



Badania rozszerzalności liniowej materiału fazy wiążącej spieku 90W-7Ni-3Fe

ANDRZEJ JAROSŁAW PANAS, JANUSZ TERPIŁOWSKI,
TOMASZ MAJEWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechatroniki,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań liniowej rozszerzalności cieplnej stopu 53Ni-23Fe-24W, stanowiącego fazę wiążącą metalu ciężkiego (spieku ciężkiego) 90W-7Ni-3Fe. Obejmowały one swoim zakresem pomiary dylatometryczne, numeryczne opracowanie charakterystyk termicznych i analizy porównawcze. Pomiary rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego wykonano dylatometrem interferencyjnym o dużej rozdzielczości metodą kolejno powtarzanych cykli. Zakres temperatury badań obejmował przedział od temperatury pokojowej do 1140°C. Na podstawie uzyskanych danych pomiarowych, przy wykorzystaniu technik aproksymacji funkcjami sklejanymi, opracowano charakterystyki rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego. Stwierdzono stabilność właściwości dylatometrycznych stopu w badanym przedziale temperatury. Prezentowane analizy, jako część programu badań właściwości termofizycznych spieków wolframowych, stanowią niezbędne uzupełnienie pomiarów ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej.

Słowa kluczowe: rozszerzalność cieplna, właściwości termofizyczne, ciężkie spieki wolframu, rdzenie amunicji podkalibrowej

Symbole UKD: 669.017

1. Wprowadzenie

Zastosowanie metali ciężkich m.in.: w amunicji podkalibrowej przeciwpancernej, osłonach radiacyjnych, balansach układów żyroskopowych itp. wiąże się z ich specyficznymi właściwościami mechanicznymi. Ta specyfika to połączenie dużej plastyczności (10-30%) z wysoką gęstością (16-18 Mg·m³), wytrzymałością (1,0-1,7 GPa), łatwością obróbki mechanicznej, a także odpornością na korozję [1]. Właściwości te spieki zawdzięczają mikrostrukturze kompozytu, kształtowanego

w procesie spiekania w obecności fazy ciekłej. W efekcie tego uzyskuje się spiek, w którym twarde, sferoidalne cząstki osnowy wolframowej są rozmieszczone w plastycznej fazie wiążącej [2].

W kontekście powyższych informacji zrozumiałym jest, że uwaga badaczy koncentruje się przede wszystkim na zagadnieniach mikrostruktury (por. np. [2, 3]) i problemach kształtowania parametrów mechanicznych omawianych spieków. Tymczasem nie tylko konieczność uzupełnienia charakterystyk materiałowych, ale również optymalizacji procesów technologicznych wskazują na potrzebę określenia właściwości cieplno-fizycznych tych materiałów. Niemniej istotne są również względy poznawcze — jednorodna mikrostruktura kompozytu i dobre poznanie mechanizmów zjawisk zachodzących w metalach dają możliwości pogłębienia analiz dotyczących złożonych struktur materiałowych.

Przedmiotem badań niniejszej pracy jest stop 53Ni-23Fe-24W, stanowiący fazę wiążącą metalu ciężkiego 90W-7Ni-3Fe, dla którego postanowiono określić wybrane parametry termofizyczne z uwzględnieniem ich zależności od temperatury. Potrzeba przeprowadzenia badań właściwości cieplno-fizycznych tego materiału uwarunkowana była przede wszystkim koniecznością optymalizacji procesów jego wytwarzania. Analiza procesów zachodzących podczas spiekania oraz modelowanie numeryczne i matematyczne zjawisk cząstkowych wymagają uzupełnienia danych literaturowych. Niemniej istotne są również względy czysto poznawcze, zarówno z punktu widzenia diagnostyki materiałowej, jak i ze względu na potencjalną możliwość poszerzenia wiedzy, dotyczącej modelowania struktur kompozytowych. W obydwu przypadkach pośrednim celem badań było oszacowanie zakresu stosowalności zasady superpozycji przy tzw. homogenizacji parametrów. Pod tym terminem kryje się zagadnienie określania właściwości makroskopowych materiału na podstawie wyników badań jego mikrostruktury i znajomości właściwości jego składników.

Program badań obejmował pomiary dylatometryczne, mikrokalorymetryczne, grawimetryczne i pomiary dyfuzyjności cieplnej oraz analizy porównawcze uzyskanych wyników. Dane dotyczące rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego, a w zasadzie ich charakterystyk termicznych, uzyskano przy wykorzystaniu dylatometru interferencyjnego wysokiej rozdzielczości [4]. Oprócz badań podstawowych przeprowadzono badania stabilności właściwości materiału, poddanego kolejnym cyklom wymuszenia cieplnego. W komplementarnych badaniach ciepła właściwego stwierdzono występowanie przemiany fazowej o temperaturze charakterystycznej — maksymalnej piku $t_C = 172,5^\circ\text{C}$ ¹. Ze względu na występowanie przemiany do opracowania wyników konieczne było zastosowanie specjalnych technik aproksymacji funkcjami sklejanymi [5]. Badania, w odniesieniu do ich całości, realizowano,

¹ Charakter przemiany sugeruje jej ferromagnetyczne podłoże, ale hipoteza ta wymaga potwierdzenia w badaniach dodatkowych.

mając na uwadze wzajemne zależności poszczególnych właściwości termofizycznych, w tym przede wszystkim związki rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwego [4, 6], relację pomiędzy dyfuzyjnością cieplną i przewodnością cieplną [4, 6, 7] oraz prawo Wiedemanna-Franza, wiążące przewodność cieplną i przewodność elektryczną metali [4, 6, 8].

2. Charakterystyka badanych właściwości i opis metodyki badań doświadczalnych

2.1. Rozszerzalność cieplna liniowa i wydłużenie względne

Zjawisko zmian objętości, a w przypadku ciała stałego również wymiarów liniowych, pod wpływem zmian temperatury jest charakteryzowane wartością współczynnika rozszerzalności objętościowej β , współczynnika rozszerzalności liniowej α lub też wydłużenia względnego ε (por. [4, 9, 10]). Wszystkie te współczynniki są zależne od temperatury. Pełną informację o nich można zatem uzyskać tylko przez określenie charakterystyki termicznej (temperaturowej), która jest opisem zależności funkcyjnej danej wielkości od temperatury.

