



## Badania i analiza właściwości cieplno-fizycznych 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 doświadczalnych oraz kompleksowej analizy właściwości cieplno-fizycznych (termofizycznych) spieku o składzie 90% W, 7% Ni i 3% Fe. Badany materiał, wytwarzany metodą spiekania z udziałem fazy ciekłej, ma niejednorodną strukturę kompozytu dyspersyjnego z fazą wiążącą w postaci stopu o składzie 53% Ni, 23% Fe i 24% W wypełnioną quasi-sferycznymi cząstkami wolframu. W badaniach doświadczalnych określono charakterystyki termiczne ciepła właściwego w zakresie temperatury od  $-15^{\circ}\text{C}$  do  $600^{\circ}\text{C}$ , liniowej rozszerzalności cieplnej i wydłużenia względnego w zakresie od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $1120^{\circ}\text{C}$  oraz dyfuzyjności cieplnej w zakresie od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $670^{\circ}\text{C}$ . Doświadczenia wykonano za pomocą mikrokalorymetru skaningowego (DSC), dylatometru interferencyjnego oraz stanowiska do badań dyfuzyjności cieplnej metodą impulsowego powierzchniowego wymuszenia laserowego. W pracy przedstawiono reprezentatywne charakterystyki poszczególnych właściwości termofizycznych dla zakresu temperatury od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $600^{\circ}\text{C}$ , który odpowiada obszarowi wspólnemu dla wszystkich wykonanych doświadczeń. Analizę uzupełniono wynikami predykcji przewodności elektrycznej, a także dodatkowymi badaniami gęstości wykonanymi metodą wypornościową.

**Słowa kluczowe:** właściwości termofizyczne, dyfuzyjność cieplna, przewodność cieplna, liniowa rozszerzalność cieplna, ciepło właściwe, spieki ciężkie, metale ciężkie

**Symbole UKD:** 536.2

### Oznaczenia

$a$	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	dyfuzyjność cieplna
$c_p$	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
$e$	[C]	ładunek elementarny
$\dot{H}$	[W]	strumień entalpii

$k_B$	[eV · K <sup>-1</sup> ]	stała Boltzmannna
$l$	[m]	długość/wysokość/wymiar liniowy
$L$	[W · Ω · K <sup>-2</sup> ]	stała Lorentza
$m$	[kg]	masa
$p$	[Pa]	ciśnienie
$t$	[°C]	temperatura
$T$	[K]	temperatura bezwzględna
$\alpha^*$	[K <sup>-1</sup> ]	rozszerzalność cieplna liniowa odniesiona do długości początkowej
$\varepsilon$	[m · m <sup>-1</sup> ]	wydłużenie względne
$\lambda$	[W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	przewodność cieplna
$\lambda_{\text{He-Ne}}$	[nm]	długość fali promieniowania lasera
$\rho$	[kg · m <sup>3</sup> ]	gęstość
$\sigma$	[S · m <sup>-1</sup> ]	przewodność elektryczna właściwa
$\tau$	[s]	czas

## 1. Wprowadzenie

Metale ciężkie dzięki swoim specyficznym właściwościom mechanicznym znajdują szereg zastosowań specjalnych [1, 2]. Właściwości te są wynikiem mikrostruktury kształtowanej w procesie spiekania z udziałem fazy ciekłej. Jakkolwiek decydujące o późniejszych zastosowaniach są właściwości mechaniczne, to optymalizacja procesów wytwórczych o wybitnie cieplnym charakterze, a także ulepszanie konstrukcji wykorzystujących spieki, wymaga znajomości również właściwości cieplno-fizycznych (termofizycznych) tych materiałów.

W przypadku metali ciężkich w procesie spiekania uzyskuje się materiał kompozytowy, w którym twarde sferoidalne cząstki osnowy wolframowej (por. rys. 1) rozproszone są w plastycznej fazie wiążącej 53Ni-23Fe-24W [3, 4]. Z uwagi na fakt, że w kształtowaniu właściwości cieplnych ma udział zarówno osnowa, jak i wypełnienie kompozytu, istotna, z punktu widzenia technologii wytwarzania, jest znajomość właściwości termofizycznych obu faz. Niemniej ważne są również w tym zakresie względy czysto poznawcze — badany materiał jest modelowym przykładem kompozytu dyspersyjnego.

Właściwościom fazy wiążącej 53Ni-23Fe-24W poświęcono kilka wcześniejszych publikacji, a mianowicie prace [5, 6, 7]. W niniejszym opracowaniu przedstawiono natomiast wyniki badań doświadczalnych gęstości, rozszerzalności cieplnej, dyfuzyjności cieplnej i ciepła właściwego gotowego spieku ciężkiego 90W-7Ni-3Fe. Eksperymenty wykonano przy zastosowaniu tych samych, co w przypadku materiału osnowy, procedur pomiarowych. Do określenia charakterystyk termicznych badanych właściwości zastosowano procedury, w których wykorzystano aproksymację funkcjami sklejanymi (por. np. [5, 8]). Wyniki badań doświadczalnych

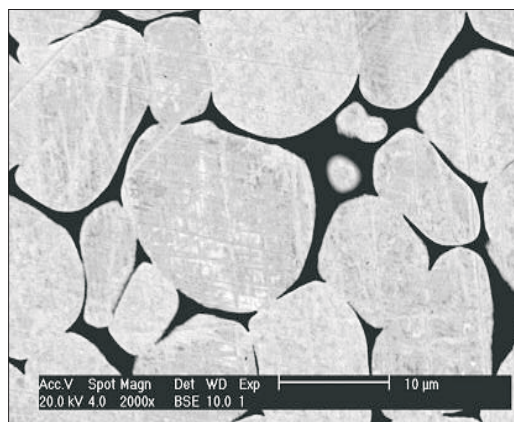
uzupełniono wynikami obliczeń przewodności cieplnej badanego materiału oraz wynikami predykcji przewodności elektrycznej. Zwięzły opis wykonywanych pomiarów, charakterystykę procedur opracowania danych oraz komplet uzyskanych wyników przedstawiono w dalszej części pracy.

## 2. Metodyka badań doświadczalnych

### 2.1. Przygotowanie próbek do badań

Badaniom poddano metal ciężki 90W-7Ni-3Fe. Próbkę do badań wykonano z mieszanki proszkowej, ujednorodnionej w młynku planetarnym Pulverisette 5/2 firmy Fritsch, stosując czas mieszania wynoszący 10 godzin. Otrzymaną mieszankę proszków poddano prasowaniu metodą prasowania izostatycznego na zimno (CIP) przy zastosowaniu prasy SO 5-7451-O firmy National Forge Europe, w elastycznych formach lateksowych. Kolejną operacją było wyżarzanie redukujące 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 i w czasie 60 minut, w piecu próżniowym NVS 1500/30. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano spiek 90W-7Ni-3Fe. Wykonano z niego próbki do badań dylatometrycznych, do pomiarów dyfuzyjności cieplnej i do badań mikrokalorymetrycznych. Zastosowana technologia wytwarzania zapewniła możliwość uzyskania materiału pozbawionego porów o jednorodnej strukturze.

Mikrostrukturę otrzymanego spieku pokazano na rysunku 1. Z tego materiału wykonano próbki pomiarowe do badań poszczególnych właściwości cieplnych.



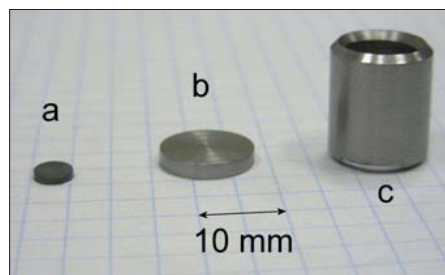
Rys. 1. Mikrostruktura badanego spieku 90W-7Ni-3Fe. Na ilustracji widoczne są jasne ziarna wolframu w ciemnej osnowie spieku 53Ni-23Fe-24 W

Badania ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej realizowano, wykorzystując próbki o kształcie dysku, pomiary rozszerzalności cieplnej przeprowadzono na próbce o kształcie tulejki. Wymiary badanych próbek podano w tabeli 1. Widok próbek przedstawia rysunek 2. Dodatkowe czynności przygotowawcze polegały na przyspawaniu mikrotermoelementów typu J do próbki dyfuzyjnościowej (średnica zastępcza drutów — ok. 0,03 mm; por. [7]) oraz przytwierdzeniu termoelementu typu K do pobocznicy próbki rozszerzalnościowej (średnica drutów 0,11 mm). W celu ułatwienia regulacji (justowania) interferometru na jednej z powierzchni podstaw tulejki dylatometrycznej dokonano nacięć, uzyskując występy zapewniające trójpunktowe podparcie zwierciadła interferometru (por. [5, 8, 9]).

