

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Sn

И.Н. Ганиев¹, А.Г. Сафаров², М.Дж. Асоев², У.Ш. Якубов¹, К. Кабутов²

E-mail: ganiev48@mail.ru

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

²Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

Аннотация. Исследованы зависимости температуры от удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи в режиме «охлаждения» и изменение термодинамических функций в диапазоне 300 – 450 К алюминия марки А7 (99,7 % Al), легированного оловом. Установлено, что теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов с ростом температуры увеличиваются, а при увеличении концентрации легирующего компонента уменьшаются. Коэффициент теплоотдачи сплавов с ростом температуры и содержания олова в алюминии растет. Энергия Гиббса сплавов с ростом температуры – уменьшается, при увеличении содержания легирующего компонента – растет.

Ключевые слова: алюминий марки А7 (99,7 % Al), сплавы системы Al – Sn, олово, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, режим «охлаждения», энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF THE Al – Sn ALLOY SYSTEM

I.N. Ganiev¹, A.G. Safarov², M.Dzh. Asoev², U.Sh. Yakubov¹, K. Kabutov²

E-mail: ganiev48@mail.ru

¹V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

²S.U. Umarov Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Abstract. The investigation of temperature dependences on the specific heat capacity, the heat transfer coefficient in the “cooling” mode and the change in thermodynamic functions in the range of 300 – 450 K for aluminum grade A7 (99.7 % Al) doped with tin was carried out. It was established that the heat capacity, enthalpy and entropy of alloys increase with the increase in temperature, and decrease with the rise in concentration of the alloying component. The heat transfer coefficient of the alloys increases with the increase in temperature and tin content in aluminum. The Gibbs energy decreases with the increase in the temperature, and increases with the rise in the content of the alloying component.

Keywords: aluminum grade A7 (99.7 % Al), Al – Sn alloy system, tin, heat capacity, heat transfer coefficient, “cooling” mode, enthalpy, entropy, the Gibbs energy.

Введение

Теплоемкость является одним из важнейших физических свойств твердых тел, характеризует изменение состояния вещества при изменении

температуры. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. По температурной зависимости теплоемкости

можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и другие [1 – 5].

В работах [6, 7] изучена температурная зависимость удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 (99,7 % Al) в режиме «охлаждения». Методика была апробирована и показала хорошее совпадение полученных температурных зависимостей теплоемкости для алюминия марок ОСЧ и А7 (99,7 % Al) с имеющимися в литературе данными.

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавок олова на температурную зависимость теплоемкости и на изменение термодинамических функций алюминия марки А7.

Теория метода и описание установки

Для измерения удельной теплоемкости сплавов в широкой области температур использовали закон охлаждения Ньютона–Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения линейно (пропорционально) зависит от градиента температуры. Если взять два металлических образца одинаковой формы и охлаждать их от одной температуры, то по зависимости температуры образцов от времени (кривым охлаждения) можно найти теплоемкость одного образца, зная теплоемкость другого (эталоны).

Количество теплоты, теряемой объемом dV металла за время $d\tau$, определяется по зависимости

$$\delta Q = C_p^0 \rho dT dV, \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость металла; ρ – плотность металла; T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона–Рихмана:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) dS d\tau, \quad (2)$$

где dS – элемент поверхности; T_0 – температура окружающей среды; α – коэффициент теплоотдачи.

Приравняв выражения (1) и (2), получим

$$C_p^0 \rho dT dV = \alpha(T - T_0) dS d\tau. \quad (3)$$

Количество теплоты, которое теряет весь объем образца:

$$Q = \int_V C_p^0 \rho dT dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS d\tau. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 и ρ не зависят от координат точек объема, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать:

$$C_p^0 \rho V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S \quad (5)$$

или

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

где V – объем всего образца; $m = \rho V$ – масса; S – площадь поверхности всего образца.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, имеет вид:

$$\begin{aligned} C_{p_1}^0 &= C_{p_2}^0 \frac{m_2}{m_1} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = \\ &= C_{p_2}^0 \frac{m_2}{m_1} \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона $C_{p_1}^0$, можно вычислить удельную теплоемкость неизвестного образца $C_{p_2}^0$ из уравнения:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ и $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса образца 1 и 2; $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения эталона и изучаемого образца при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения (термограммы) образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Передача теплоты от более нагретого тела к менее нагретому – процесс, стремящийся к уста-