Badanie charakterystyk termicznych rozszerzalności liniowej, czyli określanie zależności rozszerzalności liniowej od temperatury, wiąże się z koniecznością zachowania wysokiej rozdzielczości pomiaru temperatury. Wymaga to odpowiedniego doboru metody badań oraz odpowiedniej konstrukcji układu pomiarowego. Problem wysokorozdzielczych termicznie badań rozszerzalności liniowej został w miarę szczegółowo scharakteryzowany w publikacji [4]. Opisano w niej, przystosowany do tego rodzaju pomiarów, dylatometr interferencyjny, który został wykorzystany również do wykonania badań, będących przedmiotem niniejszego opracowania. Przy jego użyciu można określić względną rozszerzalność liniową w funkcji temperatury T :

$$\alpha^*(T) \equiv \frac{1}{l(T_0)} \left[\frac{\partial l(T)}{\partial T} \right] = \frac{1}{l_0} \left[\frac{\partial l(T)}{\partial T} \right]^p, \quad (1)$$

gdzie l jest długością, σ naprężeniem, a p ciśnieniem. Wydłużenie względne próbki:

$$\varepsilon(T) \equiv \frac{l(T) - l(T_0)}{l(T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

jest określane jako parametr wtórny. Pomiedzy rozszerzalnością liniową, odniesioną do długości początkowej, i wydłużeniem względnym zachodzi relacja:

$$\varepsilon(T) = \int_{T_0}^T \alpha^*(\xi) d\xi. \quad (3)$$

Wielkość zdefiniowana zależnością (1) różni się nieco od klasycznie definiowanej rozszerzalności liniowej² [9]

$$\alpha(T) \equiv \frac{1}{l(T)} \left[\frac{\partial l(T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{l(T)} \left[\frac{\partial l(T)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial \ln l(T)}{\partial T} \right]_p, \quad (4)$$

ale ewentualne przeliczenie wyników badań eksperymentalnych nie nastęrcza większych trudności.

2.2. Stanowisko do badań rozszerzalności zmodyfikowaną metodą interferencyjną

Schemat stanowiska do badań dylatometrycznych przedstawiono na rysunku 1. Do pomiaru przyrostów długości badanej próbki wykorzystano zmodyfikowaną metodę interferencyjną. Modyfikacja polega na zastosowaniu sferycznych elementów optycznych³. W danym przypadku elementem takim jest górne zwierciadło interferometru. Zasadę działania układu opisano szczegółowo w publikacji [4]. Pomiar zmian długości badanej próbki, z reguły mającej postać walcowej tulejki, sprowadza się do rejestracji zmian natężenia światła w centrum obrazu interferencyjnego. Obraz, taki jak na fotografii 1, jest wynikiem interferencji powracających z interferometru fal sferycznych. Powstają one w wyniku przekształcenia przez górny element optyczny i odbić od dolnej powierzchni górnego elementu optycznego oraz górnej powierzchni zwierciadła dolnego pierwotnej wiązki promieniowania laserowego o długości fali λ . Przy zachowaniu próżniowych warunków pomiaru można stwierdzić, iż „przejściu” jednego pełnego prążka przez punkt obserwacji, położony w centrum obrazu, odpowiada zmiana długości próbki [4]

$$\Delta l = \pm \frac{\lambda}{2}. \quad (5)$$

Wartość określona powyższą zależnością stanowi punkt odniesienia analiz rozdzielczości wymiarowej i termicznej pomiaru, gdyż wyznaczona z analizy za-

² W obydwu przypadkach przyjęto milczące założenie izotropowości ośrodka. Dla ośrodków anizotropowych należałoby zastosować opis tensorowy [4, 9].

³ Patent nr 155215/09.09.1992.

rejestrowanych sygnałów wartość rozszerzalności liniowej jest w istocie wartością jej przybliżenia różnicowego

$$\bar{\alpha}^* \left(\frac{T_{i+1} + T_i}{2} \right) = \alpha^* \Big|_{T_i}^{T_{i+1}} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l_i}{\Delta T_i} = \frac{1}{l_0} \frac{l_{i+1} - l_i}{T_{i+1} - T_i}; \quad \alpha^* \Big|_{T_i}^{T_{i+1}} = \frac{1}{\Delta T_i} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \alpha^*(\zeta) d\zeta, \quad (6)$$

gdzie indeks i numeruje kolejne węzły — próbki sygnałów dylatacyjnego i temperaturowego (rys. 2). Przy standardowych procedurach opracowania danych zliczanie dokonywane jest co:

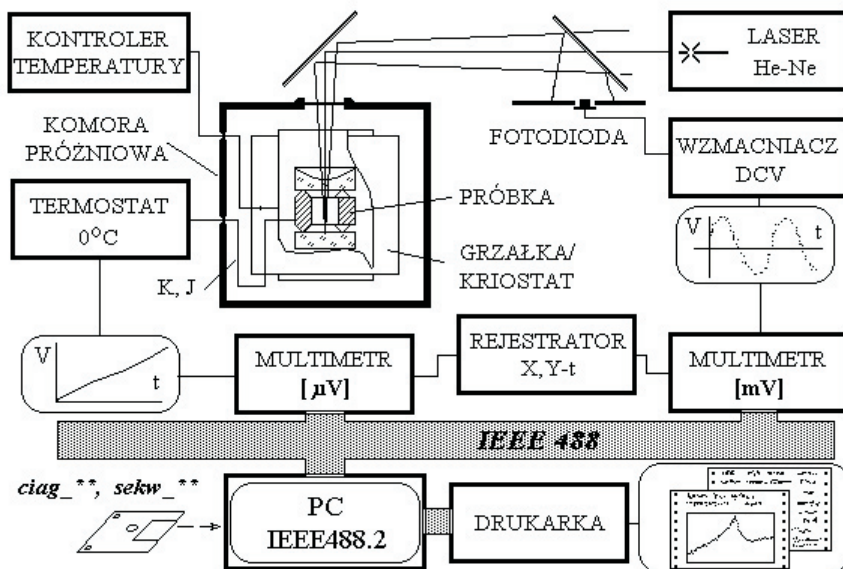
- 1 prążek (pomiędzy dwoma jednoimiennymi ekstremami; $\Delta l = \lambda/2$; wartość stosownego parametru procedury numerycznej $m = 1$);
- lub co 1/2 prążka (pomiędzy dwoma sąsiednimi ekstremami; $\Delta l = \lambda/4$; $m = 0$).

Duży wpływ na zachowanie wysokiej dokładności i rozdzielczości pomiaru ma sposób pomiaru temperatury oraz sposób rejestracji i opracowania wyników badań. Zagadnienia z tym związane dokładnie omówiono w monografii [4]. Znajduje się tam również dokładny opis układu automatycznej rejestracji i opracowania wyników pomiaru, który w dylatometrze pełni kluczową rolę. Podsumowanie szczegółowego opisu stanowiska można zawrzeć w następującej charakterystyce zbiorczej, zawierającej podstawowe parametry dylatometru:

