

Spezifische Wärmekapazität von Aluminium und Aluminium-Legierungen

von **Dan Dragulin, Marcus Rüther**

Die Werkstoff- und Produktgestaltung im Bereich des Aluminiums und Aluminiumlegierungen ist eine ständige Herausforderung. Die vorliegende Arbeit umfasst einen wichtigen thermodynamischen Aspekt: die spezifische Wärme eines Metalls mit einer sehr breiten industriellen Repräsentativität: Aluminium. Die Mannigfaltigkeit der Anwendungen (von Wärmebehandlung bis zu ablativen Werkstoffen und nuklearen Kraftstoffen), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erwähnt sind, beweist die Aktualität dieses Themas (Vorwort von Oleg Hoffmann – BAGR Berliner Aluminiumwerk GmbH).

Specific heat capacity of aluminium and aluminium alloys

Material and product designing in the field of aluminium and aluminium alloys is a permanent challenge. The present paper embraces an important thermodynamical aspect, the specific heat, of a metal having an extreme large representation in the industry: aluminium. The various applications (from heat treatment to ablative materials and nuclear fuel) analyzed within the framework of the present paper reveal the representativity of the topic (Preamble by Oleg Hoffmann – BAGR Berliner Aluminiumwerk GmbH).

Spezifische Wärmekapazität (intensive Größe) oder Wärmekapazität (extensive Größe) ist ein fundamentales Konzept der Thermodynamik, das eine Schlüsselfunktion für praktische Anwendungen darstellt.

Die spezifische Wärmekapazität bildet die Basis aller theoretischen und praktischen Kalkulationen eines Wärmetransferprozesses. Die vorliegende Arbeit beschreibt die praktische Bedeutung der spezifischen Wärmekapazität bei der Anwendung verschiedener Kalkulationsmethoden für die Bearbeitung des Werkstoffs Aluminium. Die Unterschiede, die aus der Anwendung verschiedener Methoden resultieren, erscheinen bei erster Betrachtung nicht weiter signifikant, sie führen allerdings bei umfangs- und volumenstarken Anwendungen – wie vor allem bei der Aluminium-Wärmebehandlung – zu erheblichen technischen und ökonomischen Konsequenzen und damit zu direkten monetären Auswirkungen für das beteiligte Unternehmen.

Im Grunde hat sich die Wahrnehmung der spezifischen Wärmekapazität seit 1760 – dem Jahr, in welchem erstmalig die „spezifische Wärmekapazität“ wissenschaftlich dokumentiert wurde – bis heute nicht verändert. „The heat capacity

is a constant that tells how much heat is added per unit temperature rise. The value of the constant is different for different materials.“ [1]. Was sich seit dieser Zeit geändert hat, ist die Genauigkeit der jeweiligen Schätzung.

Tabelle 1 vermittelt einen Abriss über die historische Entwicklung. Die nachfolgend aufgeführten Kalkulationen basieren auf Daten und Methoden, die nach dem Jahr 1900 veröffentlicht worden sind.

Grundlegende Begriffe

Die nachfolgenden Definitionen beziehen sich auf Atkins [3]. Wärmekapazität bei konstantem Volumen – extensive Größe:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

wo: U: innere Energie; T: Temperatur [Kelvin]

Molare¹ Wärmekapazität bei konstantem Volumen – intensive Größe:

¹ $C_{V,s} = C_V / m$ – spezifische Wärmekapazität: Wärmekapazität/Masse, Masse in der Regel in [g]; analoge für $C_{p,m}$

Tabelle 1: Historischer Abriss [2]

Name	Jahr	Person
	1760	Joseph Black (1728-1799) schottischer Physiker und Chemiker
Absolute heat	1770s	William Irvine (1743-1787) irischer Chemiker
Specific fire	c.1777	Richard Kirwan (1733-1812) irischer Chemiker
Capacity of bodies for receiving the matter of heat	c.1777	Richard Kirwan
Absolute heat of bodies	1779	Adair Crawford (1748-1795) irischer Chemiker
Specific heat	1780	Joao Magellan (1722-1790) portugiesischer Physiker
Specific heat	1782	Johann Wilcke (1732-96) schwedischer Chemiker
Capacities [of substances] for heat	1807	Thomas Young (1773-1829) englischer Universalgelehrter
Caloric specific	1824	Anon, Wörterbuch der Chemie
Capacity for heat / Specific heat	1846	Karl Friedrich Peschel
Heat-capacity	1848	Leopold Gmelin (1788-1853) deutscher Chemiker
Specific heat Capacity of bodies for heat	1860	John Johnston
Specific heat (capacity for heat referred to a given weight)	1861	Leopold Gmelin
Specific heat [Capacity for heat]	1865	Rudolf Clausius (1822-1888) deutscher Physiker
Real specific heat [Real capacity for heat]	1865	Rudolf Clausius
Specific heat capacity	1869	Anon, Nature, Vol. 290
Specific heat-capacity	1880	James Hamblin Smith, An Introduction to the Study of Heat
Heat capacity	1894	Wilhelm Ostwald

