

Dylatometryczna metoda wyznaczania liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej ciał stałych

Opracował dr inż. Tadeusz Pieczonka

Wydz. Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

pieczonk@agh.edu.pl

Kraków 2010

1. Wstęp

Rozszerzalność cieplna (rozszerzalność termiczna) jest jedną z podstawowych właściwości fizycznych ciał stałych, ciekłych i gazowych, mającą duże znaczenie praktyczne, zarówno pozytywne jak i negatywne. Właściwość ta polega na zwiększaniu się objętości ciał w miarę wzrostu ich temperatury, gdy zachowane jest stałe ciśnienie. Rozszerzalność objętościową ciał stałych najczęściej się upraszcza sprowadzając problem do kontroli zmian ich długości i z tego powodu tym ciałom przypisywana jest zazwyczaj rozszerzalność liniowa jako wskaźnik rozszerzalności cieplnej.

Należy zauważyć, że ta sama cecha związana jest także ze skurczem ciał w przypadku obniżania ich temperatury (również przy stałym ciśnieniu), ponieważ zjawisko rozszerzalności termicznej jest odwracalne. Zmiany objętości ciał wskutek zmiany temperatury mają znaczenie przy funkcjonowaniu wielu urządzeń. Przykładami mogą być balony sportowe na rozgrzane powietrze wznoszące się dzięki rozszerzalności tego gazu lub termometry cieczowe wykorzystujące zależność objętości cieczy od temperatury. Przykłady związane z rozszerzalnością ciał stałych zostaną podane oddzielnie, gdyż problem ten stanowi przedmiot niniejszego opracowania.

1.1. Siły międzyatomowe w ciałach stałych

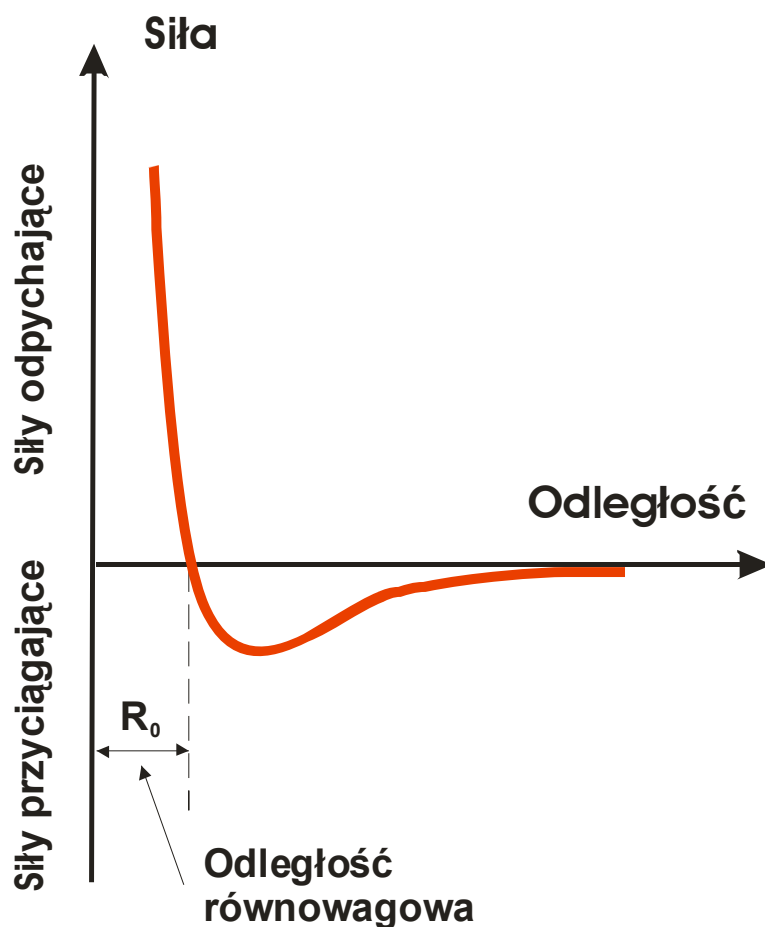
Przez oddziaływania międzyatomowe należy rozumieć wiązania pojawiające się między atomami lub molekułami. Wiązanie jest efektem równowagi między siłami przyciągającymi i odpychającymi, jakie działają między atomami. Wiązania znajduje się w stanie równowagi, gdy obie siły się kompensują, tzn. są jednakowe pod względem wielkości, lecz mają przeciwny znak. Oddalanie atomów od siebie względem ich położenia równowagowego generuje siły przyciągające, natomiast, gdy są do siebie zbliżane pojawiają się siły odpychające. Oczywiście przy większych odległościach między atomami żadnych oddziaływań między nimi się nie obserwuje. Siły oddziaływujące na sąsiadujące ze sobą atomy przedstawia schematycznie Rysunek 1. Z rysunku można odczytać, że gdy atomy zbliżają się one do siebie siła odpychająca je gwałtownie wzrasta nie posiadając wartości maksymalnej. Natomiast w przypadku oddalania atomów od siebie, po przekroczeniu odległości odpowiadającej maksymalnej sile przyciągania wartość tej siły maleje do zera. Oznacza to, że różny jest charakter oddziaływań odpychających i przyciągających, poza oczywistą różnicą w znaku sił powodujących te oddziaływania.

Pochodzenie sił odpychających jest takie samo dla wszystkich typów wiązań atomowych: działanie tych sił jest efektem elektrostatycznego odpychania się jąder atomowych, gdy są one słabiej ekranowane przez elektrony, co ma miejsce w przypadku zbliżania atomów do siebie.

Działanie sił przyciągających jest uzależnione od rodzaju wiązania atomowego:

- w przypadku wiązań jonowych – przyciąganie elektrostatyczne jonów o różnych znakach; są to oddziaływania dalekiego zasięgu,

- w przypadku wiązań kowalencyjnych – przyciąganie atomów zachodzi dzięki wspólnym elektronom; są to oddziaływania bliskiego zasięgu,
- w przypadku wiązań metalicznych – kombinacja elektrostatycznego przyciągania między dodatnimi jonami i chmurą elektronów przewodnictwa oraz odpychania się jonów od siebie,
- w przypadku wiązań Van der Waalsa – spolaryzowane atomy lub molekuly przyciągają się elektrostatycznie.



Rysunek 1. Siły działające między sąsiadującymi atomami w funkcji odległości.

Pojedyncze atomy mają budowę symetryczną: można wyróżnić dodatnio naładowane jądro i rozmieszczone wokół niego, cechujące się symetrią obrotową, powłoki elektronowe o ładunku ujemnym. Wskutek zbliżenia atomów do siebie dochodzi do ich wzajemnego oddziaływania. Przy odległościach między atomami rzędu 10^{-9} m (1 nm) następuje przesuwanie i deformowanie się chmur elektronowych wewnątrz atomów, wskutek czego powstają dipole (układ dwóch ładunków o jednakowych wartościach ale przeciwnych znakach) i atomy przyciągają się siłami elektrostatycznymi. Siły te są znane jako siły Van der Waalsa, są siłami krótkiego zasięgu, a ich

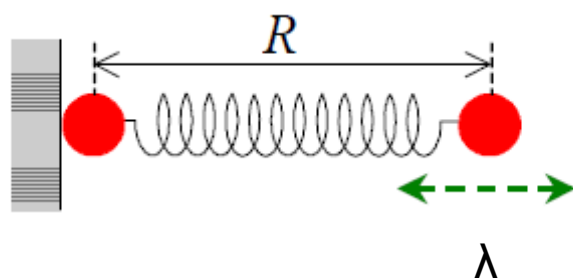
wielkość jest odwrotnie proporcjonalna do siódmej potęgi odległości między atomami. Przy odległościach między atomami rzędu 10^{-10} m (tej samej co rozmiary atomów) chmury elektronowe różnych atomów nakładają się na siebie. Atomy w tych warunkach pozostają względem siebie w odległościach wynikających z równowagi sił przyciągających i odpychających.

Ciała stałe, zarówno krystaliczne jak i bezpostaciowe, wykazują małą ściśliwość ponieważ atomy i cząsteczki, jakie je tworzą, znajdują się bardzo blisko siebie i wskutek oddziaływania znacznych sił międzycząsteczkowych są ściśle ze sobą związane, nie wykazując tym samym zdolności swobodnego przemieszczania się. Makroskopowo objawia się to zdolnością zachowania kształtu ciała stałego i przeciwstawianiem się próbom zmiany tego kształtu, co wiąże się z tym, że ciała stałe wykazują tzw. sprężystość postaci. Jeśli zatem na ciało stałe działają siły ściskające lub rozciągające, które powodują niewielkie zmiany odległości międzyatomowej od położenia odpowiadającego minimum na krzywej z Rysunku 1, to usunięcie tych sił spowoduje powrót wiązania do stanu równowagi (zakres odkształceń sprężystych). Jednakże, gdy siły zewnętrzne spowodują zwiększenie odległości międzyatomowej wyraźnie powyżej odciętej punktu minimum, to dochodzi najpierw do trwałych odkształceń, a przy dalszym zwiększaniu odległości międzyatomowej - do zniszczenia wiązania. Należy dodać, że rozważania te zachowują ważność, jeśli temperatura ciała nie ulega zmianie.

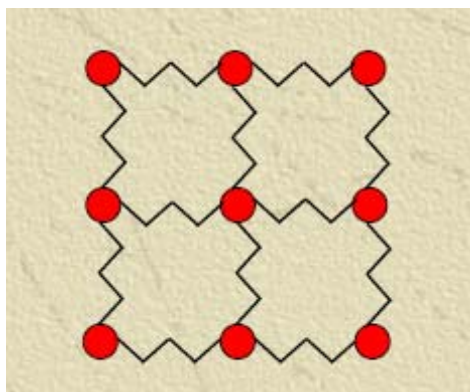
1.2. Krzywa energii potencjalnej

W określonej temperaturze atomy w ciałach stałych drgają względem specyficznego dla siebie położenia z określoną amplitudą, co decyduje o średniej równowagowej odległości między sąsiadującymi atomami. Powyżej temperatury zera bezwzględnej równowaga ta ma więc charakter dynamiczny i zgodnie z wcześniejszymi uwagami, przy zwiększaniu odległości między atomami siły międzyatomowe są siłami przyciągania, a przy zmniejszaniu - siłami odpychania.

Na Rysunku 2 pokazano model „sprężynowy” układu dwu atomów ciała stałego. Rysunek 3 przedstawia ten sam model w układzie dwuwymiarowym, a Rysunek 4 - w układzie trójwymiarowym.



Rysunek 2. Model sprężynowy układu dwu atomów: R - średnia odległość między sąsiednimi atomami; λ - amplituda drgań.



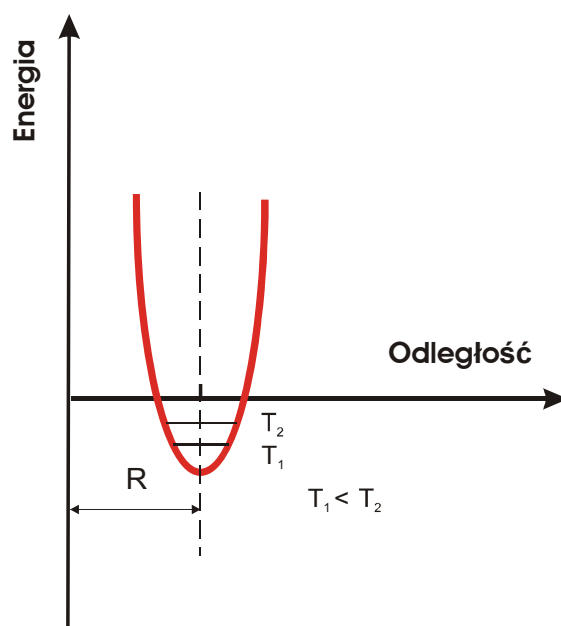
Rysunek 3. Model sprężynowy dwuwymiarowego układu atomów.



Rysunek 4. Model sprężynowy przestrzennego układu atomów.

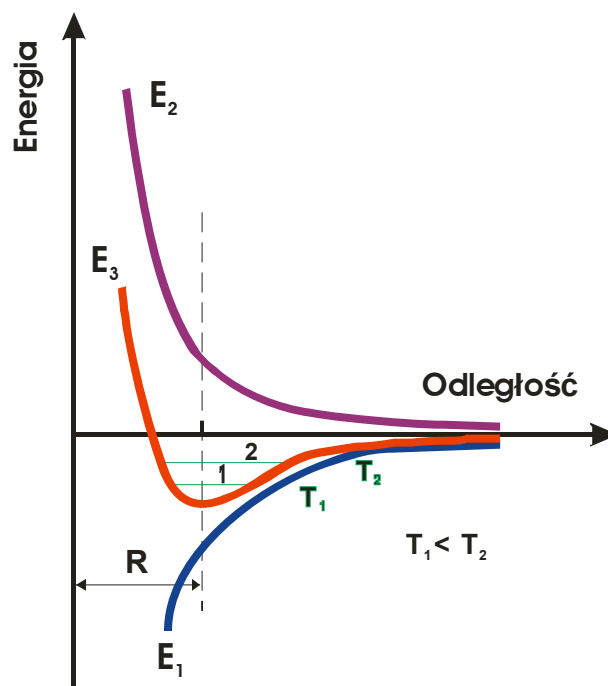
Wielkość amplitudy drgań λ uzależniona jest od energii drgań, której wielkość jest determinowana temperaturą ciała: im wyższa jest temperatura tym większa jest amplituda drgań. Jednakże zwiększenie amplitudy drgań wcale nie musi być jednoznaczne ze wzrostem średniej odległości międzyatomowej R . Gdyby bowiem siły wiązań działające między sąsiadującymi atomami były liniowo uzależnione od odległości (podobnie jak wydłużenie idealnej sprężyny od wielkości działającej na nią siły), to wówczas średnia odległość międzyatomowa R byłaby niezależna od temperatury.

Zależność energii oddziaływań międzyatomowych od odległości między sąsiadującymi atomami przedstawia się graficznie w postaci tzw. krzywej energii potencjalnej, obrazującej równowagę między siłami przyciągającymi i odpychającymi działającymi między tymi atomami. Położenie równowagowej odległości międzyatomowej dla określonej temperatury odpowiada minimum tej krzywej. W przypadku liniowej zależności sił oddziaływań od odległości międzyatomowej krzywa energii potencjalnej byłaby symetryczna przybierając kształt paraboli. Oznaczałoby to niezależność średniej odległości międzyatomowej R od temperatury (Rysunek 5).



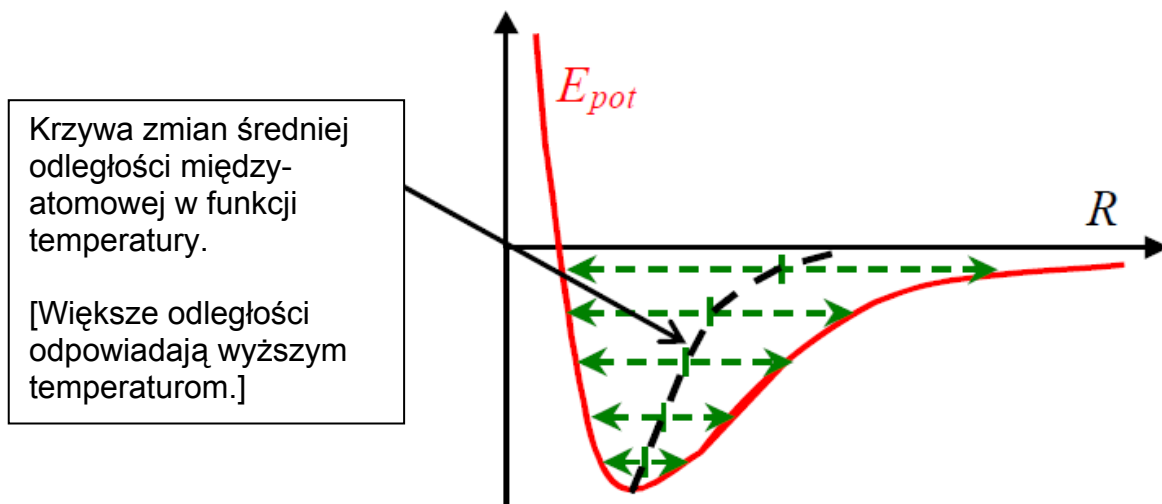
Rysunek 5. Hipotetyczna, symetryczna zależność energii potencjalnej od odległości międzyatomowej.

W rzeczywistości krzywa energii potencjalnej dla dwóch atomów wygląda inaczej. Jest ona asymetryczna będąc wypadkową asymetrycznych oddziaływań przyciągających i odpychających działających między sąsiadującymi atomami: łatwiej jest bowiem oddalić atomy od siebie, niż je do siebie zbliżyć. Obrazuje to Rysunek 6, na którym krzywa E_1 pokazuje energię potencjalną związaną z przyciąganiem (siła przyciągania maleje do zera przy wzroście odległości międzyatomowej), krzywa E_2 - energię potencjalną wynikającą z odpychania (siła odpychająca gwałtownie wzrasta przy zbliżaniu się atomów do siebie), natomiast krzywa E_3 - energię potencjalną wypadkową (widoczne jest wyraźne minimum, przy czym kształt krzywej znacznie odbiega od kształtu paraboli). Krzywe przedstawiające zależność energii potencjalnej od odległości międzyatomowej nazywane są krzywymi Condon-Morse'a, lub częściej - krzywymi Morse'a.



Rysunek 6. Zależność energii potencjalnej oddziaływania atomów od odległości: E_1 - energia potencjalna związana z przyciąganiem; E_2 - energia potencjalna wynikająca z odpychania; E_3 - energia całkowita (wypadkowa); 1 - zakres drgań atomów w temperaturze T_1 ; 2 - zakres drgań atomów w temperaturze T_2 ; R - odległość równowagowa odpowiadająca minimum energii potencjalnej.

