

## Ćwiczenie 4

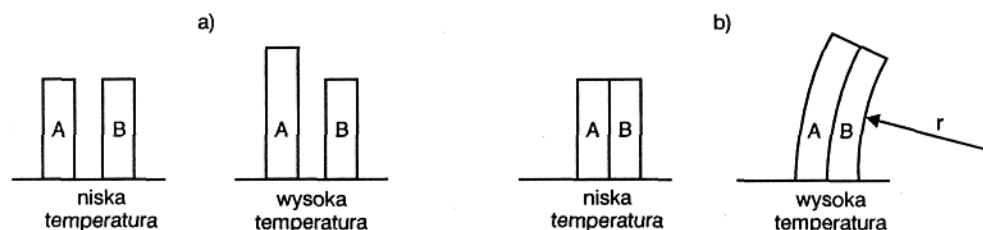
### Badanie współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów

#### 1.1 CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wykonanie pomiaru wydłużenia materiału w zadanym zakresie temperatur, zidentyfikowanie zjawisk zachodzących w materiale wraz ze wzrostem temperatury w oparciu o znajomość składu fazowego materiału a także obliczenie współczynnika rozszerzalności cieplnej w charakterystycznych zakresach temperatury.

#### 1.2 WPROWADZENIE

Ciała stałe ze wzrostem temperatury zwiększają swoją objętość. Zjawisko to staje się istotne dla materiałów pracujących w zmiennych warunkach temperaturowych. Problem rozszerzalności cieplnej nabiera szczególnego znaczenia dla materiałów ceramicznych ze względu na możliwość powstawania wewnątrz materiału naprężeń cieplnych w przypadku, gdy 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*

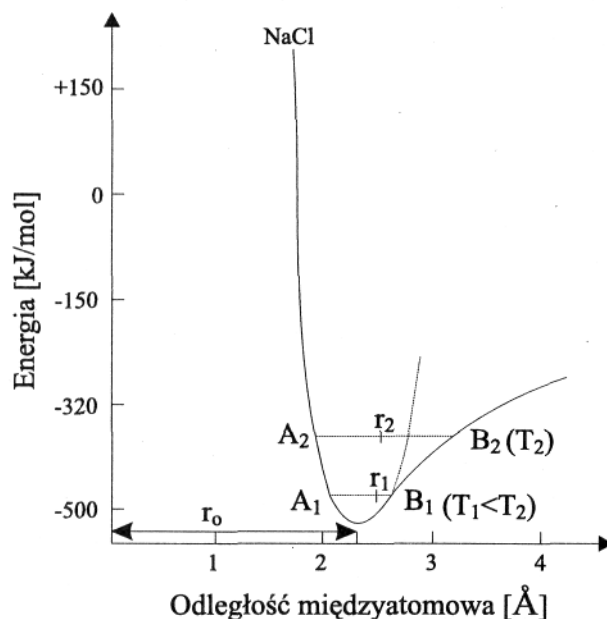
#### Rozszerzalność cieplna kryształów

Przyczynę rozszerzalności termicznej ciał stałych można zrozumieć analizując wykres zależności energii potencjalnej układu dwu wyizolowanych atomów (jonów) w zależności od ich wzajemnej odległości (rys. 2).

Jeżeli takie elementy struktury ciała stałego 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 kryształu 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  $V(r)$  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.

Charakter zmienności funkcji energii potencjalnej związany jest z rodzajem wiązań. Im mocniejsze jest wiązanie, tym „niecka” energii potencjalnej jest głębsza i węższa. Określonej przyrostowi energii odpowiada, zatem w przypadku kryształu o silniejszym wiązaniu mniejsza zmiana wymiarów. Ponieważ im silniejsze wiązanie w kryształach, tym wyższa temperatura jego topnienia, stąd wynika mniejsza rozszerzalność termiczna kryształów o wysokich temperaturach topnienia (rys.3).



