

## Ćwiczenie 4: Metody termomechaniczne w inżynierii materiałowej. Dylatometria.

PRZEDMIOT: NOWOCZESNE TECHNIKI BADAWCZE W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

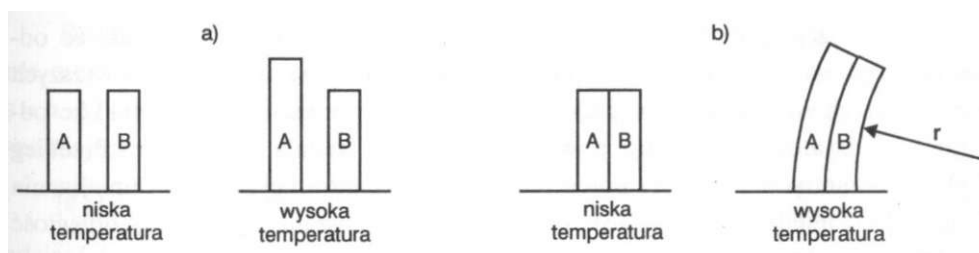
Opracowała: dr hab. Beata Grabowska

SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE	3
2.	ROZSZERZALNOŚĆ CIEPLNA KRYSTAŁÓW	3
3.	ZALEŻNOŚĆ ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ OD TEMPERATURY	6
4.	WPŁYW PRZEMIAN POLIMORFICZNYCH NA WARTOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA LINIOWEJ ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ	7
5.	ROZSZERZALNOŚĆ CIEPLNA SZKIEŁ	9
6.	POMIAR WSPÓŁCZYNNIKA ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ	9
7.	METODY KOREKCJI POMIARÓW DYLATOMETRYCZNYCH	10
8.	PRAKTYCZNE ZNACZENIE BADAŃ DYLATOMETRYCZNYCH	11
9.	INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA	11
	9.1. Temat ćwiczenia	
	9.2. Cel ćwiczenia	
	9.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	
	9.4. Odczynniki i materiały	
	9.5. Wykonanie ćwiczenia	
	9.6. Opracowanie sprawozdania	
	LITERATURA	11

## 1. WPROWADZENIE

Wraz ze wzrostem temperatury substancje stałe, ciekłe i gazowe zwiększają swoją objętość (zjawisko rozszerzalności cieplnej). Zjawisko to staje się istotne dla materiałów stałych o budowie krystalicznej pracujących w zmiennych warunkach temperatury. Problem rozszerzalności cieplnej nabiera szerszego znaczenia, kiedy istnieje możliwość powstawania wewnątrz materiału naprężeń cieplnych, a cały materiał lub jego fragment nie może swobodnie zmieniać objętości (rys. 1).



**Rys. 1.** Efekt zróżnicowanej rozszerzalności cieplnej dwóch materiałów:

- a) wskutek wzrostu temperatury długość jednego materiału jest większa niż drugiego;  
 b) jeżeli te dwa materiały są połączone, różnica wydłużenia wywołuje naprężenia odkształcające materiały [1]

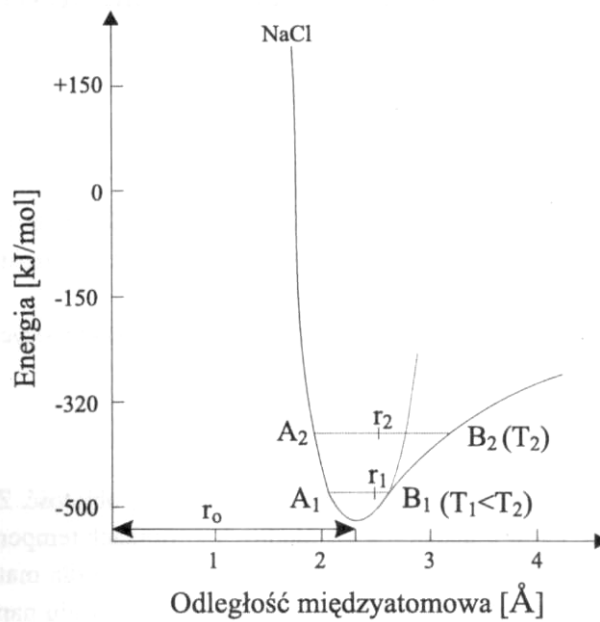
Aby zrozumieć istotę treści opisanych w dalszej części tekstu poleca się czytelnikom przypomnienie następujących pojęć:

- ciała krystaliczne,
- ciała amorficzne,
- izotropia,
- anizotropia,
- polimorfizm,
- układ jednoskładnikowy  $\text{SiO}_2$ .