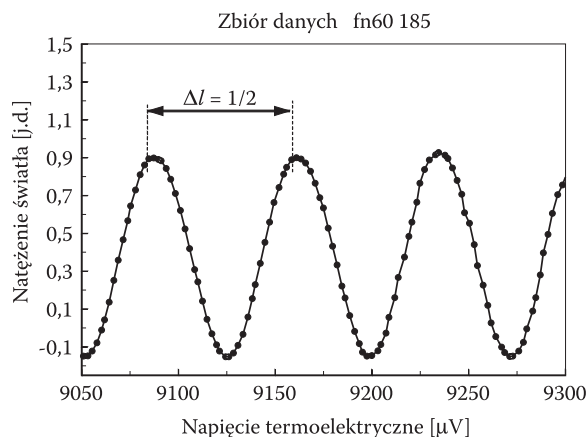
- źródło światła laser He-Ne o długości fali emitowanego światła $\lambda = 632,8$ nm;
- zakres temperaturowy badań: od 160 do 1200 K (1400 K z wymianą zwierciadeł);
- zakres rozszerzalności liniowej: od $3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ do $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;
- maksymalna szybkość zmian temperatury w badaniach dynamicznych: przy grzaniu 40 K/min (w wąskich zakresach osiągnąć można nawet 80 K/min); przy chłodzeniu -15 K/min powyżej 900 K, -5 K/min powyżej 700 K i -1 K/min powyżej 440 K;
- dokładność przemieszczenia w badaniach quasistatycznych — poniżej 5 nm;
- dokładność: w standardowych badaniach możliwe jest wyznaczenie wydłużenia względnego z błędem względnym nie przekraczającym 1,5%. Dokładność bezpośredniego określenia rozszerzalności liniowej zależy od takich czynników, jak np. właściwości termofizyczne materiału badanej próbki, wielkość przedziału uśredniania, długość próbki itd. Każdy przypadek wymaga indywidualnego potraktowania. Dla przykładu można podać, iż w testach z wykorzystaniem próbki z czystej miedzi i przy zachowaniu rozdzielczości poniżej 1 K, rozrzut punktów pomiarowych na ogół nie przekracza $\pm 2,5\%$.
- próbki: tulejki walcowe o średnicy zewnętrznej od 10 do 20 mm i wysokości od 8 do 50 mm; pręty o średnicy ok. 5 mm i długości od 15 do 35 mm; pręty

lub próbki pryzmatyczne pojedyncze o wysokości do 45 mm. Możliwe jest wykonanie badań dla próbek nietypowych.

- materiały do badań: praktycznie wszystkie ciała stałe, a więc metale, stopy, szkła, ceramiki, kompozyty, tworzywa sztuczne, pianki sztywne, a nawet materiały sprężyste jak np. guma, poliuretan itp.



Rys. 1. Schemat blokowy dylatometru interferencyjnego do badań charakterystyk termicznych rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego [4]



Rys. 2. Natężenie światła w centrum obrazu interferencyjnego jako funkcja napięcia termoelektrycznego, czyli temperatury. Na rysunku zaznaczono sposób określenia przyrostu długości próbki

2.3. Przygotowanie próbki i sposób wykonywania pomiarów

Skład badanego stopu, określony udziałami masowymi poszczególnych pierwiastków, przedstawiono w tabeli 1. Przy wytwarzaniu materiału do wykonania próbek poszczególne jego składniki wymieszano przy użyciu młynka planetarnego Pulverisette 5/2 firmy Fritsch, stosując czas mieszania wynoszący 1 godzinę. Przed przystąpieniem do wytworzenia stopu mieszaninę poddano wyżarzaniu redukującemu w atmosferze zdysocjowanego amoniaku w piecu rurowym typu RO 13,5. Temperatura wyżarzania wynosiła 1180°C, a czas 2 godziny. Wyżarzanie końcowe przeprowadzono w próżni, w temperaturze 1500°C w czasie 60 minut, w piecu próżniowym NVS 1500/30. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano stop

TABELA 1

Dane dotyczące składu materiału próbki i wyniki pomiarów oraz oszacowań wstępnych

gęstość ρ [kg·m ⁻³] – na podstawie [11]	Ni	Fe	W
	8900	7860	19300
	53Ni-24Fe-23W		
	baza $l_0 = l(293\text{ K}) = 14,09\text{ mm}$		
skład [% wag.]	53,0	24,0	23,0
skład [% obj.]	58,8	28,9	12,3
gęstość oblicz. [kg·m ⁻³]	9877	gęstość pomiar [kg·m ⁻³]	10102

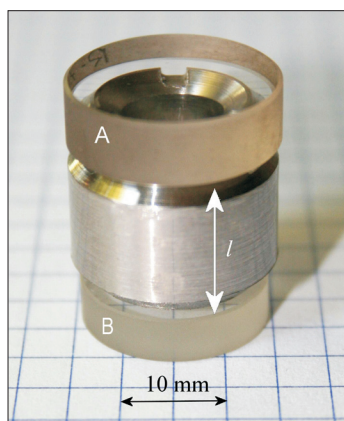
TABELA 2

Podstawowe dane poszczególnych cykli pomiarowych

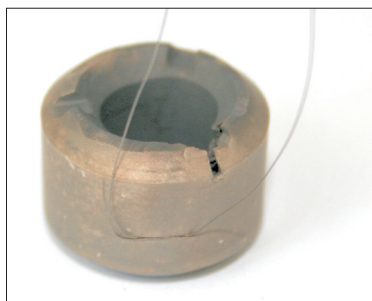
Nr pomiaru	Temp. pocz. T_0 [°C]	Temp. maks. T_{maks} [°C]	Średnia szybkość $ \dot{T} $ [°C/min]	Nr pomiaru	Temp. pocz. T_0 [°C]	Temp. maks. T_{maks} [°C]	Średnia szybkość $ \dot{T} $ [°C/min]
1	18	488	5	9	27	885	5
2	22	1141	5÷8	10	60	888	5
3	22	773	4,5	11	24	885	3,5
4	26	775	3,5	12	22	946	3,5
5	19	784	7	13	24	613	1,3
6	29	778	2,7	14	25	823	1,8
7	21	776	2,8	15	27	365	1,8
8	22	915	3				

53Ni-23-Fe-24W. Wykonano z niego próbki do badań dylatometrycznych, do pomiarów dyfuzyjności cieplnej i do badań mikrokalorymetrycznych. Zastosowana technologia wytwarzania zapewnia możliwość uzyskania materiału pozbawionego porów o jednorodnej strukturze.

Badaniom rozszerzalności liniowej poddano próbkę mającą kształt tulejki walcowej z odpowiednio uformowanymi powierzchniami podstaw. Widok próbki przedstawiono na fotografiach 1 i 2. Długość bazy pomiarowej, odpowiadająca wysokości próbki, wynosiła w temperaturze pokojowej $l_0 = l(293 \text{ K}) = 14,09 \text{ mm}$ (por. tab. 1), a średnica zewnętrzna 20 mm. Do boku próbki przymocowano termoelement typu K o średnicy drutów 0,1 mm (fot. 2). Partia zastosowanych drutów termoelektrycznych została uprzednio wycechowana względem termoelementu wzorcowego. Przeliczenia wartości napięcia na temperaturę dokonywano na podstawie charakterystyki przedstawionej w reprezentacji funkcji sklepanych (por.



Fot. 1. Układ interferometryczny: dwa zwierciadła rozdzielone badaną próbką — stan przed badaniami



Fot. 2. Widok badanej próbki z przytwierdzonym termoelementem (typ K, średnica drutu 0,1 mm) po pomiarze 2 (maksymalna temperatura 1141°C)

[4, 5]). Końce odniesienia termostatowano w kąpeli wody z lodem w temperaturze 0°C. Pomiary były wykonywane w próżni utrzymywanej pompą rotacyjną. Zapisu dokonywano zarówno podczas nagrzewania, jak i podczas chłodzenia próbki.

