

## PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE PROBELOR METALICE SUPUSE ACOPERIRII PRIN METODA SCÂNTEIEI ELECTRICE ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI 78...700 K

**Cheptea V., Băncilă S.**

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

Sunt prezentate rezultate experimentale despre dependența capacității termice specifice de temperatură, de timpul specific de aliniere ( $t$ ) și de energia ( $W$ ) impulsului descărcării electrice pentru probe din cupru aliate cu argint, din oțel-3 și din titan acoperite cu crom. Se arată că, la temperaturi  $T > \theta_D$ , prezența impurităților și neomogenităților, care apar în procesul acoperirii prin scânteie în probele cercetate, modifică amplitudinea și frecvența oscilațiilor atomilor în jurul pozițiilor de echilibru, prin urmare, modifică și energia, fapt ce evedențiază caracterul anarmonic al lor.

### INTRODUCERE

Transformările de fază și structurale care au loc în straturile de suprafață ale probelor metalice aliate prin scânteie [1, 2] și defectele de volum (aglomerări de impurități și de neomogenități) vor influența mult asupra proprietăților fizice ale probelor, în particular asupra proprietăților lor termice. Studiarea acestor proprietăți ar da posibilitatea de a prognoza caracteristicile fizice ale straturilor de suprafață. În acest scop s-a cercetat dependența de temperatură a capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint, a probelor din oțel-3 și din titan aliate cu crom. Măsurările s-au efectuat într-un interval relativ larg de temperaturi, începând cu temperatura azotului lichid ( $78 \div 700$ )<sup>0</sup>K;  $k = T/T_0 \geq 10$ , unde  $T_0$  și  $T$  – respective, temperatura inițială și finală a intervalului cercetat. La temperaturi joase parametrii termici sunt foarte sensibili la prezența neomogenităților, a impurităților și a defectelor structurale. La aceste temperaturi parcursul liber al fononilor se mărește și interacțiunea fonon – fonon este comparabilă cu interacțiunea fonon – electron.

Cercetările la temperaturi joase permit aprecierea contribuției interacțiunii fonon–fonon, electron–fonon, electron–electron [3, 4], precum și a contribuției împrăstierii electronilor și fononilor cauzată de neomogenitățile și impuritățile din straturile de suprafață asupra mecanismului transportului de căldură [5].

### METODICA EXPERIMENTULUI

1. Capacitatea termică specifică s-a măsurat utilizând metoda calorimetrului adiabatic, realizată într-o nouă variantă cu aparatul  $HT - c - 400$  [6]. În varianta propusă, pentru determinarea capacității termice specifice, este suficient a măsura un singur parametru – diferența dintre intervalele de timp în care are loc stabilirea echilibrului termic în probă și în calorimetru. Probele din cupru aliate cu Ag au forma unor cilindri cu diametrul  $d = 15 \text{ mm}$  și înălțimea  $h = 10 \text{ mm}$ . S-au efectuat câte patru măsurări pentru fiecare probă în următoarea consecutivitate: capacitatea termică specifică a probei neacoperite, capacitatea termică a probei după ce s-a acoperit o suprafață frontală, apoi după ce a fost acoperită și a doua suprafață frontală și în final s-a măsurat capacitatea termică după alierea suprafeței laterale a probei. Pentru măsurarea capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu Cr, a probelor din oțel-3 aliate cu oțel, a probelor din titan aliate cu Cr, s-a folosit metoda răcirii [7, 8] și metoda calorimetrică [9, 10]. Aceste măsurări s-au efectuat în intervalul de temperaturi ( $300 \div 700$ ) K. Probele au forma unui paralelipiped ( $4 \times 9 \times 30$ ) mm. Aceste metode au fost utilizate și pentru efectuarea unor măsurări de control. S-a observat o corelație bună între rezultatele măsurărilor capacității termice specifice a probelor obținute, utilizând metoda răcirii și utilizând metoda calorimetrică la  $T = 300 \text{ K}$  (Fig.1).

