

## UM MÉTODO DE MEDIDA DE CALOR ESPECÍFICO PARA SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS METÁLICAS.

Célio dos Santos LOURENÇO\*  
Mário CILENSE\*  
Waldir GARLIPP\*\*

**RESUMO:** Neste trabalho procuramos desenvolver um processo de medida de calor específico de substâncias sólidas metálicas. Para tanto, as amostras, em forma de fios, foram montadas em um suporte numa ampola a vácuo, a qual foi imersa num banho térmico com temperatura controlada. Um banco de capacitores fornece um pulso de corrente que aquece a amostra e consequentemente, um sensor de temperatura, o qual acusa a variação da mesma e permite, assim, determinar o calor específico. Os resultados obtidos para o calor específico do Ferro e do Alumínio, em comparação com valores obtidos por outros pesquisadores, mostraram que o processo de medida por nós desenvolvido é válido dentro dos limites experimentais. A resistividade de cada amostra foi também determinada e resultou linear com a temperatura.

**UNITERMOS:** Calor específico; resistividade.

### INTRODUÇÃO

No campo da metalurgia muitos dos dados publicados necessitam complementação e requerem alguns meios de comprovação independentes. Uma das funções do pesquisador é buscar o dado que falta com razoável exatidão, escolhendo o melhor método a ser aplicado em cada caso particular, e, se necessário, desenvolver novos métodos (1).

As medidas mais recentes de calor específico se efetuam por métodos elétricos, que se resumem na introdução de energia elétrica no sistema e no cálculo do calor equivalente (2).

É conhecido o fenômeno do aumento de resistência elétrica que qualquer metal apresenta quando aquecido. A variação da resistência  $R$  com a temperatura  $\theta$  para

a maioria dos materiais metálicos pode ser representada (3) por uma equação da forma

$$R = R_0 (1 + a_1\theta + a_2\theta^2 + \dots + a_n\theta^n) \quad (1)$$

onde  $R_0$  é a resistência à temperatura  $\theta = 0$ .

O fenômeno da variação da resistência dos metais é utilizado para medidas de temperaturas, pois se com um fio metálico construímos uma resistência elétrica e os valores da resistência ôhmica a várias temperaturas são conhecidos, podemos determinar os coeficientes  $a_i$  (equação 1) ficando então conhecida a curva representativa da variação da resistência em função da temperatura (4), havendo uma correspondência biunívoca entre esses valores. Sendo medida então a resistência elétrica a uma temperatura qualquer, esta

\* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14.800 - Araraquara-SP.

\*\* Departamento de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - 13.560 - São Carlos - SP.

pode vir a ser conhecida por meio de gráfico ou equação respectiva.

O método de aquecimento rápido das amostras por pulsos através de uma corrente elétrica de alta densidade está sendo usado mais e mais frequentemente nos dias atuais para investigar as propriedades dos metais no estado sólido e líquido (5).

O emprego de pulsos de corrente para estudo de calores específicos de metais tem sido usado tanto para altas (6-10) como para baixas temperaturas (11) com excelentes resultados.

Não nos preocuparemos com as regras a aplicar a baixas temperaturas, como a equação de Debye, ou com os métodos usados para calcular calores eletrônicos. Para propósitos metalúrgicos (1) é suficiente estar apto a calcular calores específicos a temperatura ambiente e acima.

$$\frac{1}{2} CV^2 \frac{R_a}{R_t} = m c \Delta \Theta + m_s c_s \Delta \Theta \quad (2)$$

onde C é a capacitância, V a diferença de potencial aplicada no capacitor,  $R_a$  a resistência da amostra,  $R_t$  a resistência total do circuito de descarga, m a massa de amostra, c o calor específico do material da amostra,  $m_s$  a massa do sensor justo-

posto à amostra,  $c_s$  o calor específico do material do sensor, e  $\Delta \theta$  o aumento de temperatura em relação a  $\theta$ .

Da expressão 2 podemos tirar o valor de c já transformado em cal/g. °C.

$$c = \frac{1}{8,372} CV^2 \frac{R_a}{R_t} \frac{1}{m \Delta \Theta} - \frac{m_s}{m} c_s \quad (3)$$

#### DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

Na Fig. 1 mostramos o esquema do equipamento utilizado.