## 2. ROZSZERZALNOŚĆ CIEPLNA KRYSZTAŁÓW

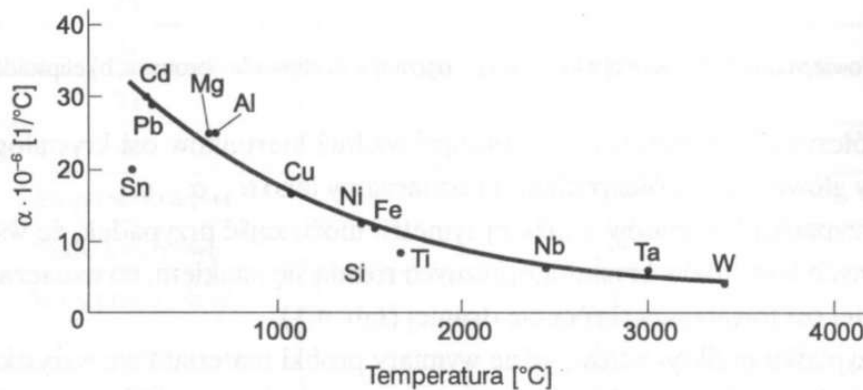
Analizując wykres zależności energii potencjalnej układu dla dwu wyizolowanych atomów (lub jonów) w zależności od ich wzajemnej odległości można odnaleźć przyczynę rozszerzalności cieplnej ciał stałych (rys. 2). Jeżeli elementy struktury ciała stałego (atomy lub jony) byłyby nieruchome, wówczas wartość energii kinetycznej wynosiłaby zero, a atomy znajdowałyby się w odległości  $r_0$  odpowiadającej minimum energii potencjalnej. Odpowiada to stanowi kryształu w temperaturze 0 K.

W dostatecznie niskiej temperaturze (np.  $T_1$ ) atom w kryształach drga tak, że odległość międzyatomowa  $r_1$  oscyluje pomiędzy dwoma pozycjami  $A_1$  i  $B_1$ . W wyższych temperaturach wzrasta energia potencjalna atomu ( $V$ ) i amplituda drgań tak, że odległość międzyatomowa oscyluje pomiędzy  $A_2$  i  $B_2$  ze średnią wartością  $r_2$ . Przebieg funkcji  $V(r)$  jest asymetryczny i energia potencjalna wzrasta gwałtowniej podczas zmniejszania się odległości międzyatomowej, a słabiej podczas jej zwiększania, stąd  $r_2 > r_1$  odległość międzyatomowa w kryształach zwiększa się, a kryształ się rozszerza.



Rys. 2. Energia potencjalna (V) w funkcji odległości pomiędzy dwoma atomami (r) [1]

Rodzaj wiązań ma wpływ na charakter zmienności funkcji energii potencjalnej. Im mocniejsze jest wiązanie, tym „niecka” energii potencjalnej jest głębsza i węższa. W przypadku kryształu o silniejszym wiązaniu: danemu przyrostowi energii odpowiada mniejsza zmiana wymiarów, a im silniejsze wiązanie w kryształach, tym wyższa temperatura jego topnienia. Stąd też obserwowana jest mniejsza rozszerzalność termiczna dla kryształów o wysokich temperaturach topnienia (rys. 3).