2. Pentru studierea dependenței capacității termice specifice de temperatură, de timpul specific de aliere ( $t$ ) și de energia impulsului descărcării electrice ( $W$ ) au fost folosite probe:

- din cupru ( $c=395 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=390 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=1,8\cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ; temperatura Debye  $\theta_D=330 \text{ K}$ ) aliate cu argint ( $c=234 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=420 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=1,5\cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=225\text{K}$ ),
- din oțel-3 ( $c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=1,1\cdot 10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=460 \text{ K}$ ), aliate cu crom ( $c=440 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=19\cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=402^\circ\text{K}$ )
- din titan ( $c=550 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=55\cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=278\text{K}$ ) aliate cu crom ( $c=440 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=19\cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=402^\circ\text{K}$ )
- din oțel ( $c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=1,1\cdot 10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=460 \text{ K}$ ) aliate cu oțel; ( $c=460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ;  $\lambda=46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ;  $\rho=1,1\cdot 10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ ;  $\theta_D=460 \text{ K}$ ).

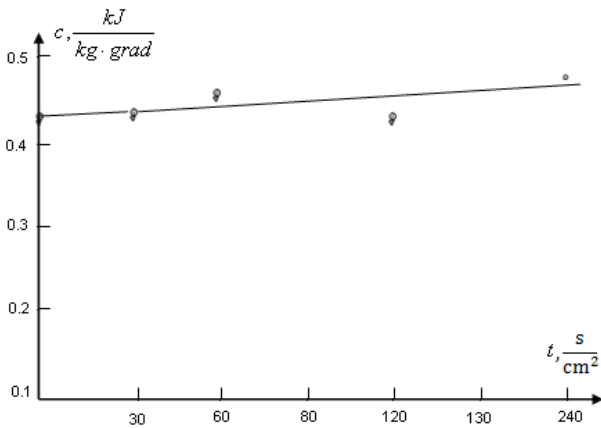


Fig. 1. Dependenta capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom de timpul specific de aliere la  $T = 300 \text{ K}$ :

- - măsurări prin metoda calorimetrului;
- - măsurări prin metoda răcirii.

3. Alierea probelor prin metoda descărcării electrice prin scânteie s-a efectuat la instalația ЭФН-46А cu electrod vibrator. Alierea s-a efectuat pentru diferite valori ale timpului specific de aliere ( $t$ ). Pentru probele cercetate  $t$  variază în limitele ( $30 \div 240$ ) s iar energia impulsului descărcării electrice  $W$  are valori ( $0,1 \div 6$ ) J.

## REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

În Fig. 2 este prezentată dependența capacității termice specifice a probelor din cupru acoperite cu argint de temperatura  $T$ , pentru diferite valori ale timpului specific de acoperire  $t$ . Se observă că alierea prin scânteie duce la o creștere neînsemnată a capacității termice specifice de circa 5 %.

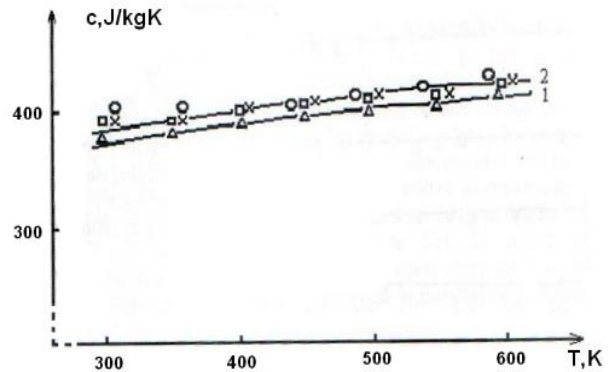


Fig. 2. Dependenta capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint de temperatură la diferite valori ale timpului specific de acoperire  $t$ :

- △ - probe neacoperite;
- -  $t = 30 \text{ s/cm}^2$ ;
- \* -  $t = 60 \text{ s/cm}^2$ ;
- -  $t = 120 \text{ s/cm}^2$ .