Rys. 2. Energia potencjalna w funkcji odległości pomiędzy dwoma atomami

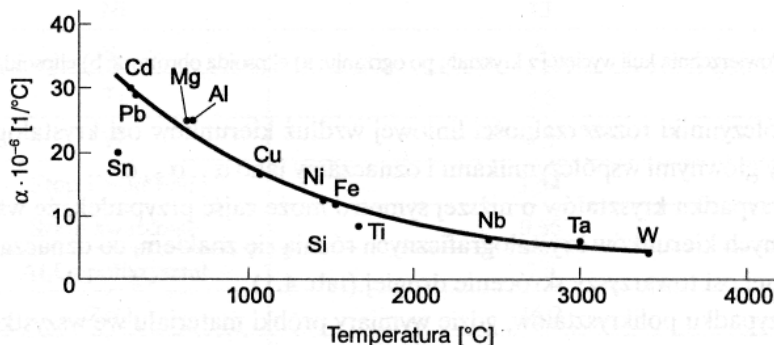
Właściwość rozszerzania się ciał stałych izotropowych pod wpływem temperatury opisuje się przez podanie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  zdefiniowanego jako stosunek wydłużenia względnego  $\Delta l/l_0$  do przyrostu temperatury  $\Delta T$  wywołującego przyrost

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} = \frac{\varepsilon}{\Delta T} \quad (1)$$

stąd

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \quad (2)$$

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



Rys.3. Zależność pomiędzy współczynnikiem rozszerzalności liniowej  $\alpha$  w 25°C i temperaturą topnienia metali

Rozszerzalności cieplnej kryształów o niższej symetrii niż dla 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:

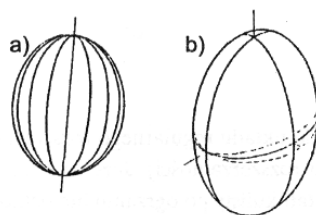
$$[\varepsilon_{ik}] = [\alpha_{ik}] \cdot \Delta T \quad (3)$$

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  $1^\circ\text{C}$ .

W układach krystalograficznych, w których jedna z osi jest wyróżniona, ale dwie prostopadłe do niej są względem siebie symetrycznie równoważne (układ tetragonalny, trygonalny i heksagonalny), powierzchnia kuli po ogrzaniu będzie elipsoidą obrotową (rys.4a).

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 wydętej z kryształu po ogrzaniu: a) elipsoida obrotowa; b) elipsoida trójosiowa

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 zajść przypadek, że współczynniki dla różnych kierunków krystalograficznych różnią się znakiem, co oznacza, że wydłużeniu jednej osi towarzyszy skrócenie drugiej (tab. 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

Kryształ	Układ	Temperatura [°C]	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ 1/C}$ 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

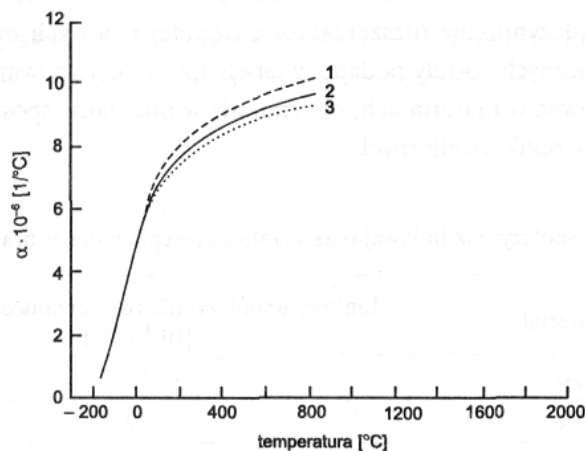
Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej typowych materiałów polikrystalicznych i amorficznych zostały podane w tabeli 2. Należy zauważyć, że porowatość, jaka może występować w materiałach, nie zmienia w mierzalny sposób rozszerzalności cieplnej materiałów polikrystalicznych.

