

Enthalpiemessungen an höchstschmelzenden Metallen  
unter Verwendung der Schwebeschmelzkalorimetrie

Martin G. Froberg

Mitteilung aus dem Institut für Metallurgie - All-  
gemeine Metallurgie - der Technischen Universität Berlin

Summary

The enthalpy of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten was measured in the solid and liquid state by use of levitation melting combined with an isoperibol drop calorimeter. Particular attention was paid to the accuracy of optical temperature measurement and the evaluation of heat losses from the sample during the fall. From the enthalpies of the refractory metals in the solid and liquid state the heats and entropies of melting were determined. A comparison is done for those metals where earlier experimental data are available.

Kalorimetrische Messungen an Metallen und Legierungen gehören zu den wichtigsten Hilfsmitteln einer "Thermochemie der Legierungen". Beispielhaft für diese Disziplin innerhalb der metallurgischen Thermodynamik wurde in jüngerer Zeit die Entwicklung einer thermochemischen Konstitutionsforschung metallischer Systeme<sup>1)2)</sup>, die unter Zuhilfenahme der elektronischen Datenverarbeitung die Berechnung von Zustandsschaubildern aus konsistenten thermochemischen Datensätzen ermöglicht<sup>3)4)</sup>.

Die konventionellen kalorimetrischen Methoden finden eine obere Temperaturgrenze - bedingt durch die begrenzte thermische Belastbarkeit des Heizsystems sowie die Reaktivität des Tiegelmaterials - die im Bereich von 1500-2000°C liegt. Dies ist

der Grund dafür, daß bis vor wenigen Jahren für die hochschmelzenden Metalle und Legierungen oberhalb dieser Temperaturgrenze meist nur abgeschätzte bzw. extrapolierte Enthalpien vorlagen. Erst mit Einführung der "Schwebeschmelz-Dropkalorimetrie" Ende der sechziger Jahre, bei der ein herkömmliches Dropkalorimeter mit einer tiegelfrei arbeitenden, elektromagnetischen Schwebeschmelzapparatur verbunden wird, gelang es, den Temperaturbereich bis über 3000°C auszudehnen.

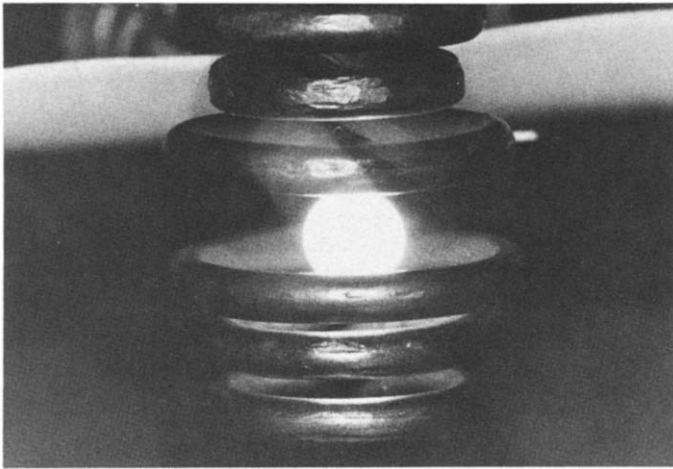
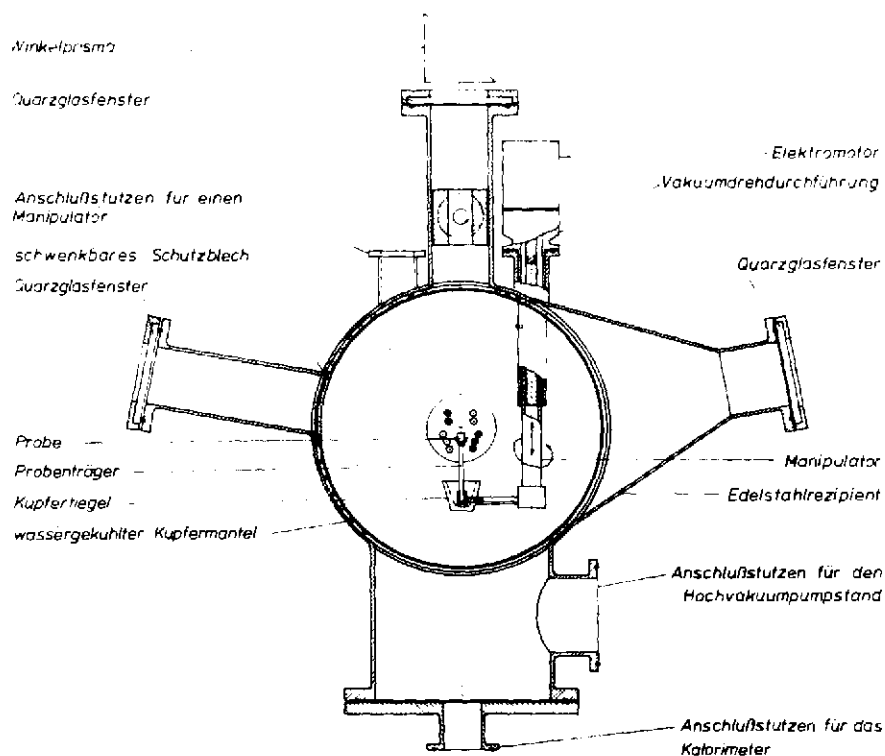