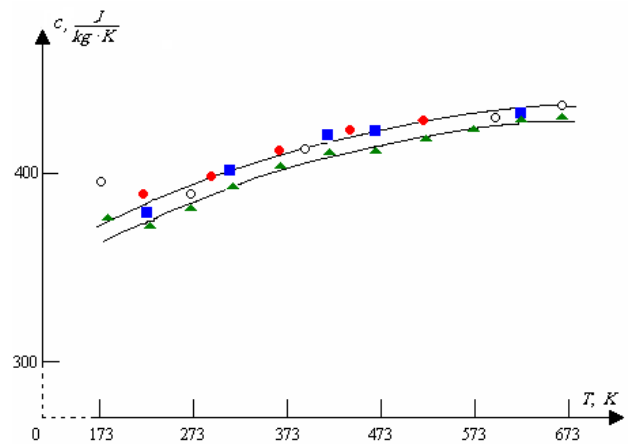


Fig. 3. Dependenta de temperatură a capacității termice specifice a probelor din cupru aliate cu argint (sunt aliate diferite suprafețe ale probei):

- △ - nicio suprafață nu este acoperită;
- - este acoperită una din bazele probei;
- - este acoperită suprafața laterală;
- - este acoperită suprafața laterală+una din bazele probei.

Această creștere poate fi explicată prin faptul că acoperirea prin scânteie este cauza unor modificări structurale și transformări de fază numai în straturile de suprafață ale probelor. Apariția fisurilor și neomogenităților

modifică energia potențială de interacțiune dintre particule. În același timp, capacitatea termică specifică nu depinde de faptul dacă sunt acoperite numai suprafețele frontale ale probei sau și suprafața laterală a ei (Fig. 3). Menționăm că experiențele ne dau informații mediate după toate direcțiile din probă, deoarece capacitatea termică specifică este o mărime scalară (o caracteristică volumetrică). Dependența capacității termice specifice a metalelor de temperatură, în cadrul modelului electronilor liberi, poate fi exprimată prin relația [11]:

$$c = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5$$

La temperaturi joase termenul  $\gamma T$  are un aport prioritar în mecanismul capacității termice față de ceilalți doi termeni [12, 13], adică în acest interval de temperaturi se poate considera  $c = f(T)$  ca o dependență liniară și, cunoscând din experiență capacitatea termică specifică, se poate determina valoarea coeficientului  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot N \cdot k_B^2}{2\mathcal{E}_F} = \frac{\pi^2 \cdot N \cdot k_B^2}{mv_F^2}$$

unde  $N$  este concentrația electronilor. Pentru cupru obținem  $\gamma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cal} / \text{mol} \cdot \text{grad}^2$ . Valoarea coeficientului  $\gamma$  poate fi folosită pentru determinarea masei efective a electronilor:

$$m^* = \frac{\gamma \cdot \hbar^2}{k_B^2} \left[ \frac{3}{\pi} \right]^{2/3} \left[ \frac{1}{N} \right]^{1/3}$$

În cazul probelor din cupru aliate cu argint obținem:

$$\frac{m_{\text{aliat}}^*}{m_0} \approx 1,029$$

adică masa efectivă se mărește cu  $\sim 3\%$ .

Timpul specific de aliere ( $t$ ) (timpul în care se acoperă prin metoda scânteii electrice o unitate de suprafață) determină numărul de defecte ale rețelei cristaline (fisuri, pori), contribuie la intensificarea procesului de formare a diferitor compuși (azoturi, oxizi, etc.) și la modificarea componentelor de fază a straturilor de suprafață. Aceste schimbări care au loc în straturi de suprafață sunt cauza

modificării capacității termice specifice a probei prelucrate. Această concluzie este confirmată de rezultatele expuse în Fig. 4 și Fig. 5, unde sunt prezentate dependența de temperatură și de timpul specific de aliere a capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom.

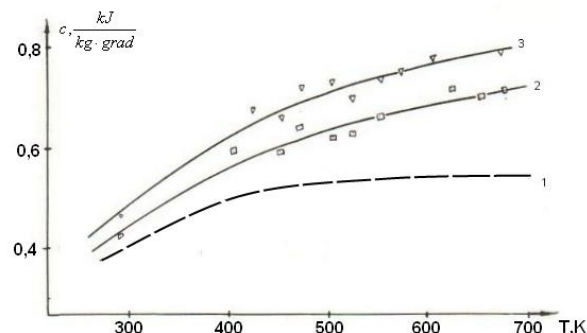


Fig. 4. Dependenta de temperatură a capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom:

- 1 - probă neacoperită;
- 2 - proba acoperită,  $t=120 \text{ s/cm}^2$ ;
- 3 - proba acoperită,  $t=240 \text{ s/cm}^2$ .

