

Hochtemperaturcalorimetrie - Anwendung der Resultate, Möglichkeiten und Grenzen

0. Kubaschewski

Abstract

Unter "Hochtemperaturcalorimetrie" verstehen wir Messungen oberhalb bzw. weit oberhalb etwa 700 °C. Die untersuchten Systeme sind dementsprechend hochschmelzende Legierungs- und Oxid-Systeme. Die Notwendigkeit der Anwendung hoher Temperaturen ergibt sich aus der Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung bei tieferen Temperaturen. Für die Bestimmung von Bildungs- bzw. Reaktionswärmern erreicht man heuer etwa 1500 °C, zur Messung von Molwärmern einschließlich der Umwandlungswärmern noch wesentlich höhere Temperaturen.

Das Interesse an den Resultaten derartiger Messungen ergibt sich vor allem aus einer neuen Entwicklung der Berechnung von Phasengrenzen in multikomponenten Systemen aus den thermochemischen Daten der binären Randsysteme. Die Kenntnis solcher Phasengrenzen ist von industrieller Bedeutung (Sonderstähle, keramische Materialien, etc.) Mittels der konventionellen Bestimmungsmethoden können die betreffenden Informationen nur äußerst langsam beschafft werden. Die Extrapolationsmethoden aus den binären in die multikomponenten Bereiche bedürfen jedoch laufend der Nachprüfung, wozu thermochemische Messungen an (zunächst) ternären Systemen erforderlich werden.

Die verwendeten calorimetrischen Methoden sind im Prinzip längst bekannt, wie z.B. das adiabatische oder das Tian-Calvet-Calorimeter. Im Detail jedoch bedürfen diese Methoden neuer Konstruktionen sowie die Entwicklung neuer Varianten, deren Ausführung wiederum durch die Kinetik der zu untersuchenden chemischen Reaktionen bestimmt ist.

Die meßtechnischen Grenzen sind im wesentlichen eine Materialfrage. In Bezug auf die Temperatur ist die Grenze der Messung der Reaktionswärme schon fast erreicht und kann nur bei erheblichem Verlust an Genauigkeit überschritten werden. Erweiterte Möglichkeiten ergeben sich allerdings durch geeignete Modifikation der chemischen Umsetzungen, wie z.B. durch stärkeren Einsatz der Lösungs calorimetrie bei höheren Temperaturen.