Bild 1: Induktionsspule mit schwebender Probe.

Beim elektromagnetischen Schwebeschmelzen wird eine elektrisch leitende - meist metallische Probe - durch ein inhomogenes, elektromagnetisches Wechselfeld in der Schwebe gehalten und gleichzeitig induktiv erhitzt (Bild 1). Hierbei besteht der größte Vorteil darin, daß die Probe berührungsfrei erwärmt, erschmolzen und somit auch im flüssigen Zustand frei schwebend untersucht werden kann. Das elektromagnetische Feld wird durch einen in der Regel rotationssymmetrischen Induktor (Schwebespule) erzeugt, der so geformt ist, daß er symmetrisch zur Vertikal-

achse eine Potentialmulde besitzt, in der sich die Ruhelage der schwebenden Probe befindet. Der durch die Spule fließende Hochfrequenzstrom wird durch einen Hochfrequenzröhrengenerator erzeugt und transformiert.



**Bild 2:** Schwebeschmelzapparat.

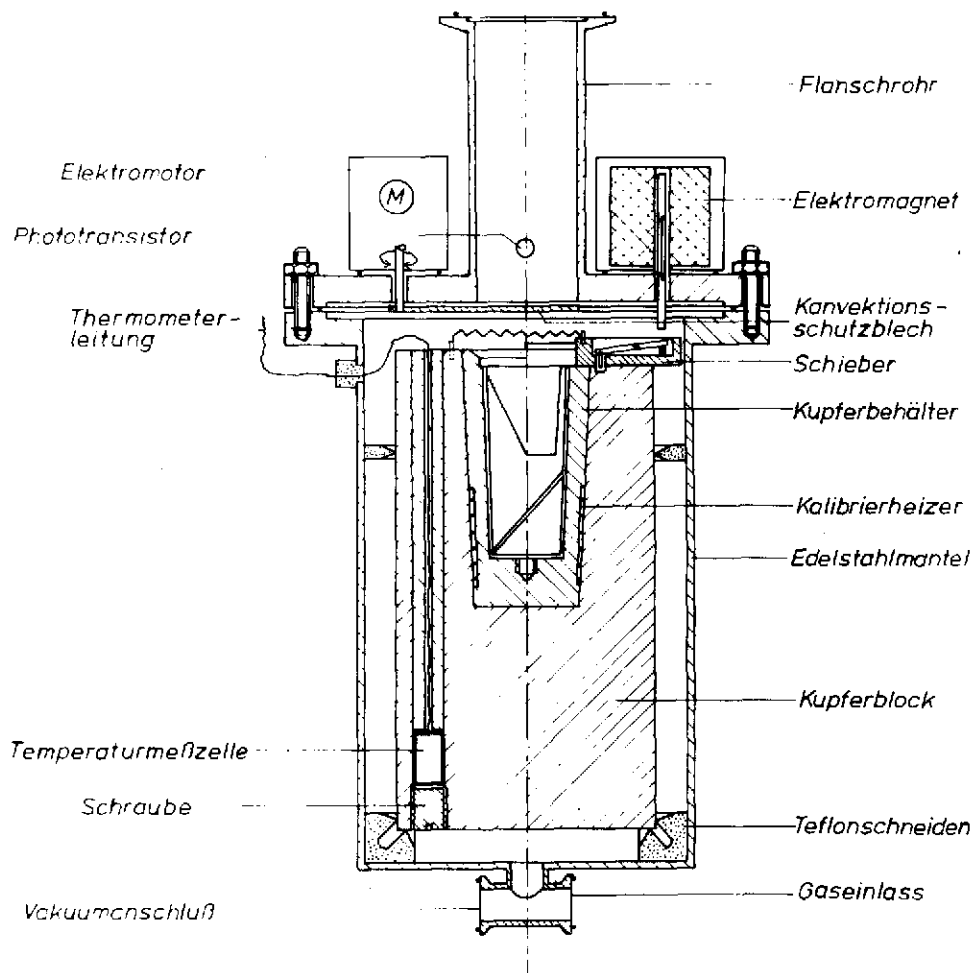
Die Schwebeschmelzapparat (Bild 2) besteht aus einem Edelstahlrezipienten mit einem Volumen von ca. 30 l. Ein Mantel aus wassergekühltem Kupferblech schirmt das Gehäuse vom Magnetfeld der Spule ab. Der Rezipient ist an einen Turbomolekularpumpstand angeschlossen, der eine Evakuierung der gesamten Apparatur bis auf einen Enddruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar ermöglicht. Die schwebende Probe kann mit einer Videokamera durch ein seitliches Schauglas