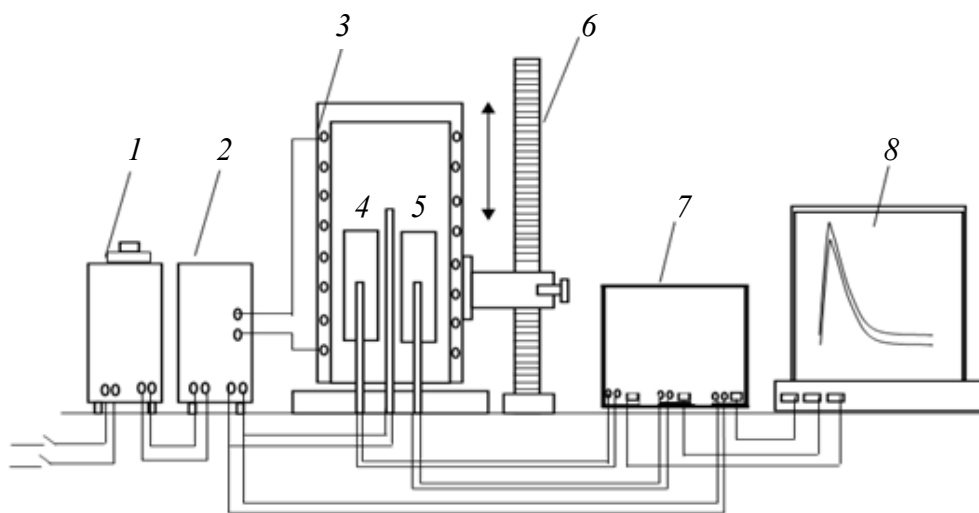


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

новлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В рассматриваемом случае нагретое тело передает свою теплоту окружающей среде (то есть телу с бесконечно большой теплоемкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau_1/\tau_2}$ (где ΔT – разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 – разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз).

Измерение теплоемкости проводили по методике, описанной в работах [8 – 17], на установке, схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диам. 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термодатчики 4 и 5. Концы термодатчиков подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединен к компьютеру 8.

Электропечь включали через автотрансформатор 1, установив нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям термометра отмечали значение начальной температуры. Образец и эталон помещали в электропечь и нагревали до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере.

Далее образец 4 и эталон 5 одновременно извлекали из электропечи и с этого момента фиксировали снижение температуры. Записывали показания термометра на компьютере (в виде таблиц) через фиксированное время 10 с.

Точность измерения температуры составляла 0,1 К. Исследуемый образец и эталон охлаждали ниже комнатной температуры. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 310 до 670 К составляла ± 1 %. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышала 4 – 6 % в температурном интервале исследований.

Обработку результатов измерений производили с помощью программы MS Excel. Графики строили с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляли $R_{\text{корр}} = 0,9954 \div 1,0000$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплавов системы Al – Sn представлены на рис. 2, а.

Полученные зависимости температуры сплавов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (9)$$

где a, b, p, k – постоянные величины для данного образца; τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (10)$$

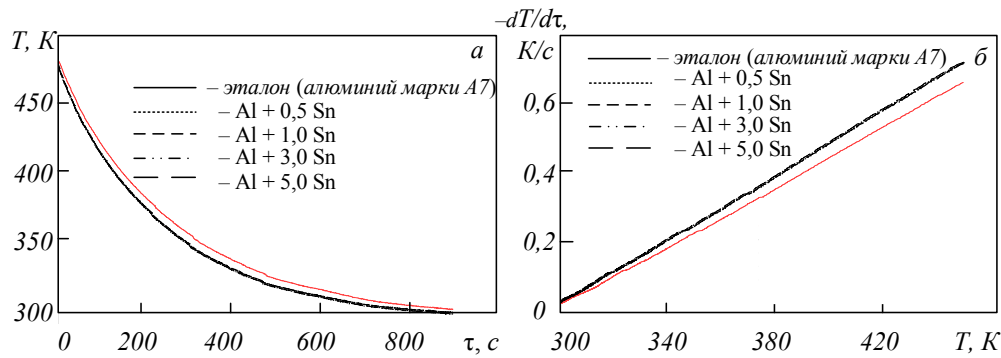


Рис. 2. Зависимость температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) образцов из сплавов системы Al – Sn

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (10) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Кривые скорости охлаждения в виде зависимости (10) для изученных сплавов представлены на рис. 2, б.

Получены полиномиальные коэффициенты температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы Al – Sn, которая описывается общим уравнением

$$C_{p_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (11)$$

Значения коэффициентов приведены в табл. 2.

