $\Delta H_i$  umgesetzt wird. (Aufheiz- und Schmelzwärme von B sollen bereits abgezogen sein). Definieren wir

$$x - y = \delta x, \text{ so gilt: } r = \frac{\delta x}{x - \delta x}; z = \frac{x}{x - \delta x} \quad (11)$$

Welchen Fehler macht man, wenn man die auf zulegierte Menge bezogene

Wärmemenge der Reaktion mit der partiellen Mischungswärme von B in der Mitte des Konzentrationsintervalls identifiziert?

Wenn das betrachtete Konzentrationsintervall  $(x - y)$  klein ist, kann sowohl für die eine wie auch für die andere Grösse ein regulärer Ansatz gemacht werden, für den gilt ( $\Omega$  ist der Wechselwirkungsparameter):

$$\Delta H(x) = \Omega x(1 - x)$$

$$\overline{\Delta H_B}(x_A) = \Omega x_A^2; \text{ denn } x = x_A \text{ (s.o.) und somit}$$

$$\overline{\Delta H_B}\left(\frac{x + y}{2}\right) = \overline{\Delta H_B}\left(x - \frac{\delta x}{2}\right) = \Omega \left(x - \frac{\delta x}{2}\right)^2 \quad (12)$$

( $\overline{\Delta H_B}(\dots)$  ist hier die partielle Mischungsenthalpie von B in der Mitte des betrachteten Konzentrationsintervalls).

Die Reaktionswärme  $\Delta H_i$  lässt sich folgendermassen schreiben:

$$\Delta H_i = z\Omega y(1 - y) - \Omega x(1 - x) = \Omega x \delta x \quad (13)$$

Damit wird der relative Fehler

$$f: = \frac{\overline{\Delta H_B} - \frac{\Delta H_i}{r}}{\overline{\Delta H_B}} = \frac{\frac{1}{4} \delta x^2}{\left(x - \frac{\delta x}{2}\right)^2} = \left(\frac{x - y}{x + y}\right)^2$$

nimmt also für alle realistischen Konzentrationsintervalle Werte an, die unterhalb der bekannten Fehlergrenzen von Mischungsenthalpiebestimmungen liegen (Fehler bei unserem angewendeten Zulegierungsverfahren maximal 3%).

Folglich kann die Reaktionswärme einfach bestimmt und mit der partiellen Mischungswärme der zulegierten Komponente in der Mitte des Zulegierungskonzentrationsintervalls identifiziert werden.

#### ZUSÄTZLICHE EICHSUBSTANZEN: ZUSÄTZLICHE INFORMATION AUS DER TEMPERATUR-ZEIT-KURVE

Wolfram in der Form von kleinen Drahtstücken ist, wie erwähnt, in vielen Fällen als Eichsubstanz verwendet worden. Die Tatsache jedoch, dass systematisch zu kleine Eichwerte gesehen werden, lässt es wünschenswert erscheinen, nach anderen Eichsubstanzen Ausschau zu halten. (Ausserdem reagiert Wolfram mit einer Reihe von flüssigen Metallen bei den in Betracht kommenden Temperaturen.)

Mit einigem Erfolg ist daher bei bestimmten Legierungsreihen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet worden. Aufgrund seiner hohen Wärmekapazität erweist es sich als gut geeignet zur Erzeugung deutlicher Eicheffekte. Ohnehin ist bei der Eichung ein Kompromiss zu treffen zwischen der Forderung, dass der Eicheffekt wenigstens grössenordnungsmässig mit dem zu messenden Effekt übereinstimmen soll und der Erwägung, dass es nicht sinnvoll ist, den Probenriegel mit Eichsubstanz statt der zu messenden Legierung vollzufüllen.

Deshalb ist es wünschenswert, dass die Eichproben möglichst klein (sowohl an Masse als auch an Volumen) gehalten werden können; im Hinblick auf die Masse erweist sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als gut geeignet, denn zur Erzielung eines dem Wolfram vergleichbaren Effekts braucht man nur etwa  $1/10$  der Wolframmenge. Aufgrund seiner geringeren Dichte geht ein Teil dieses Vorteils bei der Betrachtung der Volumina wider verloren. Ausserdem schwimmt das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho \simeq 4 \text{ g cm}^{-3}$ ) auf den in Frage kommenden Legierungsschmelzen. Dies bringt in manchen Fällen innerhalb einer Legierungsreihe, insbesondere gegen Ende der Messung mit sich, dass zulegiertes Material und Bad überhaupt nicht mehr ordentlich miteinander in Kontakt kommen können und dadurch völlig verfälschte Ergebnisse entstehen. Auch beschränkt das Aufschwimmen die Zahl der möglichen Eichproben; ist die Badoberfläche erst mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stücken bedeckt, findet ein weiteres Eichprobchen gegenüber seinen Vorgängern völlig veränderte Wärmeleitungsverhältnisse vor, der Eichpunkt wird gleichfalls unbrauchbar.