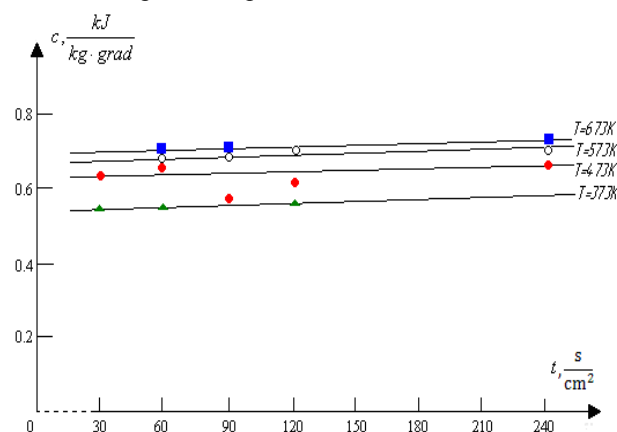


Fig. 5. Dependenta capacității termice specifice a probelor din oțel-3 aliate cu crom de timpul specific de aliere pentru diferite temperaturi (energia impulsului electric  $W=0,9 \text{ J}$ ).

Se observă, de exemplu, că la temperatura  $T = 673 \text{ K}$  variația raportului  $\Delta t/t$  cu  $50\%$  duce la variația capacității termice specifice  $\Delta c/c$  cu  $10\%$ . Mărirea capacității termice specifice cu mărirea timpului specific de aliere se observă și la probele din titan aliate cu crom (Fig. 6 și 7).

Mai mult ca atât, din Fig. 7 se observă că, pentru toate valorile timpului specific de aliere, capacitatea termică specifică la temperatura  $T=673 \text{ K}$  este mai mică cu  $\approx 10\%$  decât la  $T=573 \text{ K}$ .

Probabil, acest rezultat se datorează procesului de recrystalizare a structurilor care s-au format în procesul alierii electrice prin scânteie, fapt ce poate duce la modificarea componentei electronice a capacității termice și la variația numărului de neomogenități, și, prin urmare, poate duce la mărirea aportului efectelor legate de anarmonicitatea oscilațiilor atomilor.

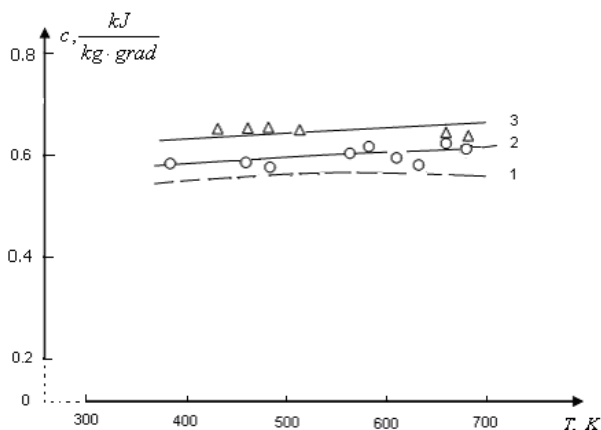


Fig. 6. Dependenta de temperatură a capacității termice specifice a probelor din titan aliate cu crom ( $W = 0,9J$ ):

- 1 - probă neacoperită;
- 2 -  $\tau = 120 \text{ s/cm}^2$ ;
- 3 -  $\tau = 240 \text{ s/cm}^2$ .

