

Die spezifische Wärme des Kobalts zwischen 50 und 1400 °C

Von MARTIN BRAUN und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 19 a, 663–664 [1964]; eingegangen am 13. April 1964)

Für die kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme von Metallen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und mindestens 1500 °C wurde ein unter Schutzgas betriebenes, adiabatisch arbeitendes Kalorimeter entwickelt, das auch bei hohen Temperaturen Messungen mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ ermöglicht. Über den Aufbau dieses Kalorimeters werden wir an anderer Stelle¹ ausführlich berichten. Im Rahmen einer kritischen Untersuchung über die Anwendbarkeit neuerer theoretischer Arbeiten des Ferromagnetismus auf die spezifische Wärme der ferromagnetischen Übergangsmetalle – z. B. von KASTELEIJN und VAN KRANENDONK² sowie WAGNER³ – erwiesen sich die vorhandenen experimentellen Daten der spezifischen Wärme des Kobalts als sehr unzureichend, insbesondere in der Umgebung des CURIE-Punktes, der von den drei Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel beim Kobalt im Temperaturwert am höchsten liegt und deshalb einer Messung der spezifischen Wärme bisher nur schwer zugänglich war. Daher wurde mit dem neuen Hochtemperatur-Kalorimeter die spezifische Wärme zweier Kobalt-Proben zwischen 50 und 1410 °C gemessen. Die chemische Zusammensetzung der vakuumerschmolzenen Probe 1 in Gew.-Proz. ist: 99,5 Co; 0,36 Ni; 0,07 Si; 0,025 C; 0,01 Mn, P, S und V; < 0,01 Cr; 0,004 O₂. Die Probe 2 besitzt einen geringeren Reinheitsgrad von ungefähr 99,0% Co (sie wurde aus Katanga-Kobalt erschmolzen). Der Schmelzpunkt des Kobalts liegt nach Angaben aus der Literatur bei etwa 1495 °C.

Erschwerend wirkte sich auf die Messung der spezifischen Wärme des Kobalts aus, in gewissen Temperaturbereichen nur sehr träge oder überhaupt nicht das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Das betrifft vor allem das Gebiet in der Umgebung der ε - γ -Umwandlung bei etwa 430 °C, bei der das Kobalt von der bei tiefen Temperaturen beständigen hexagonal dichtesten Kugelpackung der ε -Phase in die kubisch flächenzentrierte γ -Phase übergeht. Das Gleichgewichtsverhalten des Kobalts unterhalb des ε - γ -Umwandlungspunktes hängt jedoch offenbar nicht nur von der Vorgeschichte ab, sondern auch von der Korngröße der vorhandenen Kristallite, wie OWEN und MADOC JONES⁴ sowie SEBILLEAU und BIBRING⁵ gezeigt haben: je größer das Korn ist, um so vollständiger erfolgt die Rückumwandlung von der γ -Phase in die ε -Phase. —

Die Messungen sollten allerdings nicht der weiteren Aufklärung dieses Sachverhaltes dienen, sondern mit bestmöglicher Annäherung den Gleichgewichtszustand erfassen.

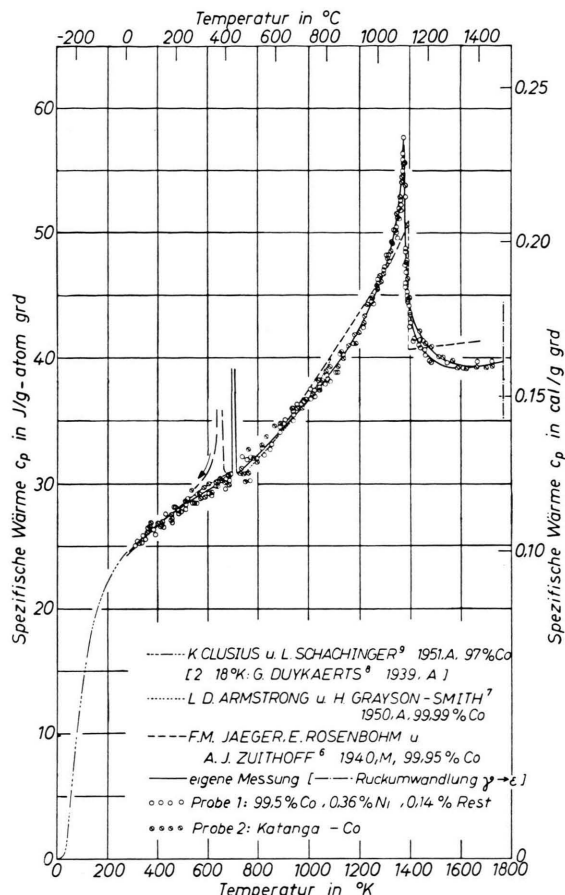


Abb. 1. Spezifische Wärme zweier Kobaltproben in Abhängigkeit von der Temperatur. A bedeutet: es wurde mit einem adiabatischen Kalorimeter gemessen; M bedeutet: es wurde mit einem Mischkalorimeter gemessen.

In Abb. 1 sind die Meßergebnisse für die beiden untersuchten Kobaltproben wiedergegeben. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 2 bis 5 grad/min; die einzelnen Meßpunkte sind solche Punkte, an denen die registrierte Wärmeinhaltskurve graphisch differenziert wurde. Die Probenmasse betrug bei den beiden Proben etwa 130 g \cong 2,2 Grammatom. Die Streuung der Meßpunkte ist nach dem oben Gesagten nicht allein dem Verfahren zuzuschreiben, wie Messungen an Eisen und Nickel beweisen. Neben den eigenen Meßergebnissen sind in Abb. 1 die aus der Literatur bekanntgeworde-

¹ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenw., demnächst.