Z uwagi na energię kinetyczną atomów (prócz ich energii potencjalnej) położenie minimum na krzywej E_3 odpowiada stanowi w temperaturze zera bezwzględnego. W warunkach rzeczywistych całkowitej energii atomów odpowiadają punkty położone powyżej krzywej energii potencjalnej, a więc powyżej minimum tej krzywej. Uwzględniając, że zależność energii całkowitej od odległości nie jest symetryczna, należy zauważyć, iż w danej temperaturze średnia odległość międzyatomowa nie odpowiada odległości wyznaczonej przez odcięty punktu wyznaczającego minimum energii, lecz jest nieco większa. Tym sposobem im wyższa jest temperatura (co oznacza większą energię drgań atomów) tym większa jest nie tylko amplituda drgań, lecz także średnia odległość międzyatomowa. Wzrost średniej odległości międzyatomowej wraz ze wzrostem temperatury obrazuje Rysunek 7. Ponieważ przy wzroście temperatury średnie odległości międzyatomowe rosną, makroskopowo obserwuje się wzrost wymiarów ciała poddanego zmianom temperatury.



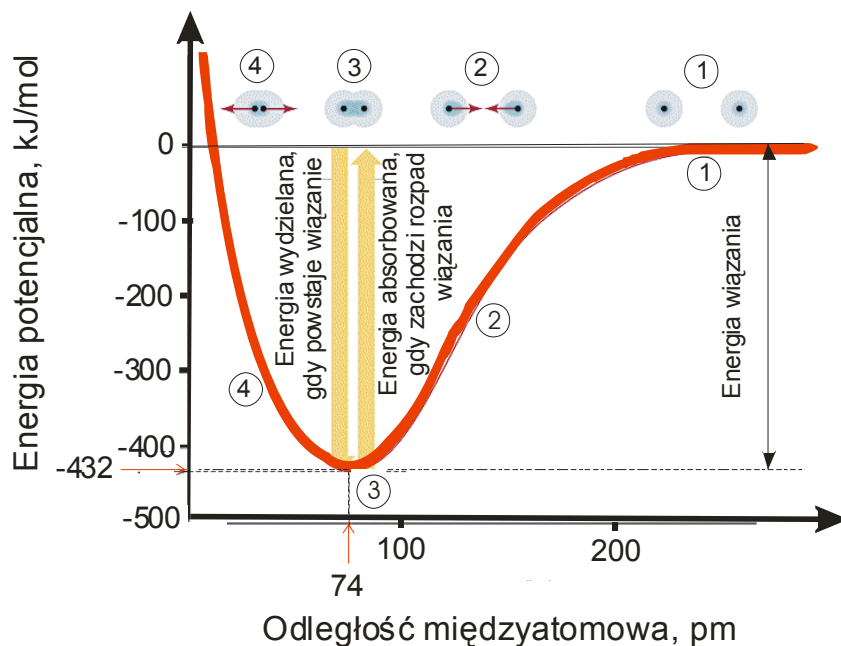
Rysunek 7. Zależność średniej odległości międzyatomowej od temperatury.

Między krzywą przedstawiającą zależność siły (F) oddziaływań między atomami od ich odległości z Rysunku 1 oraz krzywą E_3 z Rysunku 6 pokazującą zależność wielkości energii potencjalnej (E_{pot}) od odległości, istnieje ścisła relacja. Energię potencjalną należy traktować jako energię wiązania, której wielkość odpowiada pracy potrzebnej do zniszczenia tego wiązania. Siła F w określonym punkcie krzywej jest pochodną energii E w tym punkcie po odległości:

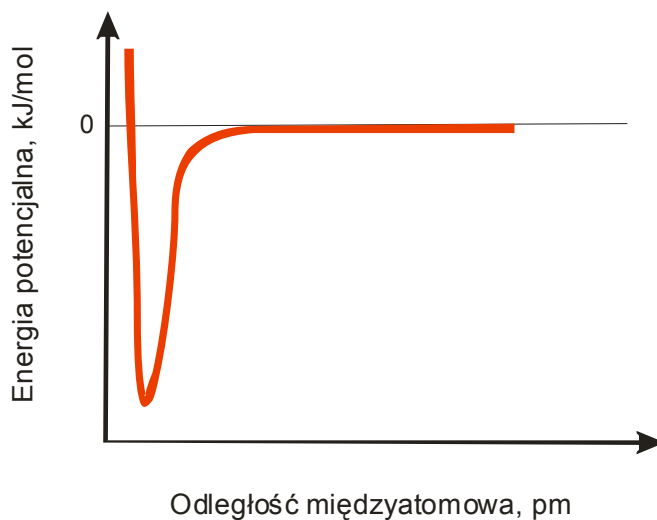
$$F = -\frac{dE}{dr}$$

Z relacji między obiema krzywymi wynika, że punktowi $F(r) = 0$ krzywej $F = f(r)$ odpowiada ta sama odcięta, która wyznacza minimum krzywej $E_{pot} = f(r)$. Oznacza to, że równowagowej odległości między atomami odpowiada minimum energii wiązania. Należy też zauważyć, że to minimum przyjmuje wartości ujemne i że każde podwyższenie energii wiąże się z wydłużeniem lub skróceniem odległości międzyatomowej. Ponieważ natura siły działających między atomami jest taka, że wykazują one zdolność do utrzymywania atomów w równowagowej odległości od siebie, w temperaturach wyższych od zera bezwzględnej (minimum krzywej $E_{pot} = f(r)$) dochodzi do oscylacji atomów względem punktu równowagi bez zniszczenia samego wiązania. Podwyższając temperaturę ciała stałego zwiększa się energię kinetyczną związaną z oscylacjami atomów. W ten sposób można wytłumaczyć zniszczenie wiązań, gdy energia kinetyczna oscylacji zrówna się z energią wiązania i dojdzie np. do stopienia ciała stałego.

Na Rysunku 8 pokazano krzywą Morse'a dla cząsteczki wodoru. Dla metali typowe krzywe tego typu przybierają kształt pokazany na Rysunku 9.



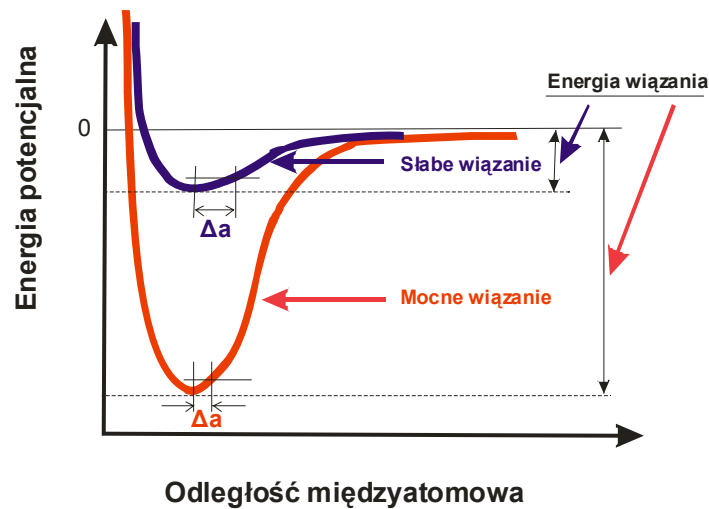
Rysunek 8. Krzywa Morse'a dla cząsteczki wodoru; 1- brak oddziaływań między atomami; 2 – przyciąganie atomów do siebie; 3 – stan równowagi (odległość równowagowa – 74 pm); 4 – odpychanie atomów od siebie.



Rysunek 9. Typowa krzywa Morse'a dla wiązania metalicznego.

Kształt krzywej obrazującej zmienność energii potencjalnej od odległości międzyatomowej związany jest z rodzajem wiązań. Im mocniejsze jest wiązanie, tym bardziej strome są fragmenty krzywej wokół równowagowej odległości. Oznacza to, że w przypadku silniejszych wiązań w pobliżu minimum krzywej, niewielka zmiana odległości międzyatomowej wiąże się z dużymi zmianami energii, jak również, że zmiany te są bardziej symetryczne. Należy tu przypomnieć, że konsekwencją symetrycznych

zmian energii potencjalnej jest brak rozszerzalności cieplnej. Na Rysunku 10 pokazano typowe krzywe Morse'a dla słabych i silnych wiązań międzyatomowych. Na tym rysunku zaznaczono także dla obu rodzajów wiązań wpływ takiej samej zmiany energii potencjalnej na wzrost odległości międzyatomowej. Pokazane zmiany należy odczytać w ten sposób, że konsekwencją łatwiejszego oddalania od siebie atomów słabiej związanych jest większa rozszerzalność cieplna.



Rysunek 10. Typowe krzywe Morse'a dla wiązania słabego i mocnego.

Na podstawie kształtu krzywych Morse'a można wnioskować pośrednio także o temperaturze topnienia materiału, jego elastyczności i innych właściwościach.

Ciało stałe o danym składzie chemicznym poddane zmianom temperatury ulega zmianom wymiarowym, których wielkość jest uzależniona od:

- wiązań chemicznych,
- temperatury,
- budowy krystalicznej,
- przemian fazowych,
- przemian magnetycznych.

W kolejnych częściach opracowania zostanie bliżej przedstawiony wpływ poszczególnych parametrów na zachowanie się ciał stałych z uwagi na ich zmiany wymiarowe, gdy zmienia się temperatura.

2. Współczynniki rozszerzalności cieplnej

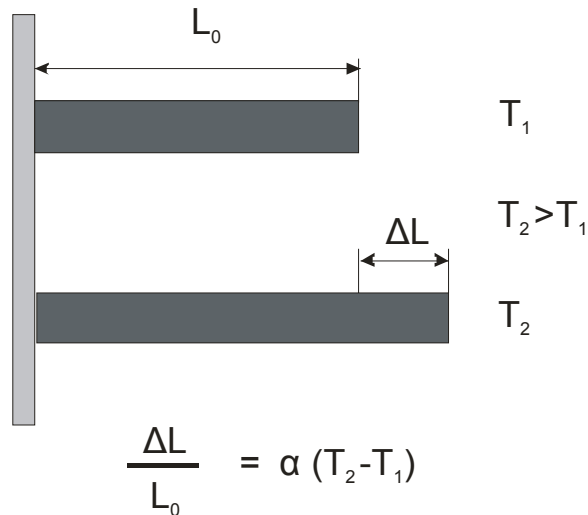
Jedną z konsekwencji różnych sił wiązań międzyatomowych występujących w ciałach stałych, ciekłych i gazowych jest różna podatność tych ciał na zmianę swoich wymiarów wywołaną zmianami temperatury. Z praktycznego punktu widzenia ważniejszy jest opis ilościowy zmian wymiarów ciała w porównaniu z opisem jakościowym. Służą do tego celu współczynniki: liniowy i objętościowy rozszerzalności termicznej. Pierwszy z nich odnosi się wyłącznie do ciał stałych, gdyż tylko im można przypisać długość, natomiast drugi charakteryzuje zachowanie się wszystkich ciał poddanych zmianom temperatury w aspekcie ich zmian wymiarowych, niezależnie od stanu ich skupienia. Każdy ze współczynników rozszerzalności termicznej dostarcza informacji o tym, jak poszczególne materiały reagują na tę samą zmianę temperatury. Należy zauważyć, że wskutek zmian temperatury większym lub mniejszym zmianom podlegają wszystkie ciała fizyczne we wszystkich trzech kierunkach. Chociaż najczęściej podaje się informacje o „rozszerzalności” cieplnej materiałów, to trzeba pamiętać, że zmiana temperatury może wywoływać także ich „skurcz”, co ma najczęściej miejsce przy chłodzeniu. Zatem rodzaj zmian wymiarowych materiałów uwarunkowany jest kierunkiem zmian temperatury. Do opisu obu tych zjawisk fizycznych dla konkretnego materiału służy „współczynnik rozszerzalności termicznej”, który może mieć wartości dodatnie lub ujemne, w zależności od kierunku zmian temperatury. Dla ścisłości należy dodać, że wskutek histerezy pomiarów bezwzględne wartości współczynników mierzone dla tej samej temperatury przy nagrzewaniu i chłodzeniu nie są sobie równe.

Osobny problem w zakresie ilościowej oceny zjawiska rozszerzalności cieplnej stanowi nazewnictwo współczynników, które charakteryzują tę cechę ciał stałych. Używane są bowiem dwa określenia: „współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej” oraz „liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej”. W sensie dosłownym wszystkie ciała, w tym także stałe, pod wpływem zmian temperatury zmieniają swoje wymiary we wszystkich kierunkach. Przy pomijalnym błędzie za „liniową” może uznać jedynie rozszerzalność cieplną cienkich włókien. Z tego względu rozpatrywanie tych zmian tylko w jednym kierunku, a więc „liniowo”, determinuje wielkość mierzonego współczynnika, a nie samo zjawisko rozszerzalności, które jest ze swej natury „objętościowe”. Wobec tego właściwszym terminem wydaje się być „liniowy współczynnik” w porównaniu z „liniową rozszerzalnością” i taka zasada jest wykorzystana w niniejszym opracowaniu.

2.1. Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej

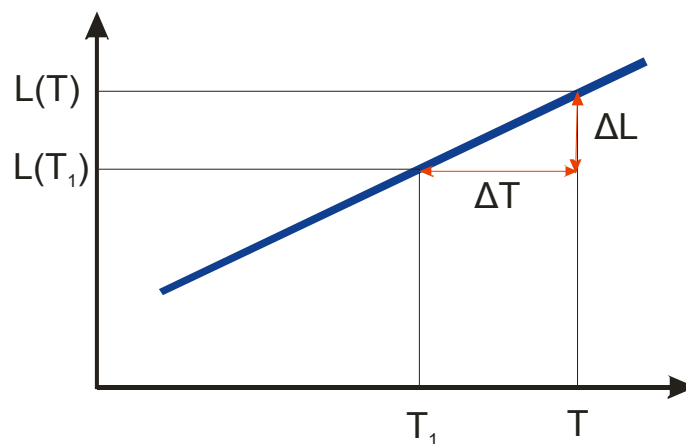
Wielkością charakteryzującą ciała stałe pod względem zmian ich wymiarów wskutek zmian temperatury jest najczęściej liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej. Określenie „liniowy” oznacza, że zmiany wymiarowe ciała stałego są reprezentowane przez zmianę jednego z wymiarów tego ciała, najczęściej długości, gdy ono jest poddane zmianom temperatury. Zakłada się przy tym izotropowość ciała stałego z uwagi na rozszerzalność cieplną, co w odniesieniu do większości materiałów jest dopuszczalne, chociaż wiele ciał stałych temu założeniu nie podlega (p. 2.3).

W przypadku ogólnym rozpatruje się zmianę długości ΔL próbki ciała stałego pojawiającą się pod wpływem zmiany jej temperatury o ΔT (Rysunek 11) przy zachowaniu stałego ciśnienia.



Rysunek 11. Zmiana długości pręta wskutek podwyższenia jego temperatury.

Zależność pokazana na Rysunku 10 zachowuje ważność przy założeniu, że względna zmiana długości jest proporcjonalna do zmiany temperatury (Rysunek 12). Współczynnik proporcjonalności α w tym wzorze jest nazywany liniowym współczynnikiem rozszerzalności termicznej (cieplnej). Wymiarem tego współczynnika jest $[1/^\circ\text{C}]$ lub $[1/\text{K}]$.



Rysunek 12. Liniowa zależność długości pręta od jego temperatury.

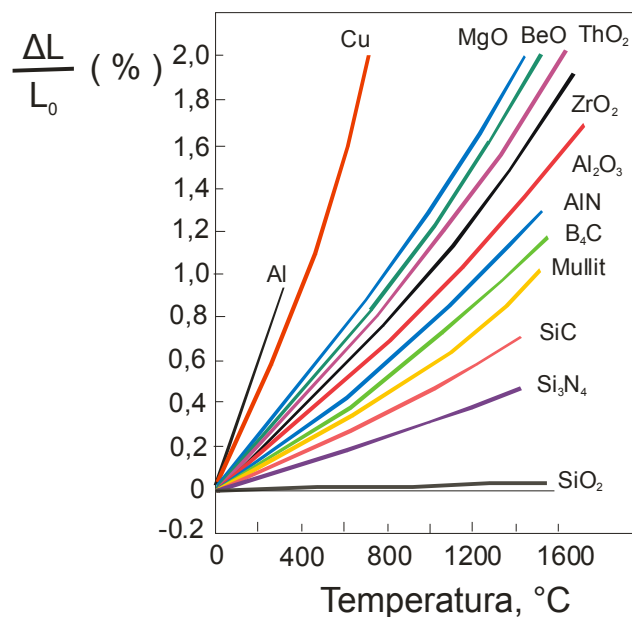
Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej podaje o ile wzrośnie długość jednostki długości rozpatrywanego materiału po ogrzaniu o

jednostkę temperatury, co wyrażają zależności (symbole są zgodne z podanymi na Rysunku 12):

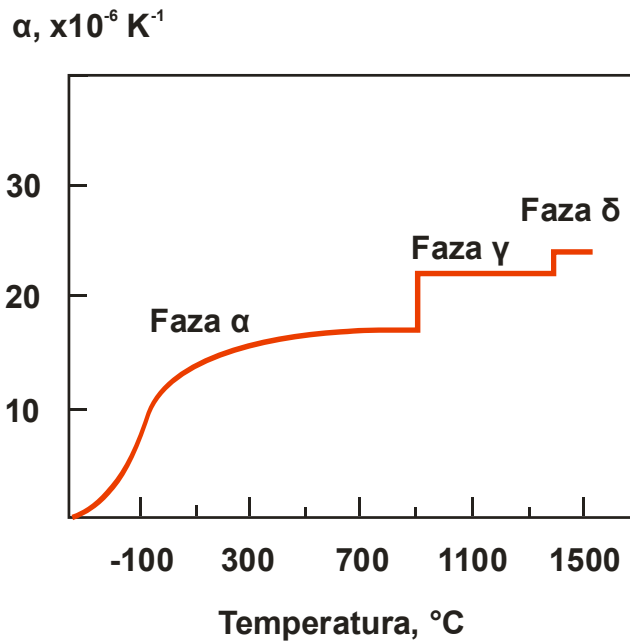
$$\alpha = \frac{\Delta L}{L(T_1) \cdot \Delta T}$$

$$L(T) = L(T_1) \cdot [1 + \alpha(T - T_1)]$$

Wielkość liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej α jest zazwyczaj uzależniona od temperatury, co pokazano na Rysunku 13 dla wybranych materiałów. Wobec tego charakteryzując dany materiał najlepiej jest podać średnią wartość tego współczynnika obowiązującą w określonym przedziale temperatur, w którym można przyjąć liniowość funkcji względnych zmian długości względem zmian temperatury. Zazwyczaj ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej, ponieważ energia potencjalna charakteryzująca wzajemne, niesymetryczne oddziaływania międzyatomowe wzrasta przy zwiększaniu się odległości międzyatomowej (p. 1.2). Oznacza to, że liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej jest uzależniony od rozpatrywanego zakresu temperatur. Ilustrują to przykłady zamieszczone w Tabeli 1. Sytuacja się komplikuje w przypadku materiałów wykazujących przemiany alotropowe lub polimorficzne, gdyż przemiany te są związane ze skokową zmianą upakowania sieci, co jest jednoznaczne z taką samą zmianą współczynnika rozszerzalności (Rysunek 14). Należy więc w takich przypadkach podawać go osobno dla poszczególnych faz uwzględniając zakresy temperatur ich występowania.