$$C_{V,m} = \frac{c_V}{n} [J K^{-1} mol^{-1}] \quad (2) \quad q = m \times C \times \Delta T \quad (4)$$

Analog dazu die Wärmekapazität bei konstantem Volumen: $q = m \times C \times (T_f - T_i)$ (5)
 Wärmekapazität bei konstantem Druck – extensive Größe:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

wo: H: Enthalpie
 q = Wärmemenge
 m = Masse
 C = Wärmekapazität (J °C⁻¹ g⁻¹ or J K⁻¹ g⁻¹)
 T_f = finale Temperatur
 T_i = ursprüngliche Temperatur

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck C_{p,m} ist eine intensive Größe².

Daten und Kalkulationsmethoden

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur kann im Falle sehr kleiner Temperaturintervalle eventuell vernachlässigt werden; diese Annäherung trifft zu bei einem monoatomaren perfekten Gas [Atkins[3]]. Diese Aussage wird in der Praxis oftmals ignoriert: gebräuchliche Kalkulationen, die einen einzigen Wert für ein großes Temperaturintervall nutzen – wie im Fall der Aluminium-Wärmebehandlungsprozesse – sind gängige Praxis und weisen negative ökonomische Auswirkungen auf.

Formeln wie (4) und (5) [4] sollten in der aktuellen Wärmebehandlungspraxis vermieden werden. Später im Beitrag werden auch andere Ansätze gezeigt.

Bei einem Wärmebehandlungsprozess³ bildet die Temperaturänderung den Kern des Prozesses und erfährt demzufolge eine besondere Berücksichtigung. **Tabelle 2** zeigt einige angenäherte Ausdrucksformen, welche die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur darstellen; die Werte⁴ der Gleichungsparameter (z. B. a,b,c...) können in der jeweiligen Literaturquelle nachgehalten werden. Diese sind jeweils nur gültig für ein spezifiziertes Temperaturintervall. In der praktischen Anwendung wird die benötigte Energie zum Aufwärmen eines Produkts/Bauteils gemäß Formel (6) berechnet:

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (6)$$

3 Ein Wärmebehandlungsprozess ist ein Wärmetransferprozess; im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nur der Wärmetransfer im festen Zustand berücksichtigt

4 Variieren von Autor zu Autor

2 Im Falle von zitierten Dokumente wurden die Beschriftungen und die Messeinheiten wie im Original übernommen

Bild 1 liefert eine grafische Darstellung in Anlehnung an Literaturdaten, die – bei einigen Temperaturintervallen – signifikante Unterschiede aufweisen. Bei denjenigen Intervallen, in denen die Unterschiede auf den ersten Blick nicht signifikant erscheinen, sollte man dennoch die absolute Gesamtmenge an Material oder Bauteilen, welche dem industriellen Wärmebehandlungsprozess unterzogen werden, in Erwägung ziehen und bewerten. Aufgrund der Gesamtmenge an Material ergeben sich entsprechende erhebliche ökonomische Auswirkungen.

Bild 2 zeigt die Resultate kürzlich publizierter Forschungsarbeiten [8]; die inhärenten Unterschiede sind eindeutig beschrieben.

Reines Aluminium stellt für die Wärmebehandlungsverfahren keine Relevanz dar. Der maßgebliche Gegenstand eines industriellen Wärmebehandlungsprozesses ist die Aluminium-Legierung. Glaubwürdige und belastbare Informationen über ihre Wärmekapazität erhält man durch die konkrete Messung; eine kürzlich erschienene Publikation [11] liefert wertvolles Datenmaterial bezüglich der Legierung AlSi7Mg0.3. Diese Daten, zusammen mit der Berechnung (nach [5]) für reines Al, werden in **Bild 3** dargestellt. Die zwei Sorten AlSi7Mg0.3 weisen kaum Unterschiede auf, aber zwischen reinem Al und der Legierung sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Aus diesem Grund ist es notwendig, dass der Datentransfer von reinem Al zu Al-Legierungen diese inhärenten signifikanten Unterschiede berücksichtigt.