TABELA 1

Wymiary badanych próbek spieku 90W-7Ni-3Fe i podstawowe dane wykonanych badań

Badany parametr	Oznaczenie/ Metoda badań	Wymiary [mm]			Zakres temperaturowy badań [°C]
		średnica zewnętrzna	średnica wewnętrzna	wysokość	
Ciepło właściwe	$c_p(t)$ /DSC	4,98	n.d.	1,12	-20÷600
Rozszerzalność cieplna	$\alpha^*(t)$ , $\varepsilon(t)$ /dylatometr interfer.	12,95	9,05	14,95	20÷1120
Dyfuzyjność cieplna	$a(t)$ /impulsowa, LF	12,7	n.d.	2,02	20÷670



Rys. 2. Widok badanych próbek: a) do badań mikrokalorymetrycznych ciepła właściwego; b) do określenia dyfuzyjności cieplnej metodą impulsowego nagrzewania laserowego; c) do pomiaru linowej rozszerzalności cieplnej metodą interferencyjną

## 2.2. Pomiary wagowe

Niezbędne do określenia efektów cieplnych i ciepła właściwego przy badaniach mikrokalorymetrycznych pomiary masy wykonywano za pomocą wagi laboratoryjnej Mettler-Toledo AT 261. Rozdzielczość pomiaru wynosiła 0,01 mg,

a deklarowana dokładność  $\pm 0,02$  mg. Za pomocą tej samej wagi uzupełnionej o specjalny zestaw elementów dodatkowych wykonano pomiary gęstości metodą wypornościową (por. [10]). Jako płynu odniesieniowego użyto wody destylowanej z dodatkiem środka zmniejszającego napięcie powierzchniowe. Badania wykonano przy temperaturze pokojowej, uwzględniając w obliczeniach efekty rozszerzalności cieplnej płynu.

### 2.3. Pomiary mikrokalorymetryczne — DSC

Badania ciepła właściwego przeprowadzono za pomocą mikrokalorymetru skaningowego Perkin-Elmer Pyris 1. Mikrokalorymetr skaningowy DSC (*differential scanning calorimetry*) Pyris 1 jest przystosowany do prowadzenia analiz termicznych różnego rodzaju. Wykorzystanie jako zasady pozyskania sygnału termicznego metody kompensacji strumienia ciepła uprzywilejowuje ten przyrząd w pomiarach ciepła właściwego [11]. Typowe pomiary wykonuje się na próbkach o masach od kilku do kilkudziesięciu miligramów dla materiałów o małej gęstości i pojedynczych setek miligramów dla materiałów o dużej gęstości i małym cieple właściwym. Przy doborze masy badanej próbki decydującym parametrem jest jej pojemność cieplna. Przyrząd skalibrowano zarówno dla pomiarów temperatury, jak i badania efektów cieplnych, wykorzystując standardowe procedury kalibracji. Jako wzorców użyto indu i cynku. Kalibrację wykonano dla szybkości (tempa) zmian temperatury 10 K/min.

W badaniach charakterystyk termicznych procesu skanowania, tzn. przy rejestracji krzywej skanowania termicznego DSC, wykorzystuje się informację o sygnale odniesienia. W terminologii kalorymetrycznej oznacza to uwzględnienie kształtu krzywej bazowej. Tę krzywą rejestrowano dla warunków dokładnie odpowiadających pomiarowi zasadniczemu przy pustych komorach pomiarowych, przykrytych standardowymi przykrywkami platynowymi. Zachowanie tych samych warunków oznacza przeprowadzanie pomiaru przy takiej samej, standardowej szybkości przepływu gazu inertnego — odwodnionego  $N_2$  — wynoszącej 20 ml/min, włączonym grzejniku ochronnym głowicy oraz po ustabilizowaniu się parametrów pracy głowicy w warunkach chłodzenia przez chłodziarkę Perkin-Elmer Intracooler 1.

Do wyznaczenia ciepła właściwego wykorzystano dokładniejszą metodę doświadczalnego określania pojemności cieplnej, a mianowicie metodę trzech krzywych [10, 11]. Jest to metoda pomiaru porównawczego (względne). Polega ona na wyznaczeniu, w trzech oddzielnych pomiarach, wartości różnicy strumienia entalpii (w warunkach eksperymentu jest to ciepło dostarczane do badanego układu) w funkcji temperatury dla:

- obydwu pustych komór  $\dot{H}_{bc}(T)$  (wyznaczenie linii bazowej),
- z badaną próbką w komorze pomiarowej oraz z pustą kapsułką w komorze odniesienia  $\dot{H}(T)$ ,

- dla materiału wzorcowego w komorze pomiarowej  $\dot{H}_{wz}(T)$  i pustej kapsułki w komorze odniesienia, o ile materiał wzorcowy jest zamknięty w kapsułce (wyznaczenie krzywej odniesienia).

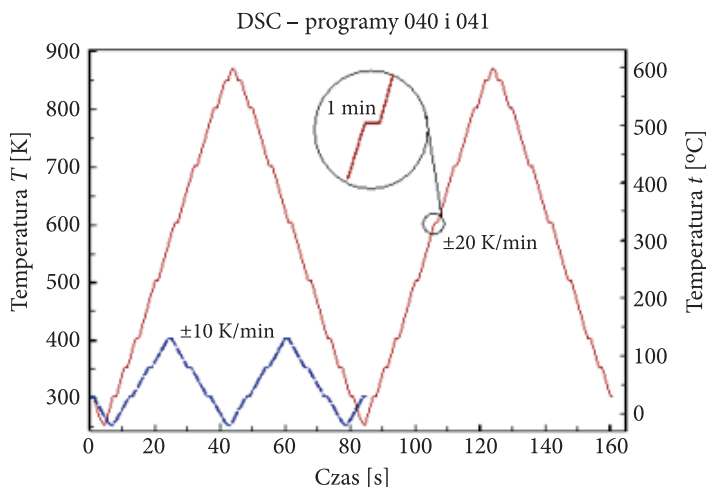
Wszystkie trzy sygnały są wyznaczone dla jednakowych nastaw przyrządu pomiarowego w celu zapewnienia identycznych warunków pomiaru. Mając powyższe zależności oraz znając charakterystykę pojemności cieplnej wzorca  $c_{p,wz}$ , jego masę  $m_{wz}$  oraz masę próbki  $m$ , ciepło właściwe można obliczyć ze wzoru

$$c_p(T) = c_{p,wz}(T) \frac{m_{wz} \dot{H}(T) - \dot{H}_{bz}(T)}{m \dot{H}_{wz}(T) - \dot{H}_{bz}(T)}. \quad (1)$$

Materiał stosowany na wzorec musi się charakteryzować stabilnością termiczną. Jego właściwości cieplne muszą być ściśle określone i znane. W danym przypadku użyto próbki szafirowej o masie 141,70 mg. Do opracowania sygnałów zastosowano standardowe oprogramowanie mikrokalorymetru z wprowadzonymi charakterystykami wzorca. We wcześniejszych badaniach ustalono, że są one tożsame z danymi publikacji [12].