Rys. 3. Zależność pomiędzy współczynnikiem rozszerzalności liniowej a w 25°C i temperaturą topnienia metali [1]

Właściwość rozszerzania się ciał stałych izotropowych (mających takie same właściwości w różnych kierunkach) pod wpływem temperatury opisuje się przez podanie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej ( $\alpha$ ) zdefiniowanego jako stosunek wydłużenia względnego  $\Delta l/l_0$  do przyrostu temperatury  $\Delta T$  wywołującego przyrost:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} = \frac{\varepsilon}{\Delta T}$$

stąd wydłużenie względne ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T$$

Jedynie kryształy należące do układu regularnego rozszerzają się jednakowo we wszystkich kierunkach (izotropia rozszerzalności). Jeżeli z kryształu regularnego wytniemy kulę, zachowa ona swój kształt kulisty po ogrzaniu lub ochłodzeniu.

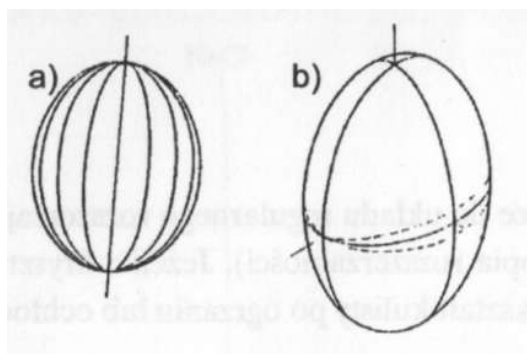
Rozszerzalności cieplnej kryształów o niższej symetrii (od układu regularnego) nie można ująć skalarnym równaniem (anizotropia rozszerzalności), lecz na miejsce  $\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T$  należy wprowadzić tensor  $\varepsilon_{ik}$ , a współczynnik  $\alpha$  zastąpić wielkością  $\alpha_{ik}$  spełniającą równanie:

$$[\varepsilon_{ik}] = [\alpha_{ik}] \cdot \Delta T$$

gdzie:  $i, k=1, 2, 3$  ( $i$  - kierunek w układzie współrzędnych prostokątnych;  $k$  - kierunek wyróżnionej osi krystalograficznej).

Równanie to wyraża liniową zależność pomiędzy tensorem odkształceń i skalarem, jakim jest temperatura. Współczynnik proporcjonalności jest w tym przypadku tensorem  $[\alpha_{ik}]$  określającym deformację kryształu przy wzroście temperatury o  $1^\circ\text{C}$ .

Na rysunku 4a przedstawiono układ krystalograficzny, w którym jedna z osi jest wyróżniona, ale dwie prostopadłe do niej są względem siebie symetrycznie równoważne (układ tetragonalny, trygonalny i heksagonalny). Dla takiego układu powierzchnia kuli po ogrzaniu będzie elipsoidą obrotową. W kryształach, które nie mają dwu osi krystalograficznie równoważnych (układ rombowy, jednoskośny, trójskośny), kula po ogrzaniu zamieni się w elipsoidę trójosiową (rys. 4b).



**Rys. 4.** Powierzchnia kuli wyciętej z kryształu po ogrzaniu:  
a) elipsoida obrotowa; b) elipsoida trójosiową [1]

Współczynniki rozszerzalności liniowej wzdłuż kierunków osi krystalograficznych nazywamy głównymi współczynnikami i oznaczamy jako  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . W przypadku kryształów o niższej symetrii może zająć przypadek, że współczynniki dla różnych kierunków krystalograficznych różnią się znakiem, co oznacza, że wydłużeniu jednej osi towarzyszy skrócenie drugiej (tabela 1).

W przypadku polikryształów, gdzie wymiary próbki materiału we wszystkich kierunkach są znacznie większe od rozmiarów faz tworzących materiał, a kierunki faz tworzących materiał rozmieszczone są w materiale przypadkowo, materiał może być traktowany jako izotropowy i opisywany jednym współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Dla materiałów polikrystalicznych anizotropowych należy określić wielkości współczynników rozszerzalności w kierunkach zorientowanych w stosunku do geometrii wyrobu.