Das Kopp's Gesetz kann im Fall von Legierungen angewendet werden: "the molecular heat capacity of a solid compound is the sum of the atomic heat capacities of the elements composing it; the elements having atomic heat capacities lower than those required by the Dulong–Petit law retain these lower values in their compounds." [Wikipedia]

$$C = \sum_{i=1}^n (C_i x_i) \quad (7)$$

C_i , x_i repräsentieren die spezifische Wärme bzw. die Masse des Elementes „i“

Tabelle 2: Wärmekapazität für Aluminium – angenäherte Ausdruckformen

C_p	Quelle
$C_{p,m} = a + bT + c/(T^2)$	[3]
$C_p = a + bT - c/(T^2)$	[5]
$C_p = a + bT + c(T^2) + d(T^3) + e/(T^2)$	[6]
$C_p = aT + b(T^3) + c/(T^2)$	[7] → [8]
$C_p = a(T^b)(e^{cT})(e^{d/T})$	[8]
$C_p = a + bT + c/(T^2)$	[9] → [8]
$(C_p^0(T))/R = a_1 + a_2T + a_3(T^2) + a_4(T^3) + a_5(T^4)$	[10]
$R = \text{universal gas constant}$	

"The specific heat of an alloy can be approximated, near ambient temperature, by a linear combination of the specific heats of the constituent elements." [12]–[13] Dies wird teilweise durch Daten aus [14] widerlegt; die Erklärung dafür ist: "A disordered distribution of the solute atoms leading to a defect structure may be considered to be responsible for the observed trend in the heat capacity of Al-Cu and Al-Zn alloys." [14]

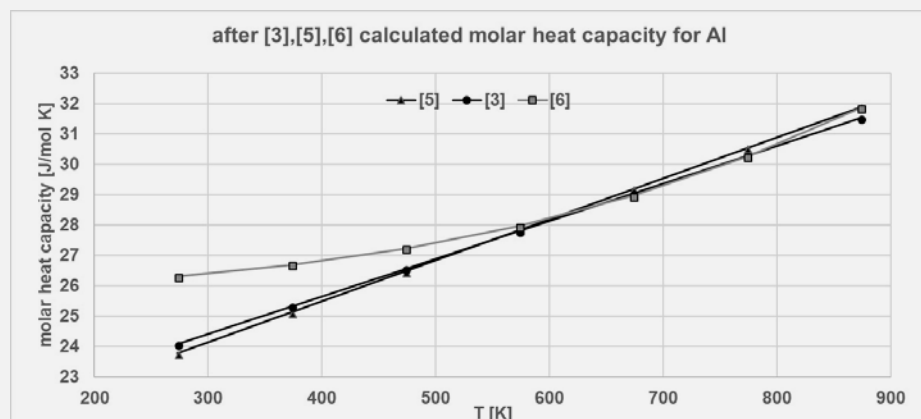


Bild 1: Berechnete molare Wärmekapazität unter Anwendung verschiedener Methoden

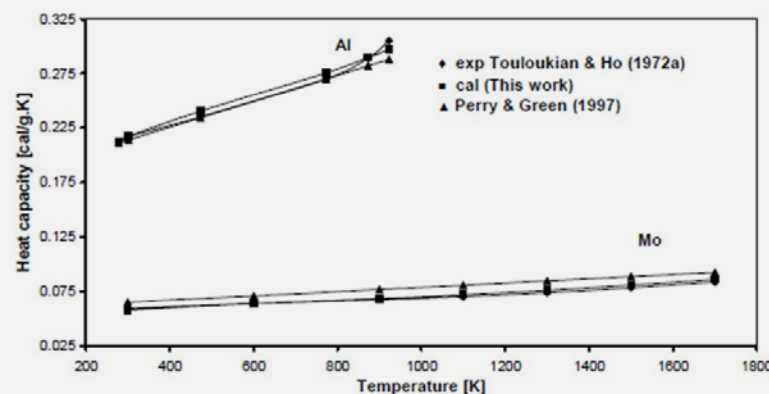


Bild 2: Berechnete spezifische Wärme vs. Temperatur für Al und Mo [8] [cal [8]/Touloukian [7]→[8]/Perry [9]→[8]]

