

OLSZTYŃSKIE PLANETARIUM I OBSERWATORIUM ASTRONOMICZNE
POLSKIE TOWARZYSTWO METEORYTOWE
II SEMINARIUM METEORYTOWE
24-26.04.2003 OLSZTYN

Kazimierz ROŻNIAKOWSKI¹, Marian SZURGOT²,
Tomasz W. WOJTATOWICZ³

**WŁASNOŚCI TERMOFIZYCZNE WYBRANYCH METEORYTÓW
ŻELAZNYCH**

Meteoryty żelazne stanowią ważną grupę meteorytów. Są one w wielu przypadkach fragmentami jąder planetoid i powszechnie uważa się, że reprezentują ten sam typ materii, z której zbudowane jest jądro Ziemi. Materia jądra Ziemi jest dla nas niedostępna dla bezpośrednich badań, dlatego musimy polegać na pomiarach pośrednich. Obecnie przyjmuje się, że skład metalicznego stopu tworzącego meteoryty żelazne jest bliski składowi jądra naszej planety.

Określenie właściwości termofizycznych materii: przewodności cieplnej, dyfuzyjności cieplnej i ciepła właściwego składników jąder, płaszczy i skorup jest ważne dla opisu materii tworzącej planetoidy i planety, zwłaszcza dla modeli ich cieplnej ewolucji i przewidywań stanu przyszłego. Do opisu procesów ogrzewania i ablacji jest konieczna znajomość szeregu parametrów cieplnych. Celem naszych badań było określenie właściwości termofizycznych: dyfuzyjności cieplnej, przewodności cieplnej i ciepła właściwego wybranych meteorytów żelaznych – Moraska i Gibeona.

1. Chemiczna i strukturalna charakterystyka meteorytów

Do określenia składu chemicznego meteorytów Morasko i Gibeon wykorzystano mikroanalizator rentgenowski typu EDX Link 300 ISIS firmy Oxford Instruments sprzężony z elektronowym mikroskopem skaningowym.

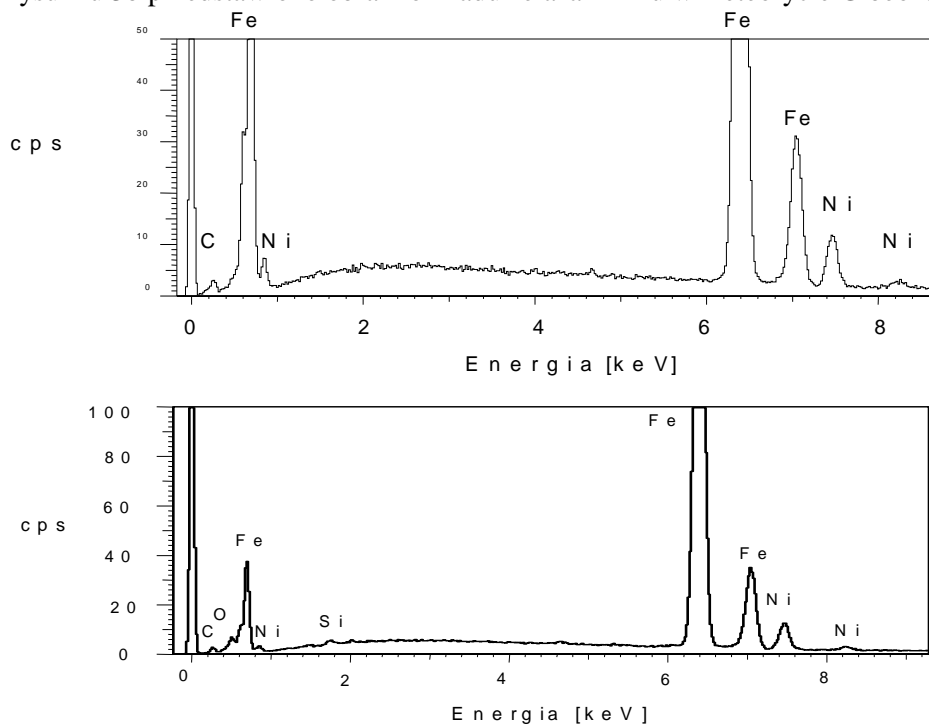
Na rysunku 1 przedstawiono widmo rentgenowskie meteorytów Morasko i Gibeon, a w tabeli 1 średnią ilość pierwiastków tworzących te meteoryty. Zawartość fosforu, węgla i siarki w wybranych miejscach meteorytów świadczy o obecności faz schreibersytu, cohenitu i troilitu.