Zalecenia literaturowe ograniczają możliwości mikrokalorymetrycznego pomiaru ciepła właściwego do procesów grzania (por. np. [11, 13]). W niniejszym przypadku zastosowano autorskie zmodyfikowane programy termiczne badań przedstawione na rysunku 3. Modyfikacja polegała na przyjęciu sekwencyjnego liniowego grzania lub chłodzenia z izotermicznymi przerwami procesu. Dzięki temu możliwe było uzyskanie wiarygodnych wyników pomiarów zarówno z procesów grzania, jak i chłodzenia (por. [10, 14]). Zastosowanie procedur aproksymacyjnych przy opracowaniu bezpośrednich wyników obliczeń pozwala na zidentyfikowanie charakterystyki termicznej ciepła właściwego z dużą dokładnością. W pomiarach testowych, wykonanych dla próbek materiałów o znanych właściwościach, uzyskano zgodność wyników badań na poziomie 0,7% (w zakresie temperatury od 20°C do 530°C — 0,5%, a w zakresie od -20°C do 600°C — 0,9%) [14]. Możliwa do uzyskania, deklarowana przez producenta, dokładność pomiaru ciepła właściwego przy grzaniu wynosi 0,7% [11]. Oszacowania własne, uwzględniające z jednej strony odejście od typowych właściwości materiałowych badanych próbek, z drugiej zaś strony biorące pod uwagę potrzebę wykonywania badań w procesach chłodzenia, wskazują, że dokładność pomiaru ciepła właściwego przy zastosowaniu odpowiedniego reżimu badań nie powinna być gorsza niż 2%.

W celu określenia wpływu historii stanu cieplnego materiału nie ograniczono się do pomiaru pojedynczego, lecz cykl badań powtórzono (por. rys. 3). Podobnie również powtórzono badania niskotemperaturowe ze zmniejszoną szybkością zmian temperatury (rys. 3 — program 041). Podczas wykonywania badań przy zbyt dużych szybkościach zmian, zaprogramowanych na 20 K/min, stwierdzono,



Rys. 3. Programy termiczne badań mikrokalorymetrycznych składające się z etapów liniowego grzania/chłodzenia przedzielonych izotermicznymi przystankami do stabilizacji warunków wymiany ciepła komory pomiarowej [14]: 040 — wysokotemperaturowy o szybkości zmian temperatury  $\pm 20$  K/min, 041 — niskotemperaturowy z tempem grzania/chłodzenia  $\pm 10$  K/min

że przekroczone zostały ograniczenia przyrządowe uwarunkowane wydajnością odprowadzania ciepła od głowicy pomiarowej.

## 2.4. Pomiary dylatometryczne

Do badań rozszerzalności cieplnej liniowej wykorzystano zmodyfikowaną metodę interferencyjną. Dokładny opis metody i stanowiska dylatometrycznego podano w opracowaniu [9]. Zastosowana metoda jest metodą pomiaru bezpośredniego absolutnego. W wysokorozdzielczych termicznie pomiarach określa się charakterystyki termiczne (czyli zależności temperaturowe) rozszerzalności liniowej odniesionej do długości początkowej [9, 15]

$$\alpha^*(T) \equiv \frac{1}{l(T_0)} \left[ \frac{\partial l(T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{l_0} \left[ \frac{\partial l(T)}{\partial T} \right]_p \quad (2)$$

oraz wydłużenia względnego badanej próbki definiowanego jako

$$\varepsilon(T) \equiv \frac{l(T) - l(T_0)}{l(T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (3)$$

ale w eksperymencie wyznaczanego zgodnie z zależnością

$$\varepsilon(T) = \int_{T_0}^T \alpha^*(\xi) d\xi, \quad (4)$$

gdzie  $l(T)$  jest długością badanej próbki w temperaturze  $T$ . Ponieważ próbka stanowi bazę interferometru pomiarowego, więc pomiar zmian długości sprowadza się do śledzenia zmian obrazu interferencyjnego [9]. Przy automatycznym zliczaniu prążków interferencyjnych rozszerzalność cieplna liniowa jest z reguły obliczana w przedziałach  $dT_i$  odpowiadających dyskretnej zmianie długości badanej próbki wg wzoru:

$$dl_m = (-1)^m \frac{\lambda_{\text{He-Ne}}}{4} = (-1)^m \frac{632,8}{4} [\text{nm}] = (-1)^m 158,2 [\text{nm}], \quad m = 0 \vee 1. \quad (5)$$

Umożliwia to obliczenie różnicowego przybliżenia rozszerzalności cieplnej liniowej

$$\alpha^*_{|T_i}^{T_i+dT_i} = \frac{1}{l(T_0)} \frac{l(T_i + dT_i) - l(T_i)}{dT_i} = \frac{1}{l(T_0)} \frac{dl_m}{dT_i}, \quad (6)$$

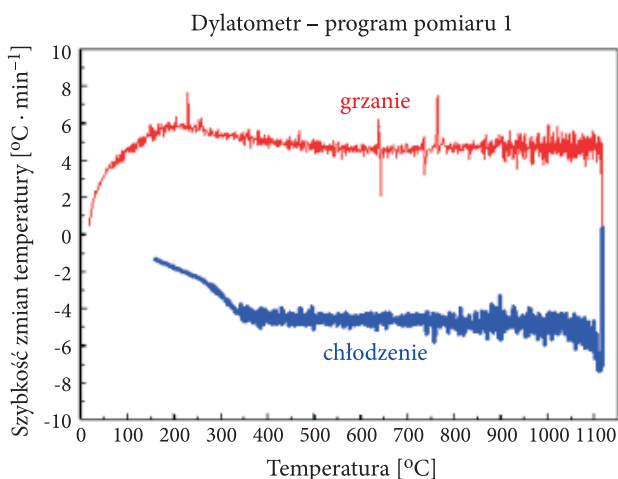
gdzie:  $i$  jest numerem prążka, natomiast  $m = 0$ , gdy próbka się wydłuża,  $m = 1$  przy zmniejszaniu się długości próbki. Parametr  $m$  jest dobierany programowo podczas opracowywania danych.

Przy standardowych badaniach rozszerzalności z wykorzystaniem omawianego stanowiska możliwe jest wyznaczenie wydłużenia względnego z błędem względnym nieprzekraczającym 1,5% oraz uzyskanie zgodności charakterystyk aproksymacyjnych liniowej rozszerzalności cieplnej z danymi literaturowymi badanych materiałów referencyjnych nie gorszej niż 2% [9]. W badaniach próbki z czystej miedzi zanotowano odstępstwa aproksymowanych danych rozszerzalności cieplnej liniowej mniejsze od 1% przy temperaturze nieprzekraczającej 530°C [10]. Należy dodać, że dokładność bezpośredniego określenia rozszerzalności liniowej zależy od takich czynników, jak np. właściwości termofizyczne materiału badanej próbki, wielkość przedziału uśredniania  $dT_i$ , długość próbki itd. Każdy przypadek wymaga indywidualnego potraktowania. Dla przykładu można podać, iż w testach z wykorzystaniem wzmiankowanej próbki z Cu, przy zachowaniu rozdzielczości poniżej 1 K, rozrzut punktów pojedynczych pomiarowych na ogół nie przekracza  $\pm 2,5\%$ .

Badania rozszerzalności cieplnej przeprowadzono w trybie wymuszenia cyklicznego (por. [9]). Tak jak w przypadku badań mikrokalorymetrycznych, starano się określić wpływ historii cieplnej materiału na otrzymywane wyniki. Dodatkową przesłanką konieczności powtórzenia pomiarów były wyniki wcześniejszych badań właściwości fazy wiążącej spieku (por. [5, 6]). W badaniach tych stwierdzono występowanie co najmniej dwóch przemian, z których jedna ma prawdopodobnie charakter magnetyczny; rodzaju drugiej nie określono (por. [7]). W związku z powyższym, pomiary rozszerzalności cieplnej liniowej i wydłużenia względnego próbki z 90W-7Ni-3Fe powtórzono czterokrotnie [8]. Zakres temperatury badań



wynosił od 20°C do 1120°C. Rejestracji sygnałów dokonywano zarówno przy nagrzewaniu jak i podczas chłodzenia próbki. Typowy program zmian temperatury przedstawiono na rysunku 4. Podobnie jak w przypadku badań fazy wiążącej [5] do pomiaru temperatury zastosowano termoelementy typu K o średnicy drutów ok. 0,1 mm przytwierdzone do pobocznicy próbki. Więcej szczegółowych informacji dotyczących dylatometru interferencyjnego i pomiarów rozszerzalności cieplnej podano w opracowaniach [5] i [9].