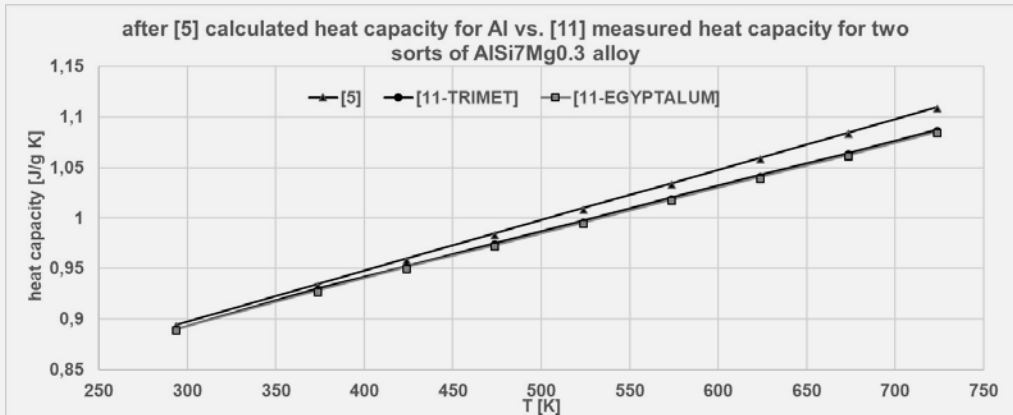


Bild 3: Berechnete Wärmekapazität von Al vs. gemessene Wärmekapazität von AlSi7Mg0.3

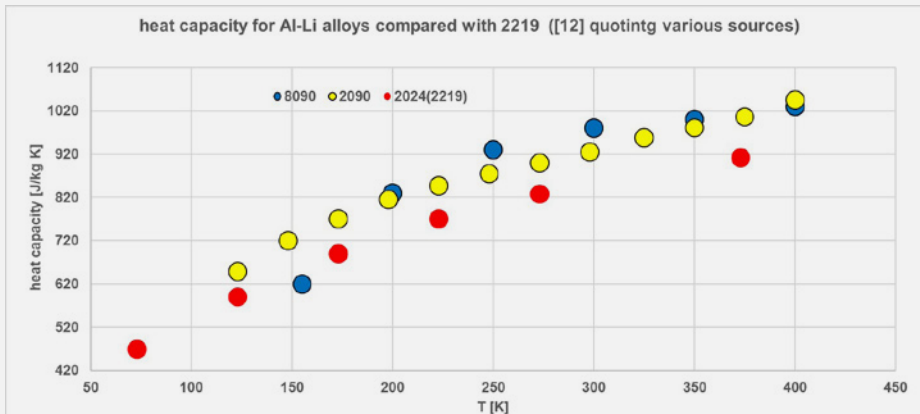


Bild 4: Wärmekapazität von Legierungen für Kryotechnologien (nach [12])

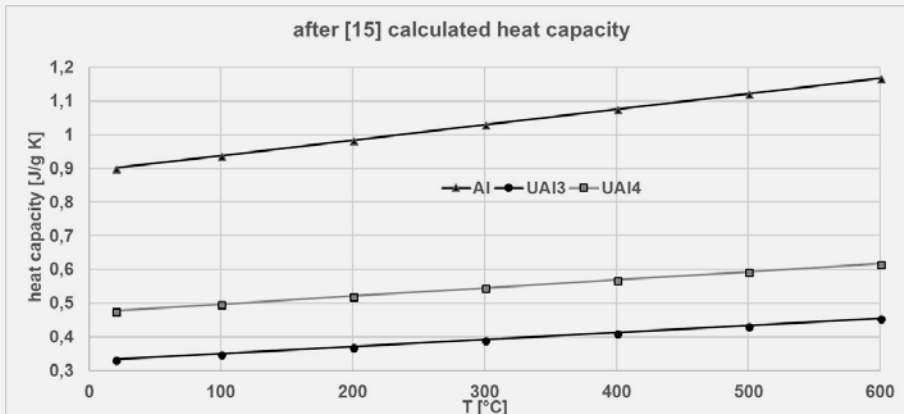


Bild 5: Wärmekapazität von Al-U Legierungen (nach [15])

Spezielle Anwendungen

Aluminium ist in sehr vielen Spezial-Anwendungen sowohl als Basismaterial, als auch als Legierungselement zu finden. Eine extrem wichtige Eigenschaft des Aluminiums hat eine strategische Natur: Aluminium, im Vergleich zu anderen Metallen, ist in großen Mengen vorhanden und kann einfacher und mit geringeren Kosten, insbesondere unter exzeptionellen Umständen, verarbeitet werden.