Próbki meteorytów użyte do pomiarów dyfuzyjności cieplnej i przewodności cieplnej zostały wcześniej obrobione mechanicznie, wycięte i wypolerowane, aby spełnić wymogi użytej metody doświadczalnej. Miały one kształt walców o średnicy 8mm i grubości 2-3mm. Pomiaru ciepła właściwego nie nakładały ograniczeń odnośnie kształtu.

By ujawnić typową dla tej grupy materii pozaziemskiej strukturę Widmanstattena i linie Neumanna próbki zostały wytrawione w 5% nitalu przez 7-10 min. Na rysunku 2 przedstawiono obrazy mikroskopowe struktur ujawnionych trawieniem chemicznym w meteorycie Morasko. Uwidaczniają się ziarna kamacytu wraz

^{1,2,3} Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej, Wólczańska 219, 93-005 Łódź
e-mail : 1- roznikaz@lodd.p.lodz.pl, 2- mszurgot@lodd.p.lodz.pl, 3- tomek@lodd.p.lodz.pl

z lamelkami taenitu tworzące strukturę Widmanstattena oraz równoległe linie Neumanna w poszczególnych ziarnach kamacytu. Ponadto meteorycie Morasko trawieniem chemicznym stwierdzono wtrącenia rhabdytu (Rys. 3a). W meteorycie Gibeon ujawniono również strukturę Widmanstattena oraz pola plessytowe. Na rysunku 3b przedstawiono obraz rozkładu żelaza i niklu w meteorycie Gibeon.



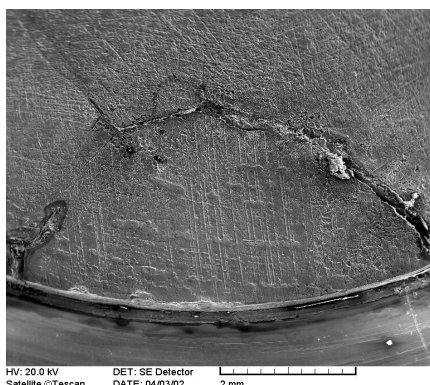
Rys. 1. Widmo EDS meteorytu Morasko (rysunek górny) i Gibeon (rysunek dolny).

	Morasko	Gibeon
Pierwiastek	% wag.	% wag.
Fe	91.59	92.04
Ni	6.50	7.96
O	1.65	
Si	0.26	
Suma	100.00	100.00

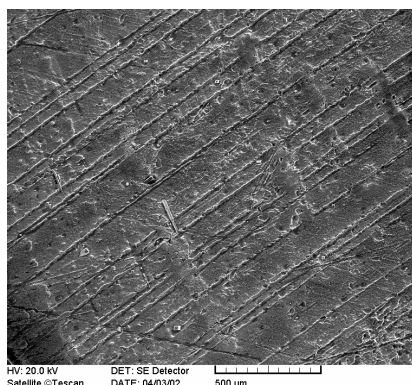
Tabela 1. Średnia zawartość w (% wag.) pierwiastków w meteorycie Morasko i Gibeon

2. Własności termofizyczne meteorytów

Parametrami charakteryzującymi przewodzenie ciepła w materiałach są przewodność cieplna właściwa K , w warunkach ustalonych, i dyfuzyjność cieplna α , w warunkach nieustalonych, nazywana także współczynnikiem wyrównywania temperatury. Oprócz przewodności i dyfuzyjności cieplnej własności termofizyczne są charakteryzowane również przez ciepło właściwe c_p pod stałym ciśnieniem.



