

Die Schmelzwärme und die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich von Eisen, Kobalt und Nickel

OTMAR VOLLMER, RUDOLF KOHLHAAS und MARTIN BRAUN *

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 21 a, 181–182 [1966]; eingeg. am 22. Dezember 1965)

Die bisher veröffentlichten Daten der Schmelzwärme von Eisen, Kobalt und Nickel unterscheiden sich beachtlich und sind teilweise mit großen Fehlern begrenzt. Die gleiche Feststellung betrifft auch die Atomwärme im flüssigen Zustand der drei Metalle. Eine Neubestimmung dieser Größen erschien somit wünschenswert. Das von BRAUN und KOHLHAAS¹ entwickelte, unter Schutzgas betriebene, adiabatisch arbeitende Hochtemperaturkalorimeter erlaubt eine kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme und gleichzeitig eine Ermittlung der Umwandlungswärmen von Metallen im festen Zustand. Dieses Kalorimeter wurde mit einigen Änderungen versehen, die ausführlich bei VOLLMER² beschrieben werden und nunmehr auch eine kontinuierliche Messung an flüssigen Metallen ermöglichen.

Für die Untersuchungen standen Eisen-, Kobalt- und Nickelproben verschiedener Reinheit und Herstellungsart zur Verfügung. Ihre Gewichte liegen zwischen 150 und 180 g. Am gleichen Probenmaterial führte KOHLHAAS³ Messungen der magnetischen Suszeptibilität durch.

Eisen 1: 99,87 Fe; < 0,1 Ni; < 0,03 Mo.

Eisen 2: 99,97 Fe; 0,009 C; 0,0029 O₂; 0,004 S; 0,003 P; 0,001 Si; 0,002 Al u. N₂; 0,0005 Mn.

Kobalt 1: Die Kobaltstange wurde aus spektrographisch untersuchten, 99,999% reinen Kobaltschwamm-Qualitäten von der Firma Johnson, Matthey & Co. erschmolzen.

Kobalt 2: 99,5 Co; 0,36 Ni; 0,07 Si; 0,025 C; 0,01 Mn, P, S u. V; < 0,01 Cr; 0,004 O₂.

Nickel: 99,98 Ni; 0,01 Fe; 0,001 Si; MgO u. CaO.

In Tab. 1 sind die eigenen Meßergebnisse der Schmelzwärmen mit den jeweiligen Fehlern, die für sämtliche Proben der drei Metalle gelten, sowie vergleichsweise die Daten anderer Autoren zusammengestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen außerhalb des Umwandlungsbereiches 2–3 grad/min. Der Schmelzprozeß dauerte ca. 1–2 h und erstreckte sich über ein Temperaturintervall von ungefähr 10°. Als Schutzgas wurde Argon der Reinheit 99,9993% verwendet. Selbst nach mehrmaligem Schmel-

Autoren	Δh_m in J/g-Atom		
	Eisen bei	Kobalt bei	Nickel bei
Eigene Meßergebn.	$T=1809 \text{ }^{\circ}\text{K}: 14\ 400 \pm 200$	$T=1767 \text{ }^{\circ}\text{K}: 16\ 200 \pm 250$	$T=1725 \text{ }^{\circ}\text{K}: 16\ 900 \pm 250$
FERRIER ⁴ , FERRIER u. OLETTE ⁵	$T=1809 \text{ }^{\circ}\text{K}: 13\ 800 \pm 400$		
GEOFFRAY, FERRIER u. OLETTE ⁶			$T=1726 \text{ }^{\circ}\text{K}: 17\ 500 \pm 250$
HULTGREN u. Mitarbeiter ⁷	$T=1809 \text{ }^{\circ}\text{K}: 15\ 200 \pm 2500$	$T=1768 \text{ }^{\circ}\text{K}: 17\ 200$	$T=1725 \text{ }^{\circ}\text{K}: 17\ 600$
KUBASCHEWSKI ⁸	$T=1812 \text{ }^{\circ}\text{K}: 15\ 200 \pm 400$	$T=1768 \text{ }^{\circ}\text{K}: 15\ 700 \pm 1250$	$T=1728 \text{ }^{\circ}\text{K}: 17\ 700 \pm 300$

