

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  $\beta$  mit Näherung an  $T_C$  die in Tab. 1 angegebenen Werte, die nicht mit dem von ESSAM und FISHER<sup>8</sup> sowie BAKER<sup>19</sup> 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  $\beta$  nach BELOV<sup>20</sup> 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.

<sup>19</sup> G. A. BAKER, Phys. Rev. A **136**, 1376 [1964].

<sup>20</sup> 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  $\alpha$ -Struktur in die kubisch raumzentrierte  $\beta$ -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	$T_0 = 1167 \text{ }^\circ\text{K};$ $4150 \pm 40$	$T_0 = 1155 \text{ }^\circ\text{K};$ $3975 \pm 40$
HULTGREN und Mitarbeiter <sup>6</sup>	$T = 1155 \text{ }^\circ\text{K};$ $4225$	$T = 1143 \text{ }^\circ\text{K};$ $4350$

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

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

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

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

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

Bisher veröffentlichten BRAUN und KOHLHAAS in einer Notiz die Atomwärme des Kobalts<sup>1</sup> und eine theoretische Analyse der Atomwärme von Eisen, Kobalt und Nickel<sup>2</sup>, VOLLMER, KOHLHAAS und BRAUN<sup>3</sup> die Schmelzwärme und die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich von Eisen, Kobalt und Nickel sowie KOHLHAAS, BRAUN und VOLLMER<sup>4</sup> 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 VOLLMER<sup>5</sup> an anderer Stelle berichtet.

Die untersuchte Zirkonprobe besitzt eine Masse von 124,43 g  $\cong$  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 N<sub>2</sub> und 0,0852 O<sub>2</sub>.

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auftretende Reaktion die Meßergebnisse verfälschte. Weiterhin sind in Abb. 1 die von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY<sup>6</sup> angegebenen

<sup>5</sup> 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.

<sup>6</sup> 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.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

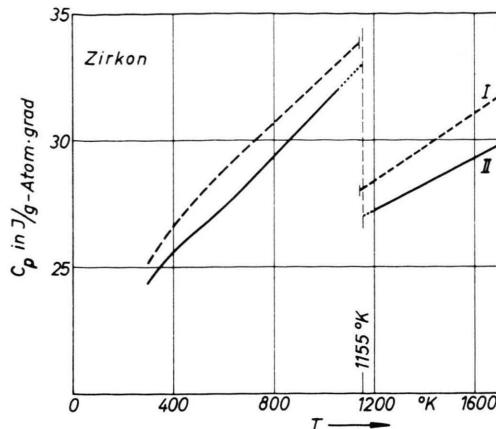


Abb. 1. Die Atomwärme  $c_p$  des Zirkons in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve I nach den Daten von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY<sup>6</sup>; Kurve II eigene Meßergebnisse.

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

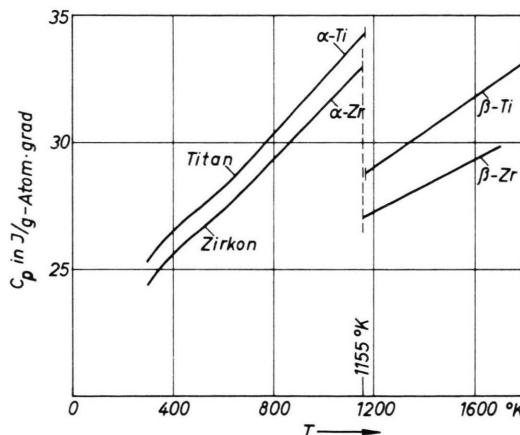


Abb. 2. Vergleich der Atomwärme  $c_p$  des Zirkons mit der des Titans (eigene Meßergebnisse).

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 Mitarbeitern<sup>6</sup> 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  $^{\circ}\text{K}$  — im vorliegenden Falle von 1070 bis 1200  $^{\circ}\text{K}$

$T$ $^{\circ}\text{K}$	$c_p$ $J/g\text{-Atom}\cdot\text{grad}$	$h_T - h_{st}$ $J/g\text{-Atom}$	$s_T - s_{st}$ $J/g\text{-Atom}\cdot\text{grad}$
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 ( $\alpha$ )	33,0	24 495	37,37
1155 ( $\beta$ )	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  $T_0 = 1155\text{ K}$  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.