

Wertet man die eigenen Messungen unterhalb T_C nach der Beziehung

$$\sigma_s(T)/\sigma_0 \sim (1 - T/T_C)^\beta \quad (2)$$

aus, dann ergeben sich für den Exponenten β mit Annäherung an T_C die in Tab. 1 angegebenen Werte, die nicht mit dem von ESSAM und FISHER⁸ sowie BAKER¹⁹ für das ISING-Modell errechneten Wert von 0,31 übereinstimmen. Aus der Molekularfeldtheorie und auch aus der Behandlung der magnetischen Umwandlung als

Phasenumwandlung zweiter Art ergibt sich für β nach BELOV²⁰ der Wert 0,5. — Damit ist es gelungen, mit Hilfe eines magnetometrischen Verfahrens das magnetische Verhalten von Eisen, Kobalt und Nickel in geschlossener Form zu behandeln.

Dem Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen — Landesamt für Forschung — und dem Forschungsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁹ G. A. BAKER, Phys. Rev. A **136**, 1376 [1964].

²⁰ K. P. BELOV, Magnetic Transitions, Consultants Bureau Inc., New York 1961.

Die Atomwärme des Zirkons zwischen 300 und 1700 °K

OTMAR VOLLMER, MARTIN BRAUN und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. **22 a**, 833—834 [1967]; eingegangen am 11. April 1967)

Das Zirkon steht im periodischen System der Elemente unter dem Titan und besitzt wie dieses Metall eine Phasenumwandlung von der bei tiefen Temperaturen beständigen hexagonalen α -Struktur in die kubisch raumzentrierte β -Struktur. Die Umwandlungswärme (hierzu Tab. 1) ist bei beiden Metallen auffallend groß im Vergleich zu den an den anderen Übergangsmetallen der ersten großen Periode im festen Zustand bei Mangan, Eisen und Kobalt gemessenen Werten; die Umwandlungswärmen nehmen vom Kobalt über Eisen und Mangan zum Titan hin zu. In dieser Notiz interessiert vor allem das Verhalten des Zirkons im Vergleich zum Titan.

| Autoren | $\Delta h_{\alpha-\beta}$ in J/g-Atom | |
|---------------------------------------|--|--|
| | Titan bei | Zirkon bei |
| Eigene Meßergebnisse | $T_0 = 1167^\circ\text{K};$ 4150 ± 40 | $T_0 = 1155^\circ\text{K};$ 3975 ± 40 |
| HULTGREN und Mitarbeiter ⁶ | $T = 1155^\circ\text{K};$ 4225 | $T = 1143^\circ\text{K};$ 4350 |

Tab. 1 Die Umwandlungswärmen und Umwandlungstemperaturen von Titan und Zirkon.

¹ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforschg. **19 a**, 663 [1964].

² M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Phys. Status Solidi **12**, 429 [1965].

³ O. VOLLMER, R. KOHLHAAS u. M. BRAUN, Z. Naturforschg. **21 a**, 181 [1966].

⁴ R. KOHLHAAS, M. BRAUN u. O. VOLLMER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1077 [1965].

⁵ M. BRAUN, R. KOHLHAAS u. O. VOLLMER, Z. Angew. Phys., demnächst; siehe auch: M. BRAUN, Dissertation, Universität Köln, 1964 oder O. VOLLMER, Diplomarbeit, Universität Köln, 1966.

⁶ 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.

Bisher veröffentlichten BRAUN und KOHLHAAS in einer Notiz die Atomwärme des Kobalts¹ und eine theoretische Analyse der Atomwärme von Eisen, Kobalt und Nickel², VOLLMER, KOHLHAAS und BRAUN³ die Schmelzwärme und die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich von Eisen, Kobalt und Nickel sowie KOHLHAAS, BRAUN und VOLLMER⁴ die Atomwärme von Titan, Vanadin und Chrom im Bereich hoher Temperaturen.