Tab. 1. Die Schmelzwärme Δh_m von Eisen, Kobalt und Nickel im Vergleich mit anderen Autoren.

zen ließen sich die Proben ohne große Schwierigkeit aus den Tiegeln entfernen. Sie zeigten keine Reaktions- und Anlaufspuren. Die Gewichtsverluste lagen bei 0,1%. Entscheidend für diese einwandfreie Meßdurchführung dürften die Resistenz der hochreinen Al₂O₃-Tiegel gegen die Metallschmelzen und die Verwendung des hochreinen Argons als Schutzgas in Verbindung mit einem geringfügigen im Kalorimeter herrschenden Gasüberdruck gewesen sein.

Des weiteren wurde die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich der drei Metalle ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt (Kurven II, III, V). Sie weisen eine Meßunsicherheit von $\pm 3\%$ auf. Entscheidend für diese relativ hohe Genauigkeit ist u. a. eine möglichst genaue Bestimmung der großen Fremdkapazität, die durch das die Probe umgebende Keramikmaterial verursacht wird. Sie kann im festen Zustand, d. h. vor der Schmelze, experimentell durch Vergleich ermittelt werden, weil hier die Meßergebnisse von BRAUN und KOHLHAAS^{9, 10} vorliegen (s. Abb. 1). Die hierbei sich jeweils ergebende Fremdkapazität wird in den schmelzflüssigen Bereich hineinextrapoliert, wobei deren sprunghafte Zunahme beim Schmelzen infolge eines besseren Wärmekontaktes durch Messungen an verschiedenen Proben- und Fremdmassen befriedigend genau feststellbar ist.

In Abb. 1 sind weiterhin die von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY⁷ zusammengestellten Daten der Atomwärme strichpunktiert eingezeichnet (Kurven I, IV, VI). Die Kurven beziehen sich in der Angabe von

⁶ H. GEOFFRAY, A. FERRIER u. M. OLETTE, C. R. Acad. Sci. Paris **256**, 139 [1963].

⁷ 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.

⁸ O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. **54**, 275 [1950].

⁹ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforsch. **19 a**, 663 [1964].

¹⁰ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Phys. Status Solidi **12**, 429 [1965].

* Jetzt: Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln.

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

² O. VOLLMER, Diplomarbeit, Köln 1966.

³ R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenwes. **36**, 437 [1965].

⁴ A. FERRIER, C. R. Acad. Sci. Paris **254**, 104 [1962].

⁵ A. FERRIER u. M. OLETTE, C. R. Acad. Sci. Paris **254**, 2322 [1962].



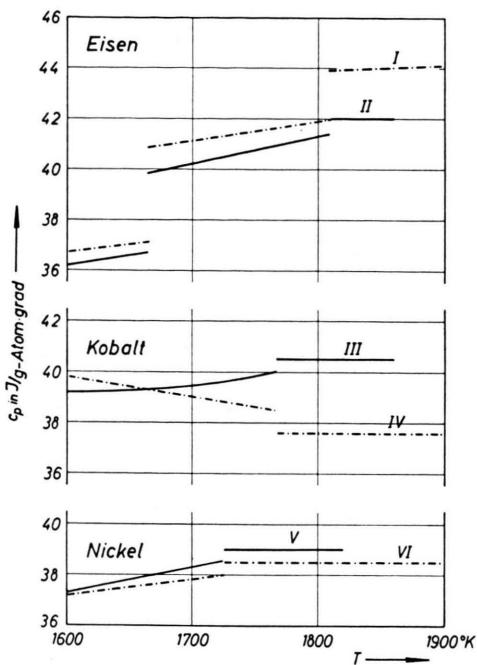


Abb. 1. Die Atomwärme c_p von Eisen, Kobalt und Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur T ab 1600 $^{\circ}\text{K}$. Die römischen Ziffern bedeuten: I, IV und VI von HULTGREN und Mitarbeitern⁷ ausgewählte Daten; II, III u. V eigene Messungen.

c_p (liquid) bei Eisen und Nickel auf Wärmeinhaltsmessungen anderer Autoren, bei Kobalt sind es geschätzte Werte.