**Tabela 1.** Liniowa rozszerzalność kryształów w zależności od kierunku krystalograficznego [1]

Kryształ	Układ	Temperatura [°C]	$\alpha \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ mierzony wzdłuż osi:		
			x	y	z
Aragonit $\text{CaCO}_3$	rombowy	20-40	35	12	10
Rutyl $\text{TiO}_2$	tetragonalny	20-40	7,1		9,2
Kalcyt $\text{CaCO}_3$	heksagonalny	20-40	-5,6		25
Kadm	heksagonalny	-190-18	18,5		48,2
Cynk	heksagonalny	20-30	13		64
Cynk	heksagonalny	-100 -150	8		65
Cynk	heksagonalny	-220	-2		55

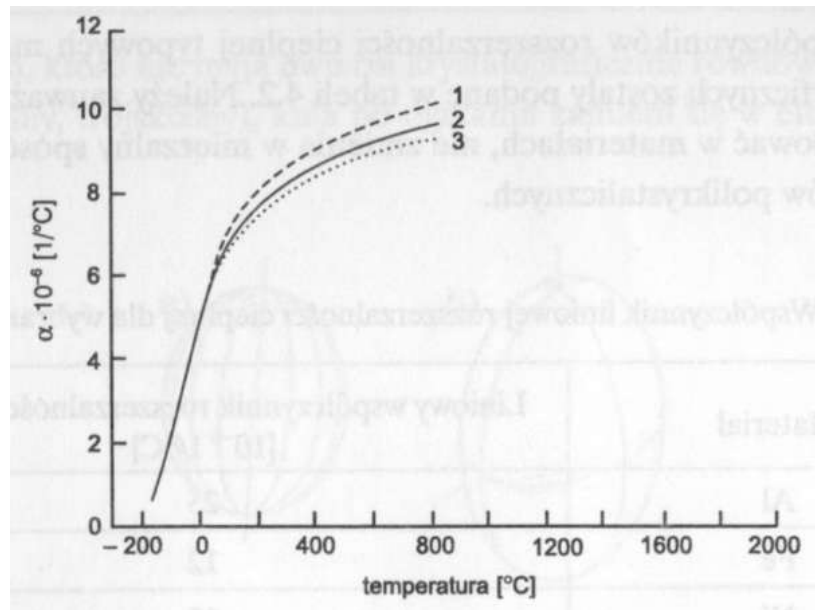
Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej typowych materiałów polikrystalicznych i amorficznych zostały podane w tabeli 2.

**Tabela 2.** Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej dla wybranych materiałów [1]

Materiał	Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [ $10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ]
Al	25
Fe	12
Ni	13
Si	3
Ti	8,5
W	4,5
Stop Fe-36%Ni	1,54
Szkło kwarcowe	0,55
$\text{Al}_2\text{O}_3$ polikryształ	7,8
$\text{ZrO}_2$	10,2
$\beta\text{-SiC}$	4,3
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3,1
Polietylen	100
Polistyren	70

### 3. ZALEŻNOŚĆ ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ OD TEMPERATURY

Składowe tensora  $[\alpha_{ik}]$  są wartościami w przybliżeniu stałymi tylko dla niewielkich przedziałów temperatury w zakresach temperatur pokojowych i wyższych. W niskich temperaturach wartości gwałtownie maleją i w pobliżu absolutnego zera stają się niemierzalnie małe (rys. 5).