Für die Messungen steht ein unter Schutzgas betriebenes, adiabatisch arbeitendes Hochtemperatur-Kalorimeter zur Verfügung, das eine kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme von Metallen zwischen Raumtemperatur und etwa 1900 °K erlaubt. Die Meßunsicherheit liegt auch bei hohen Temperaturen unterhalb von $\pm 2\%$. Über den Aufbau dieses Kalorimeters wird von BRAUN, KOHLHAAS und VOLLMER⁵ an anderer Stelle berichtet.

Die untersuchte Zirkonprobe besitzt eine Masse von 124,43 g \pm 1,364 g-Atom und hat die folgende chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

99,8 Zr; 0,0056 Al; 0,0005 Co; 0,00003 B; 0,0677 Fe; 0,0133 Cr; 0,0081 Hf; 0,0044 Mn; $< 0,003$ Pb; Ni und Ti; $< 0,002$ V; 0,036 Si; 0,0018 N₂ und 0,0852 O₂.

Die eigenen Meßergebnisse sind in Abb. 1 durch die Kurve II dargestellt. Die Temperaturänderungsgeschwindigkeit der Probe während der Messung lag zwischen 2 und 5 grad/min. Als Schutzgas wurde Argon der Reinheit 99,9993% verwendet. Die Messung mußte bei 1700 °K abgebrochen werden, da eine zwischen der Probe und der als Isolationsmaterial benutzten Oxidkeramik Al₂O₃ auftretende Reaktion die Meßergebnisse verfälschte. Weiterhin sind in Abb. 1 die von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY⁶ angegebene



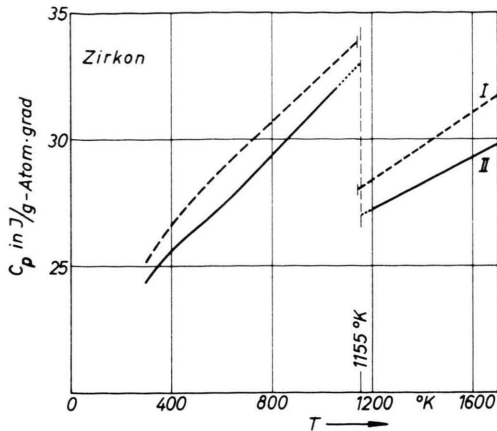


Abb. 1. Die Atomwärme c_p des Zirkons in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve I nach den Daten von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY⁶; Kurve II eigene Meßergebnisse.

nen Daten für das Zirkon als Kurve I eingezeichnet, die aus Messungen verschiedener Autoren als „Bestwerte“ zusammengestellt wurden.

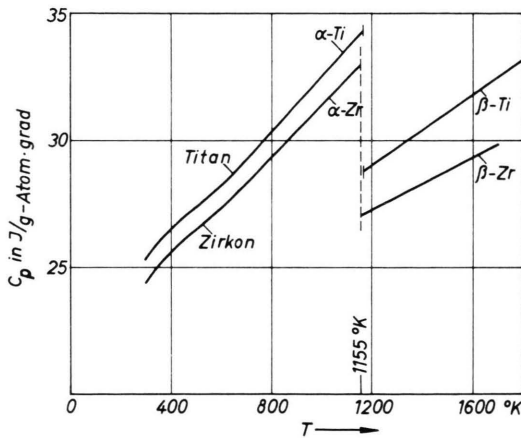


Abb. 2. Vergleich der Atomwärme c_p des Zirkons mit der des Titans (eigene Meßergebnisse).

Abb. 2 zeigt vergleichsweise die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme von Zirkon und Titan. Der Temperaturverlauf ist für die beiden Metalle ähnlich. Vor der Phasenumwandlung steigt die Atomwärme linear an, fällt nach der Umwandlung deutlich ab, um dann wieder linear anzusteigen.