O banco de capacitores consiste de 4 unidades Tesla (TC 521) 50  $\mu F$  - 450/500 V ligados em paralelo e calibrados através de uma ponte de capacitância tipo 1610 da General Radio Company. A carga se efetua com uma fonte Leybold 0-300 V cuja

#### MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram em forma de fios com aproximadamente 0,1 mm de diâmetro. Utilizamos fios de Ferro, Prata e Cobre comerciais com 99,99% de pureza. O fio de Alumínio foi obtido a partir de um lingote produzido pela Koch-Light Laboratories Ltd. - Colnbrook-England, com 99,999% de pureza e foi treificado em nosso laboratório, tendo sido necessário construir uma feira especial para atingir o diâmetro desejado (cerca de 0,1mm). Em seguida foi recozido a vácuo antes da montagem.

Utilizamos o método do aquecimento por pulsos (12, 13) no qual a energia armazenada no capacitor é descarregada instantaneamente sobre a amostra, aquecendo-a juntamente com o sensor de temperatura. Temos então, no nosso caso,

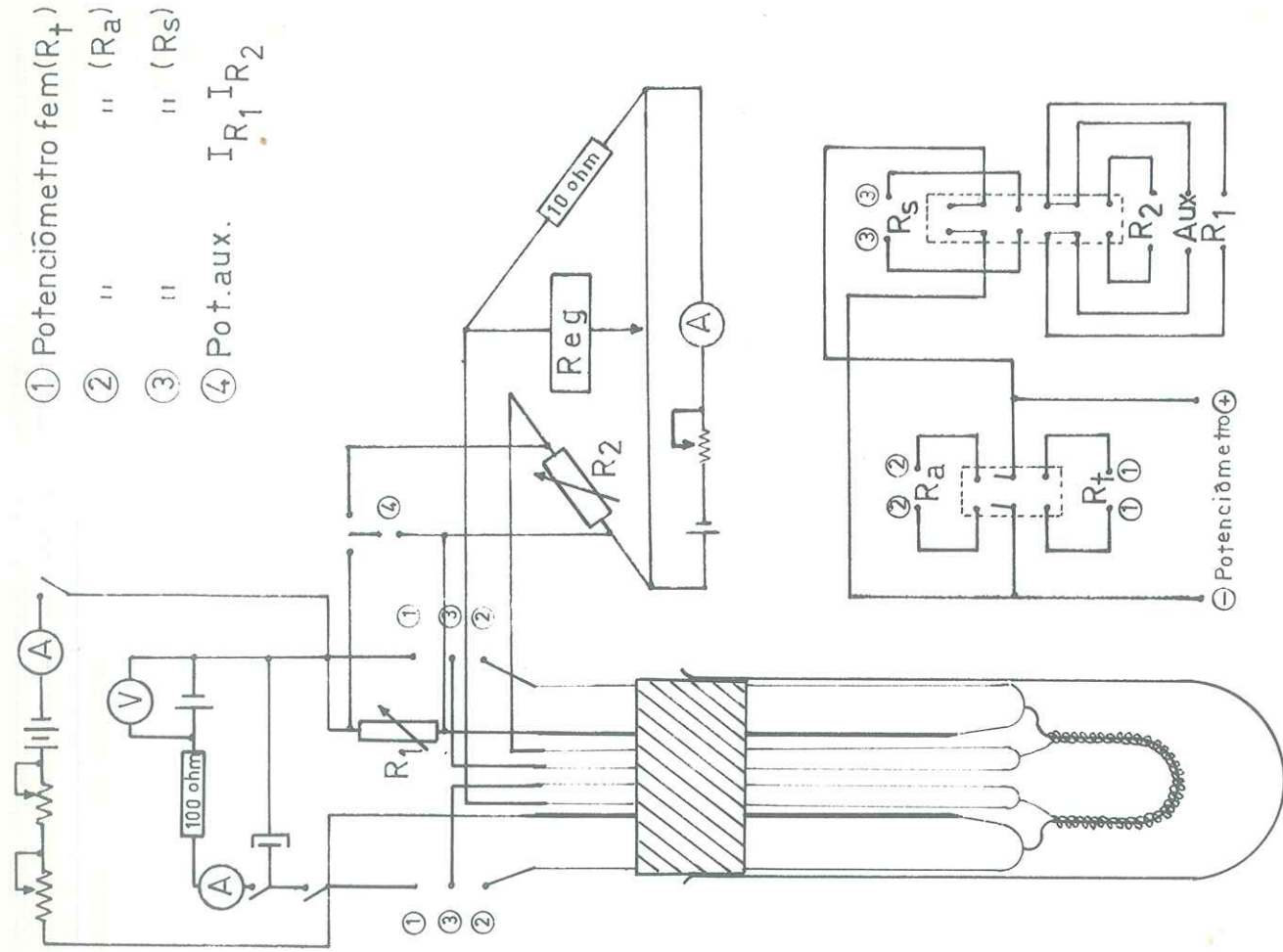


FIG. 1 — Esquema do equipamento experimental usado nas medidas de calor específico pelo método de aquecimento por pulsos.



Uma caixa de resistências Cambridge intercalada no circuito de descarga permite variar  $R_i$ .

A amostra está colocada em um recipiente cilíndrico, de vidro, de 4cm de diâmetro por 25cm de comprimento, no qual se faz vácuo de aproximadamente 5.10<sup>-3</sup>mm Hg. Esse cilindro é fechado por uma rolha de borracha pela qual passam os condutores do circuito, e é colocado em um banho controlado.

A amostra é soldada aos condutores de cobre do circuito através de uma conexão de constantan para retardar a perda de calor por condução.

O sensor de temperatura é de cobre e está ligado ao sistema de medida (ponte de Wheatstone). A variação do sinal é enviada a um registrador Varian y-t tipo A-22A. Uma chave comutadora permite conectar o potenciômetro K3 Leeds e Northrup para as medidas auxiliares.

#### DETERMINAÇÃO DE $\Delta \theta$ ATRAVÉS DO SENSOR

O uso da ponte de Wheatstone como detector de temperatura já foi objeto de es-

$$C = \frac{1}{8,372} CV^2 \frac{R_a}{R_i} \frac{K}{m \Delta R} - \frac{m_s}{m} c_s \quad (5)$$

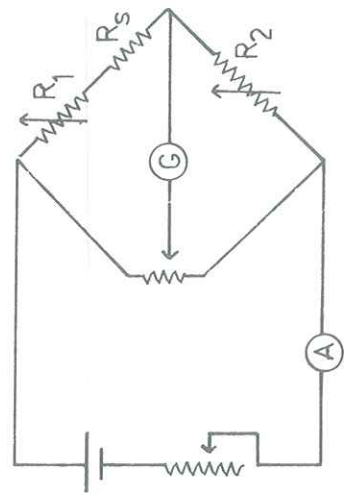