Результаты расчета C_p^0 по уравнениям (8) и (10) через 25 К представлены в табл. 3 и на рис. 3, а. Сравнение данных по температурной зависимо-

сти теплоемкости для алюминия марки А7 показывает, что полученное уравнение хорошо согласуется с приводимыми в справочнике [18] данными. Теплоемкость сплавов с ростом температуры увеличивается, а с ростом концентрации олова в алюминии уменьшается.

Используя значения удельной теплоемкости сплавов системы Al – Sn и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычисляли температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Al – Sn по уравнению

$$\alpha = \frac{C_{p_0}^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S} \quad (12)$$

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (10) для сплавов системы Al – Sn и эталона (алюминий марки А7)

Содержание олова, % (по массе)	a , К	b , $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab , $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $К \cdot с^{-1}$
Al марки А7 (1)	182,354	3,91	299,5973	0,199	0,714	5,98
(1) + 0,5 Sn	180,964	4,16	294,9540	0,111	0,753	3,27
(1) + 1,0 Sn	181,592	4,17	296,2180	0,119	0,757	3,51
(1) + 3,0 Sn	180,964	4,16	295,9530	0,111	0,753	3,27
(1) + 5,0 Sn	181,592	4,17	295,2180	0,119	0,757	3,51

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (11) для сплавов системы Al – Sn и эталона (алюминий марки А7)

Содержание олова, % (по массе)	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/(кг·К ⁴)	R^2
Al марки А7 (1)	690,097	1,0123	–0,0013	0,009	1,0000
(1) + 0,5 Sn	–11504,181	92,6000	–0,2306	1,920	0,9954
(1) + 1,0 Sn	–10831,639	86,9800	–0,2152	1,780	0,9958
(1) + 3,0 Sn	–11562,630	92,8000	–0,2305	1,910	0,9956
(1) + 5,0 Sn	–10706,855	86,2300	–0,2139	1,770	0,9957

**Значения удельной теплоемкости, кДж/(кг·К),
сплавов системы Al – Sn и эталона (алюминий марки А7)**

Содержание олова, % (по массе)	C_p^0 , кДж/(кг·К), при T , К					
	300	325	350	400	425	450
Al марки А7 (1)	904,14	916,29	927,97	950,25	961,02	971,65
(1) + 0,5 Sn	705,80	824,67	889,30	927,80	937,67	965,30
(1) + 1,0 Sn	700,28	816,68	881,01	920,24	928,51	951,47
(1) + 3,0 Sn	689,40	807,51	870,27	901,40	905,57	926,02
(1) + 5,0 Sn	681,10	790,99	849,22	877,10	879,93	897,47

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплавов системы Al – Sn представлена на рис. 3, б. Видно, что с ростом добавок олова в алюминии коэффициент теплоотдачи увеличивается.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнениям:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (14)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]; \quad (15)$$

здесь $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (13) – (15) через 25 К представлены в табл. 4.

Выводы

В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталона из алюминия марки А7 установлена теплоемкость и коэффициент теплоотдачи сплавов системы Al – Sn. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов в интервале температур 300 – 450 К. С помощью полученных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Добавки олова в изученном концентрационном интервале 0,5 – 5,0 % (по массе) уменьшают теплоемкость, энтальпию, энтропию и увеличивают коэффициент теплоотдачи алюминия марки А7. При этом значение энергии Гиббса сплавов при увеличении концентрации олова растет.