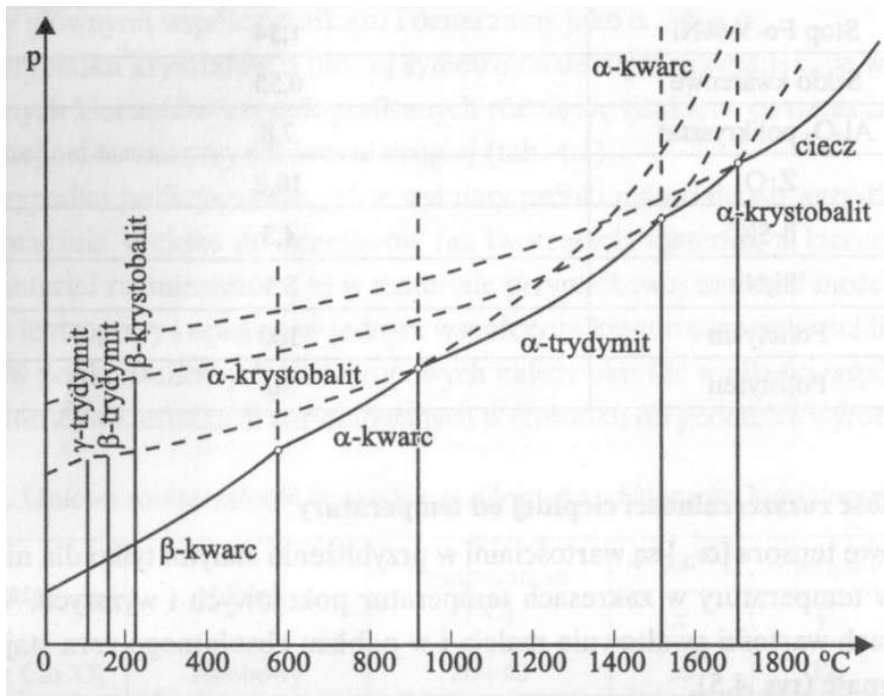


**Rys. 5.** Zależność współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej od temperatury dla monokrystalicznego i polikrystalicznego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sieć heksagonalna):  
1 - monokryształ, kierunek  $\parallel c$ , 2 - polikryształ, 3 - monokryształ, kierunek  $\perp c$  [1]

#### 4. WPŁYW PRZEMIAN POLIMORFICZNYCH NA WARTOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA LINIOWEJ ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ

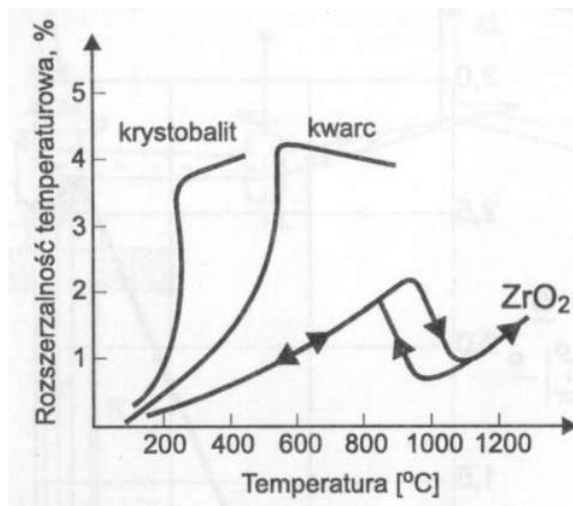
Podczas pomiarów rozszerzalności cieplnej dla substancji krystalicznych, należy wziąć pod uwagę fakt, że wiele substancji krystalicznych (pierwiastków, związków) może wraz ze wzrostem temperatury zmienić rodzaj sieci krystalicznej (polimorfizm).

Przykładem mającym duże znaczenie w inżynierii materiałowej jest kwarc ( $\text{SiO}_2$ ). Na rysunku 6 przedstawiono diagram fazowy ciśnienie - temperatura dla  $\text{SiO}_2$ . Jako przykład przemiany odwracalnej w układzie  $\text{SiO}_2$  jest przemiana  $\alpha$ -kwarc  $\leftrightarrow$   $\beta$ -kwarc. Nieodwracalna jest natomiast przemiana  $\alpha$ -trydymit  $\rightarrow$   $\beta$ -trydymit. W przypadku niektórych kryształów przemiany odwracalne zachodzą w innej temperaturze podczas wzrostu temperatury, a w innej przy spadku temperatury (rys. 7 przykład  $\text{ZrO}_2$ ). Podczas zmian temperatury w ciałach krystalicznych pojawiać się też mogą odmiany metatrwałe, jak np.  $\beta$ -krystobalit w niskich temperaturach. **Powyższe zjawiska mogą spowodować, że długość krystalicznej próbki w tej samej temperaturze w cyklu grzania i chłodzenia będzie inna.** Niekiedy gwałtowny przebieg przemian fazowych prowadzi do kruchego zniszczenia kryształu (np. w przypadku przemiany  $\alpha$ -kwarcu w  $\beta$ -kwarc).