Zwei Eigenschaften der eigenen Meßergebnisse sind noch besonders erwähnenswert, einerseits die geringe Vergrößerung der Atomwärme beim Übergang fest-flüssig, andererseits die Konstanz im flüssigen Bereich, die einer qualitativen Annäherung an das DULONG-PETITSche Gesetz gleichkommt. Zusätzlich soll bemerkt werden, daß im Vergleich der drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel miteinander die Atomwärme absinkt, während die Schmelzwärme zunimmt.

Tab. 2 gibt die gemessenen Werte der Atomwärme von Eisen, Kobalt und Nickel wieder, ergänzt durch Daten für den festen Zustand der Metalle, die den Arbeiten von BRAUN und KOHLHAAS^{9, 10} entnommen sind und eine Meßunsicherheit von $\pm 2\%$ besitzen (in den genannten Veröffentlichungen fehlen zahlenmäßige Angaben für Eisen und Nickel).

¹¹ G. BORELIUS, Arkiv Fysik 6, 191 [1953].

¹² O. KRIEIMENT u. F. WEVER, Special Issue of Appl. Sci. Res. (BORELIUS-Festschrift), 249 [1954].

T in $^{\circ}\text{K}$	c_p in $J/g\text{-Atom grad}$		
	Eisen	Kobalt	Nickel
300	24,8	24,9	26,3
400	27,4	26,8	28,9
500	29,7	28,3	31,5
600	31,9	29,6	34,9
631	—	—	39,4
700	34,3	30,7	30,8
800	37,8	32,4	31,0
900	42,8	34,5	31,6
1000	54,0	36,6	32,2
1039	76,0	—	—
1100	43,9	39,1	32,9
1184	(a) 39,9 (γ) 33,3	—	—
1200	33,4	42,3	33,7
1300	34,1	47,0	34,5
1377	—	57,0	—
1400	34,8	43,6	35,4
1500	35,5	39,7	36,3
1600	36,3	39,2	37,3
1664	(γ) 36,7 (δ) 39,8	—	—
1700	40,2	39,5	38,3
1725	—	—	(s) 38,5 (l) 39,0
1767	—	(s) 40,0 (l) 40,5	—
1800	41,3	40,5	39,0
1809	(s) 41,4 (l) 42,0	—	—
1820	42,0	40,5	39,0
1860	42,0	40,5	—

Tab. 2. Die Atomwärme c_p von Eisen, Kobalt und Nickel (Mittelwerte).

Mit diesen neuen Meßergebnissen wurde nun versucht, die Frage des strukturellen Zusammenhangs beim Eisen zwischen der Fernordnung der kubisch raumzentrierten α (δ)-Phase und der Nahordnung der flüssigen Phase auf der Grundlage der BORELIUSSEN Hypothese¹¹ zu klären. Im Gegensatz zu KRIEIMENT und WEVER¹² ergaben die eigenen Rechnungen keine Bestätigung der BORELIUSSEN Theorie und somit keinen Hinweis auf einen strukturellen Zusammenhang zwischen den beiden erwähnten Phasen des Eisens.

Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE danken wir recht herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit. In dankenswerter Weise stellten uns Herr Dr. F. ASSMUS, Vakuumschmelze AG-Hanau, Herr Priv.-Doz. Dr. W. A. FISCHER, Max-Planck-Institut für Eisenforschung-Düsseldorf, und Herr Dr. H. PREISENDANZ, Deutsche Edelstahlwerke AG-Krefeld, Probenmaterial zur Verfügung.