in stark vergrößertem Zustand beobachtet werden. Ein großes Fenster, welches die Frontseite der Apparatur als Flanschdeckel verschließt, ermöglicht die Beobachtung aller Vorgänge im Rezipienten, insbesondere die fotografische Aufzeichnung der fallenden Probe. Ein von außen manipulierbarer Probenträger aus Quarzglas ermöglicht das Positionieren der Probe innerhalb der Spule bis zum Zeitpunkt des Schwebens.

Ein neben dem Probenträger befestigter Kupfertiegel wird beim Versuch unter die Spule geschwenkt, um bis zum vorgesehenen Fall der Probe das Kalorimeter zu schützen.

Das Dropkalorimeter (Bild 3) arbeitet isoperibol mit einer konstanten Außenmanteltemperatur von  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,0005^{\circ}\text{C}$ . Das Kalorimeter besteht aus einem vernickelten Kupferblock, der auf Teflonschneiden innerhalb eines größer dimensionierten Edelstahlbehälters ruht. Der Block besitzt eine konische Bohrung, in die ein Kupferbehälter eingepaßt ist. Der Kupferbehälter dient zur Aufnahme der einfallenden festen oder flüssigen Probe. Die Kalorimeterkonstante wurde durch elektrische Kalibrierung bestimmt. Zur Temperaturmessung wird ein Halbleiter Widerstandsthermometer verwendet, das 20 mm vom Boden des Kupferblocks und 10 mm von seinem Mantel entfernt ist. Diese Positionierung wurde gewählt um sicherzustellen, daß sich der instationäre Wärmeaustausch innerhalb des Blocks während der Hauptperiode nicht verfälschend in der Temperaturmessung niederschlägt.