**Tabela 2.** Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej dla wybranych materiałów

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

### Zależność rozszerzalności cieplnej od temperatury

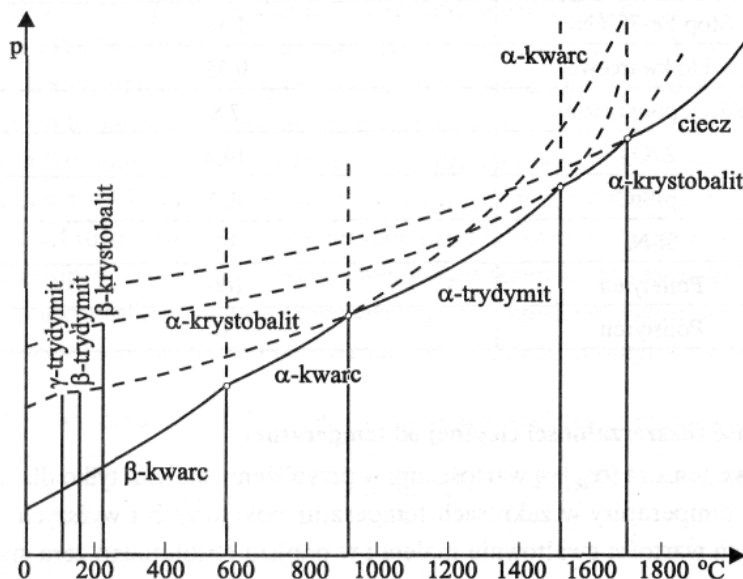
Składowe tensora  $[\alpha_{ik}]$  są wartościami w przybliżeniu stałymi tylko dla niewielkich przedziałów temperatury w zakresach temperatur pokojowych i wyższych. W niskich temperaturach wartości gwałtownie maleją i w pobliżu absolutnego zera stają się niemierzalnie małe (rys. 5).



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

### Wpływ przemian polimorficznych na wartość współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej

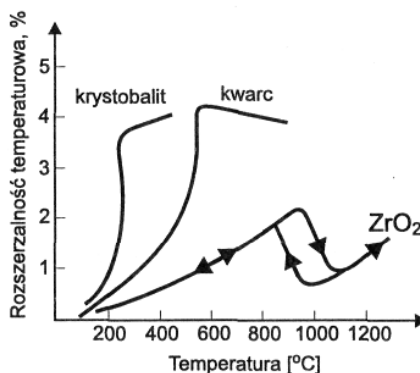
Dokonując pomiarów rozszerzalności cieplnej materiałów krystalicznych, należy pamiętać, że wiele krystalicznych pierwiastków czy związków może wraz ze wzrostem temperatury zmienić rodzaj sieci krystalicznej (zjawisko polimorfizmu). Przykładem mającym duże znaczenie w technologii materiałów ceramicznych jest  $\text{SiO}_2$  (rys. 6).



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

Zwykle struktury powstające w wyższych temperaturach posiadają mniejszą gęstość, co oznacza zwiększanie objętości ze wzrostem temperatury (są też liczne wyjątki - patrz rys. 7). Niektóre przemiany polimorficzne są odwracalne, inne nie. Przykładem przemiany odwracalnej w układzie  $\text{SiO}_2$  jest przemiana  $\alpha$ -kwarc  $\leftrightarrow$   $\beta$ -kwarc. Nieodwracalna jest natomiast przemiana  $\alpha$ -trydymit  $\leftrightarrow$   $\beta$ -trydymit. W przypadku niektórych kryształów przemiany odwracalne zachodzą w innej temperaturze podczas wzrostu temperatury, a w innej przy spadku temperatury (rys. 7 przykład  $\text{ZrO}_2$ ). Należy też pamiętać, że podczas zmian temperatury w ciałach krystalicznych pojawiać się 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 kruchej zniszczenia kryształu (np. w przypadku przemiany  $\alpha$ -kwarcu w  $\beta$ -kwarc).



