

Die Atomwärme von Titan, Vanadin und Chrom im Bereich hoher Temperaturen

RUDOLF KOHLHAAS, MARTIN BRAUN
und OTMAR VOLLMER

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. 20 a, 1077—1079 [1965]; eingegangen am 2. Juli 1965)

Im Rahmen einer Neubestimmung der kalorimetrischen Daten der Übergangselemente der ersten großen Periode im Bereich hoher Temperaturen wurde die Atomwärme der nicht ferromagnetischen Metalle Titan, Vanadin und Chrom zwischen Raumtemperatur und 1800 °K gemessen. Das zu diesem Zweck aufgebaute, unter Schutzgas betriebene, adiabatisch arbeitende Kalorimeter erlaubt eine kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme von Metallen in dem oben genannten Temperaturbereich. Die Meßunsicherheit liegt auch bei hohen Temperaturen unter $\pm 2\%$. Über den Aufbau dieses Kalorimeters wird von BRAUN und KOHLHAAS¹ an anderer Stelle ausführlich berichtet. Mit diesem Kalorimeter wurde von BRAUN und KOHLHAAS bereits die Atomwärme von Kobalt² sowie von Eisen und Nickel³ bestimmt.

Die untersuchten Proben besitzen folgende Massen sowie die folgenden chemischen Zusammensetzungen in Gewichtsprozent.

Titan: 77,63 g = 1,62 Grammatom. Die Probe wurde aus Schwamm der folgenden Zusammensetzung erschmolzen: 99,8 Ti; 0,05 Cl u. Fe; 0,025 Mg; 0,002 Mn u. H₂; 0,01 C; 0,007 Si; ca. 0,05 O₂ u. 0,007 N₂.

Vanadin: 136,05 g = 2,67 Grammatom. 99,74 V; 0,05 Fe; 0,001 Mg; 0,024 Ni; 0,06 Si; 0,02 C; 0,004 H₂; 0,08 O₂ u. 0,02 N₂; Al vorhanden, keine Mengenangabe möglich.

Chrom: 114,67 g = 2,21 Grammatom. 99,4 Cr; 0,02 Si; 0,01 Mn; 0,005 S; 0,018 C u. P; ca. 0,5 O₂.

In Abb. 1 sind die eigenen Meßergebnisse (Kurven II, IV u. VI) dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit lag bei allen drei Messungen zwischen 2 bis 5 grad/min. Als Schutzgas wurde Argon der Reinheit 99,9993% von der Firma Edelgas GmbH verwandt. Die Gewichtsverluste der Proben lagen auch

nach mehrmaligem Messen bis 1800 °K bei Titan und Vanadin weit unter 0,1%, bei Chrom um etwa 0,3%. In Abb. 1 sind weiterhin die von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLY⁴ zusammengestellten Daten aus Messungen verschiedener Autoren in Form gestrichelter Kurven (I, III, VII) eingezeichnet, ferner die Meßergebnisse von KRAUSS⁵ (V) an Chrom.