Rysunek 13. Zależność wydłużenia względnego różnych materiałów od temperatury.



Rysunek 14. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej czystego żelaza od temperatury.

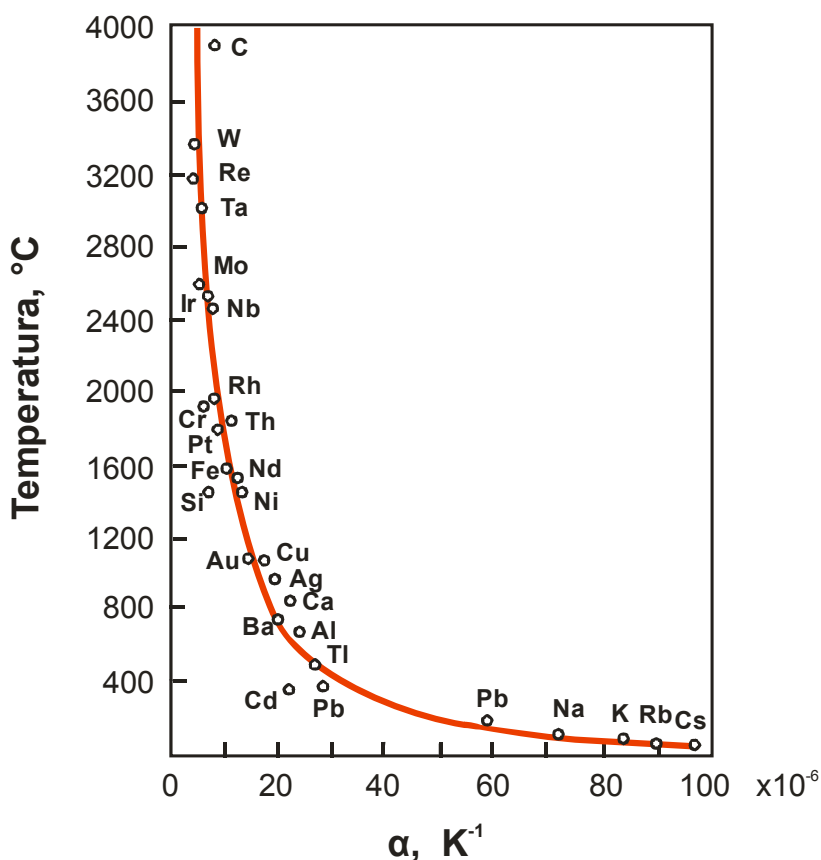
Tabela 1. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej od zakresu temperatur dla wybranych materiałów.

Materiał	α [0 – 100]°C, $\times 10^{-6} \text{ 1/K}$	α [0 – 500]°C, $\times 10^{-6} \text{ 1/K}$
Aluminium	23.8	27.4
Stal 60	11.1	13.9
Stal nierdzewna	16.4	18.2
Stop Invar	0.9	1.2
Szkło zwykłe	9.0	10.2
Szkło kwarcowe	0.51	0.61

Warto zauważyć, że liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej podawane przy charakteryzowaniu różnych materiałów odnoszą się najczęściej do temperatury otoczenia i w ten sposób pozwalają jedynie na porównywanie właściwości termicznych tych materiałów tylko w temperaturze otoczenia.

Zgodnie z informacjami podanymi we wstępie (p. 1.2), charakter oddziaływań między atomami ciała stałego, uwidoczniony krzywą Morse'a, determinuje właściwości tego ciała, m.in. temperaturę topnienia oraz rozszerzalność cieplną. Krzywa ta w pobliżu temperatury topnienia jest niemal równoległa do osi odciętych, niezależnie od rodzaju rozpatrywanego materiału. Na tej podstawie ustalono ogólną zależność między liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej a temperaturą topnienia różnych materiałów, znaną jako reguła Grüneisena. Zgodnie z tą regułą współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału jest odwrotnie proporcjonalny do jego bezwzględnej temperatury topnienia. Reguła Grüneisena podaje również (z dostateczną dokładnością), że liniowa rozszerzalność materiałów krystalicznych w zakresie temperatur od zera bezwzględnego do temperatury topnienia wynosi około 2% oraz, że stosunek liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α określonego materiału do ciepła właściwego tego materiału c_p jest niezależny od temperatury. Ostatnia reguła wynika z faktu, że rozszerzalność cieplna i ciepło właściwe mają wspólną przyczynę, czyli drgania cieplne atomów.

Na Rysunku 15 pokazano empiryczną zależność między temperaturami topnienia i liniowymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej metali i węgla.



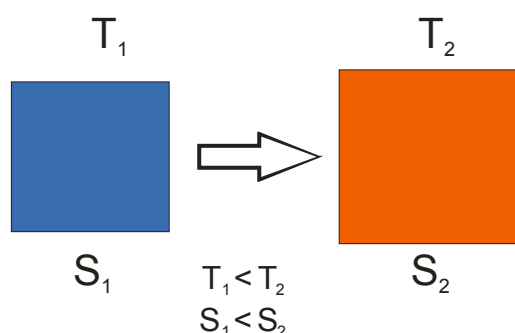
Rysunek 15. Zależność między temperaturami topnienia i liniowymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej metali i węgla.

Rodzaj wiązań międzyatomowych determinując ich siłę wpływa także na wielkość współczynnika rozszerzalności cieplnej. Stąd typowy rząd wielkości liniowego współczynnika rozszerzalności, jaki odpowiada różnym rodzajom wiązań, kształtuje się następująco:

Dla wiązań kowalentnych	$\alpha_k \approx 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Dla wiązań jonowych	$\alpha_j \approx 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Dla wiązań metalicznych	$\alpha_m \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dla wiązań Van der Waalsa	$\alpha_{vdW} \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

2.2. Powierzchniowy i objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej

Jeśli ciało stałe uformowane w postaci folii, blachy lub płyty, poddane jest zmianom temperatury, zazwyczaj zmiany jego grubości nie mają znaczenia, natomiast ważniejsze od zmian liniowych mogą się okazać zmiany powierzchni S . Pokazano to schematycznie na Rysunku 16.



Rysunek 16. Zmiana powierzchni ciała stałego wskutek zmiany temperatury.

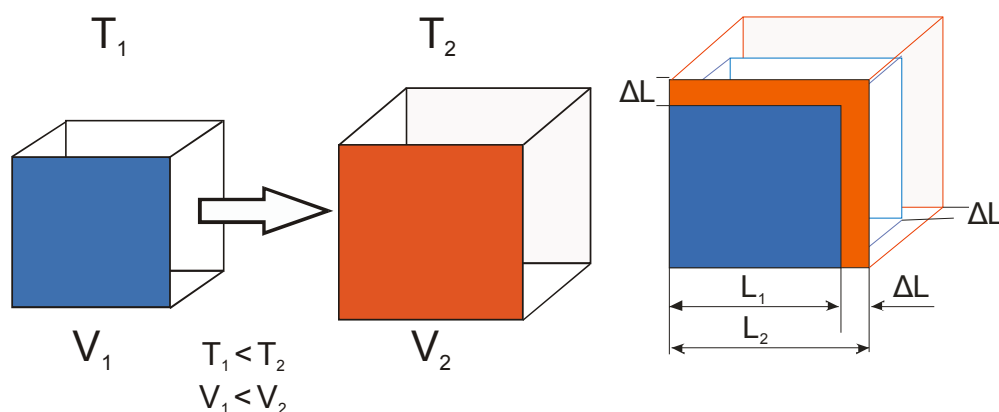
Zmiany wielkości powierzchni są efektem zmian liniowych zachodzących równocześnie w dwu prostopadłych kierunkach. W przypadku ciał izotropowych do określenia zmian powierzchniowych można wykorzystać tzw. powierzchniowy współczynnik rozszerzalności termicznej γ , związany z wystarczającą dokładnością ze współczynnikiem liniowym α w następujący sposób:

$$\gamma = 2\alpha$$

W ten sposób zmianę powierzchni ciała stałego (Rysunek 15) wywołaną zmianą temperatury można określić z wzoru:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_1 \cdot 2\alpha \cdot (T_2 - T_1)$$

Analogicznie do zmian powierzchniowych można określać termiczne zmiany objętościowe. Problem zmian zachodzących w trzech kierunkach ma szczególne znaczenie w odniesieniu do cieczy i gazów. Dla ciał stałych, w większości przypadków, wystarcza znajomość zmian liniowych, aczkolwiek w niektórych przypadkach ich zmiany objętościowe mogą być krytycznym problemem. Założywszy znowu izotropowość materiału zmiany objętościowe można rozpatrywać jako efekt zmian liniowych zachodzących w trzech kierunkach. Zgodnie z Rysunkiem 17 w temperaturze T_1 długość krawędzi sześciangu wynosi L_1 , a jego objętość $V_1 = (L_1)^3$.



Rysunek 17. Zmiana objętości ciała stałego wskutek zmiany temperatury.

Podgrzanie sześciangu do temperatury T_2 powoduje wzrost długości jego krawędzi do L_2 :

$$L_2 = L_1 \cdot [1 + \alpha \cdot (T_2 - T_1)] = L_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

gdzie α jest liniowym współczynnikiem rozszerzalności termicznej izotropowego ciała stałego.

Zgodnie z powyższym objętość podgrzanego sześciangu wyniesie:

$$V_2 = (L_2)^3 = [L_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)]^3 = (L_1)^3 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)^3 = V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)^3$$

Podniesienie wyrażenia w nawiasie do sześciangu daje:

$$(1 + \alpha \cdot \Delta T)^3 = 1 + 3 \cdot \alpha \cdot \Delta T + 3 \cdot \alpha^2 \cdot (\Delta T)^2 + \alpha^3 \cdot (\Delta T)^3$$

Ponieważ iloczyn $\alpha \cdot \Delta T$ jest liczbą znacznie mniejszą od jedności, jego kwadrat i sześcian można pominąć, jako wartości bardzo małe. Otrzymuje się więc:

$$(1 + \alpha \cdot \Delta T)^3 \approx 1 + 3 \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

Co pozwala określić objętość V_2 jako:

$$V_2 = V_1 \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \Delta T)$$

Zatem zależność objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej β od współczynnika liniowego α wynosi:

$$\beta = 3 \cdot \alpha$$

Objętość V_2 można zapisać jako:

$$V_2 = V_1 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T)$$

Objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej β określa względną zmianę objętości materiału wskutek zmiany jego temperatury o 1K, czyli wymiar tego współczynnika jest taki sam, jak dla współczynnika liniowego. Dla izotropowych materiałów przyjmuje się z dobrym przybliżeniem, że objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej posiada trzykrotnie większą wartość w porównaniu ze współczynnikiem liniowym.

Biorąc pod uwagę przedstawione tutaj zależności należy zaznaczyć, że w odniesieniu do ciał stałych znajomość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej określonego materiału jest wystarczająca dla charakteryzowania nie tylko jego termicznych zmian liniowych, lecz także powierzchniowych i objętościowych.

2.3. Anizotropia rozszerzalności termicznej

Zwrócono już wcześniej uwagę, że jedna wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej przypisana określonemu materiałowi charakteryzuje jednoznacznie ten materiał, jeśli jest on izotropowy. Oznacza to, że w odniesieniu do materiałów krystalicznych parametr ten jest prawdziwy, jeśli posiadają one budowę polikrystaliczną, wolną od tekstury, gdyż wówczas współczynnik rozszerzalności przyjmuje wielkość uśrednioną z wartości odnoszących się do różnych kierunków krystalograficznych. Kryształy o sieci regularnej cechują się także właściwościami izotropowymi. Natomiast z uwagi na anizotropowość strukturalną monokryształów o innych sieciach (heksagonalnej i tetragonalnej) obserwuje się wyraźnie różne właściwości termiczne, w tym także rozszerzalność cieplną, w różnych kierunkach. Przykładem może być kryształ kalcytu (CaCO_3), który przy zmianie temperatury w dwóch kierunkach się kurczy ($\alpha_x = \alpha_y = -6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$), a w trzecim rozszerza ($\alpha_z = 26 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$). Kryształ β -eukryptytu (LiAlSiO_4) w dwóch kierunkach się rozszerza ($\alpha_x = \alpha_y = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$), a w trzecim kurczy ($\alpha_z = -17.8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$). Z kolei kryształ aragonitu (odmiana polimorficzna kalcytu) rozszerza się różnie w każdym z kierunków ($\alpha_x = 10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$; $\alpha_y = 16 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$; $\alpha_z = 33 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$).

W odniesieniu do materiałów anizotropowych pod względem rozszerzalności cieplnej należy więc mierzyć i podawać co najmniej dwa liniowe współczynniki przypisując je głównym kierunkom krystalograficznym. Dla sieci heksagonalnej lub tetragonalnej obowiązuje ogólna zasada:

$$\alpha \parallel c > \alpha \perp c$$

gdzie „c” jest wysokością komórki elementarnej.

W Tabeli 2 podano przykłady anizotropii rozszerzalności cieplnej kilku innych materiałów.

Tabela 2. Anizotropia liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej wybranych materiałów.

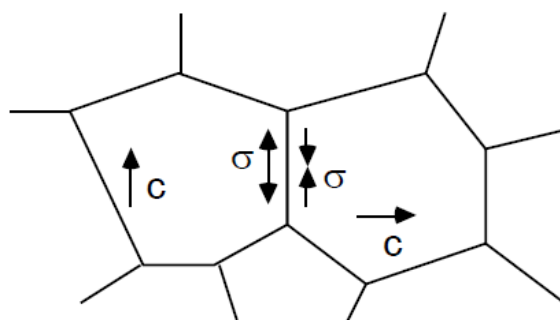
Materiał	Układ krystalograficzny	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
		$\alpha \parallel c$	$\alpha \perp c$
Diament	Regularny	2.5	2.5
Kwarc	heksagonalny	9.0	14.0
Magnez	heksagonalny	26.4	25.6
Cynk	heksagonalny	63.9	14.1
Kadm	heksagonalny	57.6	21.4
Tellur	heksagonalny	-1.6	27.2
Antymon	romboedryczny	15.6	8.0
Grafit	heksagonalny	26	-1.2
Kalcyt	romboedryczny	26	-6.0

Znając wielkość liniowych współczynników rozszerzalności dla głównych kierunków krystalograficznych, a więc równoległe i prostopadle do osi „c” komórki elementarnej, można podać współczynnik α_ϕ dla dowolnego kierunku krystalograficznego zgodnie ze wzorem:

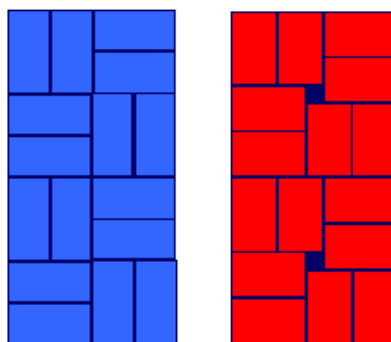
$$\alpha_\phi = \alpha \parallel + (\alpha \perp - \alpha \parallel) \cos^2 \phi$$

gdzie ϕ jest kątem, jaki tworzy wybrany kierunek krystalograficzny z osią „c” komórki elementarnej.

Zależność współczynnika rozszerzalności od kierunku krystalograficznego jest przyczyną naprężeń strukturalnych w materiałach polikrystalicznych. Obrazuje to Rysunek 18, na którym pokazano schematycznie naprężenia ściskające i rozciągające, jakie działają na granicy różnie zorientowanych ziarn. Naprężenia termiczne wynikające z anizotropii rozszerzalności cieplnej, generowane w trakcie chłodzenia stopu, mogą powodować pojawianie się wewnętrznych mikropęknięć, co pokazano schematycznie na Rysunku 19.



Rysunek 18. Naprężenia generowane na granicy ziarn materiału o sieci heksagonalnej lub tetragonalnej, cechującego się anizotropią rozszerzalności cieplnej; c - parametr komórki elementarnej.