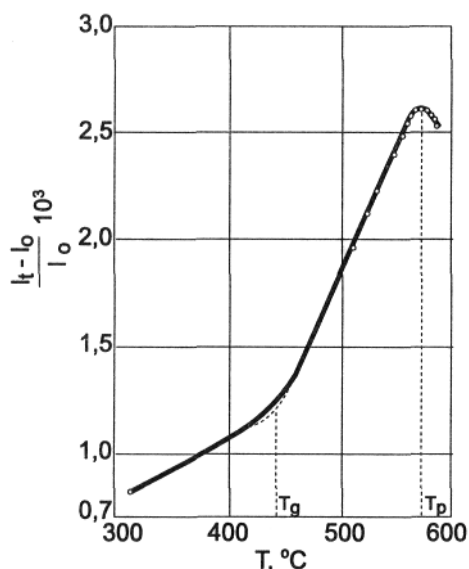
Rys. 7. Zmiany objętości kwarcu, krystobalitu i  $\text{ZrO}_2$  podczas ogrzewania i chłodzenia.

Dokonując pomiaru 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.

### Rozszerzalność cieplna szkieł

Szklą, podobnie jak ciała krystaliczne, podczas ogrzewania rozszerzają się. Na uwagę zasługuje fakt, że w zależności od składu chemicznego szkieł tlenkowych (najczęściej stosowanych) wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej może się zmieniać w szerokich granicach, od  $0,55 \cdot 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$  dla szkła kwarcowego do  $12 \cdot 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$  dla szkieł zawierających dużo alkaliów.

Brak uporządkowania o dalekim zasięgu atomów w szkle sprawia, że w odróżnieniu od kryształów materiały te rozszerzają się jednakowo we wszystkich kierunkach, zatem rozszerzalność termiczną szkieł można opisać jednym współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej. Na rysunku 8 przedstawiono typową krzywą zmian długości szkła podczas ogrzewania. Poniżej  $T_g$  (temperatury mięknięcia) 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. Wiąże się to z faktem, 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.

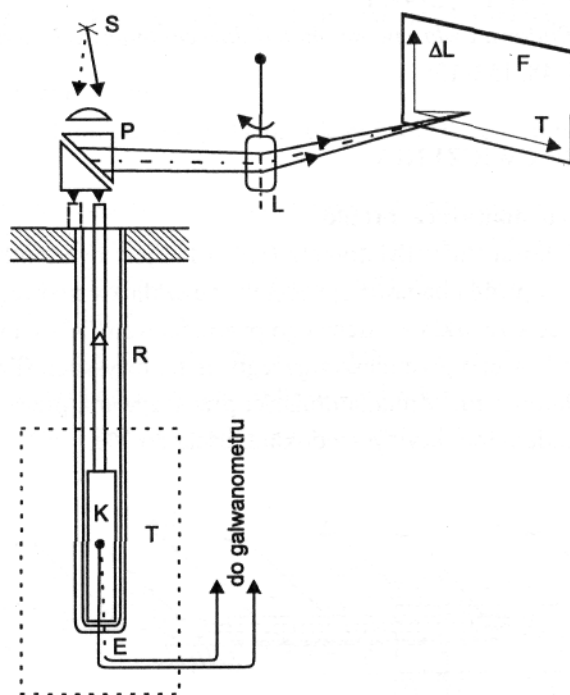


Rys. 8. Względna zmiana długości szkła ze wzrostem temperatur

### Pomiar współczynnika rozszerzalności cieplnej

Zmiany wymiarów próbek w zależności od temperatury bada się w urządzeniu zwanym dylatometrem. Jednym z rozwiązań jest tzw. dylatometr Chevenarda (rys. 9). Próbkę materiału o długości ok. 50 mm umieszcza się w rurce ze szkła kwarcowego R otoczonej grzejnikiem elektrycznym T pozwalającym na powolne ogrzewanie próbki.