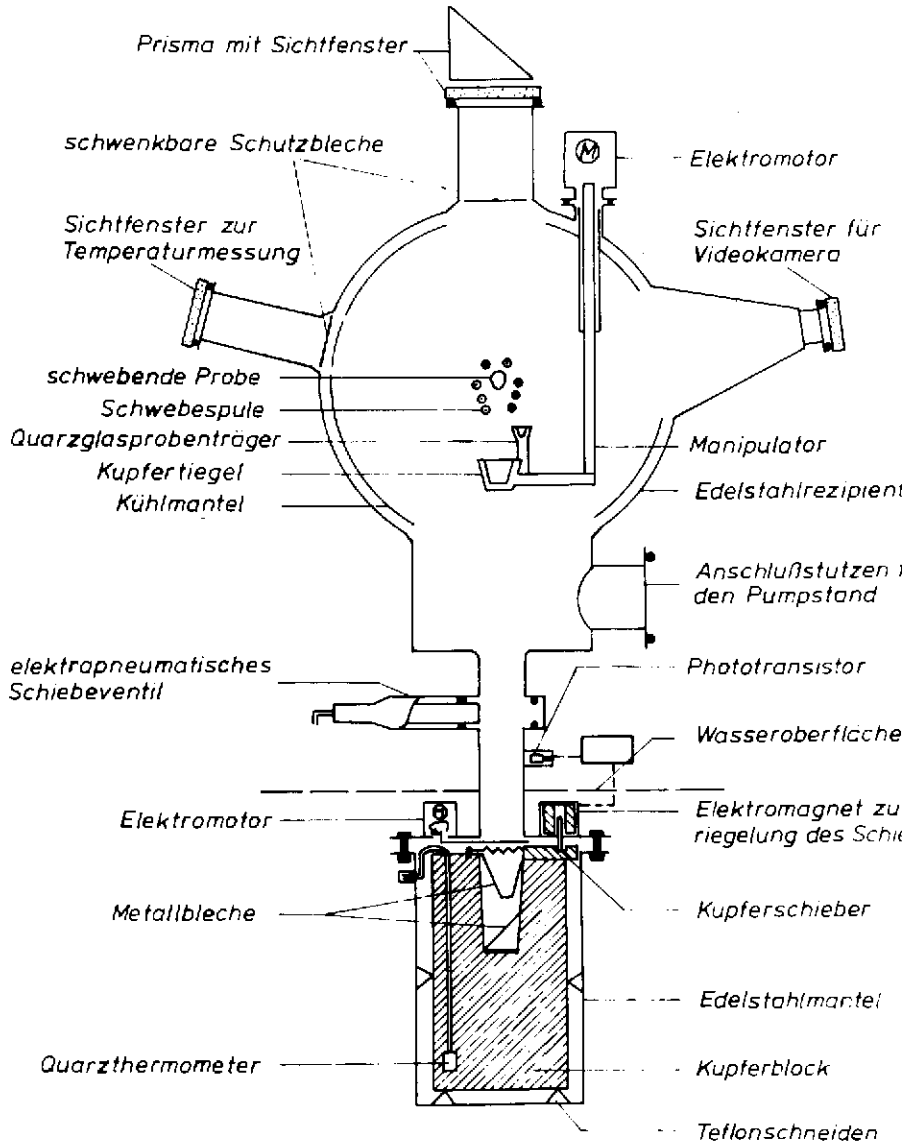
Das Kalorimeter ist an den Schwebeschmelzrezipienten angeflanscht (Bild 4). Ein Schieber ermöglicht die vakuumdichte Trennung der beiden Einheiten. Bis zum Probenfall bleibt der Schieber ge-



**Bild 3:** Dropkalorimeter.

schlossen, um das Kalorimeter thermisch vom Heizsystem abzukoppeln. Die Fallhöhe der Probe zwischen Schwebespinde und Kalorimeterblock beträgt 50 cm, die Fallzeit 0,32 s.

Der optisch durchgeführten Temperaturmessung der schwebenden Probe wurde besondere Beachtung geschenkt. Das verwendete Teilstrahlungs-pyrometer mit zwei Wellenlängen (650 und 547 nm)



**Bild 4:** Schwebeschmelz-Dropkalorimeter (schematische Darstellung).

wurde an einer optischen Bank mit Hilfe einer Wolframbandlampe kalibriert. Aus der gemessenen Oberflächentemperatur (schwarze Temperatur) wurde die wahre Temperatur mit Hilfe der spektralen Emissionsfaktoren errechnet. Letztere wurden am Schmelzpunkt experimentell bestimmt. Es konnte kein Unterschied des Emissionsfaktors zwischen fest und flüssig am Schmelzpunkt festgestellt werden. Für den flüssigen Zustand wurde der Emissionsfaktor als unabhängig von der Temperatur angenommen.