Rys. 4. Program termiczny przykładowego pomiaru dylatometrycznego w postaci charakterystyki różniczkowej zmian temperatury (szybkość zmian temperatury w funkcji temperatury)

## 2.5. Pomiary dyfuzyjności cieplnej

Badania dyfuzyjności cieplnej przeprowadzono metodą powierzchniowego nagrzewania impulsowego z pomiarem różnicowym temperatury płaskich powierzchni badanej próbki dyskowej (por. rys. 2). Dokładny opis metody zawiera publikacja [7]. Metoda ta stanowi modyfikację klasycznej metody impulsowej Parkera [16]. W pomiarach dyfuzyjności cieplnej badany jest proces wyrównywania się temperatury w próbce po zaadsorbowaniu przez jedną z jej powierzchni energii. Wykorzystane w metodzie zmodyfikowanej matematyczne rozwiązanie stosownego problemu przewodzenia ciepła charakteryzuje się szybszą zbieżnością szeregu, którym jest reprezentowane [17]. W takim przypadku łatwiejsze staje się zapewnienie warunków pomiaru zgodnych z założeniami wykorzystywanej metody. Metoda ta zalicza się do metod absolutnych o dyskretnym charakterze wyników. W przeciwieństwie jednak do dwóch poprzednich przypadków, w których badania wykonywane były podczas ciągłego nagrzewania lub chłodzenia próbki, pomiary dyfuzyjności przeprowadzane są pojedynczo po każdorazowym ustaleniu się warunków termicznych. Zależność

dyfuzyjności cieplnej od temperatury ustalono na podstawie zbioru punktów pomiarowych. Do obliczeń dyfuzyjności cieplnej stosowano zależność [7, 17]

$$a_n = \frac{l_0^2}{\pi^2 \tau_c}, \quad (7)$$

gdzie  $\tau_c$  oznacza czas charakterystyczny procesu wyrównywania się temperatury próbki, natomiast  $l_0$  oznacza grubość próbki w temperaturze pokojowej. Obliczeniowe wartości dyfuzyjności (7) nie uwzględniają zjawiska rozszerzalności cieplnej i wymagają korekcji do postaci

$$a = \frac{l(T)^2}{\pi^2 \tau_c} = \frac{l_0^2 [1 + \varepsilon(T)]^2}{\pi^2 \tau_c}. \quad (8)$$

Wyznaczenie rzeczywistej wartości dyfuzyjności cieplnej badanej próbki wymaga zatem znajomości charakterystyki termicznej wydłużenia względnego materiału, z którego jest ona wykonana. Przy odpowiedniej realizacji eksperymentu całkowity błąd względny pomiaru dyfuzyjności cieplnej może być mniejszy od 3% (por. [7]).

Ze względu na dyskretny charakter wyników pomiaru dyfuzyjności podczas badań metodą impulsową utrudnione jest określenie wpływu historii jej stanu cieplnego na uzyskiwane rezultaty. Ponadto sam pomiar wiąże się z zaburzeniem lokalnej równowagi termicznej próbki. Stanowi to przyczynę rozrzutu punktów pomiarowych przekraczającego deklarowaną dokładność badań. Zasadne jest zatem stosowanie do opracowywania wyników odpowiednich procedur aproksymacyjnych wykorzystujących dane pomiarów innych właściwości termofizycznych stanowiących źródła informacji uzupełniające.

Do pomiaru temperatury próbki oraz pomiaru różnic temperatury zastosowano miniaturowe termoelementy typu J o średnicy drutów 0,05 mm. Termoelementy zostały przyspawane do powierzchni próbki dyskowej metodą zgrzewania elektroiskrowego.

## 2.6. Dodatkowe badania właściwości magnetycznych

Ze względu na to, że badany spiek, podobnie jak i stop fazy wiążącej 53Ni-23Fe-24W (por. [6, 7]), charakteryzuje się w temperaturze pokojowej właściwościami ferromagnetycznymi, wykonano również badania orientacyjnego położenia punktu Curie. Do pomiarów wykorzystano dedykowane stanowisko pomiarowe. Opis stanowiska i metody badań zawiera publikacja [7]. Badano próbkę „dyfuzyjnościową” (por. rys. 2b) z termoelementem typu K o średnicy drutów 0,05 mm, przyspawanym do powierzchni bocznej. Pomiar polegał na obserwacji zachowania się próbki przy zbliżaniu do niej magnesu stałego. Kontrola stanu magnetycznego próbki była dokonywana podczas kolejnych cykli ogrzewania i chłodzenia.

### 3. Wyniki badań doświadczalnych

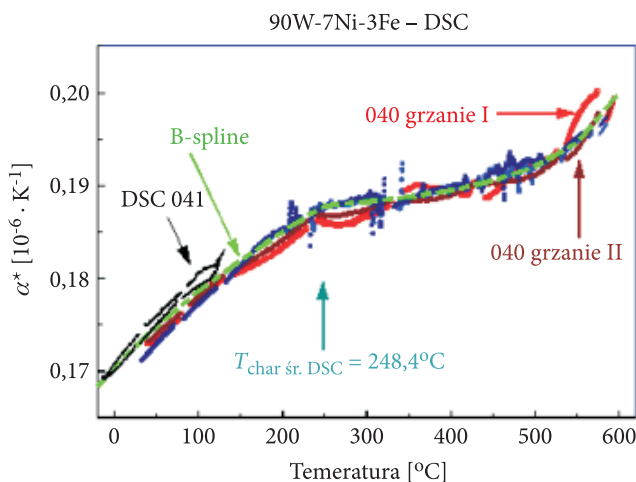
Przed przystąpieniem do badań charakterystyk termicznych ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i dyfuzyjności cieplnej wykonano pomiary gęstości metodą wypornościową na wszystkich trzech dostępnych próbkach spieku 90W-7Ni-3Fe. Pomiary przeprowadzono w temperaturze ok. 20°C po wyrównaniu się temperatury cieczy odniesieniowej z otoczeniem. Z uwagi na fakt, że przy próbkach o małych wymiarach występuje zwiększone ryzyko popełnienia błędu związanego z niecałkowitym zwilżeniem powierzchni badanej próbki, każdy pomiar powtórzono kilkakrotnie. Wyniki badań w postaci wartości średnich przedstawiono w tabeli 2. Dane te stanowią uzupełnienie wyników pomiaru wymiarów liniowych badanych próbek zaprezentowanych w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono średnią arytmetyczną ważoną gęstości trzech próbek 90W-7Ni-3Fe, która wyniosła 15849,8 kg m<sup>-3</sup>. Dodatkowo wykonano również badania gęstości próbki mikrokalorymetrycznej wzorcowej z szafiru. Zgodność uzyskanego rezultatu z danymi literaturowymi (por. np. [19]) stanowi potwierdzenie poprawności zastosowanych procedur pomiarowych.

TABELA 2  
Wyniki pomiarów gęstości

Próbka	Gęstość $\rho$
	[kg · m <sup>3</sup> ]
90W-7Ni-3Fe DSC	16331,3
90W-7Ni-3Fe dylat.	15779,0
90W-7Ni-3Fe LF	16064,0
Średnia ważona pomiarów gęstości	15849,8
szafir (DSC — ref.)	3958,7

Pomiary ciepła właściwego przeprowadzono zgodnie z opisaną wcześniej metodyką z zastosowaniem dwóch programów wymuszenia cieplnego: wysokotemperaturowego 040 i dodatkowego niskotemperaturowego 041 (rys. 3). Z bezpośrednich wyników usunięto fragmenty danych „rozbiegowych” odpowiadające początkowym fazom każdego pojedynczego procesu grzania lub chłodzenia (por. [10, 14]). Te rezultaty odpowiadają nieustabilizowanym, pozamodelowym, warunkom wymiany ciepła. Pominięto również wyniki z cykli programu 040 z przedziału [-20°C, 30°C] ze względu na przekroczenie ograniczeń metrologicznych przyrządu. Rezultaty wykorzystane do obliczeń aproksymacyjnych przedstawiono na rysunku 5. Analizując wstępnie wyniki pomiarów, można wyraźnie zidentyfikować

załamanie charakterystyk wartości ciepła właściwego blisko temperatury 250°C. Dokładniejsza analiza danych numerycznych pozwala na określenie temperatury przemiany przy grzaniu na 249,5°C, a przy chłodzeniu 247,3°C. Brak efektów niezerowej wartości entalpii (ciepła) przemiany nie pozwala na zaliczenie przemiany do przemian I rodzaju [20]. Biorąc natomiast pod uwagę informacje na temat ferromagnetycznych właściwości badanego materiału [21], sformułowano wstępną hipotezę o magnetycznym charakterze przemiany.



