

Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Э. Отаджонов

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА УДЕЛЬНУЮ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА Zn5Al

Введение

Цинк применяется практически во всех отраслях промышленности и эксплуатируется в условиях воздействия как природных, так и искусственных сред. В качестве конструкционного материала нелегированный цинк не нашел широкого применения, так как обладает комплексом достаточно неблагоприятных механических, физических и технологических свойств. Однако дополнительное легирование цинка различными элементами существенно повышает вышеуказанные его свойства и характеристики [1].

Наряду с известными областями и масштабами использования металлического цинка сплавы на его основе также находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве как конструкционного, так и неконструкционного материала. В качестве конструкционного материала цинковые сплавы главным образом применяются в приборостроении, в полиграфической, авиационной, автомобильной промышленности, в судостроении, а также для изготовления предметов домашнего обихода. В качестве неконструкционного материала цинковые сплавы применяются для литья анодов-протекторов, для изготовления припоев в производстве подшипников и гальванических элементов, как покрытия стальных листов [2, 3].

В литературе отсутствуют сведения о влиянии хрома на теплофизические свойства и термодинамические характеристики цинк-алюминевых сплавов.

Целью настоящей работы является определение удельной теплоемкости и с ее помощью изменений термодинамических функций сплава Zn5Al с хромом по известной удельной теплоемкости эталонного образца из меди с использованием скорости охлаждения исследуемых образцов.

Материалы и методика исследования

Поскольку монотонное изменение температуры объекта в режиме «нагрева» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента, наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения» образца.

В настоящей работе измерение теплоемкости сплавов проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Электродпечь 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 и представляют собой цилиндры длиной 30 и диам. 16 мм с высверленными

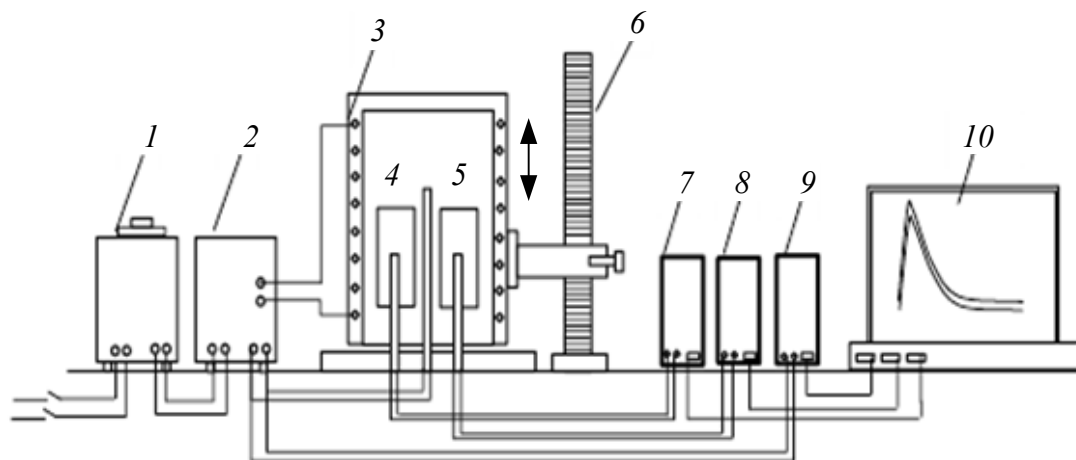


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения:

1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электродпечь; 4 – образец измеряемый; 5 – эталон; 6 – стойка электродпечи; 7 – цифровой термометр измеряемого образца; 8 – цифровой термометр эталона; 9 – цифровой термометр общего назначения; 10 – регистрационный прибор

