

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMICE ALE UNOR METALE LICHIDE LA TEMPERATURI ÎNALTE

Simion Băncilă

(Universitatea de Stat „Alec Russo”, Republica Moldova)

Este argumentată studierea proprietăților termice ale metalelor lichide (difuzivității, conductivității și capacității termice). Este descrisă instalația destinată studierii experimentale a parametrilor termici în intervalul de temperaturi 1000 – 2500 K, utilizându-se metoda undelor radiale de temperatură. Sînt prezentate rezultatele studiului metalelor lichide *In*, *Sn*, *Ga* și *Pb*.

Lucrarea de față reprezintă una dintre etapele de cercetare experimentală a stării lichide a substanței, care se efectuează în cadrul catedrei de Fizică moleculară a facultății de Fizică din Universitatea de Stat “M.V. Lomonosov” din Moscova și a catedrei de Fizică și metodica predării fizicii a Universității de Stat “A. Russo” din mun. Bălți [1, 2]. Printre studiile orientate în vederea soluționării acestei probleme un rol aparte, și nu în ultimul rând, îi revine cercetării unor proprietăți termice ale substanțelor cum ar fi: conductivitatea termică, difuzivitatea termică și

căldura specifică, adică a acelor caracteristici a căror valoare este determinată esențial de mișcarea termică.

Dintre aspectele importante ale problemelor examinate menționăm cercetarea specificului manifestat de mișcarea termică în metalele lichide, relevarea influenței electronilor constitutivi ai metalului asupra proprietăților termodinamice, cercetarea rolului electronilor în procesele de transfer. Studiul proprietăților termice ale metalelor lichide este important și pentru tehnica modernă în legătură cu aplicarea pe scară tot mai largă a metalelor lichide în energetica nucleară, tehnica rachetară, metalurgie și instalațiile energetice (M.H.Д.).

În studiul proprietăților termice ale metalelor lichide pot fi evidențiate următoarele probleme:

1. cercetarea căldurii specifice a metalelor lichide într-un interval larg de stări, compararea ulterioară a acesteia cu căldura specifică a substanțelor nemetalice monoatomice, precum și dezvoltarea proprietăților specifice metalelor lichide. Aceste particularități pot servi ca instrument de elucidare a problemei participării electronilor metalelor lichide în mișcarea termică, dar pot fi aplicate și pentru analiza influenței acțiunii reciproce dintre particulele topiturilor metalice;
2. un interes aparte ar trebui să prezinte cercetarea căldurii specifice în acel domeniu al presiunilor și temperaturilor, în care se produce tranziția de la proprietățile metalelor la cele ale dielectricilor. Problema despre domeniul și natura acestei tranziții rămâne deocamdată deschisă. Probabil, comportarea căldurii specifice în domeniul stărilor, în care au loc modificări calitative semnificative ale naturii topiturii, ar da o informație suplimentară despre caracterul acestei transformări;
3. de o importanță majoră sunt cercetările conductivității termice și electrice și analiza comportării numărului Lorentz pentru examinarea rolului electronilor conductibili ai metalelor lichide în procesul de transfer de căldură.

Rolul principal în cercetarea problemelor enumerate ar trebui să-i revină studiului experimental. Dar, deocamdată, teoria stării lichide nu a fost creată. Nu au fost elaborate nici metode efective de descriere cantitativă a proprietăților lichidelor. Incertitudini există și în privința naturii mișcării termice în lichide.

Un progres semnificativ în problema cercetării proprietăților termice ale metalelor lichide a fost realizat la catedra de Fizică moleculară a facultății de Fizică din cadrul Universității de Stat din Moscova. Aici au fost elaborate mai multe metode de cercetare, care se fac distincte prin caracterul lor complex, adică prin posibilitatea obținerii într-un experiment a unei multitudini de caracteristici termice principale: căldura specifică, difuzivitatea termică și conductivitatea termică. Una dintre aceste metode, metoda undelor radiale de temperatură, a fost utilizată pentru cercetarea sistematică a proprietăților metalelor lichide într-un interval larg de temperaturi. Cu ajutorul ei au fost studiate caracteristicile termice ale unor metale lichide ca: praseodim, disproziu, lantan, galiu, taliu, indiu, cositor și plumb [2, 3, 4]. Alegerea metalelor rare în calitate de obiect de studiu nu a fost întâmplătoare și

se explică prin faptul că metalele rare posedă calități specifice deosebite cum ar fi: participarea unui număr relativ mare a electronilor din învelișurile interioare la mișcarea termică, fapt care se reflectă printr-o anomalie exagerată în valorile căldurii specifice, anomalia mică în variația conductivității termice și electrice în timpul topirii, ceea ce, probabil, se explică prin rolul electronilor învelișurilor interioare. Rezultatele cercetărilor expuse în prezentul studiu vin să completeze cunoștințele despre o serie de metale rare.