(a) Struktura Widmanstattena



(b) linie Neumanna

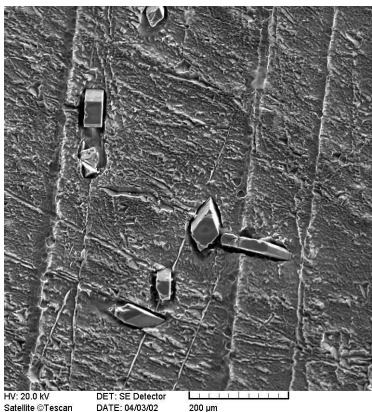
Rys. 2. Struktura Widmanstattena i linie Neumana w meteorycie Morasko ujawnione trawieniem chemicznym. Obrazy w mikroskopie elektronowym. Wytrawiacz: 5 % nital, czas trawienia: 7 min.

2.1. Dyfuzyjność cieplna i przewodność cieplna

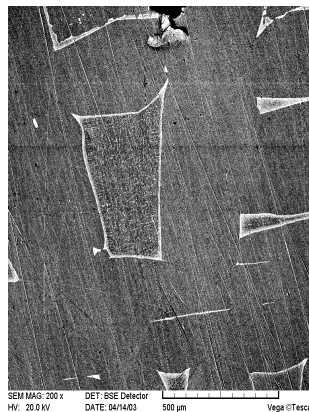
Związek między przewodnością cieplną K i dyfuzyjnością α jest wyrażony w postaci (Parker i in. 1961, Gersten i in. 2001)

$$K = \rho \alpha c_p, \quad (1)$$

i umożliwia określenie przewodności cieplnej K w oparciu o niezależne pomiary dyfuzyjności cieplnej α , gęstości ρ i ciepła właściwego c_p .



(a)



(b)

Rys.3.(a) Wtrącenia rhabdytu (Fe,Ni)₃P w kamacycie Moraska ujawnione trawieniem chemicznym. Trawiono w 5 % nitalu przez 7 min. (b) Mapa rozkładu Fe i Ni w meteorycie Gibeon. Fe-miejsca ciemne, Ni-miejsca jasne. Widać pola plessytowe. Taenit-jasny, kamacyt-ciemny. Obraz BSE. Powierzchnia nie poddana trawieniu.

Dyfuzyjność cieplna może być wyznaczona jedną z wielu metod eksperymentalnych, periodycznych lub impulsowych, opartych na zależności temperaturowej od czasu (historii temperatury). W grupie Laserowych Metod Impulsowych (LFM-Laser Flash Methods) wyróżnić można osiową metodę impulsową (LFMA) (Różnia-

kowski 2001) z jednowymiarowym przepływem ciepła wzdłuż osi próbki w kształcie krążka (Rys. 4). Tę metodę zastosowano w niniejszej pracy do określenia dyfuzyjności cieplnej meteorytów żelaznych.

Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem c_p , niezbędne do równania (1), określano z zależności

$$c_p = Q / (m \Delta T), \quad (2)$$

gdzie Q to ciepło pochłonięte przez próbkę meteorytu o masie m , albo jako pochłonięta część impulsu wysłanej energii lasera, lub ciepło dostarczone od innych ciał w wyniku wymiany, a ΔT to spowodowany tą absorpcją przyrost temperatury próbki. c_p określano także wykorzystując klasyczny kalorymetr oraz mikrokalorymetr i zasadę bilansu cieplnego w izolowanym cieplnie układzie ciał (punkt 2.2, równanie (5)).

Metoda impulsowa została wprowadzona przez Parkera i współpracowników (1961). Idea LFM z jednowymiarowym przepływem ciepła jest następująca. Gdy impuls energii promienistej Q o czasie trwania τ jest pochłonięty przez całą frontową powierzchnię termicznie izolowanej próbki o grubości L , w warstwie o małej grubości g ($g \ll L$), wtedy historia temperatury $T(t)$ zapisana dla tylnej powierzchni próbki pozwala określić dyfuzyjność cieplną α materiału próbki ze wzoru (Parker i in. 1961).

$$\alpha = (1.38 L^2) / (\pi^2 t_{1/2}), \quad (3)$$

gdzie $t_{1/2}$ jest czasem, w ciągu którego tylna powierzchnia próbki osiągnie połowę maksymalnego przyrostu temperatury T_m .

Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie układ doświadczalny zastosowany w pomiarach α . Impuls światła ze szklanego lasera neodymowego pracującego w układzie swobodnej generacji ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 3.5 \text{ ms}$, $E = 5\text{J}$) jest absorbowany przez frontową powierzchnię próbki meteorytu (P), w kształcie krążka, umieszczonego w torze wiązki światła lasera.

Wiązka promieniowania jest tak zogniskowana przez soczewki (S), aby oświetlić całą powierzchnię próbki. Termopara (T), ze wzmacniaczem (W) i przetwornikiem analogowo-cyfrowym (A) mierzy przyrost temperatury tylnej części próbki. Wzrost temperatury jest rejestrowany w funkcji czasu i nazywany historią temperatury. Rejestracja $T(t)$ jest konieczna do określenia właściwości termofizycznych, głównie α , przy pomocy metody impulsowej.

Na rysunku 4, oprócz układu doświadczalnego, prezentuje także geometrię próbki meteorytu i jej położenie w torze optycznym, a Rys. 5 pokazuje historie temperatury zarejestrowane dla meteorytu Morasko (Rys. 5a) i Gibeon (Rys. 5b). Dyfuzyjność cieplną obu meteorytów określano w temperaturze pokojowej wykorzystując zależność (3), a zależność (1) posłużyła do wyznaczenia przewodności cieplnej K .

$$\rho = m / (\pi d^2 L / 4), \quad (4)$$

gdzie m – masa, d – średnica, a L – grubość próbki.

Pomiarów c_p dokonano przez zastosowanie różnicowego mikrokalorymetru skaningowego, klasycznego kalorymetru i metody LFM. Na rysunku 6 zaprezentowano

Meteoryt	Zawartość pierwiastków (% wagowe)		Gęstość (10 ³ kg/m ³)	Przewo- dność cieplna właściwa K (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Dyfuzyj- ność cieplna α (10 ⁻⁶ m ² /s)	Ciepło właściwe Cp (J/kgK)
	Fe	Ni				
Morasko	91.6 92.2 (Dominik 1976)	6,50 ^I	7.30 ± 0.20 ^I	25 ± 2 ^I 30 ± 2 ^I	7.1 ± 0.2 ^I 7.1 ± 0.2 ^I	478 ± 10 ^{293I} 575 ± 10 ^{301I}
		6.65 (Pokrzywicki 1964, Grady 2000)	7.16 ± 0.20 ^{II}	30 ± 2 ^{II}	7.1 ± 0.2 ^I	596 ± 20 ^{301 II}
	92.2 (Dominik 1976)	6.75 (Dominik 1976)	7.79 ± 0.20 ^{III}	30 ± 2 ^{III}	7.1 ± 0.2 ^I	440 ± 20 ^{301 III}
	92.0 (Borowiak i in. 1976)	6.6-6.9 (Dominik 1976) 6.85 (Choi i in. 1995) 7.15 (Borowiak i in. 1976) 6.56 (Kracher i in. 1980) 6.50 (Luecke i in. 2003)	7.03-7.71 (Pokrzywicki 1964)			
Gibeon	92.04	7.96 7.79-8.19 (Buchwald 1975)	7.58 ± 0.20 ^I 7.21 ± 0.10 ^{II}	25 ± 3 ^I 23 ± 3 ^{301III}	7.2 ± 0.2 ^I 7.2 ± 0.2 ^I	451 ± 30 ^{301II} 439 ± 30 ^{300II}
		7.68 (Grady 2000)		25 ± 3 ^{304II}	7.2 ± 0.2 ^I	449 ± 30 ^{304II} 450 ± 30 ^{305II}
Canyon Diablo	91.22 (Wasson i in 2002)	6.93 (Wasson i in. 2002)	7.81 (Butler i in. 1963)	63 Butler i in. 1963)	14 Butler i in. 1963)	548 (Butler i in. 1963)

Tabela 2. Własności termofizyczne wybranych meteorytów żelaznych w temperaturze pokojowej (293-304K).

Objaśnienia: ²⁹³ Temperatura w K, tłusty druk- wyniki własne, normalny druk – wyniki literaturowe; I, II, III - to próbki materii pozaziemskiej pochodzące z różnych fragmentów meteorytów.

wano zależność temperaturową ciepła właściwego c_p dla meteorytu Morasko. c_p zmienia się od wartości 50 do 590 J/(kg K) w zakresie temperatur od 263 do 303 K. Dla temperatury pokojowej (293K) $c_p = 478$ J/(kg K).