Im übrigen könnten auch noch andere Substanzen als Eichproben in Erwägung gezogen werden, so Thoriumoxid ( $\text{ThO}_2$ ) oder Zirkonoxid. Aufgrund ihrer Reaktionsträgheit, ihrer hohen Wärmekapazität und gleichzeitig ihrer hohen Dichte verbinden sie gewisse Vorteile von Wolfram mit denen von Aluminiumoxid.

Nicht nur die Frage nach der Substanz, sondern auch die nach der geeigneten Geometrie der Eichproben hat sich als wichtig erwiesen. Bei den ursprünglich verwendeten kleinen Wolfram-Drahtstücken kann u.a. nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund des grossen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bereits ein Teil der Wärmeaufnahme der Substanz vor dem Hineinfallen in das Bad erfolgt, etwa indem die Stücke mit der schon heissen Wand des Chargierrohres oder des oberen Tiegels in Berührung kommen, sowie eventuell durch Strahlung. Daher wurden kleine Zylinder von je ca. 3 mm  $\phi$  und Höhe, die mit einer Diamantscheibe von einer Argon-Arc-Wolframschweisselektrode heruntergeschnitten worden waren, als Eichproben verwendet. In der Tat erweist sich dieses Verfahren als besser geeignet als das ursprünglich angewendete; die erforderlichen Korrekturen sind wesentlich kleiner und die Eichwerte insgesamt viel besser reproduzierbar. Die im anderen Fall immer wieder beobachteten "Ausreisser" kommen damit überhaupt nicht mehr vor.

Wir haben bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe gesehen, wie der Abstand des Zentrums des thermischen Geschehens vom Kranz der Thermosensoren die Mess- und Eicheffekte beeinflusst. Die starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Füllhöhe lässt es als wünschenswert erscheinen, etwa einen zweiten Kranz von Sensoren in Höhe des Tiegelbodens anzubringen, der mit dem bereits erwähnten Kranz von Thermoelementschweisstellen in Additionsschaltung verbunden sein müsste.

Ein gewisser Ersatz dafür bzw. eine Kontrolle ergibt sich aus der Möglichkeit, die Beeinflussung des Temperaturverlaufs selbst durch den Temperatureffekt im Probeniegel mit zur Auswertung heranzuziehen: Die maximale Empfindlichkeit des Schreibers gestattet es, den Effekten bei der  $\Delta T/t$ -Kurve in der Fläche grössenordnungsmässig übereinstimmende Effekte in der  $T/t$ -

Kurve zuzuordnen. Die Flächen können auch ohne Integrator einfach bestimmt werden, indem man die maximale Höhe des Temperatureffekts ausmisst ( $h$ ) und die Breite des Effekt-Peaks bei der Höhe  $h/e$  bestimmt ( $e = 2.718 \dots$ ). Das Ergebnis liefert mit wenigen Prozent Abweichung (ohne erkennbare Systematik) die Fläche unter der Kurve. Entsprechend der Höhe der Thermoelementschweisstelle liegt hier die maximale Empfindlichkeit bei einer kleineren Füllhöhe (ca.  $300 \text{ mm}^3$ ), so dass bei einer hierdurch bestimmten Anfangsfüllhöhe durchwegs im monoton abfallenden Bereich der Empfindlichkeitskurve gearbeitet werden kann und eine zweite unabhängige Bestimmungsgrösse für den thermischen Effekt zur Verfügung steht, der in entsprechender Weise ausgewertet werden kann wie der Temperaturdifferenzeffekt. Ausserdem erleichtert diese Kontrollmöglichkeit naturgemäss die Erkennung "echter" Fehlmessungen, wie sie etwa durch mögliche falsche Einwaagen oder das Hängenbleiben eines Teils der Zugabeprobe im Chargierrohr zustandekommen können.

Unter Zugrundelegung aller geschilderten Gesichtspunkte wurden bisher die Systeme Cu—Ge, Ni—In und Co—Sn vermessen, worüber in weiteren Publikationen berichtet werden soll.

#### LITERATUR

- 1 B. Predel, M.J. Pool und I. Arpshofen, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 211.
- 2 M. Gaune-Escard und J.P. Bros, *Can. Metall. Q.*, 13 (1974) 335.
- 3 B. Predel, M.J. Pool und E. Schultheiss, *Thermochim. Acta*, 28 (1979) 343.
- 4 J.N. Pratt, persönliche Mitteilung.
- 5 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser und K.K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals*, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1973.