Rysunek 19. Mechanizm powstawania mikropęknięć w materiale polikrystalicznym o silnej anizotropii pod względem rozszerzalności cieplnej.

Trudno jest oczekiwać izotropowości od ciała stałego, jeśli zachowuje ono spójność dzięki różnym typom wiązań atomowych. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku polimerów liniowych, w których między atomami tworzącymi makrocząsteczki łańcuchowe działają silne wiązania kowalენტne, natomiast prostopadle do osi sąsiednich łańcuchów działają między nimi relatywnie słabe wiązania międzycząsteczkowe Van der Waalsa. Z tego względu polimery liniowe mogą wykazywać różną rozszerzalność termiczną w różnych kierunkach.

Pokrewnym zagadnieniem jest wpływ udziału fazy krystalicznej w strukturze polimerów liniowych na wielkość liniowego współczynnika rozszerzalności. Zgodnie z ogólną zasadą mniejsza rozszerzalność cechuje polimery o większym udziale fazy krystalicznej. Ilustrują to dane zamieszczone w Tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ udziału fazy krystalicznej na rozszerzalność cieplną polietylenu PE.

Udział fazy krystalicznej, % obj.	α, 10^{-6} K^{-1}
100	104
80	120
48	250
0 (amorficzny)	287

2.4. Wpływ stopnia upakowania sieci krystalicznej na rozszerzalność termiczną

Zgodnie z ogólną zasadą, rozszerzalność cieplna różnych materiałów odpowiadająca jednakowej zmianie temperatury jest tym mniejsza, im silniejsze są siły międzyatomowe działające w tych materiałach. Jak już wiadomo, wielkość tych sił zależy w dużym stopniu od odległości międzyatomowej i jest do niej odwrotnie proporcjonalna.

W przypadku materiałów krystalicznych charakteryzujących się zbliżoną średnią odległością międzyatomową większej rozszerzalności należy oczekiwać od materiału o większej liczbie koordynacyjnej, gdyż w takiej sieci krystalograficznej jest mniej miejsca dla „rozpychających” się atomów. Zatem materiały o strukturze atomowej cechującej się wysokim stopniem upakowania wykazują większą rozszerzalność w porównaniu ze strukturami luźniejszymi. W ten sposób można wytłumaczyć stosunkowo niską wartość liniowego współczynnika rozszerzalności wielu krzemianów, które są słabo upakowane.

2.5. Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej materiału wielofazowego

Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału wielofazowego (np. stopu) można określić znając udziały objętościowe poszczególnych faz oraz współczynniki rozszerzalności tych faz korzystając ze wzoru:

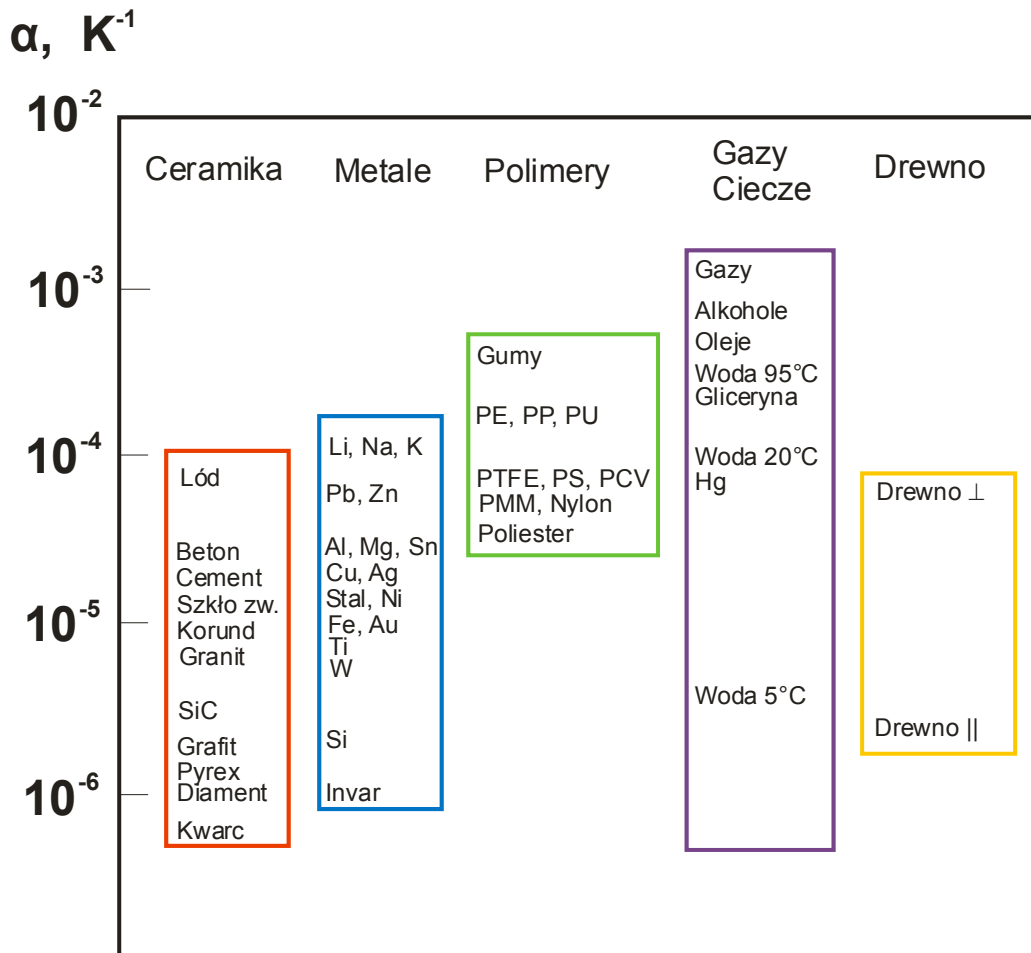
$$\alpha_{Stopu} = \frac{\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \dots + \alpha_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

gdzie:

- α_{Stopu} - współczynnik rozszerzalności cieplnej stopu wielofazowego,
- α_n - współczynnik rozszerzalności cieplnej fazy „n”,
- V_n - udział objętościowy fazy „n”.

2.6. Liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej wybranych materiałów technicznych

Spośród najbardziej popularnych materiałów ceramika wykazuje najniższą rozszerzalność cieplną. Wyższą rozszerzalnością cechują się metale, a najwyższą – polimery. Na Rysunku 20 pokazano zakresy zmian współczynnika rozszerzalności dla poszczególnych grup materiałów.



Rysunek 20. Liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej różnych materiałów. PE – polietylen; PP – polipropylen; PU – poliuretan; PTFE – teflon; PS – polistyren; PCV – poli(chlorek winylu); PMM – szkło organiczne; Drewno ⊥ - prostopadle do słoików; Drewno || - równolegle do słoików.

3. Pomiar liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej

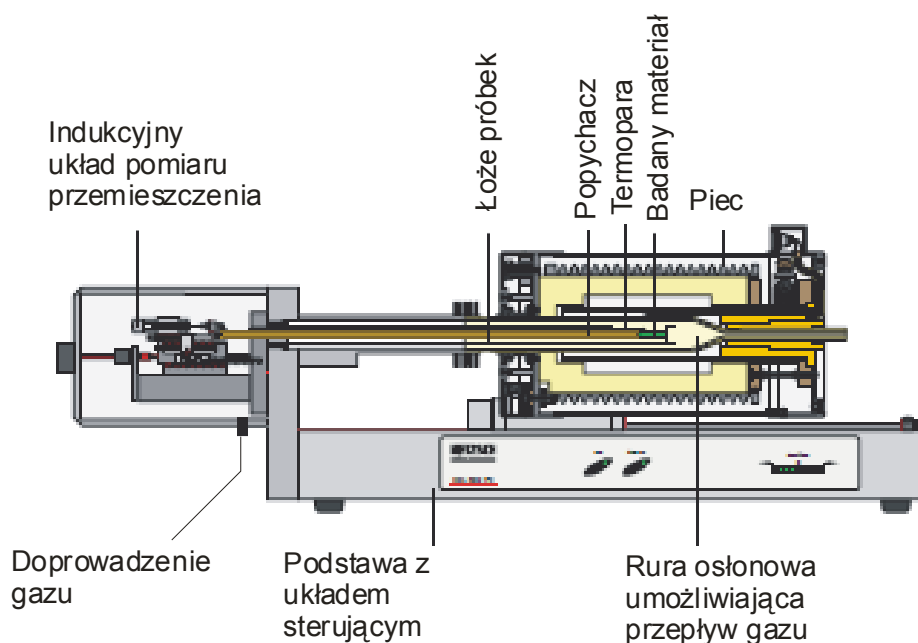
Metoda rentgenowska jest odpowiednia do pomiarów zmian odległości międzyatomowych wywołanych zmianami temperatury w strukturach krystalicznych. Zasada pomiaru polega na obserwacji zmian położenia odpowiednich refleksów promieniowania rentgenowskiego wskutek zmiany średnich odległości międzyatomowych. Zaletą metody rentgenowskiej przy badaniach rozszerzalności cieplnej jest możliwość bezpośredniej oceny anizotropii badanego materiału pod względem zależności jego zmian wymiarowych od kierunku krystalograficznego.

Rozszerzalność cieplną materiałów polikrystalicznych, bezpostaciowych i tworzyw sztucznych bada się metodami mechanicznymi za pomocą dylatometrów. Warto tu przypomnieć, że ustalony empirycznie liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej charakteryzuje badany materiał tylko w tym przedziale temperatur, w którym realizowano pomiar.

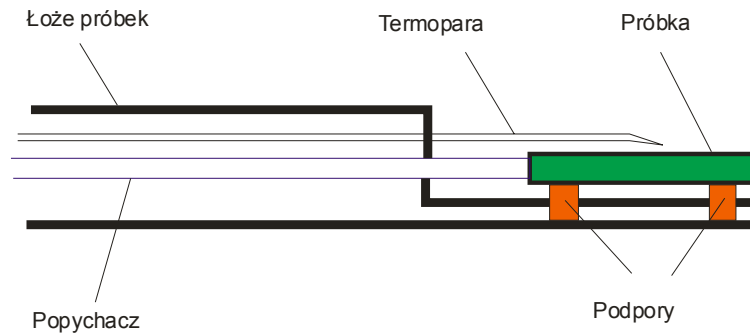
3.1. Dylatometr

Dylatometr jest urządzeniem pozwalającym na rejestrację zmian długości próbki badanego materiału wywołanych zmianami temperatury. Oznacza to, że równocześnie mierzone są długość i temperatura w funkcji czasu. Konstrukcje dylatometrów różnią się rozwiązaniami w zakresie orientacji próbki (poziome lub horyzontalne, pionowe), sposobie przekazywania zmian długości próbki do układu rejestrującego (stykowe, bezstykowe, pojedyncze lub różnicowe), jak również sposobem rejestracji zmian (czujniki mechaniczne, pomiary elektryczne, pomiary optyczne).

Schemat budowy stykowego dylatometru horyzontalnego przedstawiono na Rysunku 21, natomiast łożo próbek – na Rysunku 22.



Rysunek 21. Schemat budowy stykowego dylatometru horyzontalnego do badań w atmosferze przepływającego gazu ochronnego.



Rysunek 22. Łoże próbek dylatometra horyzontalnego.

Próbki do badań mają zazwyczaj kształt walcowy lub prostopadłościenny, a ich wymiary powinny być odpowiednie do przestrzeni dostępnej w łożu próbek. Popychacz dociska do jednego końca próbki siłą wynikającą ze stałej charakteryzującej stosowaną sprężyny. Siła ta jest zazwyczaj rzędu od kilku do kilkudziesięciu cN i musi być jednocześnie dostatecznie duża, by zapewnić nieprzerwany kontakt popychacza z próbką oraz odpowiednio mała, by nie wpływać na zachowanie się badanego materiału. Dylatometr jest wyposażony przeważnie w dwie termopary, z których jedna jest termoparą sterującą umieszczoną w piecu na zewnątrz rury osłonowej, a druga, z końcówką zlokalizowaną blisko próbki – termoparą rejestrującą, która mierzy rzeczywistą temperaturę badanego materiału (Rysunek 22).

Układ sterujący dylatometru umożliwia wybór profilu temperatura – czas dla realizowanych badań. Dzięki piecowi badany materiał oraz niektóre elementy konstrukcyjne dylatometru, zwłaszcza łoże próbek, zmieniają swoją temperaturę i tym samym swoje wymiary, co skutkuje ruchem popychacza. Przemieszczenie tego elementu jest mierzone indukcyjnie i rejestrowane odpowiednio często, by uzyskać „gładką” krzywą dylatometryczną. Ponieważ w trakcie pomiaru, prócz badanego materiału, zmianom dylatometrycznym podlegają także łoże próbek i popychacz, należy dokonać korekty rejestrowanych wyników, by uzyskać informacje odnoszące się tylko do rozpatrywanego materiału. Uzyskana w ten sposób krzywa dylatometryczna „po korekcie” stanowi podstawę do wyznaczenia liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej.

3.2. Metody korekty sygnałów rejestrowanych podczas pomiarów dylatometrycznych liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej

Jak wcześniej zaznaczono, rejestrowane zmiany dylatometryczne w danym punkcie pomiarowym pokazują wypadkową zmianę położenia popychacza w tym punkcie. Dodatkowo trzeba uwzględnić, że o ile próbka materiału badanego znajduje się w miejscu zapewniającym stałą temperaturę na całej jej długości, to wzdłuż łoża i popychacza temperatura się zmienia: od temperatury panującej w piecu do temperatury otoczenia. Oznacza to, że jednostkowe zmiany długości elementów konstrukcyjnych dylatometru są

uzależnione od położenia poszczególnych ich odcinków względem strefy grzewczej pieca. Z tych powodów niezbędną operacją jest korekta zarejestrowanych sygnałów, której celem jest wydzielenie zmian długości pochodzących tylko od badanego materiału. Aby sam pomiar oraz korekta zarejestrowanych wyników mogły być dokonane prawidłowo oba elementy konstrukcyjne – łoża próbek i popychacz – muszą być wykonane z tego samego materiału. Do korekty wyników pomiarowych najlepiej jest używać wartości ustalonych empirycznie. Korekty dokonuje się najczęściej jedną z dwu metod:

- korzystając z odpowiednio dobranych baz danych wchodzących w skład programu komputerowego obsługującego pracę dylatometru,
- wykorzystując wyniki badań kalibracyjnych.

Pierwsza z metod polega na ocenie wpływu łoża próbek i popychacza na mierzony sygnał na podstawie badań dylatometrycznych materiału dobrze znanego pod względem termicznych zmian wymiarowych (Tabela 4). Dla kolejnych punktów pomiarowych odpowiadających niewielkim zmianom temperatury (np. 0.5°C) porównuje się wskazania dylatometru ze zmianą długości tego materiału przypisaną danej temperaturze i dostępną w zestawieniach tabelarycznych. W ten sposób różnica między wskazaniem urządzenia i wartością tabelaryczną dla danej temperatury pochodzi od zmian wymiarowych elementów konstrukcyjnych dylatometru. Zbiór tych różnic dla całego rozpatrywanego zakresu temperatur tworzy tzw. krzywą korekcyjną, która służy do korekty wyników rejestrowanych dla badanego materiału. Dla punktu pomiarowego o współrzędnych (t, T) można podać względną zmianę wymiarów po korekcie dla próbki badanego materiału o początkowej długości L_0 :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_K(t, T) = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_M(t, T) + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_L(T)$$

Indeksy wskazują względne zmiany długości:

K – materiału badanego po korekcie

M – zarejestrowanej,

L – łoża próbek w temperaturze T (wartość wzięta z tabel).

Ta metoda korekty zakłada, że badany materiał i łoża próbek znajdują się przez cały czas pomiaru w takiej samej temperaturze. Założenie to niekiedy nie gwarantuje dostatecznej dokładności oznaczeń, zwłaszcza gdy chodzi o materiały o niskiej rozszerzalności. Koniecznym jest wówczas dokonywanie korekty w oparciu o wyniki pomiarów kalibracyjnych.

Druga z wymienionych wyżej metod korekty wymaga kontroli wskazań dylatometru także na podstawie badań zmian długości materiału porównawczego podczas wybranego programu temperaturowego. W stosunku do pierwszej metody różnica polega więc na rejestracji zmian długości materiału porównawczego obserwowanych dokładnie w tych samych warunkach, w których prowadzi się badania materiału nieznanego. Dobór

materiału spełniającego funkcję tzw. standardu, materiału odniesienia lub materiału referencyjnego, jest ważnym czynnikiem gwarantującym uzyskanie wysokiej dokładności pomiarów dylatometrycznych. Materiał ten jest niezbędny w przypadku badań dylatometrycznych różnicowych. Ogólnie rzecz traktując, za materiał referencyjny może służyć substancja o dobrze znanych właściwościach dylatometrycznych w rozpatrywanym zakresie temperatur. Z praktycznego punktu widzenia wygodnie jest też użyć materiału o liniowym współczynniku rozszerzalności bliskim zeru (np. kwarc). Szczególnie ważne jest to, by materiał referencyjny dawał powtarzalne wyniki i był stabilny przez odpowiednio długi okres czasu nie poddając się oddziaływaniom atmosfery. Wskazane jest również, by materiał ten różnił się możliwie najmniej od materiału badanego pod względem przewodności cieplnej, i ciepła właściwego. Próbkę z materiału odniesienia i materiału badanego powinny posiadać zbliżone wymiary. Jako materiał referencyjny stosuje się kwarc, szafir, czysty Al_2O_3 , wolfram, platynę lub inny materiał, którego właściwości termiczne są dobrze znane, w szczególności liniowy współczynnik rozszerzalności (Tabela 4).