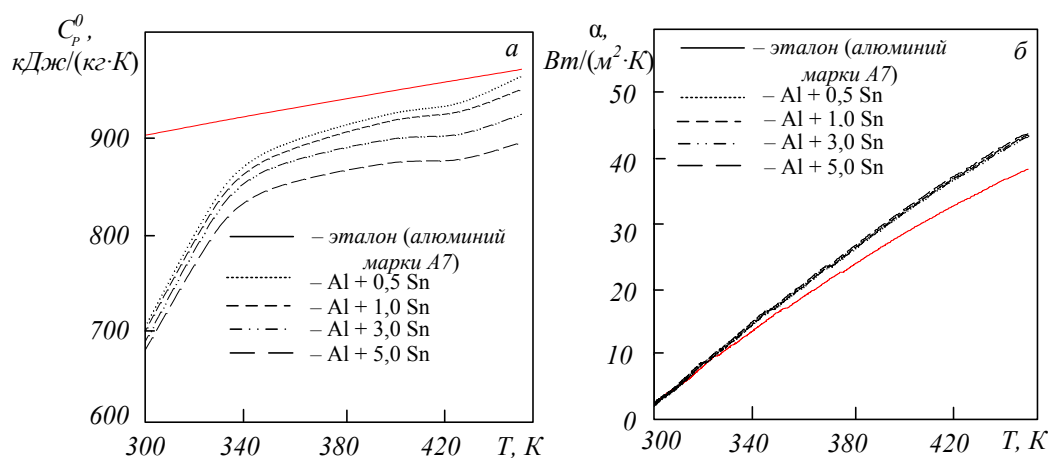


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов системы Al – Sn

**Значения термодинамических функций
сплавов системы Al – Sn и эталона (алюминий марки А7)**

Содержание олова, % (по массе)	Значение функций при T , К					
	300	325	350	400	425	450
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
Al марки А7 (1)	1,6718	24,4283	47,4825	94,4431	118,3343	142,4929
(1) + 0,5 Sn	1,2952	20,5579	42,0769	87,8085	111,1087	134,8402
(1) + 1,0 Sn	1,2853	20,3732	41,6852	87,0279	110,1241	133,5759
(1) + 3,0 Sn	1,2649	20,1102	41,1791	85,7965	108,3684	131,2108
(1) + 5,0 Sn	1,2502	19,7763	40,3693	83,8352	105,7847	127,9543
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К					
	300	325	350	400	425	450
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
Al марки А7 (1)	0,0056	0,0784	0,1468	0,2722	0,3301	0,3853
(1) + 0,5 Sn	0,0043	0,0659	0,1297	0,2518	0,3083	0,3625
(1) + 1,0 Sn	0,0043	0,0653	0,1285	0,2495	0,3055	0,3591
(1) + 3,0 Sn	0,0042	0,0645	0,1269	0,2460	0,3008	0,3530
(1) + 5,0 Sn	0,0042	0,0634	0,1244	0,2405	0,2937	0,3444
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	300	325	350	400	425	450
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
Al марки А7 (1)	-0,0052	-1,0657	-3,8897	-14,4205	-21,9546	-30,9026
(1) + 0,5 Sn	-0,0040	-0,8729	-3,3183	-12,9029	-19,9095	-28,2978
(1) + 1,0 Sn	-0,0040	-0,8653	-3,2882	-12,7855	-19,7300	-28,0423
(1) + 3,0 Sn	-0,0039	-0,8534	-3,2463	-12,6207	-19,4624	-27,6385
(1) + 5,0 Sn	-0,0039	-0,8406	-3,1897	-12,3636	-19,0478	-27,0284

* $T_0 = 298,15$ К

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения / С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе. – М.: ООП Физ. фак-т МГУ, 2012. – 23 с.
- Булкин П.С., Попова И.И. Общий физический практикум. – В кн.: Молекулярная физика. – М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 52 – 60.
- Матвеев А.Н. Молекулярная физика. – М.: Бином. Лаборатории знаний, 2010. – 368 с.
- Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит, 2006. – 544 с.
- Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Лань, 2008. – 480 с.
- Ниёзов Х.Х., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э. Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами. – Душанбе: ЧДММ «Сармад компания», 2017. – 146 с.
- Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 1. С. 53 – 59.
- Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Отаджонов С.Э. Влияние хрома на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 4 (40). С. 40 – 44.
- Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ4,5 с висмутом // Металлы. 2020. № 1. С. 21 – 29.
- Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Курбонова М.З. Влияние лития на удельную теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 1. С. 55 – 60.
- Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Назарова М.Т., Курбонова М.З. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2019. Т. 75. № 4. С. 16 – 22.
- Ниёзов О.Х., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием // Вестник Южно-Уральского гос-

- ударственного университета. Серия: Металлургия. 2019. Т. 19. № 3. С. 33 – 43.
13. Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Курбонова М.З., Якубов У.Ш. Влияние натрия на удельную теплоемкость и на изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 51 (77). С. 25 – 30.
14. Ганиев И.Н., Эсанов Н.Р., Хакимов А.Х., Ганиева Н.И. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 2.18 с церием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 2 (28). С. 25 – 30.
15. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Сафаров А.Г., Ганиева Н.И. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2018. № 3. С. 61 – 67.
16. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Ботуров К. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного свинцом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. № 4 (26). С. 17 – 23.
17. Ганиев И.Н., Ниёзов Х.Х., Гулов Б.Н., Низомов З., Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2, легированного празеодимом и неодимом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3 (21). С. 32 – 39.
18. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
- © 2021 г. *И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов*
Поступила 31 августа 2020 г.