Studiul proprietăților termice ale metalelor ușor fuzibile a avut ca obiectiv cercetarea variației caracteristicilor studiate într-un interval cât mai larg posibil de temperaturi și compararea conductivității termice cu a celei electrice. În timpul acestor investigații, au fost obținute rezultate, care pentru cositor și plumb sunt în dezacord cu datele lucrărilor precedente. În legătură cu aceasta, a devenit necesară studierea suplimentară și mai amănunțită a problemelor de ordin metodic. O parte a problemei în cauză (și anume controlul deplin al calității umplerii cu metal a celulelor de lucru ale dispozitivului de măsurat) a fost soluționată prin folosirea defectoscopului γ [2]. Pentru studierea unei alte probleme, cum este cea a influenței posibile a transferului convectiv, autorul a realizat o nouă variantă a metodicii de măsurare și anume metoda încălzirii exterioare a probei găunoase prin bombardarea cu electroni, spre deosebire de metoda încălzirii interioare folosită anterior [2, 5]. Cu acest prilej, s-a cerut modificarea cardinală a întregii părți de lucru a instalației experimentale și elaborarea teoriei metodicii noi.

Studiul experimental efectuat a demonstrat că datele noi, obținute de autor, sunt pe deplin veridice și că trebuie pusă problema revizuirii uneia dintre concluziile la care s-a ajuns în lucrările anterioare, concluzie asupra existenței unor devieri sensibile negative de la legea Wiedemann-Franz [2].

În ultimul timp, în practica studiilor termofizice se aplică metode de determinare a caracteristicilor termice (conductivitatea termică, difuzivitatea termică și căldura specifică) bazate pe folosirea încălzirii periodice [3]. Aceste metode presupun un șir de avantaje: reproducerea continuă a datelor, posibilitatea controlului interior al rezultatelor, corecția mică ce ține de influența transferului de căldură etc. Metodele de încălzire periodică cunosc câteva variante, distincte prin configurația câmpului de temperatură și forma semnalului periodic. Într-un număr covârșitor de variante se aplică mai cu seamă modularea puterii în formă de Π [5]. De regulă, modularea în cauză este mai simplă în realizare decât modularea armonică, care necesită aplicarea unor metode dificile ale analizei armonice pentru prelucrarea rezultatelor.

Esența metodei date constă în următoarele. Proba cercetată reprezintă un cilindru tubular (găunos) sau o celulă umplută cu un metal lichid și este formată din două tuburi coaxiale. Suprafața cavității este supusă încălzirii periodice datorită bombardării cu electroni. Variațiile de temperatură produse la suprafața opusă se înregistrează fie prin metoda fotoelectrică, fie cu ajutorul unui termocuplu. Difuzivitatea termică a unui sistem cu geometria cunoscută se determină în funcție de caracterul deplasării curbelor periodice de variație a puterii de încălzire și de

variație a temperaturii. La calculul căldurii specifice se folosește informația despre aceleași curbe de variație a temperaturii și puterii [2].

În ambele variante eșantionul cercetat prezintă un vas cilindric cav umplut cu un metal lichid. Vasul se confecționează din două tuburi cu pereții subțiri din tantal, cu grosimea de 0,1 mm, diametrul interior 6 mm, cel exterior 14 mm și lungimea 70...80 mm. Fundul și capacul probei se execută din foi de tantal cu grosimea de 1...2 mm, care, ulterior, se sudează de probă prin metoda sudării electronice. Pentru diminuarea posibilității de apariție a convecției, în probă la distanța de 5...10 mm, se montează pereți despărțitori din lamele de tantal cu grosimea de 0,1 mm. Camerele vidate, în care se montează proba, reprezintă capace din alamă cu pereții dubli răciți cu apă. Camerele se montează pe agregatul de tipul BA-0,5-A cu ajutorul garniturilor de vid și al suporturilor confecționate din oțel inoxidabil și care conțin orificii pentru electrozi, iar în unul din ele (cazul variantei exterioare) – o fereastră de observație.