Tabela 4. Materiały standardowe stosowane do korekty pomiarów dylatometrycznych

Materiał referencyjny	Zakres temperatur, °C	α, $10^{-6} (\text{K}^{-1})$
Kwarc	-193 - 727	0.5
Miedź	-253 - 527	17
Platyna	20 - 1620	10
Szafir	20 - 1727	9.5
Wolfram	-196 - 1527	4

Zasada pomiaru kalibrującego polega na zarejestrowaniu zmian wymiarowych materiału referencyjnego, jakie obserwuje się podczas cyklu termicznego i porównaniu tych wyników ze stabelaryzowanymi wartościami dla tego materiału. Ponieważ pomiar odbywa się w takich samych warunkach, w jakich realizowane są pomiary materiałów badanych, zmiany rejestrowane podczas pomiaru kalibrującego uwzględniają specyfikę dylatometru, jak również wpływ warunków badań, np. szybkości nagrzewania i chłodzenia, siłę docisku popychacza, rodzaju i szybkości przepływu atmosfery lub geometrii próbek.

Punktowi pomiarowemu o współrzędnych (t, T) można przypisać wartość służącą do korekty kalibracyjnej $(\Delta L/L_0)_{\text{Kal}}$:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Kal}(t,T) = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Ref}(T) - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Ref,Rej}(t,T)$$

- $(\Delta L/L_0)_{Ref}$ - rzeczywista względna zmiana długości materiału referencyjnego w temperaturze T (wartość wzięta z tabel),
- $(\Delta L/L_0)_{Ref,Rej}$ - zarejestrowana względna zmiana długości materiału referencyjnego.

Na tej podstawie względna zmiana długości materiału badanego $(\Delta L/L_0)_{Bad}$ w punkcie pomiarowym (t,T) po korekcie kalibracyjnej wynosi:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Bad}(t,T) = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Bad,Rej}(t,T) + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Kal}(t,T)$$

- $(\Delta L/L_0)_{Bad}$ - względna zmiana długości materiału badanego po korekcie kalibracyjnej,
- $(\Delta L/L_0)_{Ref,Rej}$ - zarejestrowana, względna zmiana długości materiału badanego,
- $(\Delta L/L_0)_{Kal}$ - wielkość korekty kalibracyjnej.

Należy zauważyć, że dokładność pomiaru liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej badanego materiału nie może być wyższa niż uzyskana dla materiału odniesienia. Kontroli wskazań i ewentualnie kalibracji powinny podlegać także termopary działające w dylatometrze. Szczególne znaczenie ma w tym względzie stosowanie osłon na końcówki termopar.

3.3. Dokładność dylatometrycznych pomiarów liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej

Celem pomiarów dylatometrycznych jest uzyskanie takiego wyniku, który będzie rzetelnie charakteryzował właściwości badanego materiału. Wiadomo jednak, że najczęściej badania różnych próbek tego samego materiału dostarczają różnych wyników, mimo zabezpieczenia tych samych parametrów badań. Problem dotyczy oczywiście badań wszelkich właściwości fizycznych, nie tylko termicznych. Najlepszym rozwiązaniem jest przeprowadzenie dostatecznie dużej liczby pomiarów, by można ich wyniki opracować statystycznie i na tej podstawie podać wartość średnią i odchylenie standardowe.

Rozrzut mierzonych liniowych współczynników rozszerzalności jest szczególnie duży w przypadku tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych, głównie z powodu anizotropii cząsteczek lub składników strukturalnych, jakie je tworzą. Z tego powodu pomiarom materiałów niejednorodnych należy poddawać większą liczbę próbek. Jeśli natomiast można ustalić uprzywilejowaną orientację w takich materiałach, to należy je

badać w różnych kierunkach względem osi poszczególnych składników strukturalnych.

W zależności od zaawansowania technicznej konstrukcji dylatometru dokładność oznaczenia liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej waha się w granicach od około $\pm 0.01 \cdot 10^{-6}$ do $\pm 0.8 \cdot 10^{-6}$. Wyższą dokładność uzyskuje się, gdy mniejszy jest zakres zmian temperatury, większa jest długość próbki oraz, gdy większa jest bezwzględna wartość liniowego współczynnika.

Na dokładność pomiarów właściwości termicznych materiałów metoda dylatometryczną, w tym także liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej, składa się wiele czynników, z których można wymienić:

a. czynniki związane z badanym materiałem:

- czystość,
- jednorodność,
- termiczna i mechaniczna przeszłość,
- wielkość ziarna,
- tekstura,
- geometria próbek (głównie nierównoległość podstaw),
- geometria i masa próbek (jednorodność nagrzewania),

b. czynniki związane z doбором warunków przeprowadzanych pomiarów (głównie temperatura i atmosfera) i opracowania wyników pomiarowych:

- reakcje badanego materiału z elementami konstrukcyjnymi dylatometru,
- reakcje badanego materiału z atmosferą gazową,
- szybkość przepływu atmosfery i jej wpływ na sygnały pomiarowe (przewodność cieplna przepływających gazów),
- spiekanie,
- zmiany strukturalne badanego materiału (np. wydzielanie cząstek, odpuszczanie),
- odparowanie lub topienie składników,
- zanieczyszczenie układu pomiarowego podczas wcześniej przeprowadzonych pomiarów,
- tempo zmian temperatury,
- częstotliwość rejestrowania sygnałów pomiarowych,
- dostosowanie szybkości zmian temperatury do możliwości pieca i układu rejestrującego,
- sposób kalibracji dylatometru,
- metoda korekty rejestrowanych wyników,

c. czynniki związane z możliwościami technicznymi dylatometru:

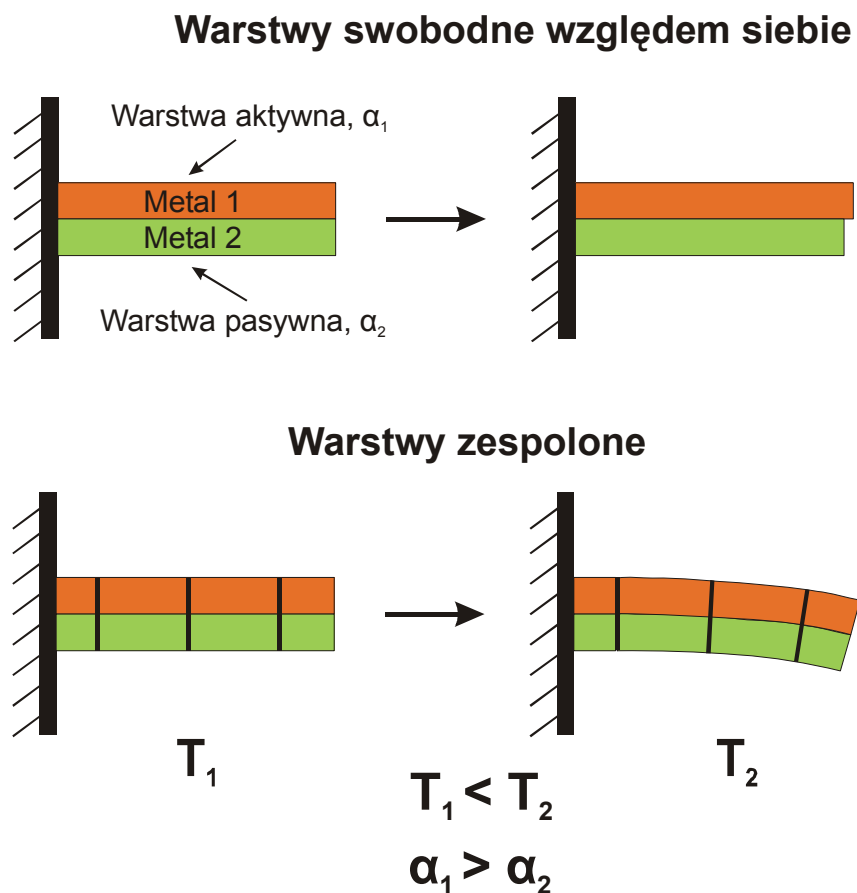
- dokładność pomiaru przemieszczenia popychacza (do 10nm),
- dokładność pomiaru i rejestracji temperatury (do 0.05°C),
- częstotliwość rejestrowania sygnałów pomiarowych,
- nieliniowość zmian temperatury (sposób nagrzewania, chłodzenia, bezwładność cieplna układu),
- sposób podparcia próbki (swoboda w zwiększaniu i zmniejszaniu wymiarów).

4. Praktyczne znaczenie rozszerzalności termicznej

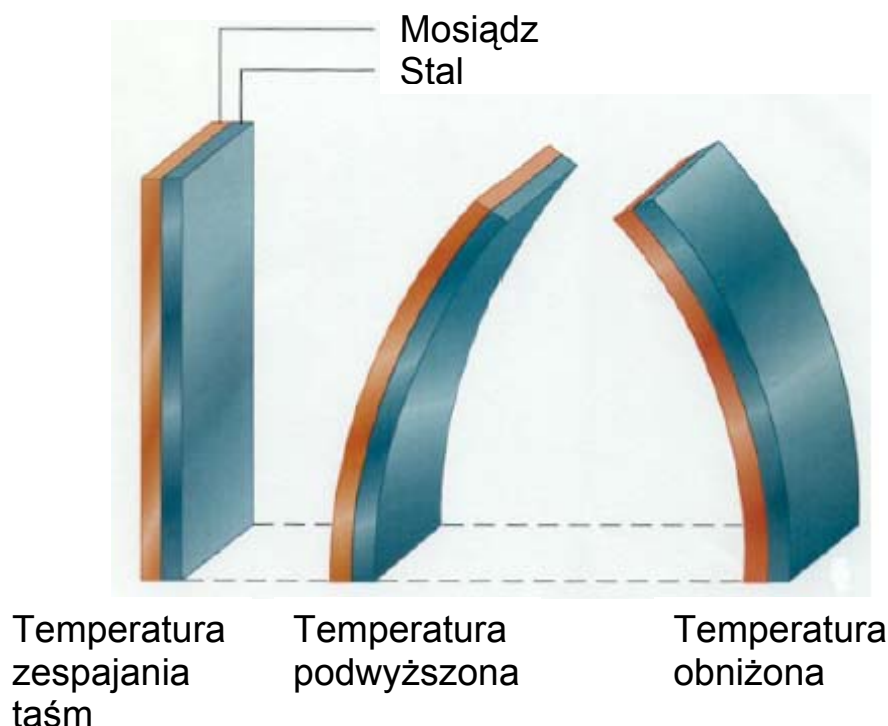
Rozszerzalność cieplna ciał ma duże znaczenie w technice. W wielu przypadkach zjawisko to jest wykorzystywane i dzięki niemu mogą funkcjonować różne urządzenia, równocześnie w wielu innych przypadkach trzeba unikać jego niepożądanych skutków. W naszym klimacie, w skrajnych przypadkach, wahania temperatury w ciągu roku mogą wynosić ponad 60°C. Ten przedział temperatur jest wystarczająco duży, by istniała konieczność uwzględniania cieplnych zmian wymiarowych wielu materiałów, które funkcjonują na otwartej przestrzeni.

4.1. Bimetale

Bimetalem nazywa się wyrób złożony z co najmniej dwu trwale ze sobą połączonych pasków metalowych wykonanych z materiałów różniących się pod względem rozszerzalności termicznej. Jeśli przyjąć jako stan odniesienia poziome ułożenie płytek, to podwyższenie temperatury takiego układu powoduje jego wygięcie w stronę materiału o mniejszej rozszerzalności (Rysunki 23 i 24). Warto zauważyć, że boczne przemieszczenie swobodnego końca zespolonych pasków jest znacznie większe niż termiczna ekspansja każdego z nich oddzielnie.



Rysunek 23. Schemat działania bimetalu.



Rysunek 24. Wpływ kierunku zmiany temperatury na kierunek odkształcenia bimetalu.

Warstwę metalu o wyższej rozszerzalności nazywa się warstwą „aktywną”, natomiast warstwa o niższej rozszerzalności stanowi warstwę „pasywną”. Pod wpływem zmiany temperatury taśma bimetalowa zakrzywia się w stronę warstwy o niższej rozszerzalności, a więc pasywnej.

Bimetal został prawdopodobnie po raz pierwszy skonstruowany i zastosowany w XIX. wieku przez zegarmistrza Johna Harrisona, który użył go do kompensacji zmian w działaniu sprężyny w mechanizmie zegarowym wywołanych zmianami temperatury. Również w obecnie produkowanych zegarkach mechanicznych do temperaturowej kompensacji częstotliwości drgań spotyka się elementy bimetalowe, które modyfikują długość sprężyny lub poprzez zmianę kształtu koła balansowego wpływają na jego moment bezwładności. Zastosowania bimetalu w mechanizmach zegarowych należy traktować obecnie w kategoriach historycznych. Ich aktualne znaczenie związane jest z różnorodnymi zastosowaniami technicznymi.

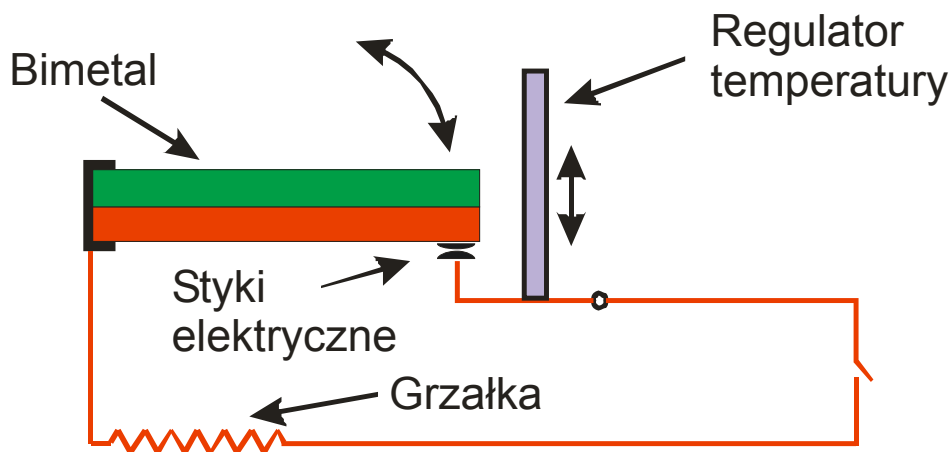
Prostota wykonania bimetalu, długotrwała powtarzalność odwracalnego i niezawodnego działania decydują o jego powszechnym zastosowaniu w wielu urządzeniach codziennego użytku. Bimetały mogą w nich pełnić różne funkcje:

- regulacyjne (termostatyczne), np. w systemach centralnego ogrzewania, w urządzeniach grzewczych jak kuchenki elektryczne, żelazka, bojlera,

elektryczne grzałki; lub w urządzeniach chłodzących jak lodówki, klimatyzatory,

- wyłącznikowe, np. w czajnikach, tosterach,
- bezpiecznikowe – ochrona przed przeciążeniem prądowym obwodów elektrycznych, np. bezpieczniki automatyczne (termobimetalowe),
- bezpiecznikowe – ochrona przed przegrzaniem, np. w odkurzaczach, elektronarzędziach,
- bezpiecznikowe – ochrona przed niekontrolowanym wypływem gazu w piecykach gazowych oraz oleju opałowego w piecach olejowych,
- sygnalizacyjne, np. w obwodach sygnalizacji świetlnej, urządzeniach alarmowych,
- pomiarowe – pomiar temperatury.

Wykorzystanie bimetalu do regulacji temperatury w urządzeniach grzewczych pokazano schematycznie na Rysunku 25.



Rysunek 25. Schemat działania bimetalowego regulatora temperatury w urządzeniach grzewczych.

Gdy temperatura bimetalu jest niższa od ustalonej, przez obwód płynie prąd. Podgrzanie bimetalu powyżej tej temperatury powoduje jego wygięcie, które skutkuje przerwaniem obwodu elektrycznego. Stan taki trwa do chwili, gdy bimetal obniży swoją temperaturę i powróci do pierwotnego położenia zamykając ponownie obwód. Przykłady bimetalu stosowanych w różnych urządzeniach pokazuje Rysunek 26.

W wielu rozwiązaniach prąd przepływający przez bimetal jest czynnikiem grzewczym. Przykłady popularnych bimetalu podano w Tabeli 5.



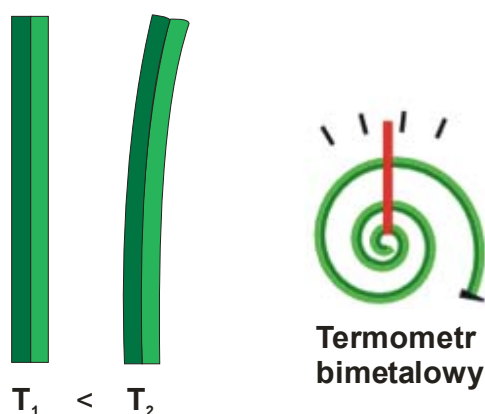
Rysunek 26. Przykłady elementów bimetalowych stosowanych w różnych urządzeniach.

Tabela 5. Składniki i właściwości popularnych bimetałów.