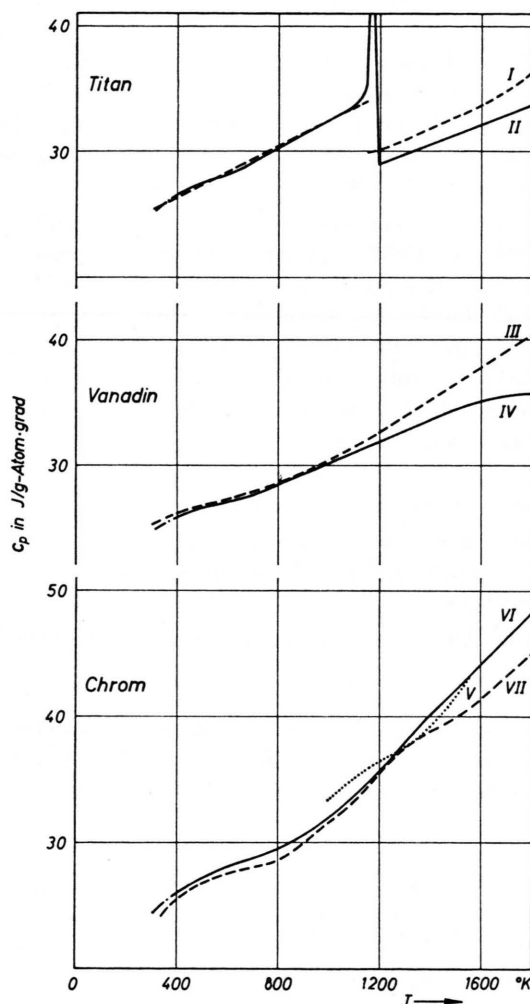


Abb. 1. Die Atomwärme c_p von Titan, Vanadin und Chrom in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die römischen Ziffern bedeuten: I, III und VII von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLY⁴ ausgewählte Meßergebnisse verschiedener Autoren; V Messung von KRAUSS⁵; II, IV und VI eigene Messungen.

¹ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Z. Angew. Phys., demnächst.

² M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforschg. 19 a, 663 [1964].

³ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, phys. status solidi, im Druck.

⁴ R. HULTGREN, R. L. ORR, PH. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1963.

⁵ F. KRAUSS, Z. Metallk. 49, 386 [1958].



Beim Titan sind der lineare Anstieg sowie die deutliche Differenz der Atomwärme vor und hinter der Phasenumwandlung bemerkenswert. Es handelt sich um die Umwandlung von der hexagonalen α -Phase in die kubisch raumzentrierte β -Phase. Die Umwandlungswärme wurde bei 1167 °K zu 4150 J pro g-Atom bestimmt, wobei die Meßunsicherheit unterhalb 1% liegt. Von HULTGREN und Mitarbeitern⁴ wird die Umwandlungswärme mit 4225 J/g-Atom angegeben.

Beim Vanadin ergaben die eigenen Messungen im Gegensatz zu der nach JAEGER und VEENSTRA⁶ von HULTGREN und Mitarbeitern⁴ angegebenen Kurve einen wesentlich geringeren Anstieg der Atomwärme ab 1600 °K.

Beim Chrom sind der steile Anstieg und die quantitative Größe der Atomwärme beachtenswert. Bei 1525 °K zeigt die gemessene Kurve eine kleine Spitze, die in der Zeichnung fortgelassen wurde. Diese Spitze läßt auf eine Umwandlung in der untersuchten Probe schließen, die vielleicht durch Chromoxydgehalt bedingt ist. Die Umwandlungswärme betrug etwa 2 J/g-Atom. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität an der gleichen Probe ergaben jedoch keine Anomalie.

Die eigenen interpolierten Werte der Atomwärme von Titan, Vanadin und Chrom sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Eine Aufspaltung der spezifischen Wärme gemäß

$$c_p = (c_p - c_v) + c_v = (c_p - c_v) + c_D + c_E$$

(c_v = spezifische Wärme bei konstantem Volumen, c_D = DEBYESche Näherung des harmonischen Anteils) ergibt für die spezifische Wärme der Elektronen

$$c_E = c_p - (c_p - c_v) - c_D,$$

wobei ein evtl. vorhandener anharmonischer Anteil vernachlässigt bzw. als zu $(c_p - c_v)$ gehörig betrachtet wird. Mit der von NERNST und LINDEMANN⁷ angegebenen empirischen Formel

$$c_p - c_v = a c_p^2 T$$

und bei bekannter DEBYE-Temperatur läßt sich c_E experimentell ermitteln. Die Konstante a wird aus Raumtemperaturdaten mit Hilfe der thermodynamischen Relation

$$c_p - c_v = T V_0 \alpha^2 / \kappa, \quad \alpha = 3 \alpha_L$$

⁶ F. M. JAEGER u. W. A. VEENSTRA, Rec. Trav. Chim. **53**, 677 [1934].