În timpul măsurărilor, în spațiul de lucru, se menține un vid de ordinul $10^{-5} \dots 10^{-6}$ Torr. Pereții camerelor sunt prevăzuți cu ferestre de observație; o fereastră este amplasată în peretele frontal (cazul încălzirii interioare) și două ferestre în peretele lateral (cazul încălzirii exterioare). Ferestrele sunt destinate pentru înregistrarea pulsațiilor temperaturii și măsurarea temperaturii medii.

În cazul încălzirii interioare, catodul reprezintă o sârmă din wolfram cu diametrul de 0,4...0,8 mm, care se montează pe axa probei. În cazul încălzirii exterioare, catodul reprezintă 12 sârme de wolfram cu diametrul de 0,15 mm dispuse uniform în jurul probei la distanța de 4 mm de aceasta. Între catod și probă se aplică o tensiune în formă de Π de la o schemă electronică de modulare. Oscilațiile staționare ale temperaturii probei se înregistrează după oscilațiile luminozității suprafeței probei (în apropiere de centrul ei), care apoi sunt orientate spre un multiplicator fotoelectronic (de tip ФЭУ-29). La ieșirea din aparatul ФЭУ-29, componenta constantă, corespunzătoare temperaturii medii a probei, este compensată de tensiunea de polaritate inversă introdusă prin schema de compensare. Componenta variabilă este amplificată de un amplificator de curent constant, al cărui coeficient de amplificare a curentului constituie $10^3 \dots 10^5$, apoi se înregistrează de un oscilograf cu buclă pe hîrtie fotosensibilă. În același timp, pe aceeași hîrtie, se înregistrează timpul, curbele de variație a intensității curentului și tensiunii.

Interpretarea rezultatelor experimentale obținute prin metoda încălzirii periodice în formă de Π se bazează pe faptul că curbele de variație a temperaturii, care servesc drept surse de informare despre proprietățile termice ale mediului, au, în majoritatea cazurilor, un sector liniar clar pronunțat. Pentru exemplu, în figură se reprezintă curbele de măsurare a temperaturii la suprafața exterioară a cilindrului metalic găunos, a cărui suprafață interioară se încălzește prin bombardare cu electroni dirijată de semnalul în formă de Π .

Prezența sectorului cu încălzire (răcire) liniară presupune că, în limitele unei semiperioade a procesului, în probă, reușește să se stabilească așa-numitul regim

regulat de genul al doilea [1]. Caracteristică pentru acest regim este invariabilitatea vitezei de variație a temperaturii tuturor punctelor probei. Examinarea acestei faze a procesului poate da o informație complexă despre caracteristicile termice ale materialului studiat. În lucrarea [2] s-a demonstrat că unghiul de înclinare a sectoarelor liniare ale curbei de variație a temperaturii, adică viteza de încălzire, face posibilă determinarea căldurii specifice în aceste experimente. Ulterior, se va demonstra că poziția reciprocă a liniilor de încălzire și de răcire permite determinarea difuzivității termice. Valoarea difuzivității termice este determinată univoc de segmentul δt de pe oscilogramă, fiind similară, de altfel, cu cea din figură.

În continuare, se va examina fundamentarea metodei referitoare la experimentele cu unde radiale de temperatură (în limită se poate obține și cazul încălzirii probelor plane). Fie că suprafața interioară a probei cilindrice găunoase se încălzește de la o sursă, a cărei putere pe durata unei semiperioade variază de la $+\Delta W$ până la $-\Delta W$ (vezi fig. a). În aceste condiții se vor examina devierile mici de la temperatura medie corespunzătoare unei puteri medii, adică:

$$\theta = T - \bar{T} \ll \bar{T} . \quad (1)$$

Condiția la suprafața de încălzire poate fi redată prin formula:

$$\Delta W = -\lambda \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=R_1} 2\pi R_1 L, \quad (2)$$

unde λ este conductivitatea termică, L – lungimea probei, R_1 – raza internă a probei.