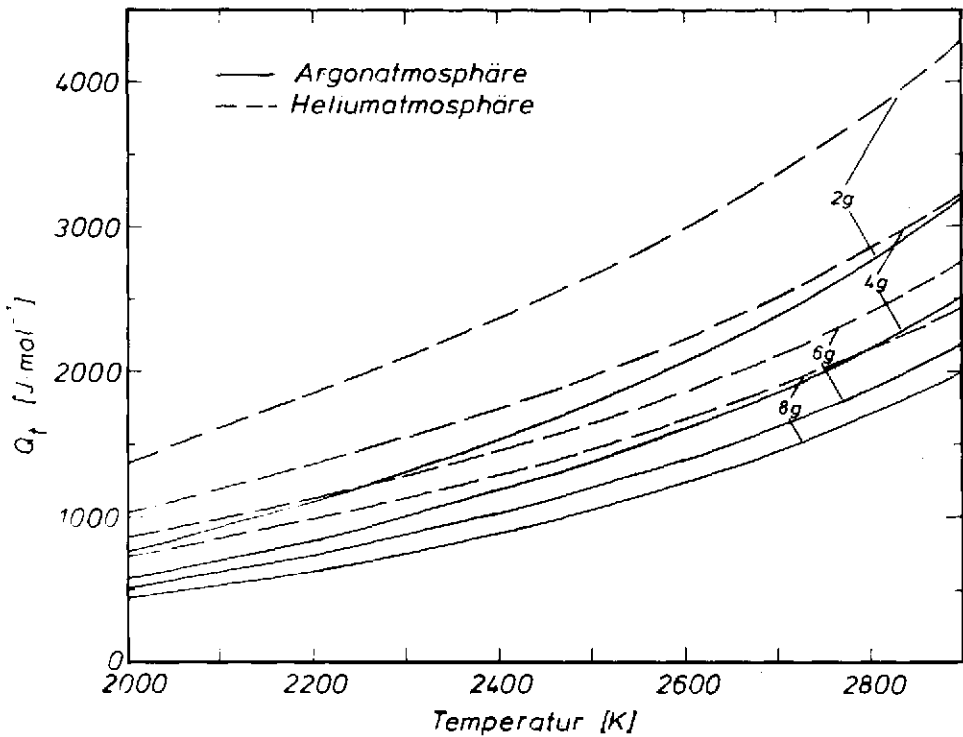


Bild 5: Wärmeverluste einer Molybdänprobe.

Die Auswertung der Versuchsdaten für ein isoperibol arbeitendes Kalorimeter ist bekannt und soll hier nicht näher behandelt werden. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, daß die Probe während ihres Falls Wärmeverluste erfährt, die durch Strahlung und Konvektion verursacht werden. Diese Verluste lassen sich hinreichend genau berechnen und müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Das nächste Bild 5 zeigt, in welcher Größenordnung diese Verluste liegen. Dabei bezieht sich das Bild auf Molybdänproben des Gewichts zwischen 2 - 6 g, die, ausgehend von unterschiedlichen Anfangstemperaturen, durch eine Argon- oder Heliumatmosphäre fallen ( $h = 50$  cm). Flüssiges Molybdän besitzt bei 2800 K eine Enthalpie von  $85 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Gesamtverluste der Probe während des Falls liegen je nach Versuchsparametern zwischen  $1,5-4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; das sind 1,8-4,7% des Enthalpiewertes.