FIG. 2 — Ponte de Wheatstone usada como detector de temperatura.

tudo em nossos trabalhos (14,15) tendo apresentado bons resultados com grande precisão. Optamos, pois, por esse processo, colocando em um dos ramos da ponte o fio de cobre de 0,1mm de diâmetro, esmaltado, que funciona como sensor de temperatura.

O esquema usado para a calibração é o da Fig. 2, onde  $R_1$  e  $R_2$  são caixas de resistência de Cambridge com precisão de 5.10<sup>-3</sup> ohms,  $R_3$  é a resistência do sensor, A um amperímetro Leybold com precisão de 1 mA e G um galvanômetro tipo D'Arsonval da Cambridge com 50 ohms de impedância.

Mergulhamos a resistência  $R_s$  (do sensor) num banho controlado e fazemos variar a temperatura do banho, aquecendo a resistência  $R_s$  e alterando-a; anotamos seu valor através do potenciômetro, obtendo a curva  $R_s \times \theta$  que resultou linear, do tipo:

$$R_s = R_0 + K\theta_i \quad (4)$$

O valor de K, determinado por esse método, foi usado como sendo 1,42.10<sup>-4</sup> ohms. °C<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>.

Substituindo (4) na (3) temos:

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em todas as medidas, o banco de capacitores é carregado sistematicamente a uma diferença de potencial fixada sendo a energia armazenada a mesma em qualquer caso. A temperatura  $\theta_i$  da amostra é controlada pelo banho térmico e varia lentamente. No registrador, usando os controles de ajuste de zero, fixamos a linha básica para o valor  $R_i$  à temperatura  $\theta_i$ , do salto  $\Delta R$  a se produzir como consequência do pulso, e  $R - R_i$  é registrado em função do tempo (Fig. 3). O pulso se dispara quando  $R = R_i$ , acionando imediatamente a chave de descarga; o salto  $\Delta R$ , assim produzido, decai, tendendo a resistência do sensor a ser outra vez aquela  $R_i$ .

fixada inicialmente na temperatura do banho  $\theta_i$ . A calibração do eixo y do registrador é feita da seguinte maneira: aplicamos, com o auxílio da caixa de resistência  $R_i$ , um  $\Delta R_0 = 0,01$  ohm e verificamos o número n de intervalos da escala do papel onde a pena se desloca. Para o tempo  $t = 0$  temos o valor procurado  $\Delta R$  na equação 5.