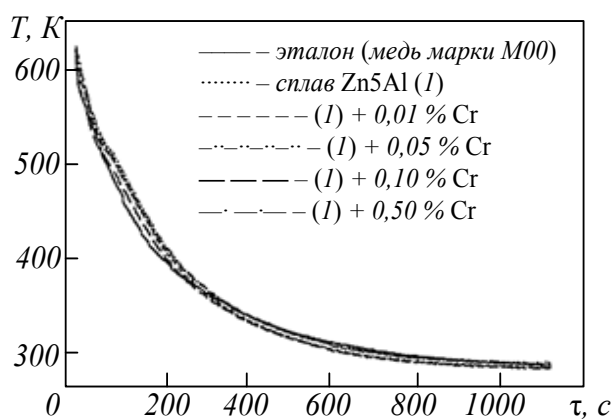


Рис. 2. Зависимость температуры образцов из сплава Zn5Al с хромом и эталона (медь марки М00) от времени охлаждения

каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым термометрам «DigitalMultimeter DI9208L» 7, 8 и 9. Электропечь 3 включается через лабораторный автотрансформатор 1 с установкой нужной температуры с помощью терморегулятора 2. По показаниям термометров 7 – 9 фиксируется начальная температура.

При помещении образца 4 и эталона 5 в электропечь 3 и нагреве до нужной температуры контролируется последняя по показаниям цифровых термометров «DigitalMultimeter DI9208L» на компьютере 10. Образец 4 и эталон 5 одновременно извлекают из электропечи 3 и с этого момента фиксируют температуру. Записывают показания цифровых термометров 7 – 9 на компьютер 10 через каждые 5, 10 и 20 с до охлаждения образца и эталона ниже 25 °С. Таким образом, была подобрана такая зависимость, при которой коэффициент корреляции был не ниже 0,998.

Экспериментальные результаты и их обобщение

Влияние хрома на удельную теплоемкость сплава Zn5Al изучали в режиме охлаждения в интервале температур 300 – 600 К по методикам, описанным в работах [4 – 15]. Для опреде-

ления теплоемкости строили кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении в неподвижном воздухе.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому – процесс, стремящийся к установлению 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 свое тепло окружающей среде (то есть телу с бесконечно большой теплоемкостью). Поэтому температуру (T_0) окружающей среды можно считать постоянной.

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения образцов из сплава Zn5Al с хромом и эталона (медь марки М00) представлены на рис. 2 и описываются уравнением вида

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau); \quad (1)$$

здесь a, b, p, k – коэффициенты; τ – время.

Скорости охлаждения образцов для исследованных сплавов были рассчитаны по следующему уравнению:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

Значения коэффициентов уравнения (2) представлены в табл. 1.

На рис. 3 представлена температурная зависимость $dT/d\tau$ для исследованных сплавов.

Для определения удельной теплоемкости C_p^0 сплава Zn5Al с хромом использовали уравнение

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}, \quad (3)$$

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов уравнения (2) для сплава Zn5Al с хромом и эталона (медь марки М00)

Содержание хрома в сплаве, % (по массе)	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	k, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Zn5Al (I)	326,26	4,46	288,04	$1,24 \cdot 10^{-13}$	1,46	$3,57 \cdot 10^{-11}$
(I) + 0,01 % Cr	326,25	4,46	283,54	$1,26 \cdot 10^{-13}$	1,46	$3,56 \cdot 10^{-11}$
(I) + 0,05 % Cr	329,55	4,43	288,37	$6,68 \cdot 10^{-6}$	1,45	$1,92 \cdot 10^{-3}$
(I) + 0,10 % Cr	309,54	4,49	285,23	$7,43 \cdot 10^{-6}$	1,39	$2,11 \cdot 10^{-3}$
(I) + 0,50 % Cr	323,28	4,56	291,65	$1,48 \cdot 10^{-5}$	1,47	$4,32 \cdot 10^{-3}$
Эталон (медь марки М00)	267,49	5,88	332,47	1,38	1,57	0,046