² P. W. KASTELEIJN u. J. VAN KRANENDONK, Physica 22, 317 [1956].

³ D. WAGNER, Physica 29, 803 [1963].

⁴ E. A. OWEN u. D. MADOC JONES, Proc. Phys. Soc., Lond. B 67, 456 [1954].

⁵ F. SEBILLEAU u. H. BIBRING, in „The Mechanism of Phase Transformations in Metals“, Institute of Metals, Monograph and Report Series No. 18, London 1956, S. 209.



nen Kurven von JAEGER, ROSENBOHM und ZUITHOFF⁶ sowie ARMSTRONG und GRAYSON-SMITH⁷ eingezeichnet.

Bemerkenswert ist die Größe der Umwandlungswärme, die zur ε - γ -Umwandlung benötigt wird. Die in der Literatur angegebenen Werte schwanken zwischen 200 und 250 J/g-Atom. Die eigene Untersuchung führt zu einer Umwandlungswärme gleicher Größe, wenn die Probe im angelieferten abgegossenen Zustand den Messungen unterworfen wurde. Nachdem die Proben jedoch einmal über 1200 °C erwärmt und danach langsam abgekühlt worden waren, ergab sich als Umwandlungswärme ein reproduzierbarer Wert von 450 J pro g-Atom $\pm 4\%$ bei 430 °C. Im Gegensatz zu JAEGER und Mitarbeitern⁶ konnte auch die γ - ε -Rückumwandlung gut beobachtet werden. Die Größe der Umwandlungshysterese entspricht der auch von SEBILLEAU und BIBRING⁵ dilatometrisch gefundenen Hysterese der Phasenumwandlung. Bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit von 2 grd/min beginnt die Rückumwandlung bei 390 °C, hat ihr Zentrum bei 385 °C und klingt dann allmählich derart ab, daß bei 360 °C etwa 70% der Umwandlungswärme wieder frei geworden sind.

Der CURIE-Punkt der untersuchten Kobaltproben wird bei (1105 ± 4) °C gefunden. Die Spitze der spezifischen Wärme am CURIE-Punkt liegt in der absoluten Höhe zwischen der des Nickels und des Eisens. Der letzte eigene Meßpunkt wurde bei 1410 °C ermittelt. Die Meßpunktdichte bei der von JAEGER und Mitarbeitern⁶ gemessenen Kurve erlaubte offenbar noch nicht, die Kurve in der Umgebung des CURIE-Punktes genauer anzugeben. Wahrscheinlich wurde der in Abb. 1 nach den genannten Autoren wiedergegebene Verlauf den Erfordernissen der WEISSschen Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus angepaßt. Die in Abb. 1 unterhalb Raumtemperatur eingezeichnete Kurve entspricht den

Daten von DUICKAERTS⁸ sowie CLUSIUS und SCHACHINGER⁹. — Die Tab. 1 gibt die eigenen interpolierten Meßwerte zwischen 300 und 1700 °K an.

T °K	c_p J/g-Atom grd	T °K	c_p J/g-Atom grd
300	24,9	1250	44,3
350	25,9	1300	47,0
400	26,8	1320	48,3
450	27,6	1340	50,0
500	28,3	1360	52,8
550	28,9	1370	55,0
600	29,6	1377	57,0
650	30,1	1380	48,0
700	30,7	1390	45,0
750	31,4	1400	43,6—44,0
800	32,4	1420	41,9—42,7
850	33,5	1440	40,9—41,9
900	34,5	1460	40,4—41,3
950	35,5	1480	40,0—40,7
1000	36,6	1500	39,7—40,4
1050	37,8	1550	39,3—39,8
1100	39,1	1600	39,2—39,5
1150	40,6	1700	39,5
1200	42,3		

Tab. 1. Spezifische Wärme bei konstantem Druck von Kobalt (Mittelwerte). Bei den doppelt angeführten Werten betrifft der erste die Probe 1, der zweite die Probe 2 (vgl. Abb. 1).

Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE danken wir recht herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit. Die beiden Kobaltproben stellten uns in dankenswerter Weise die Herren Dr. H. PREISENDANZ, Forschungsinstitut der Deutschen Edelstahlwerke AG in Krefeld (Probe 1) und Dr. G. HEIMKE, Magnetfabrik Bonn (Probe 2), zur Verfügung.

⁶ F. M. JAEGER, E. ROSENBOHM u. A. J. ZUITHOFF, Rec. Trav. Chim. **59**, 831 [1940].

⁷ L. S. ARMSTRONG u. H. GRAYSON-SMITH, Canad. J. Res. **28 A**, 44 [1950].

⁸ G. DUICKAERTS, Physica **6**, 817 [1939].

⁹ K. CLUSIUS u. L. SCHACHINGER, Z. Naturforsch. **7 a**, 185 [1952].

BERICHTIGUNG

Zu H. KLINGENBERG, Mikrowellenmessungen an T-Rohren, Band **18 a**, 1331 [1963].

Auf S. 1337, rechte Spalte, muß Gl. (3) richtig heißen:

$$p/U^2 = \text{const für } D_i = \text{const}, \quad (3)$$

d. h. für dasselbe Rohr erhält man gleiche Verhältnisse, wenn der Quotient aus Druck und Energie . . .