Pentru suprafața exterioară a probei ($r = R_2$), condiția la limită se va scrie sub forma

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=R_2} = 0 . \quad (3)$$

Se neglijează, astfel, variațiile mici ale transferului de căldură în limitele unei semiperioade de variație a puterii. (Prezența regimului liniar de încălzire și răcire confirmă posibilitatea unei asemenea ipoteze simplificatoare.) Ecuația diferențială a conducției termice în faza regulată pentru $J = q - Kt$ este

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dq}{dr} \right) = \frac{K}{a} \quad (4)$$

unde K este viteza de încălzire.

Soluția generală a acestei ecuații conține două constante de integrare C_1 și C_2 :

$$q = \frac{Kr^2}{4a} + C_1 \ln r_1 + C_2 . \quad (5)$$

Condițiile (2) și (3) permit explicitarea uneia dintre constante și exprimarea lui K prin ΔW :

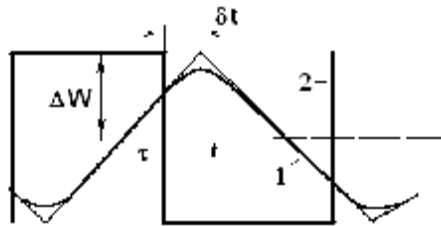
$$K = \frac{2a\Delta W_1 R_1}{l(R_2^2 - R_1^2)} . \quad (6)$$

Apariția termenului constant în relația (5), care, de altfel, nu este determinat de condițiile limită (2) și (3), este rezultatul “moștenirii” fazei neregulate și a rolului procesului condițiilor inițiale. Pentru determinarea celei de-a doua

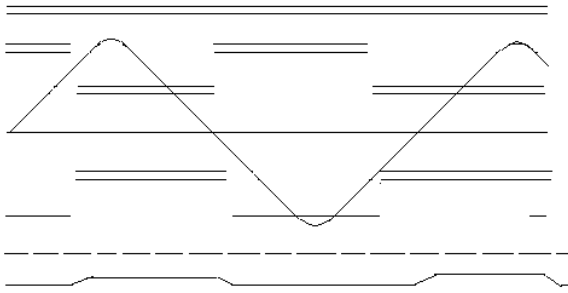
constante, este necesară luarea în considerație a condițiilor inițiale. Aceasta se poate face prin aplicarea ecuației bilanțului integral, în care cantitatea de căldură introdusă în probă $Q = \int_0^t W dt$ se egalează cu variația entalpiei:

$$\int_u C_p (q - J_0) dV \quad (7)$$

(integrarea se face după volumul probei), unde ϑ_0 reprezintă distribuția temperaturii în faza inițială a procesului (pentru $t=0$); C_p – capacitatea termică molară la presiune constantă.



a)



b)

Curbele oscilațiilor temperaturii: a) teoretică, b) experimentală.

În consecință, se obține:

$$\bar{q} = \bar{J}(r), \quad (8)$$

de unde rezultă:

$$C_2 = \frac{K}{8a} (R_2^2 - R_1^2) - \frac{K}{2a} \cdot \frac{R_2^4}{R_2^2 - R_1^2} \ln \frac{R_2}{R_1} + \frac{K}{4a} R_2^2. \quad (9)$$

Prin urmare, în faza de încălzire ecuația asimptotei curbei periodice are forma:

$$J(R_2, t) = J_0 + Kt - \frac{K}{8a} (R_2^2 + R_1^2) + \frac{K}{2a} \cdot \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \ln \frac{R_2}{R_1}. \quad (10)$$

Pentru curba de răcire se poate obține o expresie similară:

$$J = q_0 + 2Kt - Kt + \frac{K}{8a} (R_1^2 + R_2^2) - \frac{K}{2a} \cdot \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \ln \frac{R_2}{R_1}, \quad (11)$$

în care τ reprezintă momentul de timp corespunzător schimbării polarității semnalului puterii.

La deducerea relației (11) s-a luat în considerație că, pentru curba de răcire, distribuția inițială a temperaturii J_0 este $q(r, t)$ calculată după expresia (10).

Ecuatiile asimptotelor (10) și (11) determină punctul lor de intersecție. Pentru intervalul de timp de la $t = \tau$ până la punctul de intersecție se obține formula

$$dt = \frac{R_2^2}{8a} \left(1 + S^2 + \frac{4S^2}{1 - S^2} \ln S \right) \quad (12)$$

unde $S = R_1 / R_2$. Din această relație se poate determina difuzivitatea termică.