A forma da equação exponencial obtida no registrador é

$$y = A e^{-t/\tau} \quad (6)$$

onde  $\tau$  é a constante de tempo e praticamente não depende da temperatura (13), e  $a$  o número de intervalos da escala para  $\tau = 0$ .

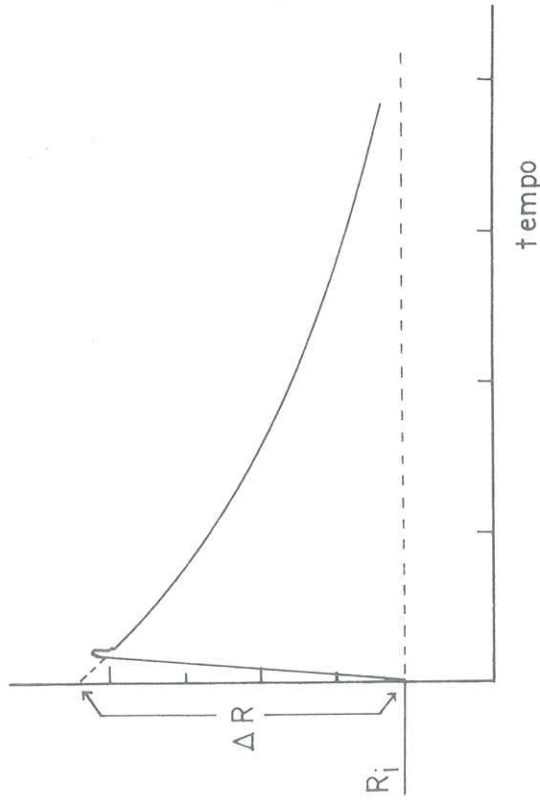


FIG. 3 — Decaimento exponencial de  $\Delta R$  em função do tempo.



Temos pois a seguinte proporção:

$$\frac{10^{-2} \text{ ohm}}{\Delta R} \text{ ---- } n$$

$$c = \frac{1}{8.372} \frac{CV^2}{R_t} \frac{R_a}{R_t}$$

Os valores de  $R_a$  e  $R_t$  são medidos com o auxílio do potenciômetro; os valores de  $m$  e  $m_s$  são obtidos anteriormente através de uma balança Metler H 51 com precisão de  $10^{-5}$  g.

### CÁLCULO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS

Os valores de  $c$  em função de  $\theta$  são obtidos através da expressão (8). Os valores de  $a$  para cada temperatura  $\theta_i$  são obtidos através das curvas experimentais semelhantes à da Fig. 3, anotando-se para cada intervalo de tempo, o valor de  $y$  correspondente. Os dados são computados através de um programa de ajuste de curvas exponenciais através de uma calculadora HP 25 programável. Os valores de  $\theta = \theta_i + \frac{1}{2} \Delta \theta_i$  são obtidos da seguinte maneira:  $\theta_i$  lido diretamente através do sensor quando em equilíbrio e  $\Delta \theta_i$  é obtido através das equações 4 e 7 resultando

$$\Delta \theta_i = \frac{a \cdot 10^{-2}}{n \cdot K} \quad (9)$$

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Uma primeira tentativa para verificar a validade do método, efetuando as medidas sem variar a temperatura e usando metais puros (99,99% de pureza) como amostra, resultou em valores ótimos, a temperaturas fixas, para o calor específico. Foram usados como amostras a prata, o cobre e o ferro, e a média das medidas realizadas para cada um desses materiais apresentou porcentagem de erro menor que 2% o que evidencia a precisão do método.

De modo análogo procedemos com os valores de  $\Theta_i$  e  $R_a$  obtendo o gráfico da variação da resistência da amostra em função da temperatura.