Die Werte für die Umwandlungswärmen $\Delta h_{\alpha-\beta}$ und die zugehörigen Temperaturen sind mit Literaturvergleich in Tab. 1 wiedergegeben. Bemerkenswert ist hier die Tatsache, daß im Gegensatz zu den Angaben von HULTGREN und Mitarbeitern⁶ die eigenen Messungen beim Zirkon eine geringere Umwandlungswärme als beim Titan ergeben.

Die Phasenumwandlung des Zirkons ist (ähnlich wie die des Titans) über ein Temperaturintervall von etwa 130 °K — im vorliegenden Falle von 1070 bis 1200 °K

| T °K | c_p J/g-Atom · grad | $h_T - h_{st}$ J/g-Atom | $s_T - s_{st}$ J/g-Atom · grad |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 300 | 24,4 | 0 | 0,00 |
| 350 | 25,1 | 1 240 | 3,81 |
| 400 | 25,6 | 2 510 | 7,20 |
| 450 | 26,1 | 3 800 | 10,25 |
| 500 | 26,5 | 5 110 | 13,01 |
| 550 | 26,9 | 6 450 | 15,54 |
| 600 | 27,3 | 7 800 | 17,89 |
| 650 | 27,8 | 9 180 | 20,09 |
| 700 | 28,3 | 10 580 | 22,16 |
| 750 | 28,8 | 12 010 | 24,12 |
| 800 | 29,3 | 13 460 | 25,98 |
| 850 | 29,8 | 14 930 | 27,77 |
| 900 | 30,4 | 16 430 | 29,48 |
| 950 | 30,9 | 17 960 | 31,14 |
| 1000 | 31,4 | 19 520 | 32,73 |
| 1050 | 31,9 | 21 100 | 34,28 |
| 1100 | 32,4 | 22 700 | 35,78 |
| 1150 | 32,9 | 24 330 | 37,23 |
| 1155 (α) | 33,0 | 24 495 | 37,37 |
| 1155 (β) | 27,0 | 28 470 | 40,81 |
| 1200 | 27,2 | 29 690 | 41,84 |
| 1250 | 27,5 | 31 060 | 42,96 |
| 1300 | 27,7 | 32 440 | 44,04 |
| 1350 | 28,0 | 33 830 | 45,10 |
| 1400 | 28,2 | 35 240 | 46,12 |
| 1450 | 28,5 | 36 660 | 47,11 |
| 1500 | 28,8 | 38 090 | 48,07 |
| 1550 | 29,0 | 39 530 | 49,01 |
| 1600 | 29,3 | 40 990 | 49,94 |
| 1650 | 29,6 | 42 460 | 50,84 |
| 1700 | 29,8 | 43 940 | 51,74 |

Tab. 2. Atomwärme, Atomenthalpie und Atomentropie von Zirkon.

— „verschmiert“. Da zudem die Atomwärme einen erheblichen Sprung aufweist, ist die Umwandlungswärme temperaturabhängig. Die hier angegebene Umwandlungstemperatur $T_0 = 1155$ °K ist die Temperatur, bei der die untersuchte Probe die geringste Temperaturänderungsgeschwindigkeit zeigte. — Aus der thermodynamischen Gleichung

$$\Delta h(T) = \Delta h(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta c_p(T) dT \quad (1)$$

kann jedoch die Umwandlungswärme für jede beliebige Temperatur innerhalb des Umwandlungsbereiches berechnet werden. Bei dem kontinuierlichen Meßverfahren besteht nun die Möglichkeit, die Umwandlungswärme des Zirkons als Funktion der Temperatur zu messen und so rückwirkend mit Hilfe von Gl. (1) auf das $\Delta c_p(T)$ im Umwandlungsbereich zu schließen. Diese Auswertungen legten die in Abb. 1 punktiert eingezeichneten Extrapolationen der $c_p(T)$ -Kurve bis zur angegebenen Umwandlungstemperatur T_0 nahe. Die eigenen interpolierten Werte der Atomwärme des Zirkons sowie die daraus errechneten Werte für die Enthalpie und Entropie sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE recht herzlich für die Förderung dieser Arbeit.