Rys. 5. Wyniki mikrokalorymetrycznego (DSC) pomiaru ciepła właściwego spieku 90W-7Ni-3Fe z zaznaczonym przebiegiem aproksymującej je funkcji sklepanej (B-spline)

Charakterystyki aproksymacyjne ciepła właściwego wyznaczono za pomocą procedur aproksymacji funkcjami sklepanymi typu B (por. [22]). Aproksymowano zbiorcze wyniki grzania i chłodzenia z powtarzanych cykli (drugie grzanie i drugie chłodzenie) obu procesów: 040 i 041. W ten sposób pominięto ewentualne efekty tzw. pierwszego grzania. Zastosowano funkcje trzeciego stopnia z węzłami stałymi. W celu wymuszenia nieciągłości pierwszej pochodnej w punkcie przemiany fazowej, węzeł ulokowany na pozycji odpowiadającej temperaturze 248,4°C potrojono. Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 3, nanosząc je również na wykres z rysunku 5. Względne różnice między otrzymaną krzywą i aproksymowanymi danymi nie przekraczają ok. 2,5% w całym zakresie temperaturowym badań DSC.

Przy badaniach rozszerzalności cieplnej liniowej zauważono w pobliżu temperatury 700°C już w pierwszym pomiarze efekty przemiany fazowej noszącej cechy odwracalnej przemiany II rodzaju (por. [10, 20]). Rozpoznanie przemiany zdaje się potwierdzać analiza różniczkowej charakterystyki wymuszenia cieplnego z rysunku 4 — charakterystyka nie zawiera wyraźnych znamion tzw. ciepła utajonego przemiany. Efekty przemiany nasiliły się podczas kolejnych pomiarów, co polegało na wyostreniu

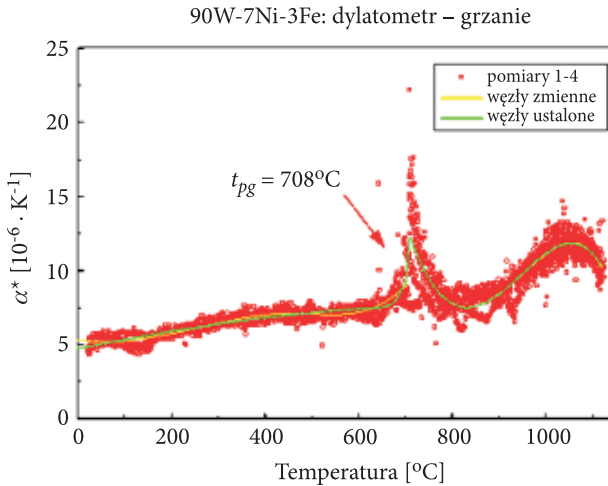
TABELA 3

Wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych charakterystyki  
aprosymacyjne właściwości speku 90W-7Ni-3Fe

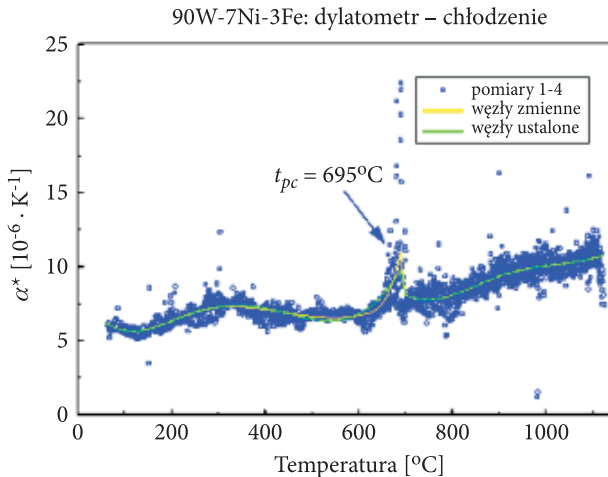
$t$ [°C]	$c_p$ [J · g <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$\alpha^*$ <sub>grzanie</sub> [10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$\alpha^*$ <sub>chłodz.</sub> [10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon_{\text{sr g. ch.}}^*$ [mm · m <sup>-1</sup> ]	$a$ [10 <sup>-6</sup> · m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [kg · m <sup>-3</sup> ]
-20	0,16845			-0,1953	18,73	15859,1
0	0,17040	4,750		-0,0986	18,72	15854,5
20	0,17225	4,875		0,0000	18,70	15849,8
50	0,17482	5,058	6,420	0,1516	18,67	15842,6
100	0,17864	5,353	5,7000	0,4142	18,62	15830,1
150	0,18200	5,636	5,787	0,6891	18,57	15817,1
200	0,18505	5,903	6,312	0,9762	18,52	15803,4
<u>250</u>	0,18784	6,156	6,908	1,2756	18,48	15789,2
300	0,18826	6,393	7,272	1,5873	18,83	15774,4
350	0,18877	6,612	7,361	1,9113	19,18	15759,1
400	0,18948	6,815	7,198	2,2476	19,52	15743,2
450	0,19053	6,999	6,831	2,5961	19,87	15726,7
500	0,19202	7,163	6,4638	2,9569	20,22	15709,6
550	0,19458	7,308	6,366	3,3301	20,57	15692,0
600	0,19987	7,432	6,805	3,7154	20,91	15673,8
650		7,536	8,050	4,1131	21,26	15655,0
<u>695</u>		8,857	8,163			
700		9,269	8,087	4,5231	21,61	15635,7
<u>708</u>		12,467	7,984			
750		9,503	7,773	4,9453		15615,8
800		7,787	8,072	5,3798		15595,4
850		7,582	8,691	5,8266		15574,4
900		8,405	9,343	6,2857		15552,8
950		9,773	9,787	6,7571		15530,7
1000		11,142	10,055	7,2407		15508,0
1050		11,837	10,270	7,7366		15484,8
1100		11,164	10,557	8,2449		15461,0
1120		10,357	10,7186	8,4516		15451,3

\* Kursywą oznaczono dane ekstrapolowane poza przedział badań doświadczalnych; podkreślenia odpowiadają orientacyjnej temperaturze zidentyfikowanych przemian.

wyraźnych pików charakterystyki  $\alpha^*(t)$  uwidocznionych na rysunku 6 i 7. Ilustracje te przedstawiają wyniki wszystkich wykonanych pomiarów. Położenie pików przyjęto na poziomie  $708^\circ\text{C}$  przy grzaniu i  $695^\circ\text{C}$  przy chłodzeniu. Różnica pomiędzy temperaturami przejścia może w dużej części odpowiadać efektom gradientu temperatury w badanej próbce z termoelementem pomiarowym (por. [10]). W badaniach



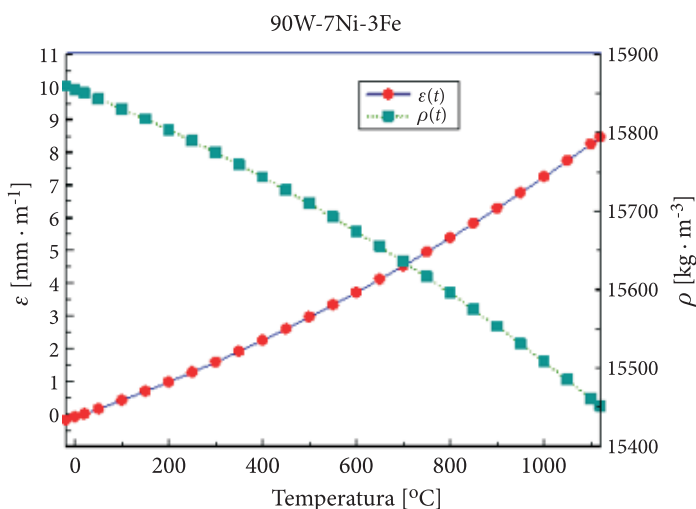
Rys. 6. Wyniki badań dylatometrycznych w postaci nałożonych na siebie wyznaczonych wartości rozszerzalności cieplnej liniowej  $\alpha^*$  z etapu grzania wszystkich czterech pomiarów wraz z przebiegami aproksymacyjnych funkcji sklepanych (por. [8])