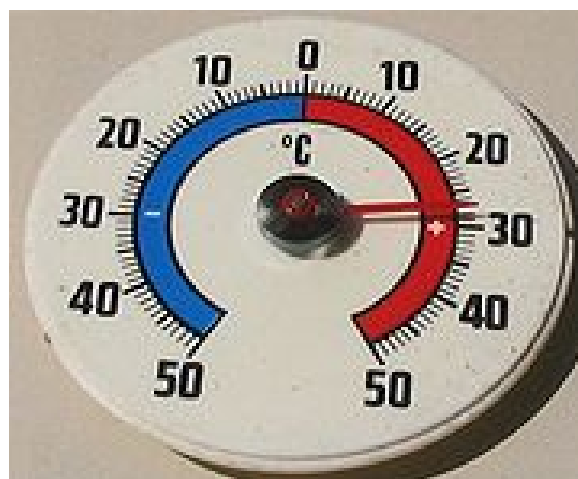
Materiał warstwy aktywnej	Materiał warstwy pasywnej	Zakres zmian liniowych, °C	Maksymalna temperatura pracy, °C
FeNi20Mn6	FeNi36	od -20 do +200	450
MnCu18Ni10	FeNi36	od -20 do +200	350
MnNi15Cu10	FeNi32Co6	od +20 do +230	350

Termometr bimetalowy

Do wielu codziennych zastosowań wystarczającą dokładność pomiaru temperatury zapewniają termometry bimetalowe. Wykorzystują one bimetalową taśmę zwiniętą w spiralę (Rysunek 27), której jeden koniec jest nieruchomy. Warstwy taśmy wykonane są z metali różniących się rozszerzalnością cieplną, co zapewnia, że wskutek zmian temperatury zmienia się krzywizna spirali wywołując odpowiedni ruch wskazówki termometru (Rysunek 28).



Rysunek 27. Schemat budowy i zasady działania termometru bimetalowego.



Rysunek 28. Popularny termometr bimetalowy do kontroli temperatury powietrza.

Ze względu na prostą, czysto mechaniczną konstrukcję, zwykłe termometry bimetalowe pozwalają na pomiar z dokładnością około $\pm 10\%$ w zakresie temperatur od -30 do 50°C . Bardziej zaawansowane termometry bimetalowe, odpowiednie do zastosowań przemysłowych, umożliwiają pomiary w zakresie temperatur od -50 do 400°C z dokładnością do kilku stopni.

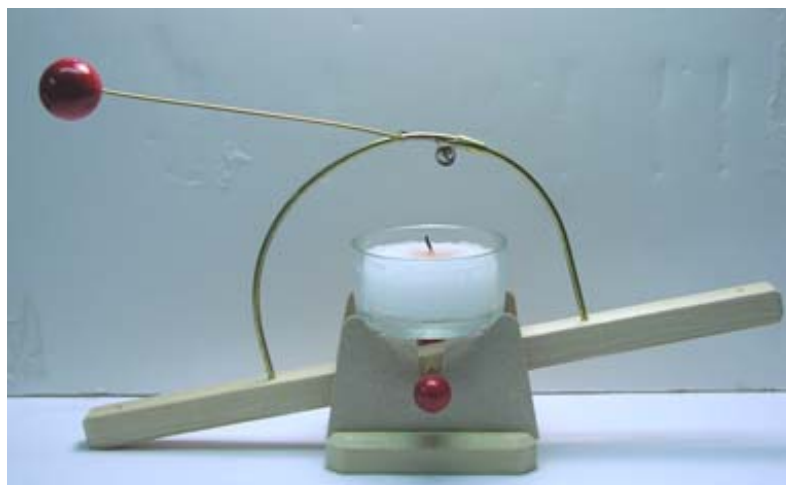
Materiałami do produkcji taśm bimetalowych dla termometrów (zwanymi taśmami termobimetalowymi) są najczęściej:

- na warstwę o wyższej rozszerzalności, zwaną „aktywną” - stopy żelaza, niklu, manganu i chromu o różnym składzie, cechujące się liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej rzędu $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

- na warstwę o niższej rozszerzalności, zwaną „bierną” lub „pasywną” – najczęściej stop Fe-36%Ni (Inwar), którego liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej w temperaturze otoczenia wynosi $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Bimetalowy silnik cieplny

Na Rysunku 29 pokazano urządzenie pozwalające na generowanie cyklicznego ruchu dzięki odkształceniom spirali bimetalowej następującym wskutek zmian temperatury.



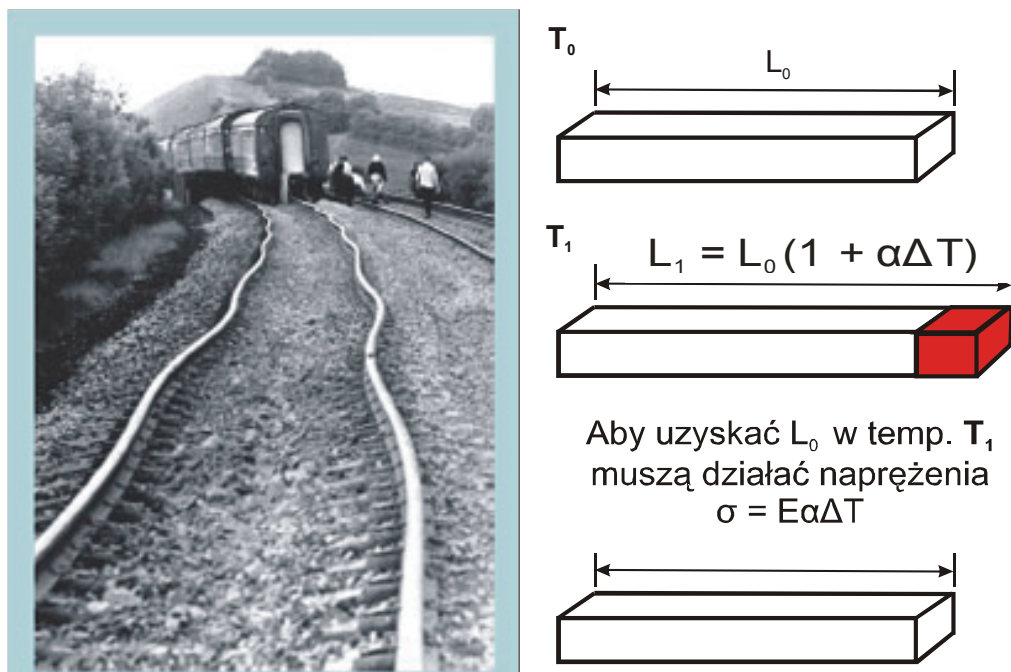
Rysunek 29. Konstrukcja bimetalowego silnika cieplnego.

Bimetalowa spirala odkształca się, gdy jest podgrzewana płomieniem świecy, w efekcie czego następuje obrót dźwigni z kulistym obciążnikiem aż do momentu, gdy ramka urządzenia przechyli się w drugą stronę odsuwając równocześnie spiralę poza strefę dopływu ciepła. Po ochłodzeniu spirali bimetalowej następuje ruch powrotny dźwigni z kulą, co doprowadza do osiągnięcia początkowego położenia układu i rozpoczęcia kolejnego cyklu. Wizualizacja działania bimetalowego silnika cieplnego dostępna jest (28.01.2010) na stronie sieciowej Images Scientific Instruments: <http://www.imagesco.com/kits/heat-engine-kit.html>.

4.2. Naprężenia termiczne

Jeśli ciało stałe poddane zmianom temperatury nie ma swobody w zmianie swych wymiarów, wówczas generowane są tzw. naprężenia termiczne. Ich wielkość może być dostatecznie duża, by doprowadzić do zniszczenia konkretnych wyrobów lub też części, które się z nimi kontaktują (Rysunek 30). Problem jest szczególnie ważny w przypadku dużych obiektów, przy znacznych zmianach temperatur oraz, gdy sąsiadują ze sobą materiały znacznie różniące się pod względem rozszerzalności cieplnej. Na wielkość

naprężeń termicznych często ma wpływ także inna właściwość fizyczna materiału, mianowicie jego przewodność cieplna. Ma ona szczególne znaczenie, gdy dochodzi do nagłych zmian temperatury.



Rysunek 30. Naprężenia termiczne i ich skutki.

Wielkość naprężeń termicznych σ wynika ze wzoru:

$$\sigma = E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

gdzie:

- α - liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej ciała stałego,
- ΔT - różnica temperatur,
- E - moduł sztywności podłużnej Younga materiału.

Jeśli wielkość naprężeń termicznych przekroczy granicę sprężystości dochodzi do odkształceń plastycznych. Przekroczenie doraźnej wytrzymałości materiału prowadzi do naruszenia jego ciągłości. Najbardziej typowym przykładem, który obrazuje ważność tego problemu są szyny kolejowe. Ruch kolejowy bywa zakłócany z powodu skrajnych temperatur, jakie się zdarzają w naszym klimacie. Niekiedy skutki termicznych zmian długości szyn są tragiczne: np. 28.07.1969 roku wykoleił się pociąg relacji Hannover-Wolfsburg, ponieważ z powodu panujących upałów doszło do wygięcia się szyn (4 osoby zginęły, a ponad 20 zostało rannych).

W tradycyjnych konstrukcjach dróg kolejowych, montowanych na podkładach drewnianych lub betonowych, problem termicznych zmian długości szyn rozwiązywano pozostawiając przerwy dylatacyjne między odpowiednio dobranymi odcinkami szyn (Rysunek 31).



Rysunek 31. Tradycyjne torowisko kolejowe na podkładach drewnianych lub betonowych z przerwami między odcinkami szyn.

Jeśli przyjąć wartość liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej stali $\alpha_{\text{Stal}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, wahania temperatury $\Delta T = 60^\circ\text{C}$, to na długości 1000 metrów szyna może zmienić swą długość o:

$$\Delta L = 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 1000 \text{ m} \cdot 60 \text{ } ^\circ\text{C} = 0.72 \text{ m}$$

Oznacza to, że dla kompensacji zmian długości szyn, bez wywoływania w niej naprężeń termicznych, na długości 1 kilometra trzeba przewidzieć 24 przerwy dylatacyjne, każda o długości 3 centymetrów. Można tu też podać, że na odcinku 300 km (w przybliżeniu kolejowa odległość między Krakowem i Warszawą) szyny mogą zmieniać swą długość o 216 metrów.

Prócz powodowania charakterystycznego stukania kół, przerwy dylatacyjne między szynami przyczyniają się do szybszego zużycia zarówno samych szyn, jak i kół wagonów kolejowych. Tzw. łebkowe połączenia szyn (z przerwami dylatacyjnymi) dominowały na świecie do lat 1960-tych. Cechą współczesnych torowisk, w szczególności dostosowanych do ruchu szybkich pociągów, są szyny ciągłe, a więc bez przerw dylatacyjnych, łączone metodą spawania lub zgrzewania metalotermicznego. Szyny tego typu zapewniają wyższy komfort podróży, przyspieszają i ułatwiają montaż torowiska oraz zwiększają jego trwałość. Aby skorzystać z tych dogodności należy stosować tzw. ciężkie szyny oraz betonowe lub strunobetonowe podkłady umieszczone w mniejszych odstępach niż stosowane we wcześniejszych rozwiązaniach. Szynę mocuje się „na sztywno” do podkładów, z których każdy ma masę przekraczającą 350 kg, rozmieszczonych co 60 cm lub stykających się ze sobą (Rysunek 32). Dzięki takiemu rozwiązaniu długość szyn nie ulega zmianie, gdy zmienia się temperatura. Oznacza to, że pod wpływem wahań

temperatury generowane są w szynie naprężenia termiczne, które odcinek szyny o długości 60 cm musi pokonać bez odkształceń.



Rysunek 32. Torowisko z szynami ciągłymi dostosowane do szybkiej kolei.

Montaż torowiska z szynami ciągłymi realizuje się w optymalnej temperaturze, tzw. temperaturze kotwienia lub temperaturze neutralnej, która leży pośrodku między minimalną temperaturą występującą w danej okolicy i maksymalną, do jakiej szyny mogą się nagrzać, zazwyczaj jest to około $+10^{\circ}\text{C}$. W ten sposób ogranicza się zakres wahań temperatury do około $\pm 40^{\circ}\text{C}$, co oczywiście determinuje wielkość generowanych naprężeń. Obrazują to poniższe obliczenia dla odcinka szyny o długości $L = 60\text{ cm}$. Należy dodać, że w niższej temperaturze od neutralnej działają naprężenia rozciągające, a w wyższej – naprężenia ściskające. Przyjąwszy znowu wartość liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej stali $\alpha_{\text{Stal}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, dla zmiany temperatury o $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$, otrzymuje się:

$$\Delta L = 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 6 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot 40 \text{ }^{\circ}\text{C} = 2.88 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Zatem termiczna zmiana długości rozpatrywanego odcinka szyny wynosi 0.288 mm, co odpowiada zmianie względnej około 0.05%.

Moduł Younga stali szynowej wynosi $E_{\text{Stal}} = 200 \cdot 10^3 \text{ MPa}$. Wobec tego, przyjmując ważność prawa Hook'a, naprężenie potrzebne do kompensacji termicznej zmiany długości wynosi:

$$\sigma = E \cdot \Delta L / L = E \cdot \alpha \cdot \Delta T = 200 \cdot 10^3 \text{ MPa} \cdot 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 40 \text{ }^{\circ}\text{C} = 96 \text{ MPa}$$

Doraźna wytrzymałość na rozciąganie stali stosowanej do produkcji szyn wynosi ponad 800 MPa. Materiał ten jest więc w stanie absorbować generowane naprężenia termiczne.

Mała dygresja terminologiczna: w języku polskim szyny ciągłe, które nie posiadają przerw dylatacyjnych, nazywane są szynami „bezстыkowymi”. Trudno jest wyjaśnić zgodność tej nazwy z zastosowanym rozwiązaniem technicznym. Prawdopodobnie jest to zniekształcenie terminu „bezстыkowe”.

Naprężenia termiczne muszą być uwzględniane przy projektowaniu i wykonywaniu różnego rodzaju połączeń wymagających podwyższonej temperatury. Problem dotyczy zwłaszcza procesów lutowania i spawania. Naprężenia pojawiające się w strefie oddziaływania ciepła, w krzepnącym materiale użytym do spajania oraz na granicy złącza nie powinny doprowadzać do pojawienia się nieciągłości lub też do dystorsji układu spajanego. Z tego względu spajanie wymienionymi metodami wymaga często podgrzania elementów łączonych przed samym zabiegiem spajania.

4.3. Przykłady rozszerzalności termicznej ciał stałych

- Utrzymywanie przewodów trakcji elektrycznej na stałym poziomie dokonywane jest za pomocą układu napinającego (Rysunek 33), w skład którego wchodzi luźno zwisające obciążniki zwane „dropsami”.



Rysunek 33. Sposób kompensacji termicznych zmian długości przewodów trakcji elektrycznej.

- Odcinek kabli wszelkiego rodzaju instalacji napowietrznych musi być dłuższy od odległości między podporami, do których jest zamocowany.
- Konstrukcje mostów zawierają stalowe "grzebienie" (Rysunek 34), i odpowiednie podparcia (Rysunek 35), dzięki którym przęsło mostu może się swobodnie przemieszczać, gdy ulega termicznym zmianom (p. Przykład).



Rysunek 34. Dylatacyjne „grzebienie” w konstrukcji mostu.



Rysunek 35. Podparcie przęsła mostu umożliwiające swobodny ruch przęsła.

Przykład

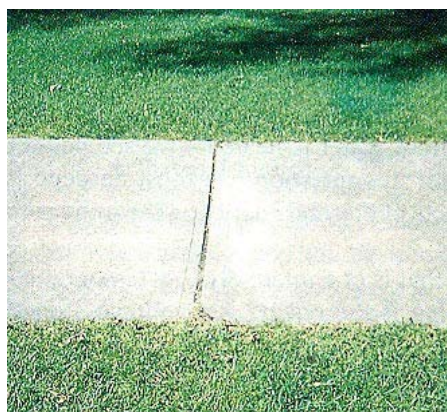
Most o długości 500 m w naszych warunkach klimatycznych narażony jest na wahania temperatury w zakresie od -25 do 50°C , co oznacza, że $\Delta T = 75 \text{ K}$. Przyjawszy wielkość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej żelbetonu α równą $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ można obliczyć, że przedział zmian długości mostu wynosi $37.5 \times 10^{-2} \text{ m}$. W przypadku sztywnego zamocowania mostu generowane naprężenia termiczne wyniosłyby około 29.5 MPa (moduł sztywności betonu E wynosi około 35 GPa). Dla porównania – wytrzymałość betonu na ściskanie wynosi około 42.5 MPa.

- Szmerzy i trzaski pojawiające się przy zmianie temperatury różnych materiałów, które się ze sobą kontaktują i mogą się względem siebie przemieszczać.
- Konieczność regulacji napięcia strun instrumentów muzycznych w trakcie koncertów z powodu „termicznego” rozstrojenia.
- Konieczność pozostawiania szczelin w ramie okiennej, w której mocowana jest szyba.
- Linie ciepłownicze i inne rurociągi napowietrzne wymagają stosowania specjalnych „kolanek” (Rysunek 36) kompensujących wpływ zmian temperatury.



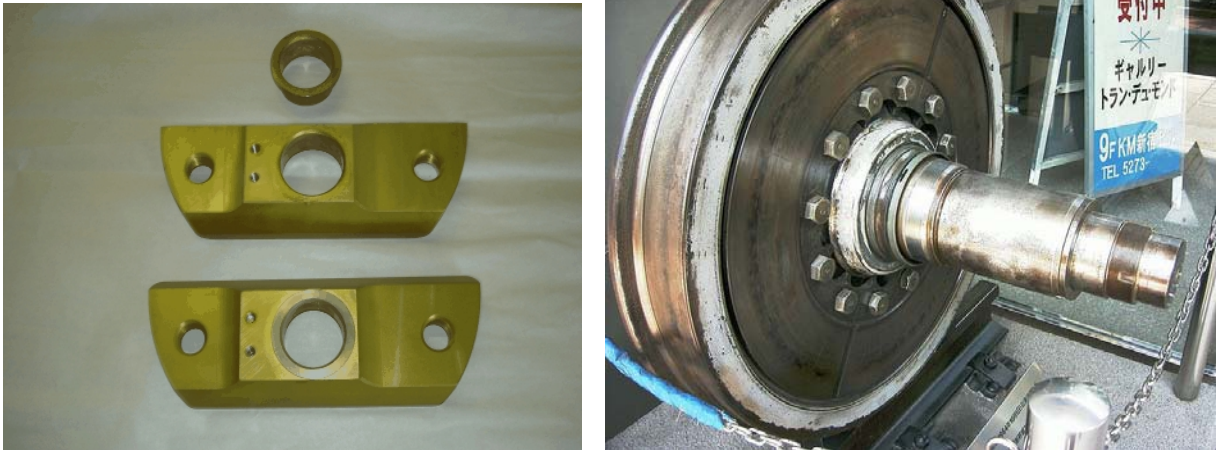
Rysunek 36. Kompensacja termicznych zmian długości rurociągów.