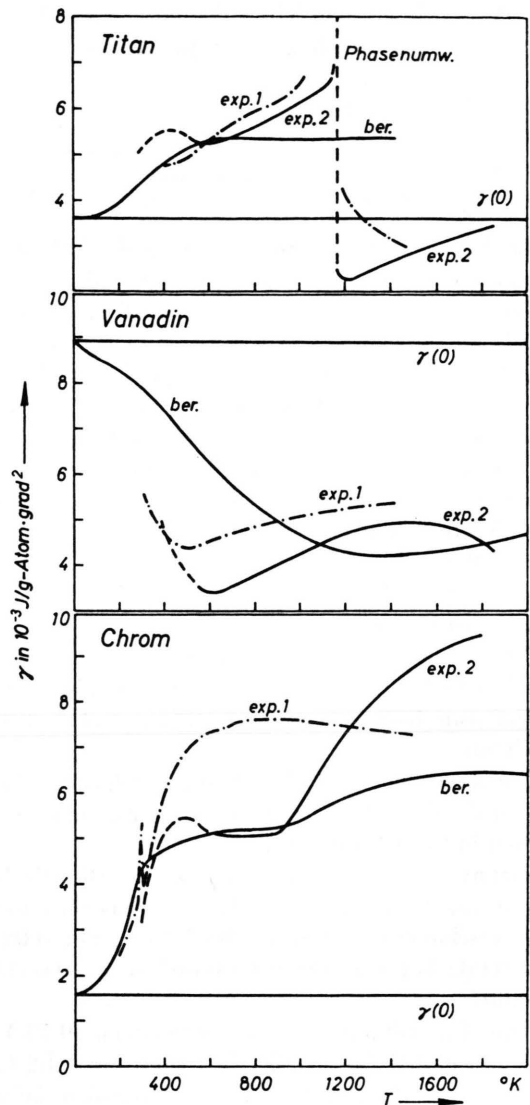


Abb. 2. Der Koeffizient γ der elektronischen spezifischen Wärme von Titan, Vanadin und Chrom in Abhängigkeit von der Temperatur T . γ (ber.) und γ (exp. 1) sind die von SHIMIZU und Mitarbeitern^{8, 9} errechneten und experimentell bestimmten Werte; γ (exp. 2) sind die aus den eigenen Messungen ermittelten Daten; $\gamma(0)$ ist der auf 0 °K extrapolierte Wert des Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme.

gefunden. In dieser Relation sind T die absolute Temperatur, V_0 das Atomvolumen, α der Volumenausdehnungskoeffizient, α_L der lineare Ausdehnungskoeffizient und κ die Kompressibilität.

⁷ W. NERNST u. F. A. LINDEMANN, Z. Elektrochem. **17**, 817 [1911].

T in °K	c _p in J/g-Atom·grad		
	Titan	Vanadin	Chrom
320	25,4	24,6	24,3
350	25,9	25,3	25,2
400	26,6	25,9	26,1
450	27,1	26,3	26,8
500	27,5	26,6	27,2
550	27,8	26,8	27,6
600	28,2	27,0	28,0
650	28,7	27,3	28,4
700	29,2	27,6	28,8
750	29,7	28,0	29,2
800	30,3	28,5	29,6
850	30,8	28,9	30,1
900	31,4	29,3	30,7
950	31,9	29,8	31,3
1000	32,5	30,2	32,1
1050	33,0	30,6	32,9
1100	33,6	31,0	33,8
1150	35,5	31,5	34,7
1200	29,0	31,9	35,7
1250	29,3	32,3	36,8
1300	29,7	32,8	37,9
1350	30,1	33,2	39,1
1400	30,5	33,6	40,2
1450	30,9	34,1	41,2
1500	31,3	34,5	42,1
1550	31,7	34,9	43,1
1600	32,1	35,1	44,1
1650	32,5	35,3	45,1
1700	32,9	35,5	46,2
1750	33,3	35,6	47,2
1800	33,7	35,7	48,2

Tab. 1. Die Atomwärme von Titan, Vanadin und Chrom (Mittelwerte).