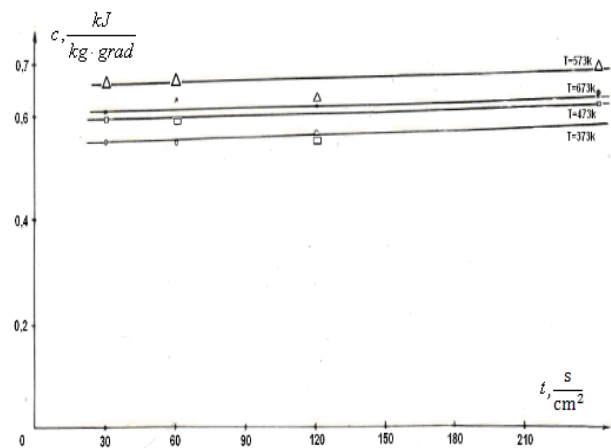


Fig. 7. Dependenta capacității termice specifice a probelor din titan aliate cu crom de timpul specific de aliere (energia impulsului descărcării electrice  $W = 0,9 J$ ).

Având în vedere că, în intervalul de temperaturi ( $573 \div 700$ )  $K$ , micșorarea capacității termice specifice a probelor din titan aliate prin scânteie cu crom este de aceeași mărime ca și diferența dintre capacitățile termice specifice ale probelor din titan tehnic și din titan pur (Fig. 8), se poate afirma că în acest interval de temperaturi aportul electronilor de conducție în capacitatea termică

specifică a probelor din titan aliate cu crom este mic. Probele din titan cercetate au fost pregătite din titan tehnic care conține diferite impurități, a cărora greutate atomică este mai mare decât a titanului pur [14, 15]. Capacitatea termică specifică a probelor din titan tehnic cercetate este cu  $\approx 10-12\%$  mai mică decât a celor din titan pur (Fig. 8). Această diferență poate fi explicată atât datorită măririi masei molare, cât și schimbării structurii rețelei cristaline. Prezența impurităților poate duce la modificarea amplitudinei și frecvenței oscilațiilor particulelor în jurul pozițiilor de echilibru, deci și a energiei oscilațiilor. Aceste modificări se datorează forțelor de interacțiune dintre atomii impuri și atomii rețelei cristaline.

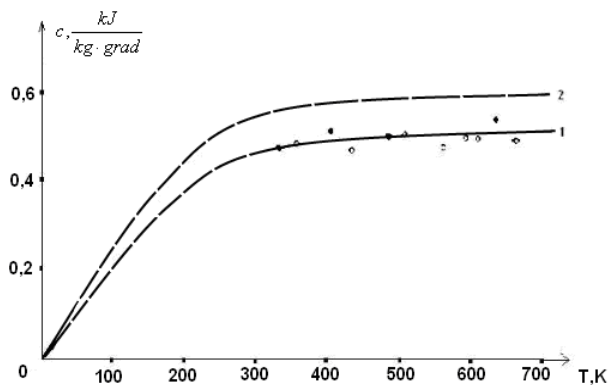


Fig. 8. Dependenta capacității termice specifice a probelor din titan neacoperite de temperatură:

- 1 - rezultatele noastre;
- 2 - rezultatele lucrării [16].

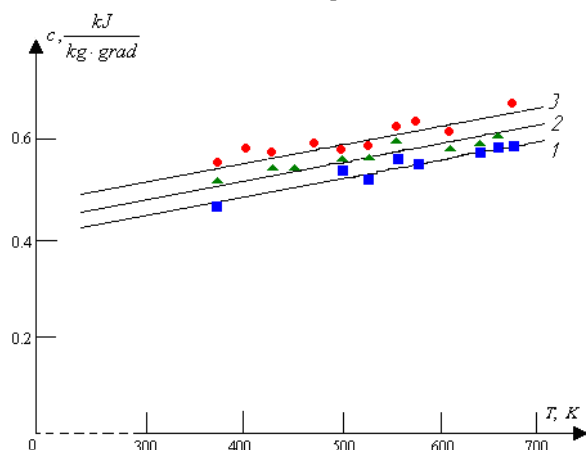


Fig. 9. Dependenta capacității termice specifice a probelor din oțel aliate cu crom de temperatură pentru diferite energii ale impulsului descărcării electrice (timpul specific de aliere  $t = 90 \text{ s/cm}^2$ ):

- 1 - energia impulsului electric  $W = 6,5 J$ ;
- 2 -  $W = 0,9 J$ ;
- 3 -  $W = 0,15 J$ .