Rys. 6. Diagram fazowy ciśnienie - temperatura dla  $\text{SiO}_2$  [1]

Zwykle struktury uporządkowane powstające w wyższych temperaturach posiadają mniejszą gęstość, co oznacza zwiększanie objętości ze wzrostem temperatury (są też liczne wyjątki — rys. 7).



Rys. 7. Zmiany objętości kwarcu, kryształitu i  $\text{ZrO}_2$  podczas ogrzewania i chłodzenia [1]

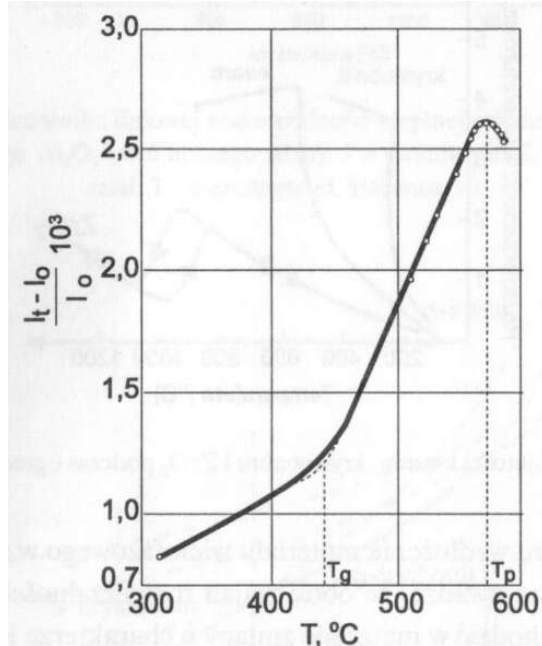
Dodatkowo wykonując pomiar wydłużenia materiału wielofazowego w szerokim zakresie temperatury, należy mieć na uwadze, że obok zmian rozszerzalności o charakterze sprężystym mogą również zachodzić w materiale zmiany o charakterze lepkościowym związane z obecnością fazy ciekłej, przebiegiem procesu spiekania i reakcjami chemicznymi.



## 5. ROZSZERZALNOŚĆ CIEPLNA SZKIEŁ

Szklą będące ciałami amorficznymi, podobnie jak substancje krystaliczne, podczas ogrzewania rozszerzają się. Przy czym w zależności od składu chemicznego szkieł (najczęściej stosowane szklą tlenkowe) wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej może się zmieniać w szerokich granicach, od  $0,55 \cdot 10^{-6}$  [ $1/^\circ\text{C}$ ] dla szkła kwarcowego od  $12 \cdot 10^{-6}$  [ $1/^\circ\text{C}$ ] dla szkieł zawierających dużo alkaliów (szklą zasadowe).