2.2. Kalorymetryczne badanie ciepła właściwego meteorytów

Kalorymetryczne badania ciepła właściwego c_p wykonano na zestawie mikrokalorymetrycznym UNIPAN 605 M, w skład którego wchodzi: różnicowy mikrokalorymetr skaningowy DSC 605M, wzmacniacz kalorymetryczny 610M, regulator temperatury typ 690, moduł kontroli przepływu gazów 670M oraz komputer klasy PC, który służy do sterowania urządzeniami wchodzącymi w skład zestawu, a jednocześnie do poboru i obróbki danych kalorymetrycznych służących do wyznaczenia ciepła właściwego w funkcji temperatury.

Dla innych dwu próbek Moraska i trzech próbek Gibeona zastosowano klasyczny kalorymetr i wykorzystano zależność (2), a ciepło Q pobrane przez badany meteoryt określono ze zmian temperatury ΔT_k z zależności

$$Q = (m_k c_k + m_w c_w) \Delta T_k, \quad (5)$$

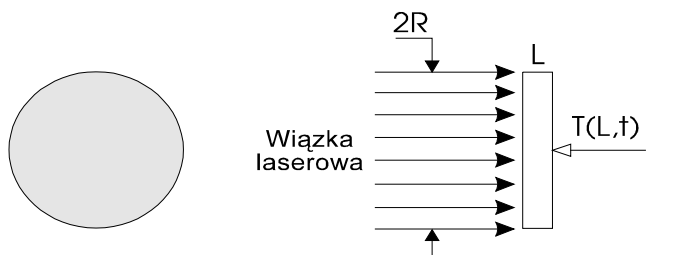
gdzie m_k i c_k to masa i ciepło właściwe kalorymetru, a m_w i c_w to masa i ciepło właściwe wody znajdującej się w kalorymetrze. ΔT_k określano termometrem elektrycznym.

W Tabeli 2 zestawiono określone wartości ciepła właściwego c_p , przewodności cieplnej K danej równaniem (1) i dyfuzyjności cieplnej α dla wszystkich trzech badanych meteorytów Morasko i trzech meteorytów Gibeon. Dla porównania, w tej samej tabeli, zamieszczono wartości parametrów termofizycznych otrzymane dla oktaedrytu gruboziarnistego IAB Canyon Diablo przez Butlera i Jenkinsa (Butler 1963).

Gęstość meteorytów Morasko i Gibeon o kształcie regularnym krążka określono z zależności (4), a pozostałych poprzez wykorzystanie prawa Archimedesesa.

3. Dyskusja wyników

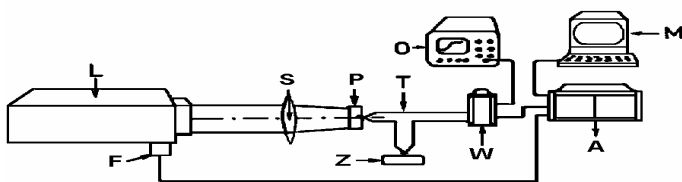
Metoda impulsowa pomiarów parametrów termofizycznych była testowana na wielu ziemskich materiałach (Parker i in. 1979, Roźniakowski 2001, Roźniakowski i in. 1986, Wojtatowicz i in. 1997). Nasze porównawcze pomiary wykonane na standardowej próbce żelaza Armco dały wartość $\alpha = 18.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, która jest bardzo bliska wartości $\alpha = 19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ otrzymanej przez Parkera i współpr. (Parker i in. 1961). Oznacza to, że nasz układ doświadczalny był przetestowany na próbce o dobrze znanej dyfuzyjności cieplnej. Butler i Jenkins w 1963r badali właściwości cieplne meteorytu żelaznego Canyon Diablo w przedziale temperatur od 123 do 573 K (Butler 1963). W temperaturze pokojowej otrzymali oni wartości: $K = 63 \text{ W/m K}$, $\alpha = 14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, a dla $c_p = 548 \text{ J/kg K}$. Wartości K i α Butlera i Jenkinsa są około dwa razy większe niż nasze wartości otrzymane dla meteorytów Morasko i Gibeon (Tabela 2). Występowanie rozrzutu w parametrach fizycznych opisujących materię pozaziemską jest oczekiwane, gdyż próbki planetarne są wieloskładnikowe i z natury rzeczy niejednorodne. Porównanie naszych wyników z parametrami termofizycznymi materiałów ziemskich o podobnym składzie: żelaza, niklu, stopów żelaza i niklu, w tym głównie różnych gatunków stali pokazuje, że wszystkie wielkości: K , α i c_p mieszczą się w zakresie wartości przyjmowanych przez metale i stopy ziemskie oparte na żelazie.