Dacă numai impuritățile sunt cauza acestei micșorări, atunci s-ar putea afirma că, în acest interval de temperaturi, anarmonicitatea oscilațiilor atomilor are un aport negativ în mecanismul capacității termice. Acest aport pentru probele din titan cercetate este de ordinul 10 %.

O influență evidentă asupra capacității termice specifice o are și energia impulsului descărcării electrice. Din Fig. 9 și Fig. 10 se observă că, la variația energiei impulsului în limitele (1÷6) J, capacitatea termică specifică a probelor din oțel variază cu aproximativ 20 %, iar caracterul dependenței este, practic, același pentru întreg intervalul de temperaturi (300÷700) K.

Micșorarea capacității termice specifice la creșterea energiei impulsului descărcării electrice la probele din oțel acoperite cu crom are loc, probabil, datorită intensificării proceselor fizico-chimice în straturile de suprafață, care contribuie la mărirea numărului de neomogenități, a cărora prezență, la temperaturi  $T > \theta_D$ , poate fi cauza anarmonicității oscilațiilor atomilor [4, 12-13]. Prezența termenilor anarmonici în expresia energiei potențiale de interacțiune dintre particule este cauza apariției unor corecții proporționale cu temperatura și, prin urmare, este cauza apariției unor noi ramuri în spectrul energetic al fononilor. Aceste corecții, de obicei, au un aport negativ în mecanismul capacității termice [3, 13].

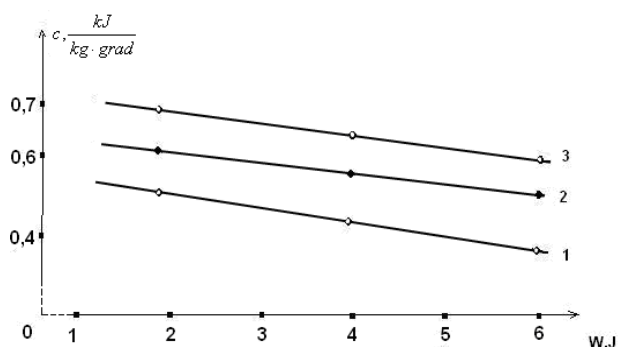


Fig. 10. Dependenta capacității termice specifice a probelor din oțel acoperite cu crom de energia impulsului descărcării electrice pentru diferite temperaturi:

1 – T=373K; 2 – T=573K; 3 – T=673K

Această micșorare, probabil, are loc nu numai datorită mării concentrației

neomogenităților, dar și datorită influenței procesului de recristalizare. Menționăm că, spre deosebire de titan, la probele din oțel aliate cu crom micșorarea capacității termice specifice are loc în tot intervalul de temperaturi (300÷700) K. Mai mult ca atât, micșorarea capacității termice specifice la oțel este mai evidentă decât la titan, atingând 20% la  $T=700$  K. Această diferență ar putea fi explicată prin proprietățile elastice diferite ale oțelului și titanului.

## CONCLUZII

Rezultatele experimentale referitoare la dependențele  $c=f(T)$ ,  $c=f(W)$ ,  $c=f(t)$  arată că transformările de fază și structurale care au loc în straturile de suprafață în acest proces au o influență dominantă asupra proprietăților termofizice ale probelor din oțel și din titan supuse alierii prin scânteie cu crom și ale probelor din cupru aliate cu argint. Mărirea energiei impulsului electric ( $W$ ) contribuie la mărirea numărului de neomogenități, care la rândul lor, vor modifica interacțiunea dintre particulele substanței. La mărirea numărului de neomogenități va contribui și procesul de recristalizare.

Aportul diferitor factori în mecanismul capacității termice, în fond, este determinat de concentrația neomogenităților: vacansii, atomi internodulari, pori, fisuri etc. [11]. De exemplu, mărirea timpului specific de aliere contribuie la mărirea numărului de vacansii, de pori, fisuri etc., pentru a cărora formare se cheltuie energie și, ca rezultat, capacitatea termică se modifică. Deoarece această energie duce la mărirea energiei interne reiese că aportul lor în mecanismul capacității termice va fi pozitiv.