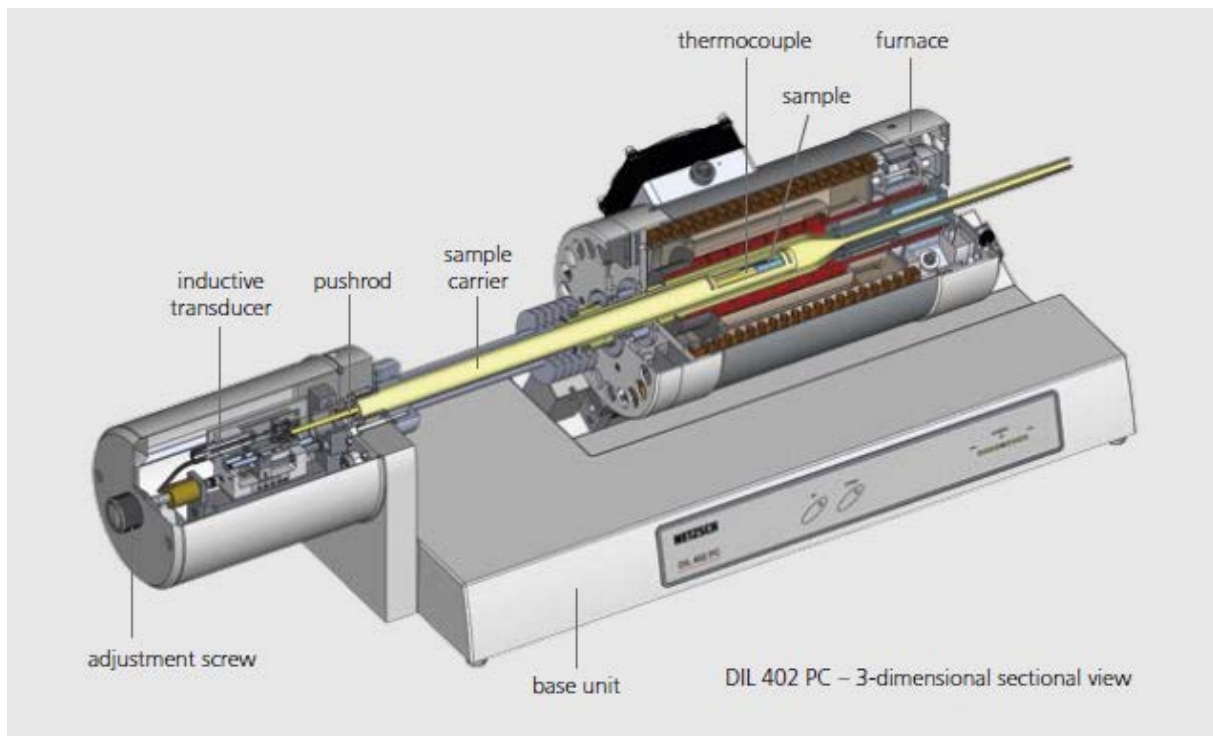
W odróżnieniu od kryształów materiały szkliste (ze względu na brak uporządkowania o dalekim zasięgu atomów) rozszerzają się jednakowo we wszystkich kierunkach. Rozszerzalność termiczną szkieł można opisać więc jednym współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej. Na rysunku 8 przedstawiono typową krzywą zmian długości szkła podczas ogrzewania. Poniżej  $T_g$  (temperatury mięknienia) szkło zachowuje się jak materiał sprężysty. Powyżej  $T_g$  szkło, które jest materiałem zdolnym do odkształcenia lepkościowego, można traktować jak przechłodzoną ciecz. W temperaturach powyżej  $T_p$  szkło jest w fazie ciekłej. Poniżej  $T_g$  rozszerzalność ma charakter sprężysty, odwracalny, powyżej  $T_g$  nakładają się zjawiska sprężystej odkształcalności i zmian strukturalnych w materiale o charakterze lepkościowym, nieodwracalnym. Dla określonego szkła nie ma precyzyjnie określonej temperatury  $T_g$ , ponieważ jest to wartość kinetyczna. Wynika to z faktu, że budowa szkła zależy od szybkości schładzania stopu, z którego powstaje szkło. Ogrzewanie szkieł w przedziale temperatur pomiędzy  $T_g$  i  $T_p$  zmienia ich budowę wewnętrzną, a wielkość tych zmian uzależniona jest od temperatury i czasu.



Rys. 8. Względna zmiana długości szkła ze wzrostem temperatury [1]

## 6. POMIAR WSPÓŁCZYNNIKA ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ

Za pomocą dylatometru można przeprowadzać pomiary zmian wymiarów próbek w zależności od temperatury. Urządzenie to pozwala na równoczesną rejestrację zmian długości próbki oraz temperatury w zależności od czasu pomiaru. Próbkę w urządzeniu może być ułożona poziomo lub pionowo, a zmiany jej długości mogą być rejestrowane stykowo lub bezstykowo. Schemat budowy stykowego dylatometru horyzontalnego przedstawiono na rysunku 9.