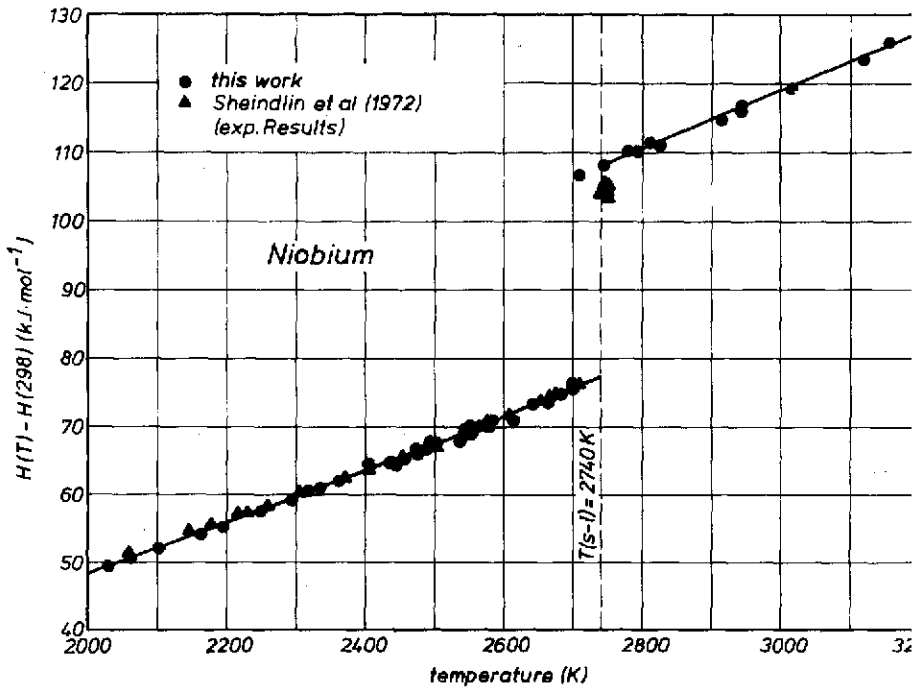
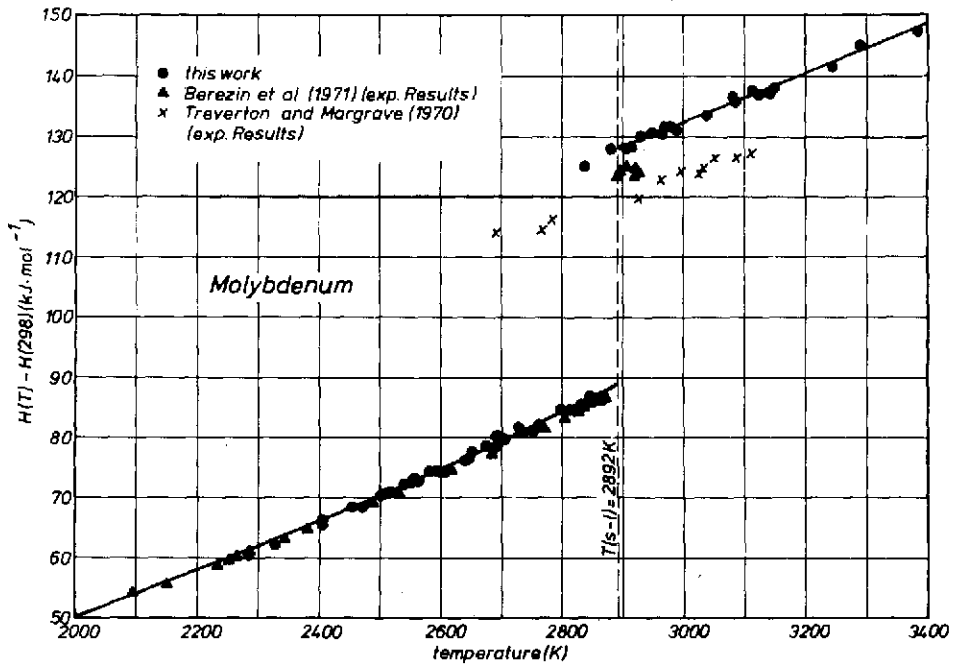
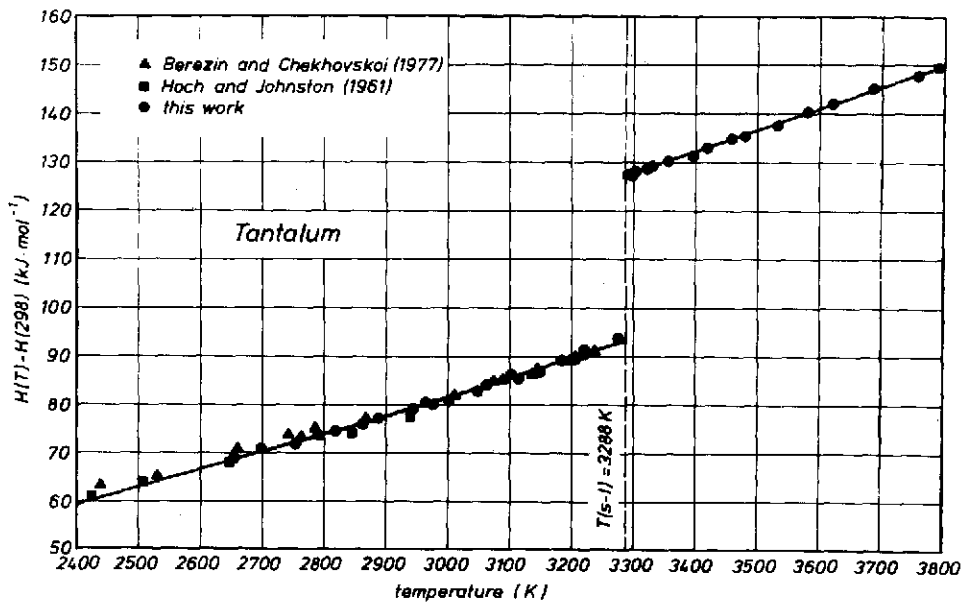


Bild 6: Enthalpie von Niob im festen und flüssigen Zustand.