Odată cu mărirea concentrației neomogenităților trebuie să se țină cont și de mărirea suprafeței de contact a probelor în rezultatul alierii prin scânteie [5]. Formarea neregularităților sub formă de depresiuni și elevațiuni (cratere) va modifica interacțiunea dintre atomii din stratul de suprafață. Se va modifica și interacțiunea dintre atomii din stratul de suprafață cu atomii din interiorul probei. Creșterea temperaturii va intensifica aceste interacțiuni, mărind aportul lor în mecanismul capacității termice.

## BIBLIOGRAFIE

1. Лазаренко, Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Москва, «Машиностроение», 1976, 320 с.
2. Сафронов, И.И.; Топалэ, П.А.; Горбунов, А. С. Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя, Chișinău, Tehnica-INFO, 2009, 473 с.
3. Пайнс, Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. Москва, «Мир», 1965, 383 с.
4. Маделунг, О. Теория твердого тела. Москва, «Наука», 1980, 416 с.
5. Физика металлов 1. Электроны, под ред. Д. Займана, Москва, «Мир», 1972, 460 с.
6. Cheptea, V.; Băncilă, S. Măsurarea capacității termice specifice prin metoda calorimetrului adiabatic. Fizică și Tehnică: Procese, modele, experimente, 2008, no. 1, p. 36-39.
7. Банчила, С. Н.; Кептя, В. Ф.; Гитлевич, А. Е.; Михайлов, В. В.; Хырбу, А. В.; Абрамчук, А. П., Изменение теплоёмкости стальных образцов, подвергнутых электроискровому легированию. Электронная Обработка Материалов (Surface Engineering and Applied Electrochemistry), 1987, т. 23, в. 5 (137), стр. 14-16.
8. Băncilă, S.; Cheptea, V. Cercetarea proprietăților termice ale probelor din cupru acoperite cu argint prin metoda scânteiei electrice. Materialele Colocviului Național de Fizică "Evricea", Chișinău, 1997, vol. I, p. 139.
9. Васильев, Л. Л. Метод и аппаратура для определения теплофизических свойств теплоизоляционных материалов в температурном диапазоне 80-500<sup>0</sup>К. Инженерно-физический журнал (ИФЖ, Journal of Engineering Physics and Thermophysics), 1964, т. 7, в. 5, стр. 76-84.
10. Осипов, В. А., Экспериментальное исследование процессов теплообмена. Москва, «Энергия», 1964, 328 с.
11. Абрикосов, А. А., Основы теории металлов. Москва, Наука, 1987, 520 с.
12. Харрисон, У. Псевдопотенциалы в теории металлов, Москва. «Мир», 1968, 362 с.
13. Ландау, Л. Д.; Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. Москва, «Наука», 1964, 568 с.
14. Физико – химические свойства элементов. Справочник, под ред. Г. В. Самсонова, Киев, 1965, стр. 202-207.
15. Таблицы физических величин, под ред. И. К. Кикоина, Москва, «Атомиздат», 1976, 1005 с.
16. Варгафик, Н. В., Теплофизические свойства вещества. Москва, «Энергоиздат», 1956, 180 с.

CZU: 669.004.12:621.7/.9

## THERMAL PROPERTIES OF METAL SAMPLES SUBJECTED TO ALLOWING USING ELECTRIC SPARK WITHIN THE TEMPERATURE INTERVAL (78...700) K

**Cheptea V., Băncilă S.**

(Alec Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The paper describes the experimental results concerning the dependence of the specific thermal capacity on temperature, on specific coating time ( $t$ ), and on the energy ( $W$ ) of electric discharges impulse, for samples made of copper alloying with silver, steel-3 and titanium alloying with chromium. It is shown that at temperature  $T > \theta_D$ , the presence of impurities and nonhomogeneities that appear during the electric spark the alloying coating process in the investigated samples modifies the amplitude and frequency of atoms oscillations around equilibrium positions. Thus it also modifies the energy, a fact that highlights the anharmonic nature of these oscillations.

Prezentat la redacție la 9 februarie 2012