**Rys. 9.** Schemat budowy stykowego dylatomtru horyzontalnego typu NETZSCH DIL 402

Próbkę badanego materiału o odpowiedniej długości i kształcie umieszcza się w łożu próbki (sample carrier) otoczonej grzejnikiem elektrycznym (furnace) pozwalającym na powolne ogrzewanie próbki. Zmiany długości próbki są przenoszone za pomocą pręcika (pushrod) i mierzone indukcyjne (inductive transducer). Przyrząd rejestruje wydłużenie bezwzględne będące sumą rozszerzalności próbki, pręcika i łoża, stąd też dylatometry takie nazywane są różnicowymi. Aby uzyskać informacje dotyczącą badanego materiału, należy zatem dokonać korekcji rejestrowanych danych i na ich podstawie wyznaczyć współczynnik rozszerzalności cieplnej.

## 7. METODY KOREKCJI POMIARÓW DYLATOMETRYCZNYCH

Korekcji zarejestrowanych danych dokonuje się najczęściej jedną z dwu metod:

- (1) na podstawie danych materiałowych dla pręcika i łoża próbki,
- (2) na podstawie pomiarów korekcyjnych.

W metodzie (1) wykorzystywane są teoretycznie obliczone wartości wydłużenia elementów dylatomtru w trakcie pomiaru. Zakłada się tutaj, że w trakcie pomiaru próbka, pręcik i łożo znajdują się w tych samych warunkach termicznych - posiadają tę samą temperaturę.

Metoda (2) wymaga przeprowadzenia wstępnego pomiaru kalibracyjnego dla wzorca dylatometrycznego. Pomiar taki wykonywany jest w takich samych warunkach jak właściwy pomiar dla badanej próbki. Dzięki temu korekcja ta uwzględnia wszystkie efekty mogące wpłynąć na rejestrowane dane, takie jak rozszerzalność pręcika i łoża próbki, ale również szybkość ogrzewania, wpływ nacisku pręcika, oraz rodzaj zastosowanej atmosfery ochronnej, a nawet geometrię próbki.

## 8. PRAKTYCZNE ZNACZENIE BADAŃ DYLATOMETRYCZNYCH

Zjawisko rozszerzalności cieplnej ma duże znaczenie w technice. Zjawisko to jest wykorzystywane podczas projektowania urządzeń pracujących w pewnym konkretnym zakresie temperatury otoczenia, lub też w skrajnych przypadkach kiedy wahania temperatury są na tyle duże, że mogą prowadzić do cieplnych zmian wymiarowych materiałów, z których są one wykonane.

## 9. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:

9.1. Temat ćwiczenia: Metody termomechaniczne w inżynierii materiałowej. Dylatometria.

9.2. Cel ćwiczenia: Wyznaczanie współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej.

9.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- Dylatometr NETZSCH DIL 402C

9.4. Odczynniki i materiały

- Wzorzec dylatometryczny
- próbka materiału ceramicznego

9.5. Wykonanie ćwiczenia

1. Pomiar długości początkowej badanej próbki
2. Ustalenie parametrów pomiarowych (zakres temperatury, atmosfera ochronna)
3. Montaż próbki w łożu
4. Rejestracja wyników pomiaru
5. Zastosowanie wybranej korekcji dla zarejestrowanych danych

9.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- Wstęp teoretyczny;
- Cel ćwiczenia;
- Wykonanie ćwiczenia;
- Stosowana aparatura;
- Zastosowany wzorzec dylatometryczny – rodzaj korekcji;
- Zakres temperatury pomiaru;
- Wykres zależności wydłużenia względnego od temperatury dla badanej próbki oraz wykres zależności  $\alpha(T) = 1/l_0 \cdot (dl/dT)$
- Obliczenie współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej dla całego zakresu temperatury,
- Porównanie wartości  $\alpha(T)$  z obliczonym współczynnikiem rozszerzalności liniowej dla całego zakresu temperatury - wnioski.

## LITERATURA

- [1] J. Lis, Laboratorium z nauki o materiałach, Skrypt uczelniany AGH, SU 1662, Kraków 2003
- [2] T. Pieczonka, Materiały dydaktyczne dla studentów, [www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/TEC-Dyl.pdf](http://www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/TEC-Dyl.pdf)