Ogrzewanie winno być możliwie równomierne, co osiąga się poprzez odpowiednią konstrukcję pieca i podział uzwojenia grzewczego na sekcje o odpowiednich wydajnościach cieplnych. Zmiany długości próbki są przenoszone za pomocą pręcika ze szkła kwarcowego A na pryzmat P stanowiący dźwignię optyczną o znacznej przekładni (1:500). Wiązka promieni odbita od pryzmatu pada na lustro galwanometru L, którego wychylenie proporcjonalne do prądu termopary E, umieszczonej w otworze wydrążonym w próbce K, rejestruje temperaturę. Na arkuszu papieru fotograficznego F promień świetlny wykreśla w czasie wygrzewania próbki krzywą zależności wydłużenia bezwzględnego od temperatury: przyrząd wskazuje różnicę rozszerzalności próbki i rurki ze szkła kwarcowego R, stąd też dylatometry takie nazywane są różnicowymi. Aby uzyskać ostateczny wynik, należy zatem do obliczonego współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej dodać współczynnik rozszerzalności szkła kwarcowego.



Rys. 9. Zasada budowy dylatomtru Chevenarda

### 1.3 WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zapoznać się z obsługą dylatomtru korzystając z instrukcji obsługi.
2. Dokonać pomiaru długości próbek wskazanych przez prowadzącego przy użyciu śruby mikrometrycznej.
3. Przeprowadzić pomiar zmian długości próbek podczas ogrzewania w zadanym zakresie temperatur, rejestrując co  $20^{\circ}\text{C}$  zmiany długości.

**Uwaga:** Umieszczenie próbki w łożcu oraz wyjmowanie próbki po zakończeniu pomiaru odbywa się pod nadzorem prowadzącego.

W przypadku próbek ogrzewanych powyżej  $600^{\circ}\text{C}$  włączyć układ chłodzenia wodą.

**Wyniki pomiarów**

Przedstawić wyniki jako zależność wydłużenia w funkcji temperatury  $\Delta l = f(T)$ .

**Opracowanie wyników pomiarów i ich dyskusja**

1. Przeanalizować przebieg zależności  $\Delta l = f(T)$ .
2. W oparciu o dodatkowe informacje o składzie fazowym zidentyfikować zjawiska zachodzące w materiale podczas jego ogrzewania.
3. Dokonać podziału krzywej na charakterystyczne dla danego materiału zakresy temperatury.
4. Obliczyć współczynniki liniowej rozszerzalności cieplnej w poszczególnych zakresach i w całym badanym zakresie temperatur wg wzoru (4). Uwzględnić poprawkę na współczynnik rozszerzalności cieplnej szkła kwarcowego  $\alpha_{\text{kwarcu}} = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$

$$\alpha = \alpha_{\text{próbki}} + \alpha_{\text{kwarcu}} \quad (4)$$

**WYMAGANA ZNAJOMOŚĆ NASTĘPUJĄCYCH ZAGADNIENIŃ:**

- definicja wydłużenia bezwzględnego i względnego,
- definicja współczynnika liniowej i objętościowej rozszerzalności cieplnej,
- pojęcia izotropia i anizotropia rozszerzalności cieplnej,
- główne współczynniki rozszerzalności cieplnej,
- przemiana polimorficzna odwracalna i nieodwracalna,
- cechy odkształcenia sprężystego i lepkościowego,
- zasada funkcjonowania dylatometru Chevenarda.