Ze względu na potrzebę sprawdzenia stabilności właściwości materiału, badań nie ograniczono do jednego cyklu grzanie/chłodzenie — pomiary były powtarzane. Przy przeciętnych szybkościach zmian temperatury wynoszących od 2 do 10 K/min czas trwania jednego cyklu pomiarowego, przy rozpoczęciu pomiarów w temperaturze otoczenia, wynosił od kilku do kilkunastu godzin. Ze względu na konieczność każdorazowej wymiany zwierciadeł interferometru wskutek ich zużycia się przy pracy tylko w jednym przypadku wykonano pomiar z osiągnięciem górnego ograniczenia zakresu pracy stanowiska.

W doświadczeniach, zachowując maksymalną możliwą rozdzielczość termiczną pomiaru⁴, określano charakterystyki termiczne:

- rozszerzalności liniowej odniesionej do długości początkowej $\alpha = \alpha^*(T)$;
- wydłużenia względnego $\varepsilon = \varepsilon(T)$;
- wymuszenia cieplnego w postaci zależności szybkości zmian temperatury próbki od temperatury próbki $\dot{T} = \dot{T}(T)$.

3. Wyniki pomiarów rozszerzalności cieplnej stopu 53Ni-23Fe-24W

3.1. Omówienie wyników badań doświadczalnych

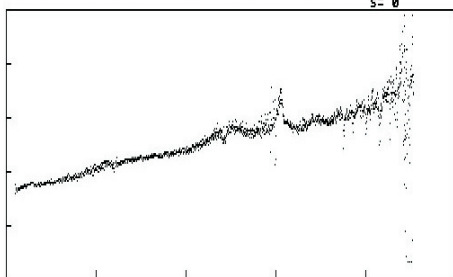
Przed przystąpieniem do pomiarów dylatometrycznych wykonano pomiary wstępne wymiarów liniowych bazy próbki oraz badania gęstości metodą wypornościową. Do określenia gęstości użyto mikrowagi Mettler-Toledo AT-261 z odpowiednim zestawem grawimetrycznym. Wyniki w postaci średniej arytmetycznej sześciu pojedynczych badań przedstawiono w tabeli 1.

Wybrane, reprezentatywne wyniki badań zasadniczych zostały zobrazowane na rysunkach 3 i 4. Jak już wcześniej wspomniano, pomiary rozszerzalności liniowej były powtarzane. Ogółem przeprowadzono 15 odrębnych pomiarów. Podstawowe informacje o pomiarach przedstawiono w tabeli 2. W niektórych przypadkach ilość pojedynczych cykli grzanie lub chłodzenie była większa od dwóch (por. np. rys. 4 c i d). Określono w ten sposób, między innymi, dane obrazujące zachowanie się materiału w obszarze magnetycznej przemiany fazowej zidentyfikowanej w badaniach mikrokalorymetrycznych ($t_C = 172,5^\circ\text{C}$).

⁴ Rozdzielczość termiczna pomiaru nie jest równa rozdzielczości termicznej badań. Przy wyznaczaniu tej ostatniej należy dodatkowo uwzględnić różnice temperatury w przypadku, gdy nie jest spełniony warunek izotermiczności (por. [4]).

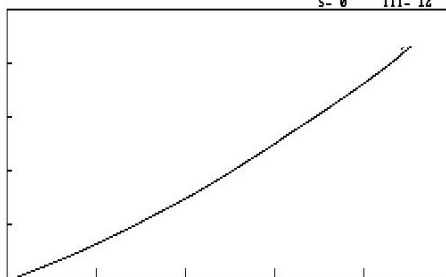
Wykresy przedstawiające rezultat opracowania sygnałów pomiarowych z rysunku 3 należy analizować w kontekście rozdzielczości pomiarów temperatury. Rozdzielczość wstępnie mogą charakteryzować odstępy pomiędzy sąsiednimi punktami pomiarowymi. Wynoszą one od ok. 1,2 K w temperaturze pokojowej do ok. 0,6 K w temperaturze przekraczającej 1000°C. Rzeczywista rozdzielczość, przy przyjęciu założenia dobrego przewodnictwa cieplnego próbki, jest ok. 1,5 razy mniejsza.

TEMPERATURE from 273 to 1533 [K]
 CTLE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 122 ;ce= 153 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



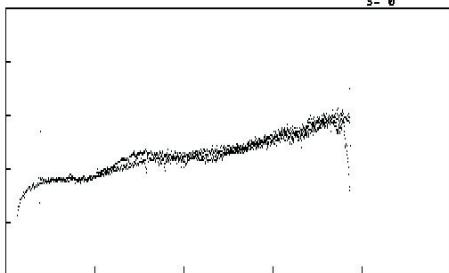
a

TEMPERATURE from 273 to 1533 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 20 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 12



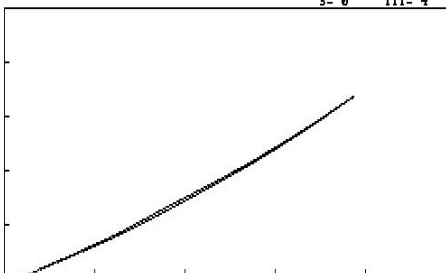
b

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 CTLE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 183 ;ce= 213 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



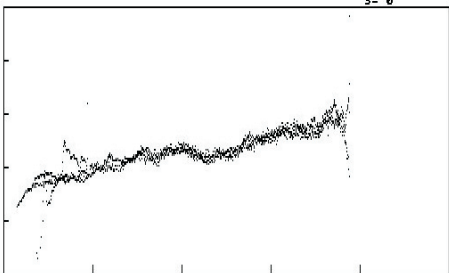
c

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 15 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 4



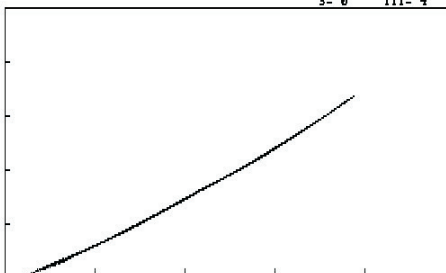
d

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 CTLE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 214 ;ce= 254 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



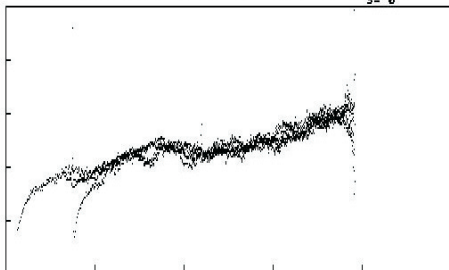
e

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 15 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 4



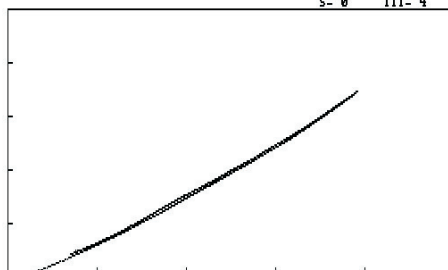
f

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 CLTE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 255 ;ce= 314 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



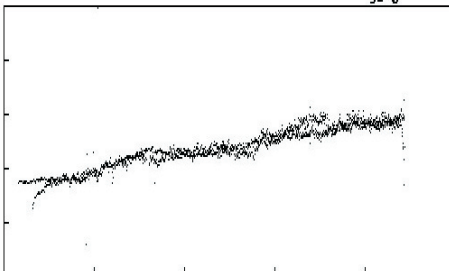
g

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 15 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 4