- Konieczność pozostawiania szczelin w nawierzchni betonowych dróg lub traktów spacerowych (Rysunek 37).



Rysunek 37. Szczeliny dylatacyjne w nawierzchni betonowej.

- Możliwość stosowania żelbetonu wynika z dużego podobieństwa liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej betonu i stali.
- Połączenia wciskowe skurczowe (Rysunek 38) realizowane są dzięki termicznej zmianie wymiarów wywołanej nagrzewaniem lub chłodzeniem.



Rysunek 38. Przykłady połączeń wciskowych skurczowych: po lewej – schłodzona tuleja kołnierzowa jest wciskana do otworu; po prawej – po nagrzaniu obręcz z materiału o podwyższonej odporności na zużycie została nasunięta na koło pojazdu szynowego (rysunek pokazuje koło wagonu szybkiej kolei japońskiej – Shinkansen).

- Różnica rozszerzalności stali i miedzi była źródłem problemów związanych ze Statuą Wolności w Nowym Jorku. Konstrukcja tego pomnika wykorzystuje szkielet stalowy, do którego przymocowana jest zewnętrzna część dekoracyjna wykonana z miedzi. Materiał izolacyjny oddzielający stal od miedzi uległ wykruszeniu po pewnym czasie od zmontowania pomnika w Nowym Jorku z powodu różnych termicznych zmian wymiarowych obu materiałów konstrukcyjnych – taka sama zmiana temperatury powoduje o 40% większą zmianę objętości miedzi niż stali. Gdy doszło do bezpośredniego kontaktu obu materiałów zaczęła się rozwijać korozja elektrolityczna, której sprzyjała wysoka wilgotność otoczenia.
- Ze względu na niższą rozszerzalność cieplną stal nierdzewna jest lepszym materiałem do montażu elementów układu optycznego niż np. mosiądz lub tym bardziej aluminium. Natomiast aluminium, cechując się niskim stosunkiem współczynnika rozszerzalności termicznej do współczynnika przewodności cieplnej, jest

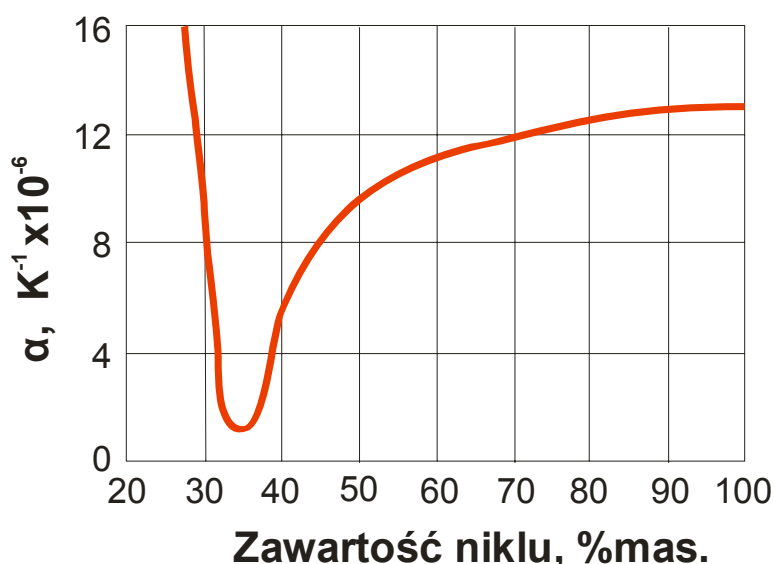
odpowiednim materiałem do montażu części w układach, w których występują duże różnice temperatur i dla uniknięcia deformacji geometrycznej układu konieczne jest możliwie szybkie wyrównanie temperatury, sytuacja taka ma miejsce np. w laserze diodowym. Dzięki dobrej przewodności cieplnej aluminium (ponad cztery razy wyższej niż stali nierdzewnej) następuje szybsze rozpraszanie i wyrównywanie ciepła wytwarzanego przez laser, co pozwala ograniczyć termiczne dystorsje i zapewnia mu stabilną pracę.

- 28 stycznia 1986 roku doszło do katastrofy startującego promu kosmicznego „Challenger”. Za najbardziej prawdopodobną przyczynę tego zdarzenia uważa się termiczne zmiany wymiarów aluminiowego zbiornika na paliwo i gumowej uszczelki, która miała zapewniać szczelność połączenia segmentów zbiornika. Z powodu nieodpowiedniej szczelności połączenia wywołanej obniżoną temperaturą panującą w miejscu startu doszło do wycieku paliwa, jego niekontrolowanego palenia się i wreszcie do wybuchu.

5. Materiały specjalne z uwagi na rozszerzalność cieplną

5.1. Stop żelaza z niklem - Invar

Stopy żelaza z niklem, z których najpopularniejszy jest stop zawierający 64% mas. Fe i 36% mas. Ni, są materiałami cechującymi się wyjątkowo niską rozszerzalnością termiczną (Rysunek 39), około dziesięć razy mniejszą niż rozszerzalność czystych składników. Stopy te zawdzięczają swe unikalne właściwości zmianom magnetycznym (przejście od stanu ferromagnetycznego do paramagnetycznego – punkt Curie), jakie towarzyszą zmianom temperatury: przy jej podwyższaniu żelazo przechodzi od stanów cechujących się wyższym momentem magnetycznym i większą odległością sieciową do stanów o mniejszym momencie magnetycznym i mniejszej objętości, co zapewnia kompensację „typowej” rozszerzalności.



Rysunek 39. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej stopów żelaza z niklem od zawartości niklu.

Nazwa stopu pochodzi z języka angielskiego od słowa "invariable" (niezmienny), co wiąże się z dużą stabilnością jego wymiarów w zakresie temperatur od temperatury -100°C do około 230°C . Znaczenie tego stopu, opracowanego w 1896 roku, było na tyle duże dla precyzji pomiarów w eksperymentach fizycznych, że jego odkrywca, Szwajcar Guillaume, został uhonorowany nagrodą Nobla w 1920 roku w dziedzinie fizyki.

Prócz najniższej wśród metali i stopów rozszerzalności cieplnej, invar cechuje się także dobrą plastycznością i wytrzymałością (także w bardzo niskich temperaturach rzędu kilku K), spawalnością i jest podatny do obróbki mechanicznej. Dzięki cennym właściwościom i przy stosunkowo niskiej cenie stop ten znajduje szerokie zastosowanie. Początkowo stosowano go głównie do produkcji bimetalu dla układów bezpieczeństwa w piecykach gazowych i

dla termostatów. Obecnie, obok produkcji bimetalii, invar znajduje duże zastosowanie w tych przypadkach, gdy wymagana jest wysoka stabilność wymiarów w warunkach zmieniającej się temperatury. Przykładami mogą być: technika kriogeniczna (np. pojemniki na ciekły azot, konstrukcje tankowców dla transportu ciekłego gazu ziemnego), inżynieria kosmiczna, elektronika (przesłony dla wiązki elektronowej, płyty do mocowania procesorów, elementy konstrukcji laserów, sejsmografów), telekomunikacja, połączenia z materiałami niemetalowymi o niskiej rozszerzalności cieplnej, membrany, technika próżniowa, przyrządy pomiarowe, konstrukcje układów optycznych, części zegarków i zegarów mechanicznych.

5.2. Stop żelaza z niklem i kobaltem - kovar

Innym stopem wykazującym niską i stabilną rozszerzalność cieplną jest kovar, czyli stop żelaza z niklem i kobaltem o typowym składzie (% mas.) Fe54, Ni29, Co17. W Tabeli 6 zestawiono współczynniki rozszerzalności tego stopu dla różnych zakresów temperatury.

Tabela 6. Średnie liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej kovaru.

Zakres temperatur, °C	α , 10^{-6} K^{-1}
25 - 200	5.5
25 - 300	5.1
25 - 400	4.9
25 - 450	5.3
25 - 500	6.2
25 - 600	7.9
25 - 700	9.3
25 - 800	10.4
25 - 900	11.5

Pod względem rozszerzalności cieplnej kovar jest zbliżony do kilku popularnych rodzajów ceramiki technicznej (np. tlenku aluminium, azotku aluminium, szkła borosilikatowego) oraz do materiałów półprzewodnikowych. Dzięki temu stop ten jest szczególnie szeroko wykorzystywany w mikroelektronice w charakterze obudów (np. mikroprocesorów) oraz do montażu układów elektronicznych jako materiał pośredni między częścią nośną a elementem elektronicznym. Kovar jest często zatapiający w szkle

borosilikatowym dla uzyskania szczelnego, mechanicznego połączenia funkcjonującego w dużym zakresie temperatur, np. w lampach rentgenowskich, niektórych lampach oświetleniowych lub w układach próżniowych.

5.3. Materiały o ujemnej rozszerzalności cieplnej

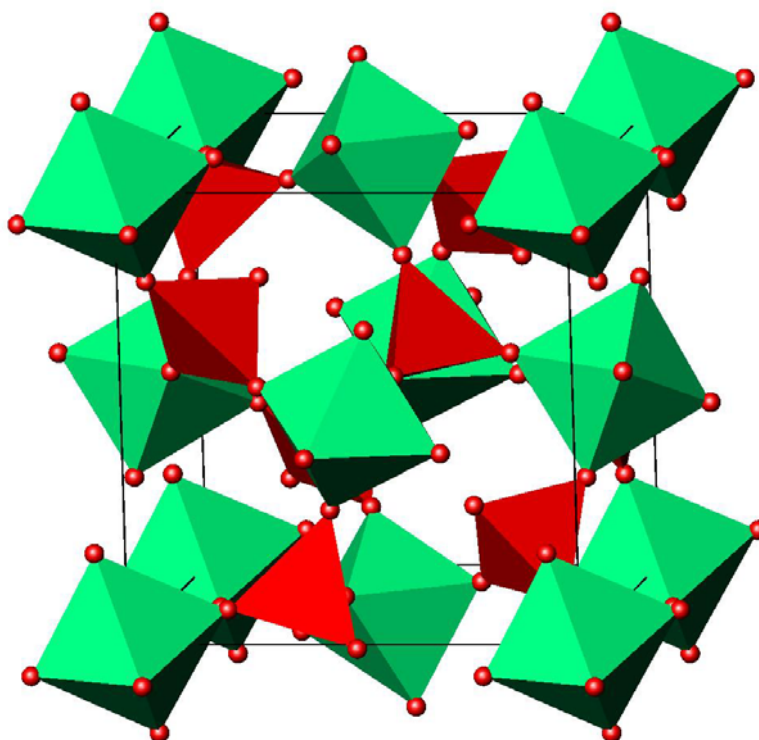
Materiały o ujemnej rozszerzalności termicznej (NTE - Negative Thermal Expansion) w odróżnieniu od większości materiałów zmniejszają swoje wymiary w miarę podwyższania temperatury. Popularnym materiałem, który wykazuje takie unikalne właściwości jest lód o strukturze heksagonalnej lub regularnej, lecz dotyczy to zakresu bardzo niskich temperatur – poniżej -200°C. Ujemna rozszerzalność cieplna wody (poniżej 3.984°C) sprawia wiele problemów technicznych, lecz jest też jednym z ważnych czynników umożliwiających życie w wodach.

Słabe efekty ujemnej rozszerzalności cieplnej zaobserwowano w niektórych kryształach, np. Si, Ge, GaAs lub CuCl, lecz tylko w ograniczonym zakresie temperatur i w dodatku w temperaturach niższych od 100 K. Warunki te wykluczyły praktyczne wykorzystanie tej właściwości. Zainteresowanie materiałami typu NTE wzrosło po odkryciu wolframianu cyrkonu (ZrW_2O_8) o strukturze regularnej. Związek ten wykazuje skurcz w zakresie temperatur od 0.3 do 1050 K (w wyższych temperaturach ulega rozkładowi). Inne materiały z tej samej rodziny można opisać wzorem AX_2O_8 , w który A może oznaczać Zr lub Hf, natomiast X – W lub Mo.

Najbardziej rozpoznany ciałem stałym z grupy NTE jest ZrW_2O_8 . Ujemna rozszerzalność cieplna tego związku jest izotropowa i nie zakłóca jej przemiana polimorficzna w temperaturze 448 K. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej wolframianu cyrkonu w całym podanym wyżej zakresie temperatur wynosi $\alpha = -9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a więc stopień jego skurczu odpowiada bezwzględną wielkością ekspansji wielu popularnych materiałów (np. Al_2O_3). Zestawienie to sugeruje zastosowanie materiałów NTE jako składników materiałów kompozytowych, w których kompensują rozszerzalność innych składników. W ten sposób produktem jest kompozyt wykazujący pożądane zmiany wymiarowe, przy czym najczęściej chodzi o materiał nie wykazujący zmian wymiarowych pod wpływem zmian temperatury (ZTE – Zero Thermal Expansion).

Wolframian cyrkonu posiada strukturę regularną, w której ośmiościany ZrO_6 są połączone narożami z czworościanami WO_4 (Rysunek 40). Na rysunku można zauważyć, że jeden z atomów tlenu zalegających w narożach czworościanu nie jest połączony z narożem ośmiościanu. Ten atom tlenu (tzw. „terminal oxygen”) jest połączony tylko z atomem wolframu stanowiącym jądro czworościanu. Wynikająca stąd „otwartość” struktury stwarza możliwość nietypowego zachowania się wolframianu cyrkonu pod wpływem nagrzewania. Ujemną rozszerzalność cieplną tego związku tłumaczy się silnymi poprzecznymi wibracjami atomu tlenu, który znajduje się na linii W–O–Zr. Wibracje te wymuszają skierowaną do wewnątrz rotację obu wymienionych wielościanów, które wykazując sztywność nie ulegają

zniekształceniu. Efektem rotacji wielościanów jest zmniejszenie parametru regularnej komórki elementarnej, co objawia się makroskopowo skurczem. Wizualizacja tego zjawiska dostępna jest (26.01.2010) na stronie sieciowej <http://www.dur.ac.uk/john.evans/webpages/zrw2o8.html> Prof. Evansa z Uniwersytetu Durham.



Rysunek 40. Struktura wolframianu cyrkonu ZrW_2O_8 . Ośmiościany ZrO_6 pokazano kolorem zielonym, czworościany WO_4 – kolorem czerwonym, atomy tlenu – czerwone kulki w narożach.

Materiały o regulowanej rozszerzalności cieplnej mają szczególne znaczenie jako elementy nośne układów elektronicznych, w przypadku których dopasowuje się ich rozszerzalność do rozszerzalności krzemu. Z kolei materiały typu ZTE są szczególnie przydatne w tych przypadkach, gdzie należy wyeliminować wpływ ciepła na stabilność wymiarów, w szczególności problem dotyczy narzędzi pomiarowych, precyzyjnych mechanizmów lub układów optycznych. Przykładem kompozytu o zerowej rozszerzalności termicznej może być materiał szklano-ceramiczny znany jako Zerodur (p. 5.4.), w którym składnik krystaliczny kompensuje rozszerzalność składnika szklistego.

Przykłady materiałów o ujemnej rozszerzalności termicznej zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Charakterystyka wybranych materiałów o ujemnej rozszerzalności termicznej.

Materiał	Struktura	α, 10^{-6} K^{-1}	Zakres temperatur, K
PbTiO ₃	Tetragonalna	-3.3	303 - 673
Szkło: 90.55% SiO ₂ , 9.45% TiO ₂	-	-1.8	278 - 308
NbOPO ₄	Tetragonalna	-3.7	673 - 973
ZrV ₂ O ₇	Regularna	-7.1	400 - 500
ZrW ₂ O ₈	Regularna	-9.0	0.3 - 1050
ZrMo ₂ O ₈	Regularna	-5.0	11 - 573
KZr ₂ (PO ₄) ₃	Heksagonalna	-1.7	293 - 1073
β - LiAlSi ₂ O ₆	Heksagonalna	-0.4	293 - 1073
Zn(CN) ₂	Regularna	-18.1	14 - 305

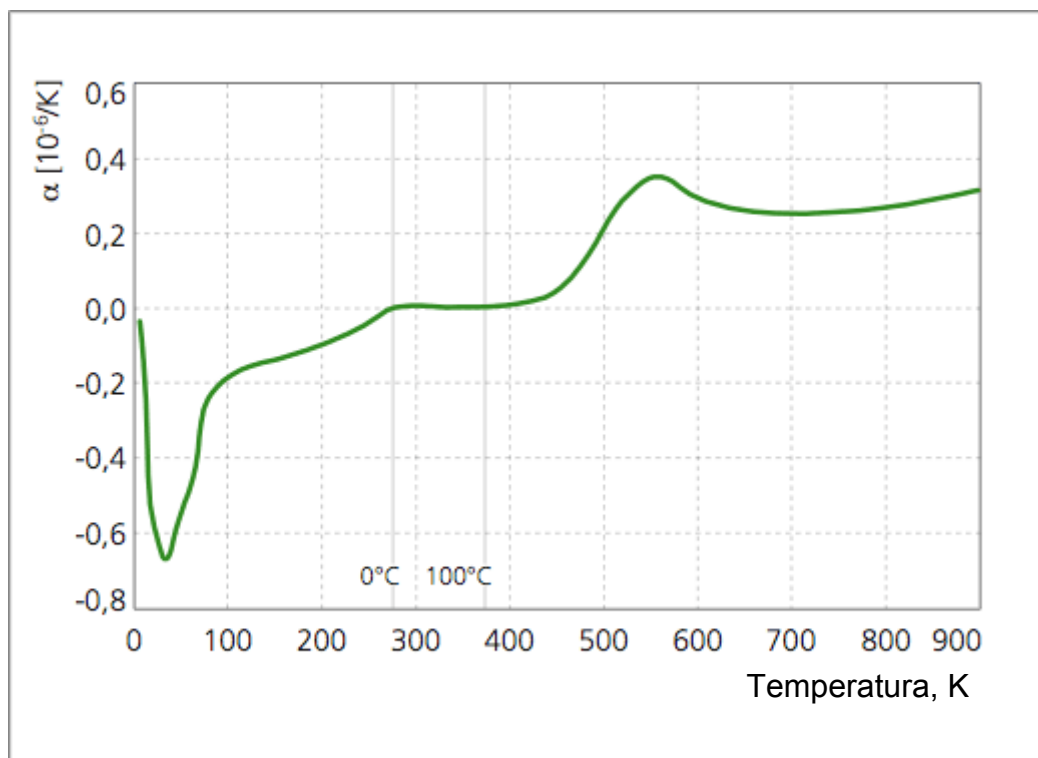
5.4. Materiały szklano-ceramiczne

Niektóre materiały szklano-ceramiczne projektowane są w celu uzyskania struktury cechującej się zbliżonym do zera liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, złą przewodnością cieplną, przezroczystością dla promieniowania podczerwonego, odpornością na nagłe zmiany temperatur i dobrą wytrzymałością mechaniczną. Spełnienia wymienionych cech oczekuje się od materiałów stosowanych m.in. do wyrobu płyt kuchenek elektrycznych lub żarowytrzymałych garnków.