**Literatura**

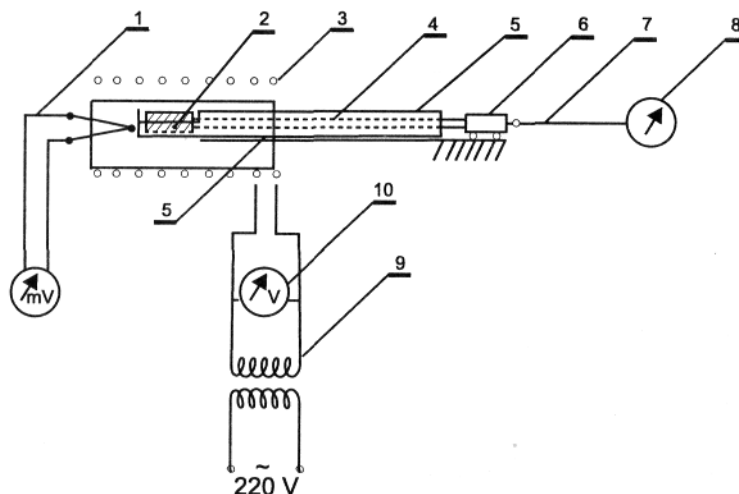
- [1] *Technologia szkła*. Warszawa, Arkady 1972, rozdz. 3 i 4
- [2] Chojnacki J.: *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*, Warszawa, PWN 1971, rozdz. 16
- [3] Dereń J., Haber J., Pampuch R.: *Chemia dala stałego*. Warszawa, PWN 1971, str. 348-350
- [4] Nadachowski F.: *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*. Katowice, Śl. Wyd. Tech. 1995, str. 136-138, 214-215
- [5] Pampuch R.: *Budowa i właściwości materiałów ceramicznych*. Kraków, Wyd. AGH 1995, str. 146-148, 152-158
- [6] Polska Norma. *Badania dylatometryczne metali i ich stopów*. PN-68/h-04500  
Instrukcję opracowano na podstawie skryptu "Laboratorium z nauki o materiałach" pod red. Jerzego Lisa, AGH, Kraków 2000

**Załącznik 1**

Stosowany w laboratorium dylatometr (rys. 10) jest dylatometrem różnicowym o poziomym ułożeniu próbki badawczej i pręcika ze szkła kwarcowego przekazującego zmiany długości. Pręcik ze szkła kwarcowego przymocowany jest na sztywno do ruchomego elementu metalowego przemieszczającego się na łożyskach ślizgowych w stosunku do obudowy dylatometru. Zmiana długości przekazywana przez ruchomy element mierzona jest czujnikiem indukcyjnym z dokładnością do 1%.

Należy zwrócić uwagę, że taki sposób pomiaru wydłużenia ogranicza swobodne wydłużanie się próbek, co może mieć wpływ na wynik w przypadku odkształcania się lepkościowego próbki. Pomiar temperatury próbki przeprowadzany jest przy pomocy termopary. Maksymalną temperaturę pracy dylatometru wyznacza temperatura mięknięcia szkła kwarcowego wynosząca 1100°C oraz jego krystalizacja w temperaturze około 1000°C.



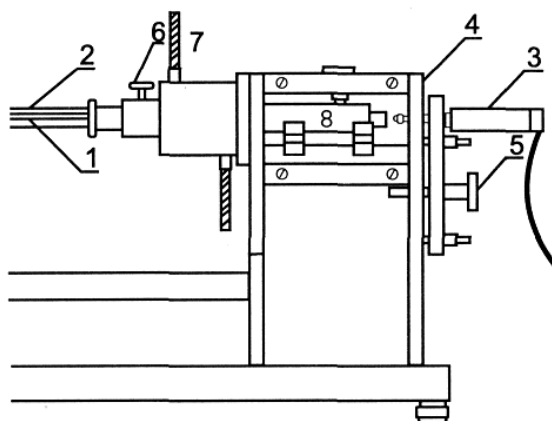


**Rys. 10.** Schemat budowy dylatometru stosowanego w ćwiczeniu: 1 - termoelement z miliwoltomierzem, 2 - próbka, 3 - element grzewczy, 4 - pręt ze szkła kwarcowego, 5 - łódka kwarcowa, 6 - element ruchomy przemieszczający się na łożyskach, 7 - czujnik indukcyjny przemieszczenia (MDKa), 8 - wskaźnik przemieszczenia (MDNf-D), 9 - autotransformator, 10 – woltomierz

Próbki do wyznaczania współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej winny mieć kształt walca o średnicy ok. 8 mm i długości ok. 15 mm lub kształt prostopadłościennej belki o wymiarze poprzecznym ok. 6 mm i długości ok. 15 mm. Istotna jest płaskość i równoległość ścian próbek w kierunku prostopadłym do kierunku pomiaru wydłużenia.