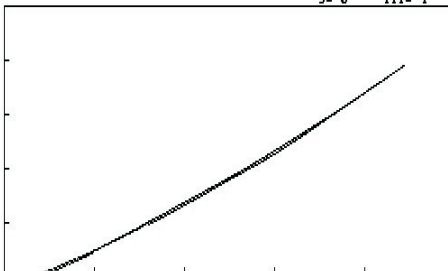
h

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 CLTE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 497 ;ce= 542 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



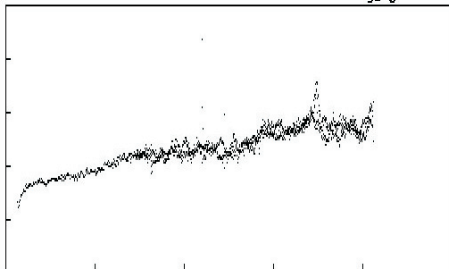
i

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 15 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 4



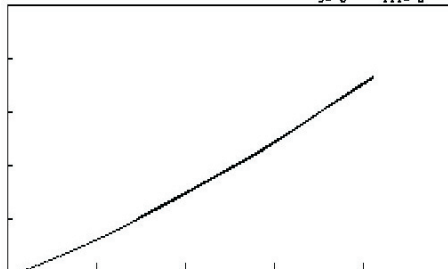
j

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 CLTE* from 0 to 30 [10e-6/K]
 DATA SET: nifew; cs= 646 ;ce= 674 ; m= 1 ; L0=14.09 [mm]
 s= 0



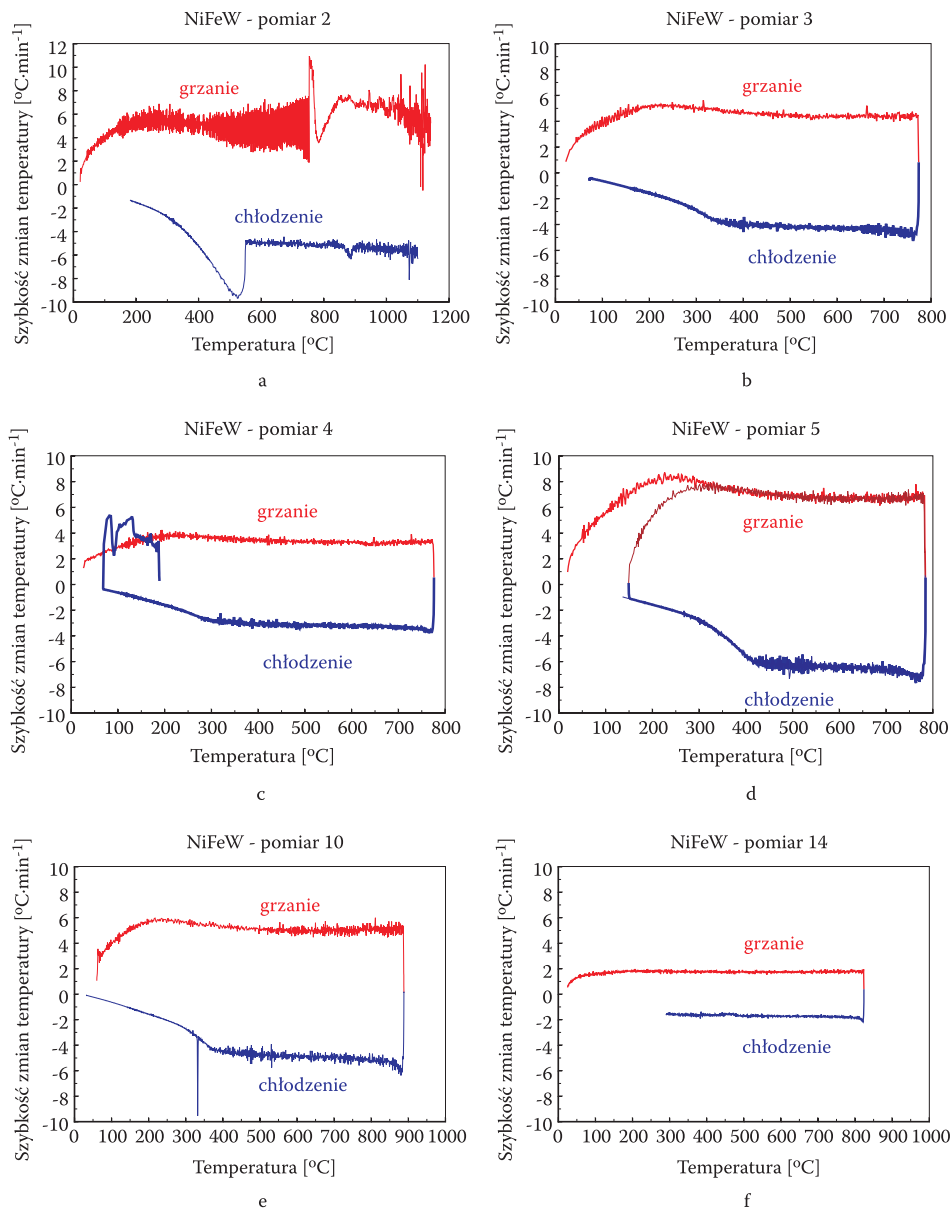
k

TEMPERATURE from 273 to 1273 [K]
 LINEAR EXPANSION from 0 to 15 [10e-3]
 DATA SET: nifew; length= 14.09 [mm]
 s= 0 ili= 2



l

Rys. 3. Kopie wykresów ekranowych z wynikami opracowania danych pomiaru próbki materiału 53Ni-23Fe-24W. Na wykresach przedstawiono naprzemiennie charakterystyki rozszerzalności liniowej (CLTE* — lewa kolumna) i wydłużenia względnego (LINEAR EXPANSION — prawa kolumna) dla: a, b — pomiaru 2; c, d — pomiaru 3; e, f — pomiaru 4; g, h — pomiaru 5; i, j — pomiaru 10; k, l — pomiaru 14. Opis osi — na poszczególnych rysunkach

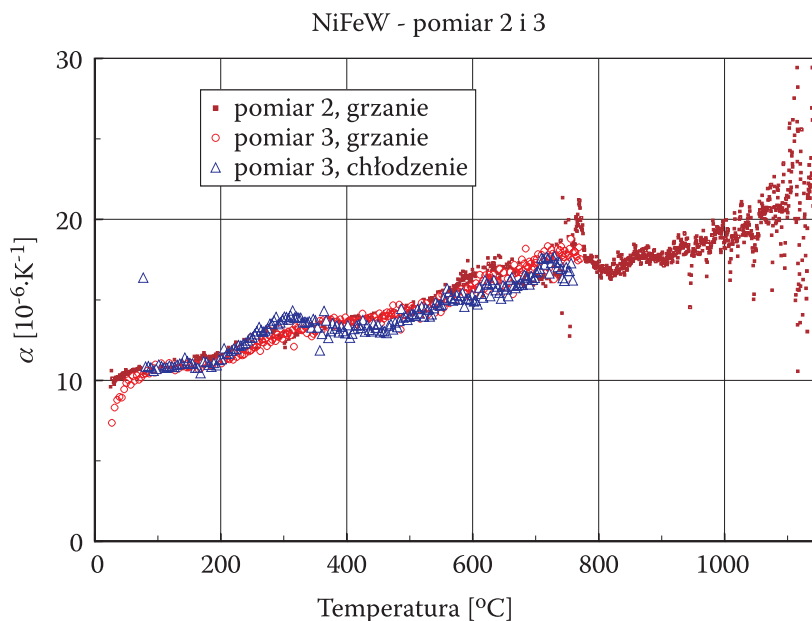


Rys. 4. Charakterystyki wymuszenia cieplnego porównywanych pomiarów (opisy na wykresach)