Pentru $S \ll 1$ aceste relații se transformă în formulă pentru stratul plan:

$$dt = \frac{L^2}{6a} \quad (\text{unde } L - \text{grosimea stratului}). \quad (13)$$

Atât relațiile propriu-zise, cât și metoda de obținere a lor sunt mai simple decât în cazul în care s-ar fi examinat același proces din perspectiva regimului regulat de genul al treilea [2].

Rezultatele măsurărilor capacităților termice molare ale metalelor cercetate sunt date în tabel.

Capacitățile termice molare ale metalelor

Metalul \ T, K	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100
In	6,95	6,87	6,79	6,71	6,63	6,55	6,47	6,39	6,31	6,23	6,15
Ga	6,27	6,28	6,30	6,31	6,32	6,33	-	-	-	-	-
Sn	6,56	6,52	6,48	6,44	6,41	6,37	6,33	6,29	6,25	6,22	6,18
Pb	6,85	6,79	6,73	6,68	6,62	6,56	6,51	6,45	6,40	6,34	6,28

Eroarea relativă la determinarea capacității termice a constituit circa 3...5%.

Compozițiile metalelor studiate, exprimate în procente de greutate, sunt următoarele: 99,995 Sn; $5 \cdot 10^{-5}$ Sb; 10^{-5} (Fe, Ga, Au, Zn, Ar); 10^{-6} (Cu, Bi, Al); 99,99 In; $\sim 10^{-5}$ Fe; $4 \cdot 10^{-6}$ Cu; $2 \cdot 10^{-5}$ Ni; 10^{-5} Pb; 10^{-4} Sn; $2 \cdot 10^{-5}$ Zn; 10^{-5} Tl; 99,997 Ga; 99,995 Pb; 10^{-5} Sn; 10^{-4} - 10^{-5} (Fe, Ag, Cu, Zn).

Pentru metalele ușor fuzibile este caracteristică descreșterea monotonă a capacității termice la presiune constantă invers proporțională cu creșterea temperaturii. Prin această comportare metalele lichide se deosebesc de substanțele nemetalice monoatomice, cum ar fi gazele inerte lichide. La acestea din urmă, C_p crește corespunzător cu mărirea temperaturii. Deosebirea dintre comportarea substanțelor nemetalice și cele metalice demonstrează influența esențială a tipului de interacțiune moleculară asupra proprietăților termodinamice ale substanței, specificul manifestării legăturii metalice.

Dependența de temperatură a conductivității electrice a probelor a fost studiată anterior de către autor prin metoda potențiometrică [2]. Pe baza rezultatelor experimentale acumulate s-a calculat numărul lui Lorentz.

Experiențele efectuate confirmă valabilitatea legii lui Wiederman-Frantz pentru toate metalele studiate într-un interval de variație a temperaturii mai mare cu circa 1600 K decît punctul lor de topire.

Bibliografie

1. Филиппов, Л.П., *Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах*, Москва, МГУ, 1967 325 стр.
2. Банчила, С.Н., *Исследование тепловых свойств жидких металлов при температурах до 2000 К. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*, Москва, Московский Государственный Университет, 1973, 189 стр.
3. Băncilă, S. Proprietățile termice ale metalelor rare // Conferința Națională de Termotehnică, ediția a VIII – a. Vol.I, Pitești, 1998. p.5-7.
4. Банчила, С.Н., *Экспериментальное изучение комплекса тепловых свойств некоторых редкоземельных металлов при высоких температурах* // Инженерно – физический журнал, т. XXVII, № 1, Минск, 1974, стр. 68-71.
5. Аталла, С.Р., Банчила, С.Н., Дроздова, Н.П., Филиппов, Л.П., *Об измерении комплекса тепловых свойств металлов при высоких температурах методом периодического нагрева* // Вестник Московского Университета,

THE STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF SOME LIQUID METALS AT HIGH TEMPERATURES

Simion Băncilă

(State University „Alec Russo”, Republic of Moldova)

The study of the thermal properties of liquid metals and namely of diffusion, conductivity and thermal capacity is motivated. The given article also describes the installation for the experimental study of thermal characteristics of liquid metals for the temperature 1000 – 2500 K using the method of radial waves of temperature. The results of the investigation of liquid metals In, Sn, Ga and Pb are presented.

Prezentat la redacție la 15 decembrie 2005