Com o conhecimento do comprimento e do diâmetro do fio da amostra podemos relacionar a resistência com a resistividade  $\rho$  e determinar esta última; como consequência podemos determinar também o valor do coeficiente de temperatura para resistividade ( $\alpha$ ) partindo da expressão:

$$\rho_0 (1 + \alpha \theta)$$

Temos assim, em resumo, os seguintes resultados:

Para o Alumínio

$$c = 1,573 \cdot 10^{-4} \Theta + 0,209 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$$

$$\rho = 2,552 (1 + 5,18 \cdot 10^{-3} \Theta) \mu \Omega \text{ cm}$$

Para o Ferro

$$c = 1,311 \cdot 10^{-4} \Theta + 0,103 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$$

$$\rho = 10,548 (1 + 5,725 \cdot 10^{-3} \Theta) \mu \Omega \text{ cm}$$

### CONCLUSÕES

Nas Figs. 4 e 5 apresentamos comparações entre os resultados por nós obtidos com os de outros pesquisadores. Nota-se que os valores do nosso trabalho diferem em menos de 2% em relação aos demais.

Na Tabela 2 apresentamos os valores numéricos considerados a  $0^\circ\text{C}$ ,  $27^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  para comparações.

Comparando pois os resultados podemos concluir que o processo de medida utilizado é confiável e nos dá condições de verificarmos simultaneamente  $c(\Theta)$  e  $R(\Theta)$ . Tem ainda a vantagem de se poder efetuar tratamentos térmicos na amostra, sem manipulação, pela passagem de corrente controlada (13).

TABELA 2 — Comparação dos resultados obtidos para o calor específico do Ferro e do Alumínio (em cal.  $\text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ).

	$t(^\circ\text{C})$	0	27	100
Fe	Kubaschewsky (1)	0,104	0,108	0,116
	Pallister (7)	0,104	0,107	0,114
	ICT (18)	0,105	0,108	0,115
	HB (19)	0,104	0,107	0,115
	este trabalho	0,103	0,107	0,116
AL	Kubaschewsky (1)	0,213	0,216	0,224
	ICT (18)	0,207	0,212	0,224
	HB (19)	0,208	0,216	0,225
	Sudhakar (20)	0,210	0,214	0,225
	este trabalho	0,209	0,213	0,225