Größe	Einheit	Titan	Vanad.	Chrom
DEBYE-Temperatur	°K	380	390	460
Konstante a	$\frac{\text{g-Atom}}{\text{J}} \cdot 10^{-6}$	1,47	1,21	1,51
Koeff. d. spez. Wärme aus Tieftemperaturdaten $\gamma(0)$	$\frac{10^{-3} \text{ J}}{\text{g-Atom} \cdot \text{grad}^2}$	3,56	8,85	1,59

Tab. 2. Einige Daten zur Bestimmung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme.

Abb. 2 zeigt den auf diese Weise ermittelten elektronischen Anteil der spezifischen Wärme in der Form $\gamma = c_E/T$ und die von SHIMIZU und Mitarbeitern^{8,9} auf Grund der Bandstruktur numerisch berechneten Ergebnisse. Auch die von SHIMIZU und Mitarbeitern^{8,9} zum Vergleich benutzten experimentellen Kurven, die wie oben beschrieben erhalten wurden, sind strichpunktiert eingetragen. Tab. 2 gibt die verwendeten Daten an, die ebenfalls von SHIMIZU und Mitarbeitern^{8,9} herangezogen wurden.

Herrn Prof. Dr. HEINRICH Lange danken wir recht herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit. In dankenswerter Weise stellten uns die Titan- und Vanadinprobe Herr Dr. F. ASSMUS, Vakuumschmelze AG-Hanau, die Chromprobe Herr Dr. W. SCHOLZ, Mannesmann-Forschungsinstitut GmbH-Duisburg-Huckingen, zur Verfügung.

⁸ M. SHIMIZU, T. TAKAHASHI u. A. KATSUKI, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1192 [1963].

⁹ M. SHIMIZU, T. TAKAHASHI u. A. KATSUKI, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1740 [1962].

Die Auswirkungen von Sn-Konzentration und Verformungstemperatur auf die ausgeprägte Streckgrenze von CuSn-Legierungen

O. VÖHRINGER und E. MACHERAUCH

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. **20 a**, 1079—1081 [1965]; eingegangen am 3. Juli 1965)

Ausgehend von früher an reinem Kupfer¹ gewonnenen Ergebnissen, haben wir in letzter Zeit einige Fragen der Plastizität vielkristalliner α -Kupferlegierungen untersucht. Dabei wurden in systematischer Weise die prozentualen Zusätze des Legierungspartners variiert und sowohl stetige als auch unstetige Verformungsexperimente bei verschiedenen Korngrößen, Verformungsgeschwindigkeiten und Verformungstemperaturen durchgeführt. Eine kürzlich er-

schienene Arbeit² von RUSSELL und JAFFREY, die bei einer Zinnbronze mit 3,2 At.-Proz. Zinn zu ähnlichen Ergebnissen gelangten, wie wir sie bei Zinnbronzen mit Zinngehalten von 1,1 bis 4,7 At.-Proz. beobachtet haben, gibt uns Anlaß zu dieser Notiz.

In Abb. 1 sind die bei 78° und 295°K aufgenommenen Verfestigungskurven von reinem Kupfer¹ und einer 1,1 at.-proz. Zinnbronze mit gleicher Korngröße von 20 μ wiedergegeben. Gegenüber reinem Kupfer (99,98% Cu) zeigt die Verfestigungskurve der Kupfer-Zinn-Legierung vier charakteristische Unterschiede:

1. Die Streckgrenzen sind erhöht (im vorliegenden Fall um etwa einen Faktor 3–4) und zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit unterhalb Raumtemperatur.

¹ H. KNÖLL u. E. MACHERAUCH, Z. Metallk. **55**, 638 [1964].

² B. RUSSELL u. D. JAFFREY, Acta Met. **13**, 1 [1965].