Widok próbki z przodu

Widok próbki z boku

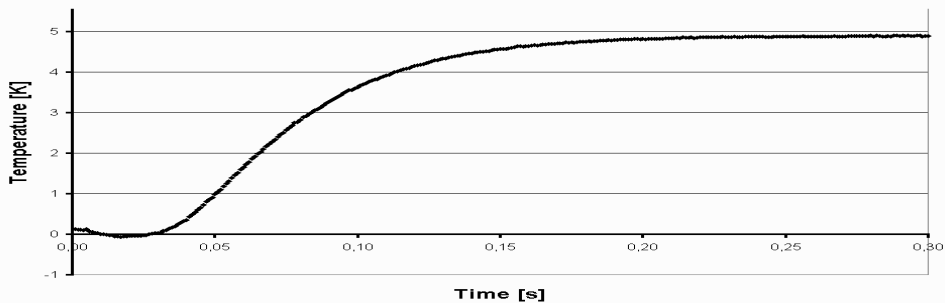
(a) geometria eksperymentu w osiowej metodzie impulsowej.



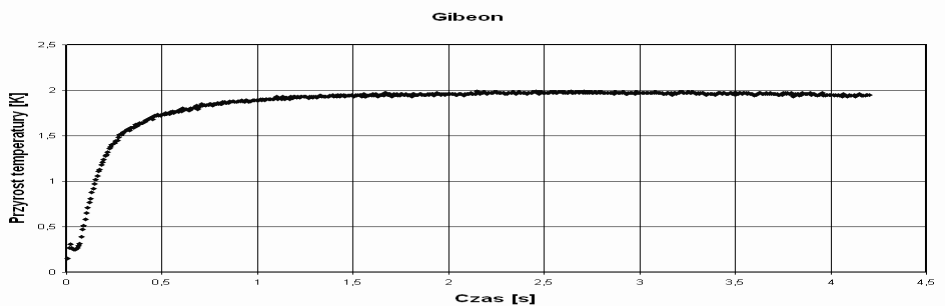
(b) schemat blokowy układu pomiarowego.

Rys.4. Układ doświadczalny osiowej, laserowej metody impulsowej do określania dyfuzyjności cieplnej meteorytów (Rożniakowski 2001).

L - laser, S - układ optyczny, P - próbka, F - fotodetektor, Z - zimny punkt, T - termopara, W - wzmacniacz pomiarowy, A - przetwornik analogowo-cyfrowy, M - mikrokomputer, O - oscyloskop.

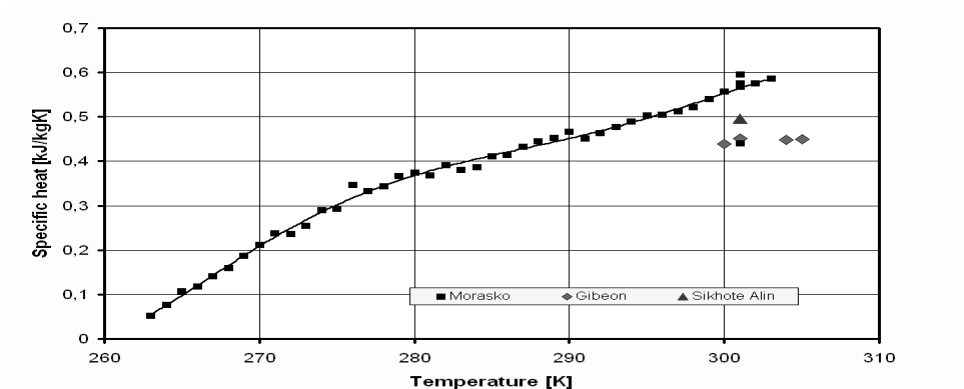


(a)



(b)

Rys. 5. Historia temperatury: (a) meteorytu Morasko, (b) meteorytu Gibeon.