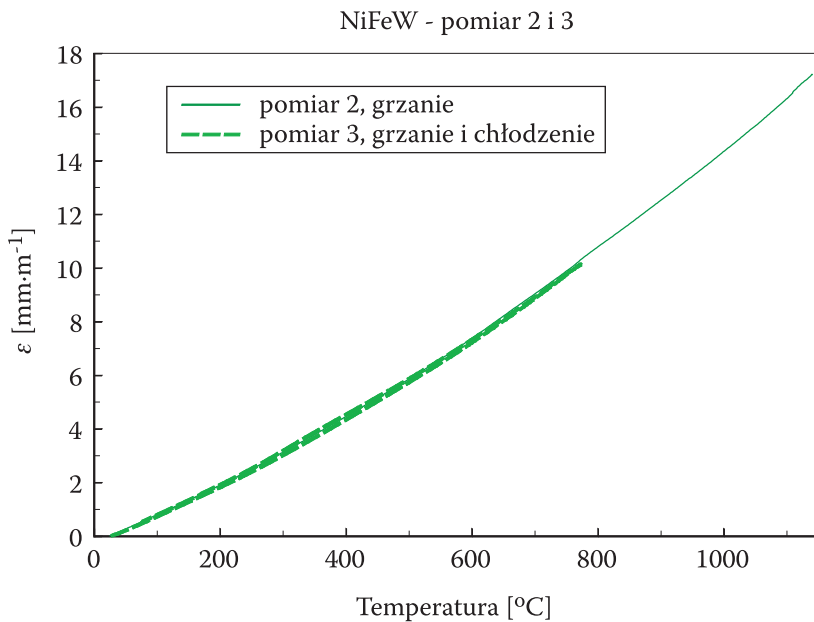
Analiza wyników badań zamieszczonych na rysunkach 3 i 4 pozwala na sformułowanie następującej oceny właściwości rozszerzalnościowych badanego materiału: rozszerzalność liniowa wykazuje lokalne — chwilowe nieregularności przy zachowaniu globalnej stabilności właściwości potwierdzonej powtarzalnością

charakterystyk wydłużenia względnego. Porównując otrzymane charakterystyki z danymi literaturowymi (np. [4]) można stwierdzić, że jest to zjawisko typowe. W przeprowadzonych pomiarach cyklicznych, z dokładnością ograniczoną parametrami stanowiska badawczego, stwierdzono brak efektów trwałych zmian długości próbki (wydłużenia/skrócenia resztkowego) i brak histerezy wydłużenia względnego.

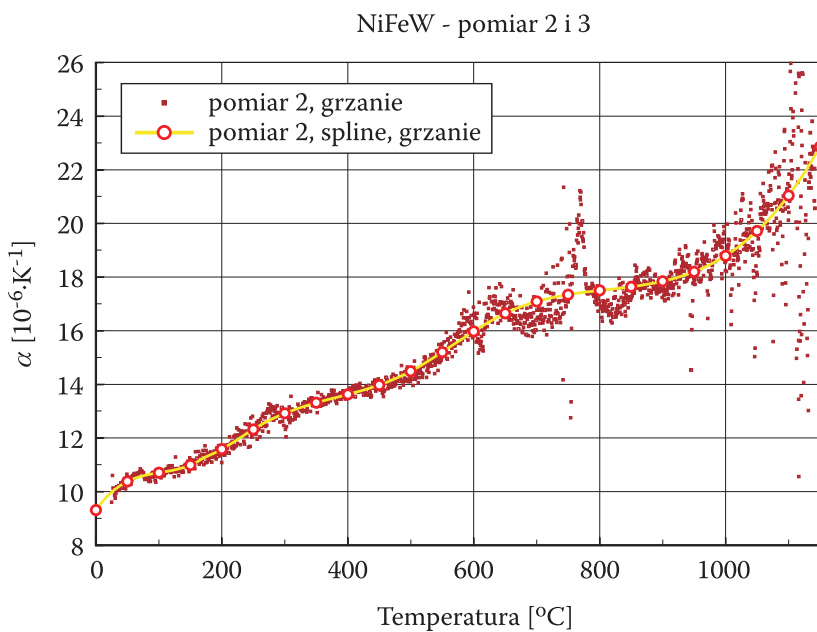
Potwierdzeniem powyższego wniosku jest porównanie dokonane na rysunkach 5 i 6. Dane z rysunku 6 dobrze ilustrują chwilowe różnice rozszerzalności liniowej. Brak jest natomiast zdecydowanego odzwierciedlenia przemiany fazowej zachodzącej przy $172,5^{\circ}\text{C}$, jakkolwiek, jako jej skutek, można uznać lekkie wygięcie charakterystyk $\alpha^*(T)$ w tym obszarze. Komentarz przedstawionych na rysunku 5 wyników pomiaru 2 należy jeszcze uzupełnić dodatkową informacją dotyczącą nieregularności w temperaturze ok. 770°C i zwiększonego rozrzutu punktów pomiarowych w prawym końcu przedziału. Nieregularność należy przypisać zaburzeniu pomiaru spowodowanego rozregulowaniem się układu sterowania grzałką pieca. Potwierdzają to dane przedstawione na rysunku 4a. Natomiast zwiększenie rozrzutu jest związane z ekstremalnymi warunkami pracy interferometru przy bardzo wysokiej temperaturze. Osiągnięta ostatecznie najwyższa temperatura przekroczyła nawet określoną wstępnie maksymalną temperaturę graniczną pomiaru.