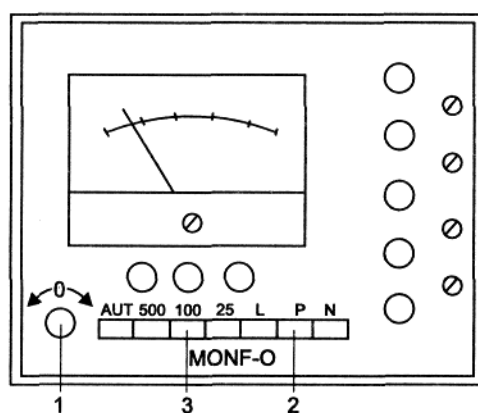
### Instrukcja obsługi dylatometru

1. Odsunąć czujnik (3) od obudowy (4) na odległość ok. 0,5 cm za pomocą pokrętki (5) (rys. 4.11).
2. Po częściowym odkręceniu śruby (6) (co umożliwi przesuwanie rurki ze szkła kwarcowego), badaną próbkę umieścić w rurce przez wycięte w jej przedniej części okienko i docisnąć pręcikiem, przesuując rurkę w stronę zamocowania, a następnie unieruchomić pokrętką śruby (6).
3. Wtyczkę czujnika umieścić w gnieździe miernika i zacisnąć nakrętkę.
4. Włączyć miernik do sieci i nastawić odpowiedni zakres pomiarowy.  
(Uwaga: stabilizacja miernika następuje po upływie 10 minut od chwili włączenia).



**Rys. 11.** Widok elementów przekazujących wydłużenie próbki do czujnika wydłużenia: 1 - koniec pręcika ze szkła kwarcowego przekazującego zmianę długości próbki, 2 - koniec rurki ze szkła kwarcowego otaczającej pręt, 3 - indukcyjny czujnik wydłużenia, 4 - obudowa dylatometru, 5 - pokrętło regulacji położenia czujnika, 6 - śruba mocująca rurkę ze szkła kwarcowego do obudowy, 7 - króćce wody chłodzącej, 8 - łożyskowany ruchomy element przekazujący zmiany długości do czujnika indukcyjnego

5. Pokrętko zerowania miernika (1) (rys.12) ustawić w położeniu odpowiadającym połowie zakresu jego obrotu.
6. Nacisnąć klawisz P — przy badaniu rozszerzalności próbek podczas ogrzewania, lub L — przy badaniu skurczu, i sprowadzić układ do zera za pomocą pokrętki (5) (rys.11). Nastawić właściwy zakres pomiarowy przy pomiarze współczynnika rozszerzalności cieplnej i sprowadzić wskazówkę w położenie zerowe pokrętkiem (1) (rys.12).
7. Nasunąć piecyk na łódkę kwarcową i ponownie sprawdzić, czy wskazówka miernika znajduje się w położeniu zerowym.
8. Włączyć autotransformator do sieci i nastawić napięcie wg tabeli 3.
9. Napięcie zmieniać zgodnie z programem zawartym w tabeli 3, którego zachowanie daje wzrost temperatury z szybkością ok. 10°C/min.
10. Odczyt pomiaru zmian długości dokonuje się na tarczy miernika w  $\mu\text{m}$ . Odczytaną wartość należy skorygować o wartości poprawki tabeli producenta miernika.



Rys.12. Widok wskaźnika wydłużenia: 1 - pokrętko zerowania wskaźnika, 2 - przyciski pomiaru wydłużenia P lub skurczu L, 3 - przyciski zakresów pomiarowych

Tabela 3. Program zmian napięcia zasilania pieca oporowego dylatometru

Temperatura [°C]	Napięcie [V]	Temperatura [°C]	Napięcie [V]	Temperatura [°C]	Napięcie [V]
20	65	310	95	640	130
110	75	360	105	730	140
160	85	450	110	790	150
210	90	500	120	890	160