Kryotechnologien

Die aktuelle Umweltpolitik wird zu einer rapiden Einführung von Al-Legierungen für so genannte sub-zero Anwendungen im Automotive-Bereich führen. **Bild 4** stellt einen Vergleich zwischen mehreren Legierungen, die bereits für sub-zero Anwendungen eingesetzt werden, dar.

Aluminium als Kraftstoff

Aluminium kann als Legierungselement für die Herstellung

von nuklearem Kraftstoff angewendet werden. Die Wärmekapazität ist auch in diesem Fall von großer Bedeutung (**Bild 5**).

Aluminium ist auch im Falle von RAM-JET Kraftstoff eine wichtige Komponente. Der Schub hängt vom Verhältnis der entsprechenden Wärmekapazitäten ab.

$$F_j = p\gamma AM^2 \quad (8) [16]$$

F_j = Schub

p = atmosphärischer Druck

γ = Verhältnis der entsprechenden Wärmekapazitäten

A = außen Oberfläche der Düse

M = Geschwindigkeit

Aluminium als Tarnmaterial

Die Wärmekapazität ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Tarnmaterialien (unter Umständen Täuschungsmaterialien) im Falle von Objekten, die auch im Weltraum operieren müssen. "The rate of temperature change may also reveal information about the heat capacity of the target or of its outer layer. For example, a light balloon decoy (with a low heat capacity) would be expected to change temperature much more rapidly than a heavy warhead." [17]

Aluminium als ablatives Material

Die Wärmekapazität ist im Falle von Wiedereinstiegsobjekten eine Eigenschaft, die im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Dichte, Elastizitätsmodul zur Gestaltung von ablativen Komponenten beiträgt. Zusammen mit Materialien wie Be, Cu, Graphit, Fe, Mo, Ni, Ag, Au, Ti, Ta, W wird Aluminium für solche anspruchsvollen Anwendungen eingesetzt (siehe auch [18]).

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der Wärmekapazität und des Elastizitätsmoduls zwischen Al, Au und Ag.

Tabelle 3: Wärmekapazität und E-Modul bei Raumtemperatur für Al, Ag, Au

[19] / [20]	C at 25°C [J/g°C]	E [kp/mm ²]
Al	0,9	6.750
Ag	0,24	8.160
Au	0,129	7.900

Fazit

Die vorliegende Ausarbeitung stellt verschiedene Resultate dar zur Auswirkung der Genauigkeit einer großen Anzahl an Methoden und Algorithmen, die zur Berechnung oder zur Abschätzung des Wertes der spezifischen Wärmekapazität dienen (dies geschieht ohne einen mathematischen Exkurs über die Definition des Unterschieds zwischen den Begriffen "Genauigkeit" und "Präzision"). Die Wahl der jeweiligen Abschätzungs- oder Berechnungsmethode muss das

spezifische Temperaturintervall und das spezifische Material berücksichtigen.

Im Falle von industrieller Wärmebehandlung oder Wärmebehandlungsprozessen von Al-Legierungen, hat der Produktionsverantwortliche sehr wenig Datenmaterial zur Verfügung. Aus diesem Grund ist eine weiterführende Forschung auf diesem Gebiet notwendig.

Obwohl die wissenschaftliche Forschung über die Wärmekapazität mehr als 200 Jahre alt ist, bleibt die Aktualität dieses Themas stets ungebrochen und weist eine erhebliche Zukunftsnotwendigkeit auf (abzulesen an den zahlreichen Publikationen auch aus neuerer Zeit). Dies gilt nicht nur für Anwendungen im Segment Aluminium, sondern praktisch für jedes Material ungeachtet seines Aggregatzustandes.