Rys. 5. Porównanie bezpośrednich wyników badań rozszerzalności liniowej z pomiarów 2 i 3



Rys. 6. Porównanie bezpośrednich wyników badań wydłużenia względnego z pomiarów 2 i 3



Rys. 7. Porównanie wyników pomiaru rozszerzalności liniowej z opracowaną na ich podstawie charakterystyką aproksymacyjną (dane funkcji: tab. 3; wyznaczone wartości: tab. 4)

3.2. Wyznaczenie charakterystyk aproksymacyjnych

Charakterystyki aproksymacyjne rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego zostały wyznaczone nie tylko w celu wygładzenia i usystematyzowania wyników pomiaru, ale także na potrzeby badań porównawczych w ramach kompleksowej analizy wszystkich parametrów termofizycznych oraz do ich wykorzystania w obliczeniach numerycznych. W związku ze spostrzeżeniami przedstawionymi w poprzednim punkcie za podstawę obliczeń przyjęto charakterystyki grzania (pomiaru 2), to znaczy wyniki doświadczenia, w którym osiągnięto maksymalną temperaturę badań [por. rys. 6 — $\varepsilon(T)$; rys. 7 — $\alpha^*(T)$]. Ze względu na możliwości odwzorowania ewentualnych punktów osobliwych, charakterystyki aproksymacyjne postanowiono przedstawić jako funkcje sklepane [12]. Do reprezentacji przyjęto bazę funkcji typu B trzeciego stopnia czyli czwartego rzędu $r = 4$ definiowanych na sekwencji węzłów nierównoodległych $\{\tau_i\}_1^n$ w sposób rekurencyjny

$$B_{i,1}(x) = \begin{cases} 1 & \tau_i \leq x < \tau_{i+1}, \\ 0 & \text{poza} \end{cases}, \quad B_{i,r}(x) = \frac{x - \tau_i}{\tau_{i+r-1} - \tau_i} B_{i,r-1}(x) + \frac{\tau_{i+r} - x}{\tau_{i+r} - \tau_{i+1}} B_{i+1,r-1}(x), \quad (7)$$

gdzie zmienna x oznacza zmienną niezależną — w danym przypadku odpowiada ona temperaturze ($x = t / ^\circ\text{C} = T / \text{K}$). Aproksymowaną charakterystykę przedstawia zależność:

$$S_r(x) = \sum_{i=1}^L \alpha_i B_{i,r}(x). \quad (8)$$

Dokładniejszy opis procedury i sposobu postępowania przy aproksymacji charakterystyk termicznych funkcjami sklepanymi podano w publikacjach [13] i [14]. Wyniki obliczeń, wykonywanych odrębnie dla rozszerzalności liniowej i wydłużenia względnego, podano w tabelach 3, 4 i 5. Zastosowano podział przedziału przybliżenia węzłami nierównoodległymi o stałym położeniu. Doboru położenia węzłów dokonano na podstawie analizy wyników wszystkich pomiarów, wykorzystując możliwość zmniejszenia „czułości” algorytmu w okolicy nieregularności eksperymentalnej charakterystyki rozszerzalności niemających podłoża materiałowego. Zwielokrotnienie węzła aproksymacji $\tau_i = 172,495^\circ\text{C}$ miało na celu wymuszenie nieciągłości pierwszej pochodnej charakterystyki rozszerzalności liniowej i drugiej pochodnej wydłużenia względnego w związku z tego typu nieciągłością zaobserwowaną w badaniach mikrokalorymetrycznych. Uzasadnienie takiego postępowania stanowią bezpośrednie zależności pomiędzy rozszerzalnością cieplną i ciepłem właściwym (por. [4, 6]). Porównanie charakterystyki aproksymacyjnej rozszerzalności liniowej z wynikami pomiaru przedstawiono na rysunku 7. Jej analiza, w oderwaniu od wyników badań

pozostałych parametrów termofizycznych, nie wnosi niczego spektakularnego do wcześniej podanej charakterystyki rezultatów pomiarów dylatometrycznych. W nawiązaniu do planowanej ekstrapolacji uzyskanych wyników⁵ można jednak dokonać porównania zmierzonej rozszerzalności liniowej z wartościami przewidywanymi na podstawie zasady superpozycji (addytywności) właściwości składników. Przy uwzględnieniu obliczonych udziałów objętościowych (tab. 1) oraz danych literaturowych dotyczących rozszerzalności cieplnej niklu, żelaza [15] i wolframu [16] otrzymuje się oszacowanie $\alpha_{\text{add}}^*(20^\circ\text{C}) = 11,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, natomiast wartość zmierzona-aproksymowana wynosi $\alpha_{\text{pomiar}}^*(20^\circ\text{C}) = 9,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Względna różnica sięga zatem ok. 15%, ale w kontekście zidentyfikowanych magnetycznych właściwości materiału odstępstwo od zasady superpozycji — reguły mieszania nie jest duże (por. np. [17]).

TABELA 3

Wyniki aproksymacji danych pomiarowych — pomiar 2, funkcje sklepane typu B stopnia trzeciego, węzły nierównoodległe [por. zależności (7) i (8)]

Rozszerzalność liniowa $\alpha^* \cdot 10^6 [\text{K}^{-1}]$		Wydłużenie względne $\varepsilon [\text{mm/m}]$	
$r = 4$	$L = n - r = 10$	$r = 4$	$L = n - r = 9$
węzły $\tau_i [^\circ\text{C}]$	współczynniki α_i	węzły $\tau_i [^\circ\text{C}]$	współczynniki α_i
-10		-10	
-10		-10	
-10	8,95343208	-10	-0,29001889
-10	11,34609985	-10	0,21402968
172,495	10,24960709	172,495	0,96361285
172,495	11,28926945	172,495	1,88724566
172,495	11,51725101	260	3,27803540
260	13,51552486	490	5,23966885
490	13,45646572	650	10,11740971
650	19,43591309	1160	13,97024441
1160	15,77561474	1160	17,59165382
1160	23,28939438	1160	
1160		1160	

⁵ Na potrzeby obliczeń numerycznych przy modelowaniu procesu spiekania.

TABELA 4

Charakterystyka aproksymacyjna rozszerzalności liniowej — pomiar 2, aproksymacja funkcjami sklejanymi typu B trzeciego stopnia (por. tab. 3)

Temperatura [°C]	$\alpha^* \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	Temperatura [°C]	$\alpha^* \cdot 10^6$ [K ⁻¹]	Temperatura [°C]	$\alpha^* \cdot 10^6$ [K ⁻¹]
0	9,316254	200	11,58508	400	13,62416
10	9,621770	210	11,72268	410	13,68713
20	9,875532	220	11,86953	420	13,75267
30	10,08310	230	12,02136	430	13,82176
40	10,25001	240	12,17389	440	13,89538
50	10,38184	250	12,32284	450	13,97451
60	10,48412	260	12,46394	460	14,06014
70	10,56242	270	12,59379	470	14,15323
80	10,62228	280	12,71250	480	14,25478
90	10,66926	290	12,82103	490	14,36576
100	10,70892	300	12,92038	500	14,48677
110	10,74680	310	13,01153	510	14,61686
120	10,78846	320	13,09544	520	14,75470
130	10,83945	330	13,17311	530	14,89897
140	10,90533	340	13,24551	540	15,04834
150	10,99165	350	13,31362	550	15,20148
160	11,10396	360	13,37842	560	15,35706
170	11,24781	370	13,44090	570	15,51376
180	11,35475	380	13,50203	580	15,67024
190	11,46101	390	13,56279	590	15,82517
600	15,97723	800	17,49856	1000	18,79572
610	16,12510	810	17,52462	1010	18,95095
620	16,26743	820	17,55069	1020	19,11977
630	16,40291	830	17,57745	1030	19,30285
640	16,53020	840	17,60559	1040	19,50087
650	16,64798	850	17,63577	1050	19,71451
660	16,75525	860	17,66867	1060	19,94445
670	16,85236	870	17,70499	1070	20,19136
680	16,93998	880	17,74539	1080	20,45592
690	17,01879	890	17,79055	1090	20,73882
700	17,08948	900	17,84115	1100	21,04073
710	17,15272	910	17,89788	1110	21,36232
720	17,20918	920	17,96140	1120	21,70429
730	17,25956	930	18,03239	1130	22,0673
740	17,30451	940	18,11155	1140	22,45204
750	17,34474	950	18,19953	1150	22,85917
760	17,38091	960	18,29703		
770	17,41369	970	18,40472		
780	17,44378	980	18,52328		
790	17,47184	990	18,65339		