O znikomej rozszerzalności materiałów szklano-ceramicznych decyduje ich struktura złożona z faz krystalicznej i szklistej występujących w odpowiedniej proporcji. Faza krystaliczna w tych materiałach pojawia się w efekcie kontrolowanej obróbki cieplnej pierwotnie otrzymanej czystej fazy szklistej. W przypadku dużych odlewów (np. przewidzianych na zwierciadła teleskopów astronomicznych) wydzielanie fazy szklistej może trwać ponad 6 miesięcy.

Najważniejszy komercyjnie materiał szklano-ceramiczny bazuje na układzie Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂ (tzw. układ LAS). Najszersze zastosowanie tych materiałów wiąże się z produkcją płyt dla kuchenek elektrycznych. Rynek optyki precyzyjnej jest znacznie mniejszy.

Mikrostruktura tych materiałów złożona jest z fazy krystalicznej, którą jest metastabilny roztwór stały o dominującym udziale kwarcu cechujący się ujemnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, oraz z fazy szklistej posiadającej współczynnik dodatni. Zmieniając udziały faz reguluje się rozszerzalność cieplną gotowego materiału. Przy udziale 70-78% fazy krystalicznej materiał wykazuje znikome zmiany wymiarów pod wpływem zmian temperatury. W temperaturach wyższych od 700°C metastabilny roztwór stały o osnowie kwarcu ulega przemianom w keatyt, którego liniowy współczynnik rozszerzalności jest dodatni i wynosi ok. $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, co oznacza, że w tych warunkach materiał traci swe unikalne właściwości. Materiały szklano - ceramiczne przeznaczone do produkcji płyt kuchenek elektrycznych powinny wykazywać rozszerzalność zbliżoną do zera w zakresie temperatur od 20 do 700°C, natomiast materiały przewidziane do zastosowań optycznych są tak projektowane, by nie zmieniały swych wymiarów w zakresie temperatur od -50 do 100°C. Jednym z popularnych i bardziej zaawansowanych materiałów szklano-ceramicznych jest opracowany w 1968 roku materiał znany jako Zerodur o występującej w szerokim zakresie temperatur znikomej i jednorodnej rozszerzalności cieplnej (Rysunek 41).



Rysunek 41. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału szklano-ceramicznego Zerodur od temperatury.

Rozszerzalność termiczna Zeroduru jest regulowana składem chemicznym i procesem wydzielania fazy krystalicznej. W ten sposób można uzyskać

materiał o wyjątkowo niskiej i stabilnej rozszerzalności przeznaczony do produkcji wyjątkowo precyzyjnych wyrobów, zwłaszcza optycznych.

Zerodur cechuje się nie tylko niską i izotropową rozszerzalnością cieplną (do $0.0 \pm 0.001 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ w zakresie temperatur od 0 do 50°C), lecz także wysoką przezroczystością, odpornością na podwyższoną temperaturę (do 850°C) i nagłe zmiany temperatur, stosunkowo niską gęstością i podatnością do obróbki mechanicznej. Dzięki tym zaletom jest stosowany:

- w precyzyjnych układach optycznych teleskopów astronomicznych, które wykorzystuje się nie tylko na Ziemi, lecz także w kosmosie,
- jako ruchome elementy precyzyjnych urządzeń skanujących,
- jako wzorce dla przyrządów pomiarowych,
- jako okienka w urządzeniach wysokotemperaturowych.

5.5. Szkło Pyrex

Szkła zwykłych gatunków cechują się stosunkowo dużą rozszerzalnością termiczną, co w połączeniu z zazwyczaj złą przewodnością cieplną znacznie ogranicza ich zastosowanie. Podwyższoną odpornością na szoki termiczne i jednocześnie znacznie ograniczoną rozszerzalnością odznacza się szkło borowo-krzemowe znane jako Pyrex. Głównymi składnikami tego szkła są: SiO_2 – 81%, B_2O_3 – 12.6%, Na_2O – 4.2% i Al_2O_3 – 2.2%.

Dzięki stabilności termicznej szkło Pyrex jest odpowiednie do produkcji wyrobów laboratoryjnych oraz elementów optycznych, od których wymaga się wysokiej precyzji, np. zwierciadła teleskopów do obserwacji astronomicznych. W tym ostatnim przypadku największym problemem jest zniekształcenie obrazu wskutek nawet nieznacznych termicznych zmian wymiarowych szkła. Warto zauważyć, że zwierciadło teleskopu w Obserwatorium Polomar w Kalifornii ma średnicę 5.08 m, natomiast w 2018 roku planuje się uruchomić teleskop GMT (Giant Magellan Telescope), który ma posiadać siedem zwierciadeł, każde o średnicy 8.4 m.

Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej szkła Pyrex w przedziale temperatur od 0 do 300°C wynosi $3.25 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. Termicznych zmian wymiarowych na tym poziomie nie uważa się za duże, lecz mogą one okazać się istotne, jeśli porówna się je z długością fali światła. Jeśli więc takie szkło zastosuje się jako materiał do produkcji zwierciadeł teleskopów astronomicznych jest, to te zmiany termiczne trzeba uwzględnić. Obrazuje ten problem następująca kalkulacja:

Jeśli przyjąć początkową grubość warstwy szkła Pyrex równą 20 cm to wskutek zmiany temperatury o 10°C zwiększy się ona do 20.00065 cm. Ponieważ długość fali światła wynosi około 0.00005 cm, to znaczy, że powierzchnia zwierciadła przemieściła się o około 13 długości fali świetlnej względem swego pierwotnego położenia. Taka zmiana nie dyskwalifikuje zwierciadła, lecz wymaga czasu, by każdy jego fragment osiągnął stabilne wymiary w nowej temperaturze. W przypadku zwykłego szkła zmiany termiczne byłyby przynajmniej dwa razy większe, co utrudniałoby osiągnięcie stabilności układu optycznego po zmianie temperatury.

W dominującej skali szkło Pyrex jest stosowane do produkcji wszelkiego rodzaju żaroodpornych naczyń kuchennych oraz naczyń laboratoryjnych. W

tych zastosowaniach wykorzystuje się jego niską rozszerzalność termiczną i odporność chemiczną w podwyższonych temperaturach.

5.6. Materiały kompozytowe metal - ceramika

Jednym z najważniejszych kryteriów doboru składników materiałów kompozytowych, które przewidziane są do pracy w zmiennej temperaturze jest różnica w ich rozszerzalności termicznej. Naprężenia termiczne pojawiające się w tych materiałach mogą bowiem naruszać ciągłość zarówno samych składników jak i połączenia między nimi. Rozszerzalność cieplna prawidłowo zaprojektowanego kompozytu uzależniona jest od wielu czynników, spośród których najważniejszymi są rodzaj i względne udziały materiałów, jakie go tworzą. Zostanie to pokazane na przykładzie popularnych materiałów układu aluminium – węgiel krzemu.

Materiały kompozytowe Al – SiC odznaczają się wieloma korzystnymi właściwościami, m.in. izotropową i dobrze regulowaną, w ważnym z praktycznego punktu widzenia zakresie, rozszerzalnością termiczną. Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej tych materiałów może wynosić od 7 do $12 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$.

Zakres termicznych zmian wymiarowych (Tabela 8.) materiałów Al-SiC odpowiada rozszerzalności elektronicznych elementów układów scalonych. Z tego względu materiały Al-SiC są szczególnie przydatne jako elementy konstrukcyjne układów elektronicznych.

Tabela 8. Liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej materiałów kompozytowych układu Al – SiC, [α , 10^{-6} K^{-1}].

Zakres temperatur, °C	37% obj. Al. 63% obj. SiC	45% obj. Al. 55% obj. SiC	63% obj. Al. 37% obj. SiC
30 - 100	8.00	9.77	10.90
30 - 150	8.37	10.16	11.2
30 - 200	8.75	10.56	11.7

Odpowiednia rozszerzalność termiczna materiałów Al-SiC w połączeniu z wysoką przewodnością cieplną stanowią o ich zastosowaniu na absorbery i rozpraszacze ciepła (radiatory). Części te są niezbędne m.in. w układach elektronicznych.

5.7. Materiały kompozytowe o osnowie polimerowej

Większość materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej wytwarza się w podwyższonej temperaturze. Ponieważ zazwyczaj polimery wykazują

wyższą rozszerzalność termiczną niż materiały stosowane jako wypełniacze, to po schłodzeniu kompozytu na wypełniacz działają naprężenia ściskające. Dzięki temu uzyskuje się ściśle przyleganie do siebie składników kompozytu na powierzchniach granicznych. Jednakże naprężenia ściskające działające na wypełniacz oraz termiczne naprężenia rozciągające działające w osnowie mogą obniżać właściwości użytkowe kompozytu i przyspieszać jego zużycie. Termiczna stabilność kompozytów z osnową polimerową jest również w dużym stopniu determinowana różnicą rozszerzalności termicznej jego składników. Wskutek typowo wysokiej rozszerzalności polimeru, przy nagrzewania osnowa kompozytu zwiększa swoje wymiary w większym stopniu niż wypełnienie. Oznacza to, że zwiększeniu ulegają odległości między jednostkami wypełnienia, a to z kolei powoduje obniżenie przewodnictwa cieplnego kompozytu. Przykładem materiału kompozytowego o osnowie polimerowej może być materiał znany jako Z-100, który stosuje się w charakterze wypełnień dentystycznych. Osnowę materiału stanowi żywica utworzona przez związki organiczne oznaczane skrótowo BIS-GMA i TEGDMA, która po usieciowaniu jest przezroczysta. Wypełniaczem, stanowiącym 66% obj. kompozytu, jest drobny proszek (średnia wielkość cząstek wynosi 0.6 μm) tlenku krzemu lub tlenku cyrkonu. Współczynnik rozszerzalności materiału Z-100 wynosi $22.5 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ w zakresie temperatur od 26 do 75 $^\circ\text{C}$, co jest wartością bardzo zbliżoną do rozszerzalności naturalnego szkliwa zębowego.

Załącznik 1.

Normy obowiązujące w zakresie oznaczeń liniowych współczynników rozszerzalności termicznej ciał stałych

Polskie normy

PN-EN 1770:2000	Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Oznaczanie współczynnika rozszerzalności cieplnej
PN-EN 13472:2003	Określanie współczynnika rozszerzalności cieplnej
PN-82/C-89021	Tworzywa sztuczne. Oznaczanie współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej

Normy ASTM

D696 – 08	Standard Test Method for Coefficient of Linear Thermal Expansion of Plastics Between -30C and 30C with a Vitreous Silica Dilatometer
E228 – 06	Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer
E831 – 06	Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis

Normy ISO

ISO11359-2	Plastics--Thermomechanical Analysis (TMA)--Part 2: Determination of Coefficient of Linear Thermal Expansion and Glass Transition Temperature
------------	--

Normy DIN

DIN 51045-1	Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung; Grundlagen
DIN 51045-2	Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung; Prüfung gebrannter feinkeramischer Werkstoffe
DIN 51045-3	Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung; Prüfung ungebrannter feinkeramischer Werkstoffe
DIN 51045-4	Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung; Prüfung gebrannter grobkeramischer Werkstoffe
DIN 51045-5	Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung; Prüfung ungebrannter grobkeramischer Werkstoffe
DIN 51739	Prüfung fester Brennstoffe, Bestimmung des Dilatationsverlaufes von Steinkohle
DIN 51909	Prüfung von Kohlenstoffmaterialien, Bestimmung des mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, Feststoffe
DIN 52328	Prüfung von Glas, Bestimmung des Längenausdehnungskoeffizienten (alte Ausführung, neue DIN ISO 7991)
DIN 53752	Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten
DIN ISO 7991	Glas, Bestimmung des mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten

Załącznik 2.

Liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej wybranych materiałów technicznych

Materiał	Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej $\alpha \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
ABS – wzmacniany włóknem szklanym	30.4
ABS (Akrylonitryl butadien styren)	73.8
Acetal	106.5
Acetal – wzmacniany włóknem szklanym	39.4
Akryl odlewany	81
Akryl wyciskany	234
Aluminium	22.2
Antymon	10.4
Arsen	4.7
Azotan celulozy	100
Bar	20.6

Beryl	11.5
Beton	14.5
Bizmut	13
Brąz	18.0
Cegła	5.5
Cement	10.0
Cer	5.2
Chrom	6.2
Cyna	23.4
Cynk	29.7
Cyrkon	5.7
Drewno dębowe, prostopadle do słoików	5.4
Drewno dębowe, równoległe do słoików	4.9
Drewno jodły	3.7
Drewno sosnowe	5
Dysproz	9.9
Ebonit	76.6
Erb	12.2

Europ	35
Gadolin	9
German	6.1
Gips	16.4
Glina	5.9
Grafit	7.9
Granit	7.9
Guma twarda	77
Hafn	5.9
Hastelloy C	11.3
Holm	11.2
Inconel	12.6
Ind	33
Invar	1.5
Iryd	6.4
Iterb	26.3
Itr	10.6
Kadm	30

Kobalt	12
Konstantan	18.8
Kopolimer etylenowo - propylenowy	91.5
Kopolimer etylenu i akrylanu etylu (EEA)	205
Kopolimer etylenu z octanem winyl (EVA)	180
Korund spiekany	6.5
Krzem	5.1
Kwarc	0.77 - 1.4
Lantan	12.1
Lit	46
Lód	51
Lutet	9.9
Lutowie Pb/Sn 50/50	24.0
Łupek	10.4
Magnez	25
Mangan	22
Marmur	5.5 - 14.1
Miedzionikiel 30%	16.2

Miedź	16.6
Miedź - Beryl 25	17.8
Mika	3
Molibden	5
Monel	13.5
Mosiądz	18.7
Mur ceglany	4.7 - 9.0
Neodym	9.6
Nikiel	13.0
Niob	7
Nylon 11, odlewany i wyciskany	100
Nylon 12, odlewany i wyciskany	80.5
Nylon 6, odlewany	85
Nylon zwykłej jakości	72
Ołów	28.0
Osm	5
Pallad	11.8
Piaskowiec	11.6

Platyna	9.0
Pluton	54
Poli(fluorek winylidenu) (PVDF)	127.8
Poliamid (PA)	110
Polichlorek winylu	50.4
Poliester	123.5
Poliester wzmacniany włóknem szklanym	25
Polietylen (PE)	200
Polipropylen (PP)	90.5
Polipropylen wzmacniany włóknem szklanym	32
Polistyren (PS)	70
Polisulfon	55.8
Politereftalan etylenowy (PET)	59.4
Poliuretan (PUR)	57.6
Poliwęglan (PC)	70.2
Poliwęglan wzmacniany włóknem szklanym	21.5
Porcelana	3.6

Potas	83
Potas	83
Prazeodym	6.7
Promet	11
Ren	6.7
Rod	8
Ruten	9.1
Samar	12.7
Selen	3.8
Skand	10.2
Sód	70
Srebro	19.5
Stal nierdzewna austenityczna (304)	17.3
Stal nierdzewna austenityczna (310)	14.4
Stal nierdzewna austenityczna (316)	16.0
Stal nierdzewna ferrytyczna (410)	9.9
Stal węglowa	13.0
Steatyt	8.5

Stront	22.5
Szkło hartowane	5.9
Szkło okienne	9.0
Szkło Pyrex	4.0
Tal	29.9
Tantal	6.5
Tellur	36.9
Terb	10.3
Tetrafluoroetylen/ heksafluoropropylen (FEP)	135
Tor	12
Tul	13.3
Tytan	8.6
Uran	13.9
Wanad	8
Wapień	8
Wapń	22.3
Węgiel - diament	1.1
Węglik spiekany K20	6

Wolfram	4.3
Zaprawa murarska	7.3 - 13.5
Złoto	14.2
Żelazo	12.0
Żelazo kute	11.3
Żelazo odlewane	10.4
Żeliwo szare	10.8
Żywica epoksydowa	55
Żywica fenolowa bez wypełniacza	80