Rys. 6. Ciepło właściwe c_p meteorytów żelaznych Morasko, Gibeon i Sikhote Alin.

Dobłą zgodność uzyskano pomiędzy meteorytami, a stalą AISI 4340, będącą stopem żelaza - 96% i niklu - 2%. Dobra zgodność wystąpiła także dla stali nierdzewnej, która oprócz głównego składnika – żelaza, zawiera względnie dużo chromu i od 0.5 do 30% , zwykle kilka, do 12%, niklu. Dla stali AISI 4340 otrzymano: $K = 33 \text{ W/m K}$, $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, a dla $c_p = 485 \text{ J/kg K}$ (Metal Suppliers On Line), a dla różnych gatunków stali nierdzewnej otrzymano wartości: $K = (12-24) \text{ W/m K}$, $\alpha = (3-7) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, a dla $c_p = (430-490) \text{ J/kg K}$ (Peckner i in. 1977).

W tabeli 2 pokazano, że w temperaturze pokojowej nasze K i α wynoszą:

$K = (25-30) \text{ W/m K}$ dla Moraska, a $K = (23-25) \text{ W/m K}$ dla Gibeona, oraz $\alpha = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla Moraska i $\alpha = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla Gibeona.

Nasze wartości ciepła właściwego mieszczą się w zakresie wartości:

$c_p = (440-596) \text{ J/kg K}$ dla Moraska i $c_p = (439-451) \text{ J/kg K}$ dla Gibeona.

Oznacza to, że własności termofizyczne badanych meteorytów żelaznych są zbliżone do wartości materiałów ziemskich o zbliżonym składzie chemicznym.

WNIOSKI

1. Ekonomiczna i prosta Laserowa Metoda Impulsowa pozwala na szybkie i precyzyjne określenie własności termofizycznych małych próbek meteorytów.
2. Dyfuzyjność cieplna, przewodność cieplna i ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem badanych meteorytów żelaznych mieszczą się w zakresie wartości typowych dla ziemskich stopów żelaza, ale są niższe niż dla meteorytu Canyon Diablo.
3. Metoda LFM jest użytecznym narzędziem w badaniach transportu ciepła w rzadkich obiektach materii pozaziemskiej, co jest ważne dla zrozumienia termicznej ewolucji planet i planetoid oraz procesów ablacyjnych.

Autorzy wyrażają serdeczne podziękowanie Dr Krzysztofowi Polańskiemu za przeprowadzenie mikroanalizy rentgenowskiej meteorytów oraz Panu Włodzimierzowi Wypychowi za wykonanie zdjęć powierzchni meteorytów na skaningowym mikroskopie elektronowym.

LITERATURA

- BUTLER C. P., JENKINS R. J., 1963: Thermal properties of meteoritic iron from -150° to 300° C, *Science* 139, 486-487.
- GERSTEN J. I., SMITH F. W., 2001: *The Physics and Chemistry of Materials*, New York, s. 144.
- PARKER W. J., JENKINS R. J., BUTLER C. P., ABBOTT G. L., 1961: Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.* 32, 1679-1684.
- PECKNER D., BERNSTEIN M., 1977: *Handbook of Stainless Steels*, New York
- ROŻNIAKOWSKI K., 2001: *Zastosowanie promieniowania laserowego w badaniach i modyfikacji właściwości materiałów budowlanych*, Warszawa-Łódź.
- ROŻNIAKOWSKI K., WOJTATOWICZ T. W., 1986: Thermal diffusivity of building materials measured by the laser flash method, *J. Mat. Sci. Lett.* 5, 995-996.
- WOJTATOWICZ T. W., ROŻNIAKOWSKI K., WOJTCZAK L., 1997: The influence of a phase change on the thermal history of a sample undergoing laser radiation, *J. Mat. Sci.* 32, 2671- 2675.