TABELA 5

Charakterystyka aproksymacyjna wydłużenia względnego — pomiar 2, aproksymacja funkcjami sklejanymi typu B trzeciego stopnia (por. tab. 2)

Temperatura [°C]	ε [mm/m]	Temperatura [°C]	$\varepsilon \cdot 10^3$ [mm/m]	Temperatura [°C]	ε [mm/m]
0	-0,205010	350	3,802266	800	10,75515
20	-0,023180	400	4,455456	850	11,62541
30	0,072902	450	5,134320	900	12,51574
50	0,273582	500	5,852584	950	13,42932
100	0,807848	550	6,616283	1000	14,36931
150	1,352030	600	7,414288	1050	15,33888
200	1,892251	650	8,233150	1100	16,34119
250	2,518006	700	9,062186	1150	17,37942
300	3,160986	750	9,901796		

4. Podsumowanie

Punktem wyjścia przedstawionych w niniejszej pracy badań była potrzeba uzupełnienia danych literaturowych dotyczących właściwości termofizycznych stopu 53Ni-23Fe-24W. Pomiarzy dylatometryczne realizowano równoległe z badaniami pozostałych parametrów: ciepła właściwego, dyfuzyjności cieplnej i gęstości. Uzyskane wyniki zostaną wykorzystane do modelowania numerycznego zjawisk zachodzących w procesie wytwarzania produktu finalnego, jakim jest spiek 90W-7Ni-3Fe.

Oprócz tego czysto praktycznego aspektu pracy należy podkreślić również wagę uzyskanych wyników z czysto poznawczego punktu widzenia. Nie chodzi w tym przypadku tylko i wyłącznie o dopełnienie charakterystyki analizowanego materiału. Interesującymi wydają się być także możliwości wykorzystania otrzymanych wyników do przeanalizowania właściwości metali ciężkich. Za celowe należy też uznać bardziej szczegółowe sprawdzenie zasady superpozycji — reguły mieszania w kontekście zidentyfikowanych właściwości magnetycznych fazy wiążącej, jaką stanowi przebadany materiał.

W bezpośrednim odniesieniu do wyników pomiarów rozszerzalności linowej i wydłużenia względnego stopu 53Ni-23Fe-24W przy cyklicznym obciążeniu cieplnym podkreślić należy globalną stabilność badanych właściwości. Uprawdopodobnia to rezultat ewentualnej ekstrapolacji wyników na zakres wyższej temperatury, co będzie konieczne pomimo osiągnięcia w trakcie badań bardzo wysokiej (dla danej metody i aparatury) temperatury górnej pomiaru.

Opracowane, w ramach analizy uzyskanych wyników, charakterystyki aproksymacyjne, dzięki wykorzystaniu funkcji sklejanych o zadanej klasie ciągłości, umożliwiają zachowanie spójności w komplementarnej analizie porównawczej wszystkich właściwości. Analiza taka jest planowana do przeprowadzenia po

zakończeniu obecnie realizowanego etapu pracy. W jej wyniku zostaną uzyskane metodą pośrednią dane dotyczące przewodności cieplnej badanego materiału. Przy wykorzystaniu prawa Wiedemanna-Franza [6] można będzie również uzyskać wyniki oszacowań przewodności elektrycznej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2010 jako projekt badawczy rozwojowy nr R 00 024 02.

Artykuł wpłynął do redakcji 18.03.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2008 r.

LITERATURA

- [1] A. UPADHYAYA, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 2001, 101-110.
- [2] Y. YANG, H. LIANXI, W. ERDE, *Materials Science and Engineering A*, 435-436, 2006, 620-624.
- [3] E. FORTUNA, K. SIKORSKI, K. J. KURZYDŁOWSKI, *Materials Characterization*, 52, 2004, 323-329.
- [4] A. J. PANAS, *Wysokorozdzielcze termicznie badania rozszerzalności liniowej — dylatometryczna analiza termiczna*, WAT, Warszawa, 1998.
- [5] A. J. PANAS, *Archives of Thermodynamics*, 24, 2003, 47-65.
- [6] G. GRIMVALL, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier Sc. Publ. B.V., Amsterdam, 1986.
- [7] S. WIŚNIEWSKI, T. WIŚNIEWSKI, *Wymiana ciepła*, WNT, Warszawa, 2000.
- [8] R. SCHULTZE, *Fizyka metali*, PWN, Warszawa, 1982.
- [9] C. Y. HO, R. E. TAYLOR, *Thermal Expansion of Solids*, ASM International, Materials Park, 1998.
- [10] G. RUFFINO, *Thermal Expansion Measurement by Interferometry*, in *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, red.: K. D. Maglič, A. Cezairliyan and V. E. Peletsky, Plenum Press, New York, 1984.
- [11] K. RAŽNJEVIĆ, *Tablice cieplne z wykresami*, WNT, Warszawa, 1966.
- [12] C. DE BOOR, *A Practical Guide to Splines*, Appl. Math. Sciences, 27, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [13] A. J. PANAS, *Archives of Thermodynamics*, 24, 4, 2003, 47-65.
- [14] A. J. PANAS, *Thermal Conductivity 27 / Thermal Expansion 15*, Wang H., Porter W. Eds., DEStech Publications, Inc., Lancaster PA, 2005, 584-594.
- [15] Y. S. TOULOUKIAN, C. Y. HO, *Properties of selected ferrous alloying elements*, CINDAS Data Series on Material Properties, III-1, McGRAW-Hill, New York, 1976.
- [16] G. K. WHITE, M. L. MINGES, *Int. J. Thermophysics*, 18, 5, 1997, 1269-1327.
- [17] A. J. PANAS, *High Temperatures — High Pressures*, 30, 1998, 683-688.

A. J. PANAS, J. TERPIŁOWSKI, T. MAJEWSKI

Investigations of thermal expansivity of a matrix phase of 90W-7Ni-3Fe sintered alloy

Abstract. Thermal expansion properties of 53Ni-23Fe-24W alloy have been discussed. The studies include experimental measurements, numerical processing of the obtained data and comparative analyses. The investigated material is a matrix phase of a 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy (WHA)

fabricated by liquid phase sintering. The coefficient of thermal linear expansion (CLTE) and the linear expansivity (LE) have been measured by laser interferometry preserving high thermal resolution on a thermal cycling. During the experiments, a maximum temperature of 1140°C was reached starting from a room temperature. The measurements revealed global thermal stability of the studied material. The experimental data has been fitted applying spline functions — the approximates for typical CLTE and LE thermal characteristics have been derived. The obtained results complement the results of thermal diffusivity and specific heat measurements that have been conducted within the same research project.

Keywords: thermal expansivity, thermophysical properties, tungsten heavy alloys, ballistic penetrators

Universal Decimal Classification: 669.017