**Bild 7:** Enthalpie von Molybdän im festen und flüssigen Zustand.



**Bild 8:** Enthalpie von Tantal im festen und flüssigen Zustand.

Eine detaillierte Fehlerrechnung unter Einbeziehung aller möglichen Fehler der gesamten Apparatur führt zu einem systematischen Gesamtfehler von  $\pm 1,5\%$  für den festen Zustand. Es wird vermutet, daß diese Fehlergrenze nicht wesentlich für den flüssigen Zustand überschritten wird.

### Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse an festem und flüssigem Niob<sup>5)-7)</sup> ( $T_f = 2740 \text{ K}$ ), Molybdän<sup>5)8)</sup> ( $T_f = 2892 \text{ K}$ ) und Tantal<sup>9)</sup> ( $T_f = 3288 \text{ K}$ ) sind in den Bildern 6, 7 und 8 zusammen mit Ergebnissen früherer Autoren dargestellt. Man stellt fest, daß für alle drei Metalle eine vorzügliche Übereinstimmung mit den früheren Daten hinsichtlich des festen Zustands besteht. Für den flüssigen Zustand stellten wir eine lineare Enthalpie-Temperatur-Abhängigkeit fest, wie sie allgemein bei den höherschmelzenden Metallen beobachtet wird. Dieses Ergebnis führt zu konstanten  $C_p$ -Werten, die für die drei Metalle bei etwa  $40 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  liegen. Aus der Differenz der Enthalpien zwischen festem und flüssigem Zustand am Schmelzpunkt lassen sich die Schmelzwärme und Schmelzentropie berechnen. Frühere Messungen mit einer ähnlichen Versuchskombination von SHEINDLIN und Mitarb.<sup>10)</sup> an Niob sowie BEREZIN und Mitarb.<sup>11)</sup> an Molybdän bis zum Schmelzpunkt der Metalle und wenige Grad darüber ergaben Schmelzwärmen von  $27,6 \text{ kJmol}^{-1}$  bzw.  $36,5 \text{ kJmol}^{-1}$ . Berücksichtigt man die Regel von TAMMANN, daß die Schmelzentropie von Metallen etwa den Wert  $9,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  besitzen sollte, so liegt der Wert von Niob leicht, der von Molybdän dagegen beträchtlich höher als erwartet. Diese Beobachtung, daß die Schmelzdaten höher ausfallen als erwartet,

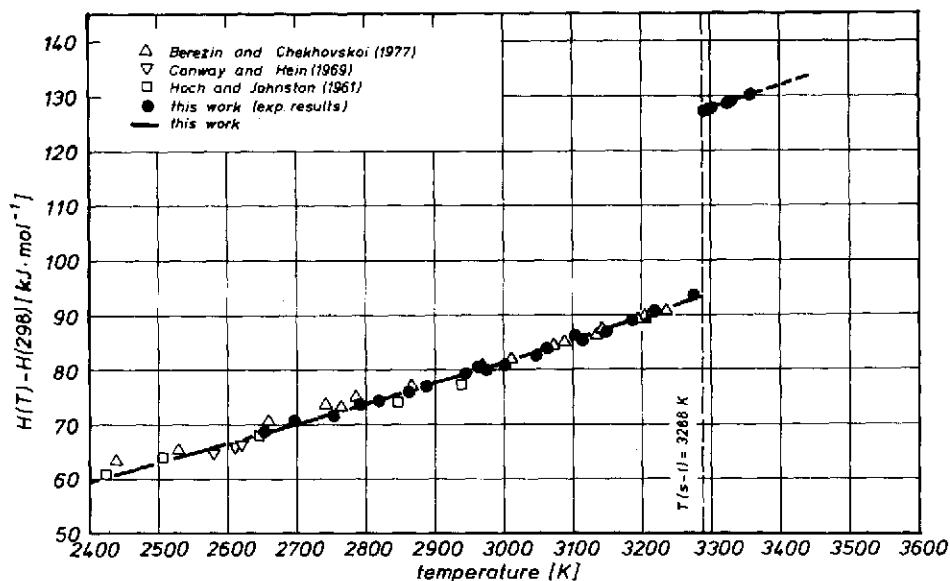


Bild 9: Enthalpie von festem und flüssigen Wolfram.