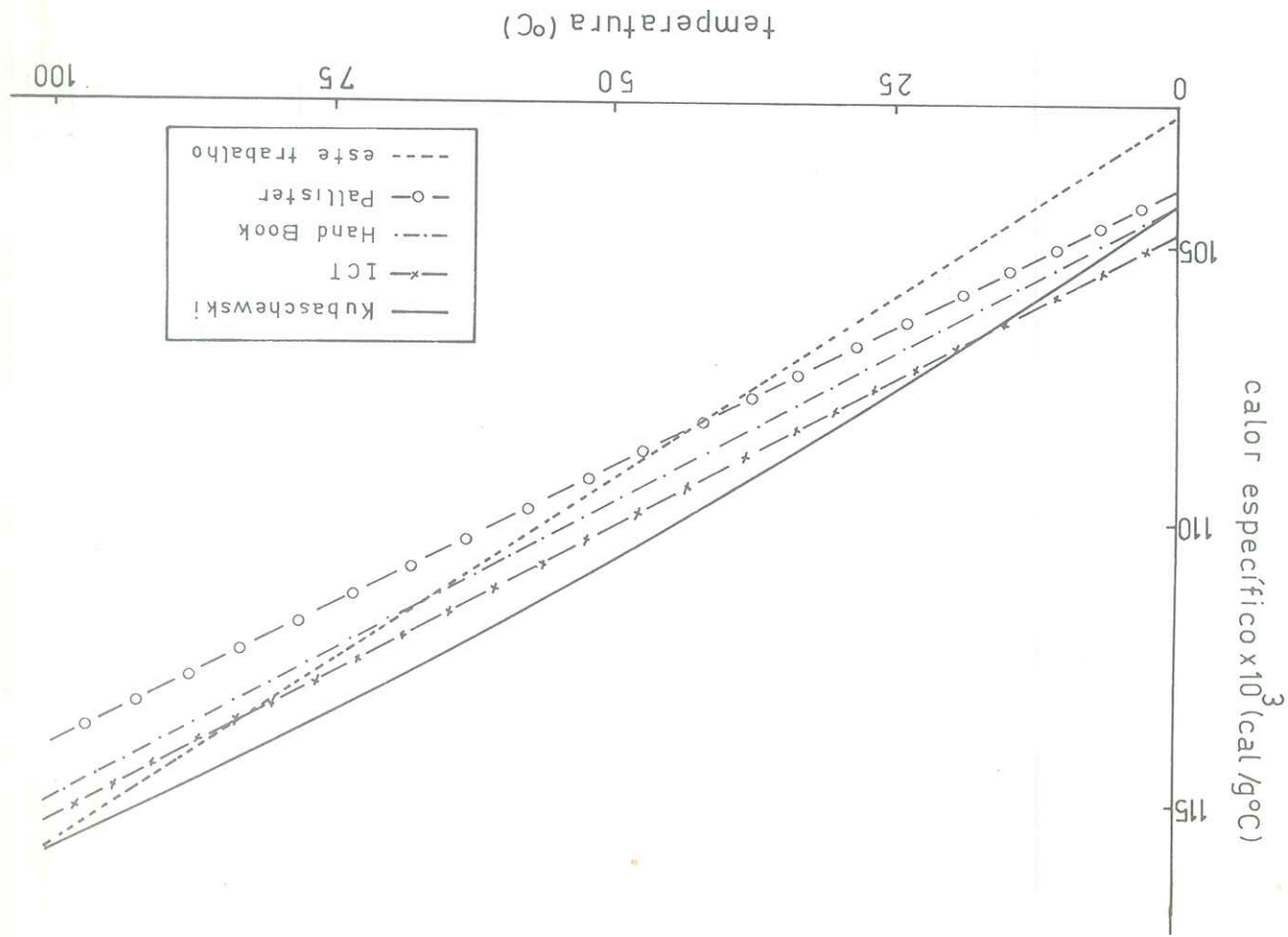


FIG. 4 — Comparação dos resultados obtidos para a variação do calor específico do ferro em função da temperatura.

