

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ

© 2019 г. **И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов**

Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Статья поступила в редакцию 04.05.18 г., доработана 19.06.18 г., подписана в печать 22.06.18 г.

Известно, что технический алюминий с повышенным содержанием железа, кремния и других примесей из-за низких эксплуатационных характеристик не может найти применение в промышленности. Отсюда разработка новых составов сплавов на основе такого металла весьма актуальна. На диаграмме Al–Fe перспективными являются эвтектика (α -Al + Al_3Fe) и заэвтектические составы, которые, имея минимальный интервал кристаллизации, соответствуют содержанию железа 2–5 мас.%. Сплав состава Al + 4,5 % Fe (АЖ4.5) был принят нами в качестве модельного и подвергался модифицированию оловом. Была экспериментально определена температурная зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного оловом, и выполнен расчет изменений его термодинамических функций. Исследования проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и программы «Sigma Plot». Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АЖ4.5, легированного оловом, и эталона (Cu), характеризуемые коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0,999$. Установлено, что с ростом содержания олова теплоемкость исходного сплава уменьшается, а с увеличением температуры — повышается. Энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5 с ростом содержания олова и температуры растут, а значения энергии Гиббса — снижаются.

Ключевые слова: сплав АЖ4.5, олово, режим охлаждения, теплоемкость, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Ганиев И.Н. — докт. хим. наук, акад. АН Респ. Таджикистан, проф., зав. лабораторией «Коррозионно-стойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан (734063, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

Сафаров А.Г. — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан (734064, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

Одинаев Ф.Р. — вед. науч. сотр. Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан.

Якубов У.Ш. — докторант Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан.
E-mail: yakubovumarali@gmail.com.

Кабутов К. — руководитель Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии при Физико-техническом институте им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан.

Для цитирования: Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 50–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58.

Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K.

Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin

It is known that commercial aluminum with a high content of iron, silicon and other impurities has no industrial application because of low performance. Hence, the development of new alloy compositions based on such a metal is a very urgent task. Promising compositions in the Al–Fe diagram are the (α -Al + Al_3Fe) eutectic and hypereutectic compositions that correspond to an iron content of 2–5 wt.% due to a minimum range of crystallization temperature. An alloy with the composition Al + 4,5 % Fe (AlFe4,5) was taken as a model alloy and subjected to modification with tin. The paper experimentally determined the dependence of specific heat of the Al + 4,5 % Fe alloy doped with tin with the calculation of changes in its thermodynamic functions. Studies were carried out in a «cooling» mode using computer equipment and the Sigma Plot program. The polynomials of the temperature dependence of the specific heat and changes in thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs energies) were determined for Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin and basic reference standard (Cu) defined by the correlation coefficient $R_{\text{corr}} = 0,999$. It was found that the heat capacity of the initial

alloy decreases with an increasing tin content and increases as temperature rises. The enthalpy and entropy of the Al + 4,5 % Fe alloy increase with rising tin content and temperature, while the Gibbs energy decreases.

Keywords: Al + 4,5 % Fe alloy, tin, cooling mode, specific heat capacity, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

Ganiev I.N. — Dr. Sci. (Chem.), acad. of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, prof., head of Laboratory «Corrosion-resistant materials» of Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734063, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

Safarov A.G. — Cand. Sci. (Chem.), leading researcher, Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734064, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

Odinaev F.R. — leading researcher, Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan.

Yakubov U.Sh. — PhD student of the Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. E-mail: yakubovumarali@gmail.com.

Kabutov K. — head of the Centre for research and use of renewable energy of the Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan.

Citation: Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K. Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 50–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58.

Введение

Непрерывный технический прогресс в различных сферах народного хозяйства требует значительного увеличения объема производства различных сплавов цветных металлов и повышения их качества. Алюминию и сплавам на его основе принадлежит особое место в выполнении этой задачи. Сравнительно небольшая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками, а также значительные сырьевые ресурсы способствуют широкому внедрению алюминия и алюминиевых сплавов в различные отрасли промышленности. Алюминиевые сплавы применяют в машиностроении вместо стали, чугуна и других материалов с целью обеспечения снижения удельной металлоемкости конструкций, т.е. отношения массы машины к ее мощности. Как следует из литературных данных, такое развитие сохранится и в будущем [1–13].

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др.

В литературе существует много методов экспериментального изучения физических свойств

твердых тел, характеризующих изменение состояния вещества с температурой. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, (исследуемого и эталонного) по закону охлаждения Ньютона—Рихмана, позволяющий непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики твердого тела. Этот метод дает возможность с достоверной точностью определять температуры, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Данные о термодинамических свойствах сплава АЖ4.5 с оловом в зависимости от температуры в литературе не представлены.