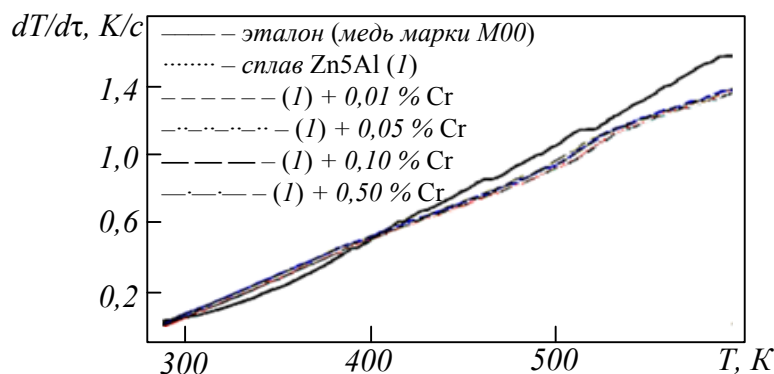


Рис. 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава Zn5Al с хромом и эталона (медь марки М00)

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

Графическое изображение температурной зависимости удельной теплоемкости сплава Zn5Al с хромом показано на рис. 4. Значения удельной теплоемкости представлены в табл. 2.

Температурная зависимость удельной теплоемкости для сплава Zn5Al с хромом описывается общим уравнением

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов уравнения (4) получены обработкой с применением программы Sigma Plot кривых рис. 4 и представлены в табл. 3.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии $H^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$ и энергии Гиббса $G^\circ(T)$ сплава Zn5Al с хромом

были использованы интегралы от полинома теплоемкости по уравнению (4):

$$[H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (6)$$

$$[S^\circ(T) - S^\circ(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (7)$$

$$[G^\circ(T) - G^\circ(T_0)] = [H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(T_0)]. \quad (8)$$

Результаты расчета изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Zn5Al с хромом через 50 К представлены в табл. 4.

Выводы. В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталона из меди марки М00 установлена температурная зависимость тепло-

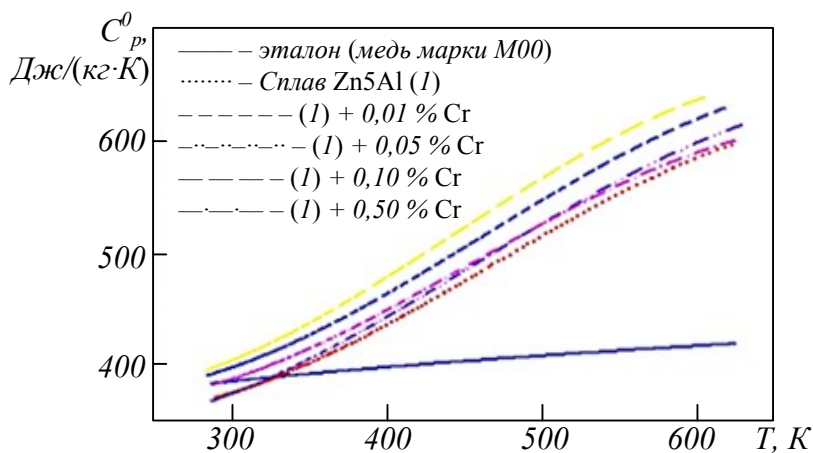


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al с различным содержанием хрома и эталона (медь марки М00)

**Удельная теплоемкость сплава Zn5Al
с хромом и эталона (меди марки М00)**

Температура, К	C_p^0 для эталона, кДж/(кг·К),	C_p^0 , кДж/(кг·К), для сплава Zn5Al при содержании хрома, % (по массе)					Рост C_p^0 , %
		0	0,01	0,05	0,10	0,50	
300	384,99	374,39	396,71	373,27	402,88	386,60	3,26
350	391,67	401,00	425,66	404,28	436,32	413,65	3,15
400	397,66	435,58	462,69	442,05	477,38	448,10	2,87
450	403,07	474,72	504,20	483,50	521,99	486,45	2,47
500	408,01	515,01	546,61	525,50	566,13	525,19	1,97
550	412,57	553,06	586,32	564,92	605,73	560,79	1,39
600	416,87	585,44	619,75	598,67	636,77	589,73	0,73
Рост C_p^0 , %	8,28	36,05	35,99	37,65	36,73	34,44	–