Rys. 7. Wyniki badań dylatometrycznych w postaci nałożonych na siebie wyznaczonych wartości rozszerzalności cieplnej liniowej  $\alpha^*$  z etapu chłodzenia wszystkich czterech pomiarów wraz z przebiegami aproksymacyjnych funkcji sklepanych (por. [8])

dylatometrycznych nie zaobserwowano natomiast efektów poprzednio omawianej przemiany niskotemperaturowej w pobliżu temperatury 250°C. Dokładniejszy opis badań dylatometrycznych i ich wyników podano w publikacji [8]. Tam też przedstawiono dokładne informacje dotyczące procedur aproksymacyjnych. Podobnie jak w przypadku ciepła właściwego, do przybliżenia zastosowano funkcje sklepane typu B trzeciego stopnia i zwielokrotnienie węzłów w celu odzwierciedlenia nieciągłości pierwszej pochodnej. Wyniki obliczeń, odrębne dla charakterystyki grzania oraz chłodzenia, przedstawiono w tabeli 3.

Po wykonaniu stosownych obliczeń wyznaczono również charakterystyki wydłużenia względnego  $\varepsilon$  w funkcji temperatury. Uwidoczniły one słabą histerezę wydłużenia w zakresie od około 200°C do około 750°C (por. [10]). Do prezentacji w ramach niniejszego opracowania wybrano jednak zastępczą charakterystykę wydłużenia wspólną dla obu etapów. Wyniki grzania i chłodzenia aproksymowano wspólną parabolą, a rezultaty obliczeń przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 8.



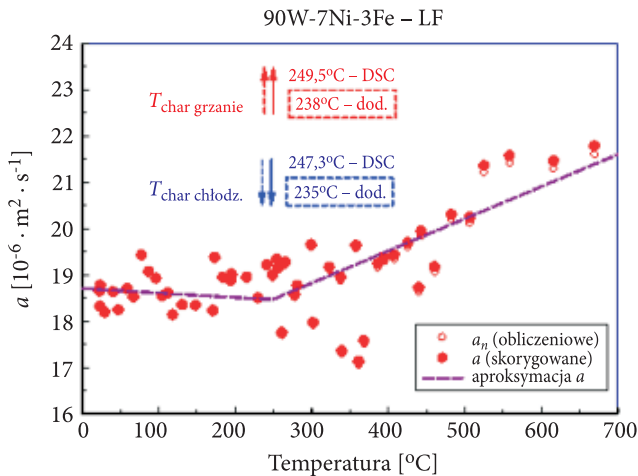
Rys. 8. Przebieg obliczeniowej aproksymacyjnej charakterystyki termicznej wydłużenia względnego  $\varepsilon(t)$  oraz wyznaczone przy jej użyciu (skorygowane rozszerzalnościowo) wartości gęstości badanego spieku 90W-7Ni-3Fe w funkcji temperatury  $\rho(t)$

Charakterystykę  $\varepsilon(t)$  wykorzystano następnie do określenia zmian gęstości z temperaturą (tab. 3 i rys. 8) według wzoru

$$\rho(t) = \frac{\rho(t = 20^\circ\text{C})}{[1 + \varepsilon(t)]^3} \quad (9)$$

oraz do skorygowania wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej zgodnie z zależnością (8).

Otrzymane w wyniku kolejnych eksperymentów rezultaty pomiaru dyfuzyjności cieplnej próbki spieku 90W-7Ni-3Fe przedstawiono na rysunku 9. Do aproksymacji wyników zastosowano funkcje sklepane stopnia pierwszego. Decyzję o dwukrotnym obniżeniu stopnia funkcji sklepanych podjęto, podobnie jak i w przypadku badań materiału fazy wiążącej 53Ni-23Fe-24W (por. [7]), w celu uniknięcia niejednoznaczności przy ewentualnej ekstrapolacji danych do obszaru wysokotemperaturowego. Ponieważ zakres temperatury badań obejmował przemianę zaobserwowaną w badaniach DSC, przy aproksymacji zadano stosowne więzy wymuszające odzwierciedlenie przemiany na charakterystyce. Wyniki obliczeń dla skorygowanych rozszerzalnościowo danych dyfuzyjności cieplnej przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 9.



Rys. 9. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej z zaznaczeniem wartości temperatury charakterystycznej przemiany niskotemperaturowej określonej dwoma sposobami: mikrokalorymetrycznie (DSC) i w badaniach reakcji próbki na zbliżanie magnesu trwałego (przerwana linia ramek i strzałek)

Identyfikację mikrokalorymetryczną przemiany niskotemperaturowej w pobliżu temperatury 250°C uzupełniono dodatkowymi badaniami stanu magnetycznego próbki „dyfuzyjnościowej”. Ustalono, że próbka przestaje reagować na magnes przy 238°C, natomiast właściwości magnetyczne powracają po obniżeniu jej temperatury do 235°C (por. rys. 9). Wartości te różnią się o ok. 10 K od danych identyfikacji DSC. Biorąc pod uwagę różnice wymiarów badanych próbek (por. rys. 1) i różnice technologii badań, uzyskany wynik należy uznać za zadowalający. Badania stanu magnetycznego dostarczyły dodatkowych przesłanek pozwalających ustalić magnetyczny charakter badanej przemiany. Niestety, w toku badań nie udało się jednoznacznie określić charakteru przemiany zachodzącej w materiale testowanego spieku przy ok. 700°C.



#### 4. Opracowanie i analiza uzyskanych wyników

Do określania przewodności cieplnej dobrych przewodników ciepła powszechnie stosowana jest procedura badań pośrednich [24]. Polega ona na obliczeniu wartości tego parametru z przekształconej zależności definicyjnej dyfuzyjności cieplnej przedstawionej w postaci:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (10)$$

występującej jako współczynnik we wzorze Fouriera-Kirchoffa nieustalonego przewodzenia ciepła [25]. Przyjmując założenia dużej rozdzielczości termicznej<sup>1</sup> każdego pomiaru i stosunkowo słabej zależności poszczególnych właściwości od temperatury, za poprawne można uznać stosowanie wzoru

$$\lambda(t) = \rho(t) a(t) c_p(t). \quad (11)$$

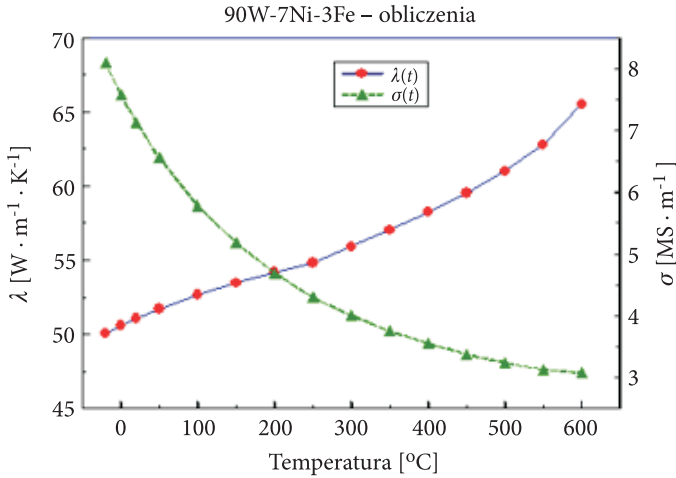
Wyniki obliczeń przewodności cieplnej badanego spieku 90W-7Ni-3Fe przy wykorzystaniu charakterystyk aproksymacyjnych z tabeli 3 zamieszczono w tabeli 4 oraz zobrazowano na rysunku 10.