Tabelle 1

<b>Nb</b>	2740 K	<b>Mo</b>	2892 K
41,77		40,35	$C_p(1)$ J/K mol
30,5		39,1	$\Delta H_f$ (exp.) kJ/mol
11,1		13,5	$\Delta S_f$ (exp.) J/K mol
<b>Ta</b>	3288 K	<b>W</b>	3683 K
44,63		-	$C_p(1)$ J/K mol
33,7		54,5	$\Delta H_f$ (exp.) kJ/mol
10,25		14,8	$\Delta S_f$ (exp.) J/K mol

ist bei unseren Versuchen, die sich auf Messungen bis zu 400 K im flüssigen Zustand erstreckten, noch stärker ausgeprägt. Tantal wurde von uns erstmalig im flüssigen Bereich gemessen, dabei ist kein Vergleich möglich, obgleich auch hier der Trend zu höheren Schmelzdaten beobachtet wird.

Durch die Anschaffung eines leistungsstärkeren HF-Generators mit höherer Frequenz (60 KW, 900 kHz) konnten vor einiger Zeit Messungen an Wolfram aufgenommen werden, dessen Schmelzdaten und Enthalpien im flüssigen Zustand bisher ebenfalls noch nicht gemessen wurden. Bild 9 zeigt die ersten Ergebnisse. Die Messungen an festem Wolfram wurden bis auf 60 K unterhalb des Schmelzpunktes durchgeführt. Messungen im flüssigen Zustand an bisher zwei Proben im Bereich zwischen 3800 - 3900 K lassen bereits eine Abschätzung der Schmelzdaten zu. Für die Schmelzenthalpie ergibt sich danach ein Wert von 54,5 kJ/mol und damit eine Schmelzentropie von 14,8 J/K mol. Die Werte liegen im Vergleich zur Regel von Tammann ( $\Delta S_f \approx 9,2$  J/K mol) ungewöhnlich hoch. Mit weiteren Messungen im flüssigen Zustand insbesondere im Bereich des Schmelzpunktes wird es möglich sein, Abschätzungen über die Leerstellenkonzentration zu machen und deren Einfluß auf die Wärmekapazität. Tabelle 1 gibt eine Gesamtübersicht über die Schmelzdaten der vier von uns untersuchten Elemente Niob, Molybdän, Tantal und Wolfram.

Literatur

- 1) Kubaschewski, O.: Metallurgical Journal 21(1971), S. 9/19
- 2) Kubaschewski, O. und I. Barin: Pure and Applied Chemistry 38(1974), H. 4, S. 469/494
- 3) Proc. 4th Calphad Meeting Calphad Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 1(1977), H. 1, S. 1/89
- 4) Kaufmann, L. und H. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York (1970)
- 5) Betz, G.: "Kalorimetrische Messungen an hochschmelzenden Metallen und Legierungen unter Einsatz des Schwebeschmelzverfahrens", Dr.-Ing. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1979
- 6) Betz, G. und M.G. Froberg: Scripta Met. 15(1981), 269-272
- 7) Betz, G. und M.G. Froberg: Z. Metallkunde 71(1980), 451-465
- 8) Betz, G. und M.G. Froberg: High Temperatures-High Pressures 12(1980), 169-178
- 9) Arpacı, E. und M.G. Froberg: Z. Metallkunde 73(1982), 548-551
- 10) Sheindlin, A.E., B.Ya. Berezin und V.Ya. Chekhovskoi: High Temperatures-High Pressures 4(1972), 611
- 11) Berezin, B.Ya., V.Ya. Chekhovskoi und A.E. Sheindlin: High Temperatures-High Pressures 3(1971), 287-297