емкости сплава Zn5Al с хромом. Показано, что с ростом температуры и концентрации хрома теплоемкость сплава Zn5Al незначительно растет. С использованием температурной зависимости теплоемкости рассчитаны термодинамические функции сплавов. Показано, что при увеличении температуры и содержания хрома энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
2. Obidov Z.R. Thermophysical properties and thermodynamic functions of the beryllium, magnesium and praseodymium alloyed Zn – 55Al alloy // High Temperature. 2017. Vol. 55. No. 1. P. 150 – 153.
3. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.
4. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 28 – 50.
5. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т. 21. № 8. С. 11 – 15.
6. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А., Низомов З. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb – Sr // Изв. Самарского научного центра РАН. 2014. № 6. С. 38 – 42.
7. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 // Изв. Самарского научного центра РАН. 2014. № 4. С. 256 – 260.
8. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Сафаров А.Г., Ганиева Н.И. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. 2018. № 3. С. 61 – 67.

**Значения коэффициентов a, b, c, d уравнения (4) для эталона
и сплава Zn5Al с хромом**

Содержание хрома в сплаве, % (по массе)	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции
Сплав Zn5Al (1)	326,25	4,46	288,04	1,24	0,992
(1) + 0,01	326,25	4,46	283,54	1,26	0,994
(1) + 0,05	329,55	4,43	288,36	6,68	0,996
(1) + 0,10	309,53	4,49	285,23	7,43	0,995
(1) + 0,50	323,27	4,56	291,64	1,26	0,994
Эталон (медь марки М00)	267,49	5,88	332,46	1,38	1,0

Изменения термодинамических функций сплава Zn5Al с хромом и эталона (медь марки М00)

T, K	Эталон	Сплав Zn5Al (1)	(1) + 0,05 % Cr	(1) + 0,10 % Cr	(1) + 0,50 % Cr
$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$					
300	0,71	0,69	0,73	0,69	0,74
350	20,13	20,04	21,25	20,09	21,68
400	39,87	40,92	43,43	41,23	44,50
450	59,89	63,67	67,59	64,36	69,48
500	80,17	88,42	93,87	89,59	96,70
550	100,68	115,13	122,21	116,87	126,02
600	121,42	143,63	152,40	145,99	157,13
$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0^*)], \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$					
300	0,0024	0,0023	0,0025	0,0023	0,0025
350	0,0622	0,0619	0,0657	0,0621	0,0670
400	0,1149	0,1176	0,1248	0,1185	0,1279
450	0,1621	0,1712	0,1817	0,1729	0,1866
500	0,2048	0,2233	0,2370	0,2260	0,2440
550	0,2439	0,2742	0,2910	0,2780	0,2998
600	0,2800	0,3237	0,3435	0,3286	0,3539
$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$					
300	-0,0022	-0,0021	-0,0023	-0,0021	-0,0023
350	-1,65	-1,63	-1,73	-1,63	-1,76
400	-6,11	-6,13	-6,50	-6,15	-6,64
450	-13,05	-13,36	-14,17	-13,44	-14,51
500	-22,24	-23,22	-24,65	-23,42	-25,28
550	-33,47	-35,66	-37,85	-36,03	-38,88
600	-46,58	-50,62	-53,72	-51,20	-55,23

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$.

9. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
10. Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Низомов З., Ганиева Н.И., Иброхимов С.Ж. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 1. С. 53 – 57.
11. 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.
12. Ганиев И.Н., Ниёзов Х.Х., Гулов Б.Н., Низомов З., Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АКМ2, легированного празеодимом и неодимом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3 (21). С. 32 – 39.
13. Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2017. № 2 (67). С. 177 – 187.
14. 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.
15. Эсанов Н.Р., Ганиев И.Н., 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.

© 2019 г. Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев,
З.Р. Обидов, С.Э. Отаджонов
Поступила 10 июля 2019 г.