TABELA 4

Obliczeniowe wartości przewodności cieplnej i wyniki predykcji przewodności elektrycznej właściwej badanego spieku 90W-7Ni-3Fe

$t$ [°C]	$\lambda$ [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [10 <sup>6</sup> · S · m <sup>-1</sup> ]	$t$ [°C]	$\lambda$ [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [10 <sup>6</sup> · S · m <sup>-1</sup> ]
-20	50,05	8,103	300	55,92	3,998
0	50,56	7,586	350	57,05	3,752
20	51,04	7,136	400	58,24	3,546
50	51,70	6,556	450	59,54	3,375
100	52,65	5,782	500	60,99	3,233
150	53,45	5,177	550	62,80	3,127
200	54,16	4,691	600	65,52	3,075
<u>250</u>	54,82	4,294	$L = 2,44 \cdot 10^{-8}$ [W · Ω · K <sup>-2</sup> ]		

<sup>1</sup> Odpowiada to założeniu o małych przyrostach temperatury w badaniach metodami stanu nieustalonego lub o małych różnicach temperatury pomiędzy kolejnymi pomiarami i małych różnicach temperatury w badanej próbce przy metodach badań w stanach quasi-ustalonych (por. [9]).



Rys. 10. Wyniki obliczeń przewodności cieplnej z danych skorygowanych rozszerzalnościowo i oszacowania przewodności elektrycznej właściwej przy wykorzystaniu prawa Wiedemanna-Franza z wartością parametru  $L = 2,44 \cdot 10^{-8} [\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}]$

Z uwagi na fakt, że w ramach badań doświadczalnych nie powiodły się próby określenia przewodności elektrycznej spieku, postanowiono dokonać próby oszacowania tego parametru. W obliczeniach wykorzystano prawo Wiedemanna-Franza-Lorentza [9, 25, 26, 27]

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \Rightarrow \sigma = \frac{\lambda(t)}{L(t + 273,15)}, \quad (12)$$

gdzie  $L = 2,44 \cdot 10^{-8} [\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}]$ , otrzymując rezultaty przedstawione w tabeli 4 (patrz również rys. 10). Obliczona dla temperatury pokojowej wartość przewodności elektrycznej  $7,136 \cdot 10^6 \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  mieści się w przedziale wartości przewodności elektrycznej właściwej metali ciężkich o podobnym składzie, wynoszącym  $5,56 \cdot 10^6 \div 0,0 \cdot 10^6 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (por. [21] s 274). Wyznaczoną charakterystykę przewodności elektrycznej można zatem uznać za wiarygodną.

Uwzględniając mechanizmy zjawisk kształtujących właściwości cieplno-fizyczne materiałów wieloskładnikowych za obowiązujące, można uznać zasadę superpozycji [26, 28]. Zgodnie z tą zasadą postanowiono oszacować wartości gęstości, ciepła właściwego i rozszerzalności cieplnej liniowej badanego materiału dla temperatury pokojowej. Porównanie wyników obliczeń z danymi pomiarów przedstawiono w tabeli 5. W stosunku do przewidywanych wartości zmierzona gęstość badanego spieku jest niższa o ok. 8%, ciepło właściwe wyższe o ok. 4%, a rozszerzalność cieplna liniowa wyższa o ok. 2%. Pomimo tych różnic uzyskane wyniki można uznać za zadowalające w kontekście stwierdzonych ferromagnetycznych właściwości

TABELA 5

Porównanie wyników obliczeń szacunkowych wartości poszczególnych parametrów spieku 90W-7Ni-3Fe na podstawie deklarowanego składu i danych literaturowych składników [18, 29] (por. również [19, 21, 23]) z danymi pomiarów

Pierwiastek/ Materiał	$\rho(293\text{ K})$	$c_p(293\text{ K})$	$\alpha^*(293\text{ K})$	Udział
	[kg · m <sup>3</sup> ]	[J · g <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	[10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> ]	[% wag.]
W	19300	0,134	4,42	90
Ni	8900	0,440	13,0	7
Fe	7860	0,448	11,68	3
90W-7Ni-3Fe	17148,5	0,1648	6,05	—
pomiar				
90W-7Ni-3Fe	15849,8	0,1722	6,20 <sup>(1)</sup>	

<sup>(1)</sup> Średnia z grzania i chłodzenia wyznaczona z różniczkowania krzywej wydłużenia względnego.

zarówno fazy wiążącej 53Ni-23Fe-24W, jak i finalnego produktu w postaci spieku 90W-7Ni-3Fe. Niższe od przewidywanych wartości gęstości i wyższe wartości ciepła właściwego mogą świadczyć o mniejszej niż deklarowana zawartości pierwiastka ciężkiego, jakim jest wolfram, lub o większej porowatości spieku. Z oszacowań wynika, że w tym drugim przypadku porowatość mogła sięgać 4,5%. Hipotezy te wymagają sprawdzenia w dodatkowych badaniach.

Oceniając zbiorczo wszystkie wyniki badań i oszacowań, można stwierdzić, że badany materiał, w przypadku wartości ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i gęstości, wykazuje podobieństwo wartości parametrów do odpowiednich wartości składnika dominującego, czyli wolframu. Przewodności cieplna i elektryczna spieku są o ponad połowę mniejsze od odpowiednich przewodności dominującego składnika, czyli wolframu przy temperaturze pokojowej. W sposób, który jest typowy dla materiałów amorficznych (por. [25]), przewodność cieplna spieku rośnie ze wzrostem temperatury. Dotyczy to całego przebiegu prezentowanych charakterystyk termicznych. Tendencje zmian charakterystyk termicznych ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i gęstości można uznać za typowe, z wyłączeniem obszarów wykrytych przemian fazowych. Wartości temperatury charakterystycznej poszczególnych przemian (por. rys. 6, 7, 9) i natura przemiany zachodzącej w pobliżu temperatury 700°C są trudne do zinterpretowania. Ponieważ właściwości magnetyczne są kształtowane przez ferromagnetyczne składniki badanego stopu ciężkiego, więc naturalne jest odniesienie się do właściwości tych składników, a dokładniej rzecz biorąc do właściwości stopów podwójnych Fe-Ni. Porównanie charakterystyk rozszerzalności cieplnej [30] i ciepła właściwego [31] stopów Fe-Ni wykazuje podobieństwo cech przemiany wysokotemperaturowej

trzech stopów do dyskutowanej przemiany spieku 90W-7Ni-3Fe. Temperatura punktu Curie dla stopu 70Ni-30Fe wynosi jednak ok. 600°C (por. [31, 32]), co jest wartością o ok. 100°C mniejszą od temperatury charakterystycznej zidentyfikowanej przemiany wysokotemperaturowej i o ok. 350°C większą od temperatury charakterystycznej przemiany niskotemperaturowej.

## 5. Podsumowanie

W trakcie przeprowadzonych badań doświadczalnych spieku 90W-7Ni-3Fe określono zależności temperaturowe kluczowych właściwości cieplno-fizycznych, to znaczy ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i dyfuzyjności cieplnej. Zależności funkcyjne do reprezentacji poszczególnych charakterystyk zostały wyznaczone przy użyciu technik aproksymacji funkcjami sklejanymi. Zastosowanie funkcji sklepanych pozwala na odtworzenie osobliwości odpowiadających zaobserwowanym przemianom fazowym. Podczas analizy wyników doświadczeń zidentyfikowano dwie przemiany fazowe: w pobliżu temperatury 250°C i 700°C, obie noszące cechy odwracalnych przemian wyższego (najprawdopodobniej II) rzędu. Pierwszej z wymienionych przypisano właściwości przemiany magnetycznej odpowiadającej utracie właściwości ferromagnetycznych przy podgrzewaniu próbki. Uwzględniono przy tym wyniki dodatkowych badań właściwości magnetycznych. Natura drugiej przemiany nie została określona. Jej badania utrudnił fakt ograniczenia zakresu badań ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej do obszaru, który nie obejmował zakresu przemiany.

Na podstawie wyników badań doświadczalnych, z uwzględnieniem również wyników pomiarów wagowych i grawimetrycznych, określono charakterystyki termiczne przewodności cieplnej. W obliczeniach wykorzystano zależność definicyjną dyfuzyjności cieplnej jako współczynnika w równaniu Fouriera-Kirchoffa.