LITERATUR

- [1] <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/VirtualAero/BottleRocket/airplane/heat.html>
- [2] <http://www.eoht.info/page/Specific+heat>
- [3] Atkins, P.; de Paula, J.: Atkins' Physical chemistry, 9th Edition. Oxford University Press, 2010
- [4] <http://kentchemistry.com/links/Energy/SpecificHeat.htm>
- [5] Agheenkov, V.G.; Ia. Ia. Mihin: Calcule Metalurgice. Bucharest: Ed. Tehnica, 1964
- [6] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Units=SI&Mask=2#Thermo-Condensed>
- [7] Touloukian, Y.S.; Ho, C.Y. (Eds.): Thermophysical properties of matter. Specific Heat-Metallic Elements and Alloys 4 (1972a), Plenum Press, N.Y.
- [8] Abu-Eishah, S.I.; Haddad, Y.; Soleiman, A.; Bajbouj, A.: A new correlation for the specific heat of metals, metal oxides and metal fluorides as a function of temperature. Latin American Applied Research 34 (2004), p. 257-265
- [9] Perry, R.H.; Green, D.W. (Eds.): Perry's chemical engineer's handbook, 7th ed. McGraw-Hill, N.Y., 1997
- [10] Mc Bride, B.J.; Gordon, S.; Reno, M.A.: Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum 4513, 1993
- [11] Kaschnitz, E.; Pabel, Th.; Funk, W.: Electrical resistivity measured by millisecond pulse-heating in comparison to thermal

conductivity of the aluminium alloy Al-7Si-0.3Mg at elevated temperature. High Temperatures-High Pressures 43 (2014), p. 175-191, Old City Publishing, Inc.

[12] Simon, N.J.; Drexler, E.S.; Reed, R.P.: Review of cryogenic mechanical and thermal properties of Al-Li-alloys and alloy 2219. United States Department of Commerce, 1991

[13] Corruccini, R. J.: Properties of Materials at Low Temperatures, Part I. Chemical Engineering Progress 53 (1957), p. 262-267

[14] Unknown author: Heat capacity measurements on aluminium-copper and aluminium-zinc alloys

[15] International Atomic Energy Agency – Volume 4: Fuels, IAEA-TECDOC-643

[16] Branstetter, R.; Lord, A. M.; Gerstein, M.: Combustion properties of aluminum as ram-jet fuel. National Advisory Committee for Aeronautics Washington. March 28, 1951, declassified September 10) 1954

[17] Unknown author: The thermal behavior of objects in space

[18] Niehaus, W.: Heat shield concepts and materials for reentry vehicles. 1963

[19] <https://www.hug-technik.com/inhalt/ta/metall.htm>

[20] http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/specific_heat_capacity_table.html

AUTOREN

Dr. Dan Dragulin

Director Research & Development
ATC ALUVATION Technology Center GmbH

Marcus Rüther

Director Marketing & PR
ATC ALUVATION Technology Center GmbH



Intensiv-Seminar

ADDITIVE FERTIGUNG KERAMISCHER KOMPONENTEN

19.-20. September 2018, Mercure Hotel Dortmund Centrum, Dortmund

Programm-Höhepunkte

Mittwoch, 19. September 2018

ab 19:00 Uhr: Get-together (optional)

Donnerstag, 20. September 2018

09:00 Uhr:

Begrüßung

09:15 – 10:00 Uhr

Einführung in die Technologie der Additiven Fertigung

10:00 – 10:45 Uhr

Additive Fertigung in der Keramik

11:15 – 12:00 Uhr

Vor- und Nachteile der kommerziellen Verfahren für Keramik

12:00 – 12:30 Uhr

Design und Konstruktion – die „keramischen“ Aspekte

13:30 – 14:00 Uhr

Additive Fertigung – die Lösung für die Bauindustrie?

14:00 – 14:30 Uhr

Additiv gefertigte Bauteile für die Gießerei- und Feuerfestindustrie

14:30 – 15:00 Uhr

Biokeramische 3D-gedruckte Bauteile

15:30 – 16:00 Uhr

Aspekte der Qualitätssicherung in der Additiven Fertigung

16:00 – 16:30 Uhr

Additiv oder Subtraktiv – eine wirtschaftliche Betrachtung

16:30 – 17:00 Uhr

Abschlussdiskussion

Wann und Wo?

Termin:

- Mittwoch, **19.09.2018** (optional)
Get-together (ab 19:00 Uhr)
- Donnerstag, **20.09.2018**
Seminar (09:00 – 17:00 Uhr)

Ort:

Mercure Hotel Dortmund Centrum,
Olpe 2, 44135 Dortmund,
www.mercure-hotel-dortmund.de

Zielgruppe:

Ingenieure und Techniker aus allen Bereichen der Werkstoff- und Materialkunde, mit Anwendungen im Bereich Mobilität, Energie, Chemie, Medizin, Bau- sowie der Gießereitechnik

Mit der Anmeldung stimmen Sie den AGB (www.prozesswaerme.net) zu.



Mehr Informationen und **Online-Anmeldung** unter
www.prozesswaerme-akademie.de

Veranstalter

 **Vulkan Verlag**