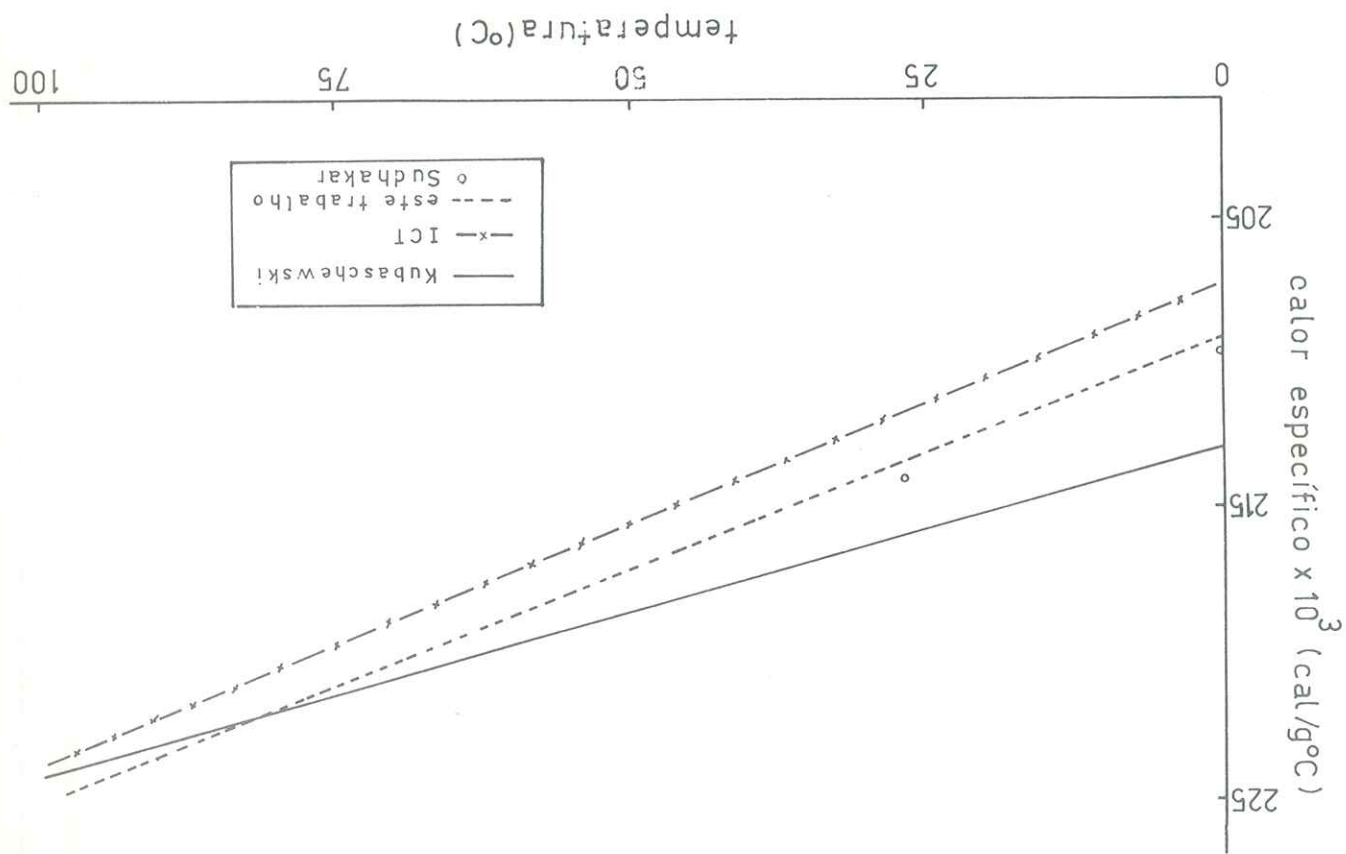


FIG. 5 — Comparação dos resultados obtidos para a variação do calor específico do Alumínio em função da temperatura.



LOURENÇO, C. dos S. et alii — A measuring method of specific heat for metallic solid substances. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 8:1-10, 1983.

**ABSTRACT:** A measuring method of specific heat temperature dependence of metallic solid substance in the 0-100°C temperature range, by rapid pulse heating, was developed by introducing a temperature sensor. The values obtained for Al and Fe were in good agreement with other authors. The samples resistivity were also determined.

**KEY-WORDS:** Specific heat; resistivity.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUBASCHEWSKI, O. & ALCOCK, C.B. — *Metallurgical thermo-chemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1979.
2. ZEMANSKY, M. W. — *Calor y termodinamica*. Bilbao, Aguillar, 1964.
3. DOEBELIN, E. O. — *Measurement system*. Tokio, MacGraw-Hill, 1975.
4. PEREIRA, R. L. — *Curso de tratamentos térmicos dos metais*. São Carlos, Escola de Engenharia, 1963. (Publicação n.º 77)
5. LEBEDEV, S.V. & MOZHAROV, G.I. — *High Temp.*, 1976, 14:1132-5.
6. PALLISTER, P.R. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 154:90-6.
7. PALLISTER, P.R. — *J. Iron Steel Inst.*, 1949, 161:87-90.
8. ZINOVLEV, O.S. & LEBEDEV, S.V. — *High Temp.*, 1976, 14:73-5.
9. LEBEDEV, S.V. et alii — *High Temp.*, 1976, 14:259-63.
10. LEBEDEV, S.V. & MOZHAROV, G.F. — *High Temp.*, 1977, 15:45-8.
11. TSANG, T.W. et alii — *Phys. Rev. B.*, 1980, 21(B):3100-9.
12. HENNING, C.D. & PARKER, R. — *J. Heat Transfer. Trans. ASME*, 1967, 146-54, may.
13. ABRIATA, J.P. — *Termodinamica de las fases  $\beta$ ,  $\beta'$  y  $\xi$  en el sistema Ag-Zn*. San Carlos de Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, 1970. Tese de Doutorado.
14. CILENSE, M. et alii — *Rev. Fac. Farm. Odont. Araraquara*, 1976, 10:283-9.
15. LOURENÇO, C.S. — *Ecl. Quím.*, 1978, 3:69-74.
16. MOSER, H. — *Phys. Z.*, 1936, 37:737-53.
17. BORELIUS, G. — *Solid state physics advance in research and applications*, 1963, 15:1-51.
18. *INTERNATIONAL critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*. New York, McGraw-Hill, 1929. v.5.
19. *HANDBOOK of chemistry and physics*. Cleveland, The Chemical Rubber Publishing Co., 1962.
20. SUDHAKAR, M. et alii — *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp.*, 1975, 18C:324.

Recebido em 14.5.83.