Następnie, wykorzystując prawo Widemanna-Franza-Lorentza, dokonano oszacowania przewodności elektrycznej właściwej badanego stopu. W ramach kompleksowej analizy wszystkich otrzymanych rezultatów przeprowadzono również porównanie wartości danych odpowiadających temperaturze pokojowej z wynikami predykcji na podstawie zasady superpozycji właściwości składników ze stosownymi wagami. Dla ciepła właściwego i rozszerzalności cieplnej uzyskano wyniki zadowalające na tyle, by można było sformułować wniosek o możliwości ekstrapolacji wyników do obszaru wyższych temperatur. Zaniżone wartości gęstości w stosunku do wartości przewidywanych można wyjaśnić na podstawie analizy składu bądź to zwiększoną porowatością badanego materiału, bądź zmniejszonym udziałem wolframu. Omawiany problem wymaga wyjaśnienia w dalszych badaniach.

Uzyskane rezultaty zarówno badań doświadczalnych jak i oszacowań uzupełniają lukę istniejącą w dotychczasowych publikacjach dotyczących badanego spieku — stopu ciężkiego 90W-7Ni-3Fe. Jest to istotne nie tylko z czysto poznawczego

punktu widzenia, ale także ma swoje odzwierciedlenie w praktyce. Dzięki uzyskanym wynikom możliwe będzie zwiększenie dokładności obliczeń numerycznych modelowania procesu wytwarzania stopu. Interesujące wydaje się być również podjęcie próby wykorzystania wyników badań gotowego spieku 90W-7Ni-3Fe wraz z wynikami wcześniejszych badań fazy wiążącej 53Ni-23Fe-24W do analizy właściwości stopów o strukturze kompozytu dyspersyjnego.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2010 jako projekt badawczy rozwojowy nr R 00 024 02 oraz grant GW-HB 702/WAT/2009.

Artykuł wpłynął do redakcji 21.10.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2010 r.

#### LITERATURA

- [1] A. UPADHYAYA, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 2001, 101-110.
- [2] A. J. PANAS, J. TERPIŁOWSKI, T. MAJEWSKI, *Biul. WAT*, 57, 3, 2008, 361-380.
- [3] Y. YANG, H. LIANXI, W. ERDE, *Materials Science and Engineering A*, 435-436, 2006, 620-624.
- [4] T. MAJEWSKI, W. MICHAŁOWSKI, J. PIĘTASZEWSKI, *Biul. WAT*, 58, 2, 2009, 189-200.
- [5] A. J. PANAS, J. TERPIŁOWSKI, T. MAJEWSKI, *Biul. WAT*, 57, 3, 2008, 361-380.
- [6] A. J. PANAS, J. TERPIŁOWSKI, T. MAJEWSKI, *Investigation of Thermophysical Properties of 53Ni-23Fe-24W Matrix Phase Component of WHA*, 18-th European Conference on Thermophysical Properties, August 31–September 4, 2008, Pau, France, 349-350.
- [7] J. TERPIŁOWSKI, A. J. PANAS, T. MAJEWSKI, *Biul. WAT*, 58, 2, 2009, 363-375.
- [8] A. J. PANAS, *B-spline Processing of 90W-7Ni-3Fe WHA Dilatometric Data*, Thermophysics 2008 Proceedings, Kočovce, October 16<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> 2008, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2008, 119-130.
- [9] A. J. PANAS, *Wysokorozdzielcze termicznie badania rozszerzalności liniowej — dylatometryczna analiza termiczna*, WAT, Warszawa, 1998.
- [10] A. J. PANAS, *Analiza błędów dynamicznych w badaniach charakterystyk termicznych właściwości termofizycznych lotniczych materiałów konstrukcyjnych — badania doświadczalne materiałów wzorcowych z przemianą fazową*, Sprawozdanie z PBW 725/WAT/2000, WAT, Warszawa, 2001.
- [11] J. L. MCNAUGHTON, C. T. MORTIMER, *Differential Scanning Calorimetry*, Perkin-Elmer — reprinted from IRS, Physical Chemistry Series, 2, 1975, vol. 10, published by Butterworths, London.
- [12] G. K. WHITE, M. L. MINGES, *Int. J. Thermophysics*, 18, 5, 1997, 1269-1327.
- [13] W. W. WENDLANDT, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [14] A. J. PANAS i in., *Thermal Conductivity 26/Thermal Expansion 14*, Dinwiddie R. B., Mannello R. eds., DEStech Publications, Inc., Lancaster PA, 2005, 530-539.
- [15] C. Y. HO, R. E. TAYLOR, *Thermal Expansion of Solids*, ASM International, Materials Park, 1998.
- [16] W. J. PARKER, R. J. JENKINS, C. P. BUTLER, G. L. ABBOT, *Journal of Appl. Phys.*, 32, 1961, 1679-1685.
- [17] J. TERPIŁOWSKI, *Archives of Thermodynamics*, 24, 1, 2003, 59-80.
- [18] 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.

- [19] W. M. ROHSENOW, P. J. HARTNETT, Y. I. CHO, *Handbook of Heat Transfer*, McGraw-Hill, 1998.
- [20] E. TYRKIEL, *Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa*, PWN, Warszawa, 1987.
- [21] E. LASSNER, W.-D. SCHUBERT, *Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [22] A. J. PANAS, *Archives of Thermodynamics*, 24, 4, 2003, 47-65.
- [23] K. RAŻNJEVIĆ, *Tablice cieplne z wykresami*, WNT, Warszawa, 1966.
- [24] K. D. MAGLIĆ, A. CEZARLIYAN, V. E. PELETSKY, eds., *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, Plenum Press, New York, 1984.
- [25] S. WIŚNIEWSKI, *Wymiana ciepła*, PWN, Warszawa, 1980.
- [26] G. GRIMVALL, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier Sc. Publ. B. V., Amsterdam, 1986.
- [27] R. SCHULTZE, *Fizyka metali*, PWN, Warszawa, 1982.
- [28] M. KAVIANY, *Heat Transfer Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [29] G. K. WHITE, M. L. MINGES, *Int. J. Thermophysics*, 18, 5, 1997, 1269-1327.
- [30] A. J. PANAS, *High Temperatures — High Pressures*, 30, 1998, 683-688.
- [31] A. J. PANAS, D. PANAS, *High Temperatures — High Pressures*, 38, 2009, 63-78.
- [32] V. L. SEDOV, *Antiferromagnetizm Gamma-Zheleza. Problema Invara*, Moskva, Nauka, 1987.

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

### **Investigation and Complex Analysis of 90W-7Ni-3Fe Sintered Alloy Thermophysical Properties**

**Abstract.** Results of experimental investigation followed by complex thermophysical property analysis of 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy (WHA) have been discussed. The alloy was manufactured by sintering in a vacuum. It shows the structure of a dispersed composite with 53Ni-23Fe-24W matrix and tungsten quasi-spherical particle filling. The experimental studies included differential scanning calorimetry (DSC), laser interferometry, and laser flash (LF) measurements of a specific heat, thermal expansivity and thermal diffusivity, respectively. The DSC measurements have been performed within the temperature range from  $-15^{\circ}\text{C}$  to  $600^{\circ}\text{C}$ , the dilatometric from  $20^{\circ}\text{C}$  to  $1120^{\circ}\text{C}$ , and the LF from  $20^{\circ}\text{C}$  do  $670^{\circ}\text{C}$ . These results have been supplied by a density measurement. The experiments revealed two reversible phase transitions at about  $250^{\circ}\text{C}$  and about  $700^{\circ}\text{C}$ . The raw experimental data of all investigated thermophysical parameters have been fitted applying B-spline approximation. As a result,  $C^1$  class thermal characteristics have been obtained for the specific heat (SH), the coefficient of a linear thermal expansion (CLTE) and the thermal diffusivity (TD). Next, the thermal conductivity (TC) within the temperature interval from  $20^{\circ}\text{C}$  to  $600^{\circ}\text{C}$  has been calculated. Finally, the electrical conductivity has been predicted using the Widemann-Franz-Lorentz equation from the TC results.

**Keywords:** thermophysical properties, thermal diffusivity, thermal conductivity, thermal expansivity, heat capacity, tungsten heavy alloys

**Universal Decimal Classification:** 536.2