Теория метода и описание установки

Одной из важных характеристик индивидуального вещества является теплоемкость (C_p^0). При проведении расчетов термодинамических функций широко используются зависимости теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Для одноатомных (благородных) газов это правило не выполняется, так как их теплоемкости не зависят от температуры. Сложная зависимость $C_p^0 = f(T)$ наблюдается у твердого вещества. Впервые разработка теории теплоемкости твердого вещества предпринята А. Эйнштейном.

В узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества атомы находятся в непрерывном колебательном движении. Согласно теории теплоемкости твердого вещества, разработанной А. Эйнштейном, колебания атомов являются гармоническими. Дальнейшее развитие квантовой теории теплоемкости твердого вещества получило в работах П. Дебая и ряда других ученых. Дебай рассматривал твердое тело при низких температурах как непрерывную упругую среду, в которой в результате взаимодействия атомов, группы атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры в широких ее пределах не имеется простого математического соотношения. Наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста—Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоемкость веществ более сложной структуры отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [14–16].

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности теплоемкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала получение значений теплоемкости — сложная и в то же время очень важная научно-техническая задача [16].

Одним из методов, позволяющих корректно установить $C_p^0 = f(T)$ для металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов — исследуемого и эталонного — по закону охлаждения Ньютона—Рихмана [16].

В настоящей работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах [17, 18]. Необходимые условия при этом следующие:

1) тела должны нагреваться и охлаждаться в строго определенных одинаковых температурных интервалах и иметь близкие коэффициенты теплоотдачи;

2) у образцов должны быть одинаковые форма и площадь поверхности, иначе определение удельной теплоемкости будет некорректным.

Образцы изготавливались в виде небольших

цилиндров из исследуемых сплавов и металла (эталона), температурная зависимость теплоемкости которого известна. Каждый из образцов нагревали до достаточно высокой температуры, а затем давали им возможность остыть, записывая температуру через определенные отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия остывания образцов должны были быть одинаковыми.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях:

Количество тепла, переданное образцом объемом dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV d\tau, \quad (1)$$

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

С другой стороны, количество тепла, переданное образцом за отрезок времени $d\tau$ в окружающую среду, можно подсчитать по закону Ньютона:

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

где α — коэффициент теплоотдачи, зависящий от состояния поверхности образца; T — температура поверхности; T_0 — температура окружающей среды; S — площадь поверхности образца.

Приравняв выражения (1) и (2), получим

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

Здесь $dT/d\tau$ — скорость охлаждения, показывающая, как быстро меняется температура остывающего образца со временем.

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, составляет

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

Полагая, что C_p^0 , ρ и $dT/d\tau$ не зависят от координат в объеме, а α , T и T_0 не зависят от координат на 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, $m = \rho V$ — его масса.

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

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \frac{m_2 (dT/d\tau)_2}{m_1 (dT/d\tau)_1}, \quad (7)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса второго образца; $(dT/d\tau)_1$, $(dT/d\tau)_2$ — скорости охлаждения эталона и измеряемого образца при данной температуре.

Для определения теплоемкости строятся кривые охлаждения исследуемых образцов и эталона. В нашем случае эталон — это медь марки М00. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в условиях свободной конвекции.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому — процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, т.е. это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. 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 $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, 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.

Целью данной работы являлось определение удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом по известной удельной теплоемкости эталонного образца из меди. Сплав АЖ4.5 был извлечен из электролизера алюминиевой компании ГУП ТАЛКО.

Для получения тройных сплавов сплав АЖ4.5 легировали металлическим оловом марки «чистый» в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ при температуре 850–900 °С. Содержание олова в сплавах варьировали в пределах 0,05–1,0 мас.%. Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоемкости.

Теплоемкость сплава АЖ4.5 с оловом измеряли в режиме охлаждения по методикам, описанным в работах [19, 20]. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С, временной интервал фиксации температуры — 10 с. Относительная ошибка измерения температуры была равна $\pm 1\%$ в интервале от 40 до 400 °С и $\pm 2,5\%$ — выше 400 °С. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

Измерение теплоемкости проводилось на установке¹, схема которой представлена на рис. 1. Электропечь 3, смонтированная на стойке 6, могла перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (которые также могли перемещаться) представляли собой цилиндры с высверленными с одного конца каналами, в которые были вставлены термопары. Концы хромель-алюмелевых термопар были подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединялся к компьютеру 8.

После включения электропечи 3 через автотрансформатор 1 устанавливали нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечали значение начальной температуры. Измеряемый образец 4 и эталон 5 помещали в электропечь 3 и нагревали до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере 8. Далее измеряемый образец 4 и эталон 5 одновременно выдвигали из электропечи 3. С этого момента снижение температуры фиксировалось. Показания цифрового термометра 7 на компьютере 8 регистрировались через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Образец и эталон охлаждали ниже 30 °С.

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R_{\text{корр}} \geq 0,999$ подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции.

¹ Малый патент Респ. Таджикистан № TJ 877, приоритет изобретения от 20.04.2017 г.

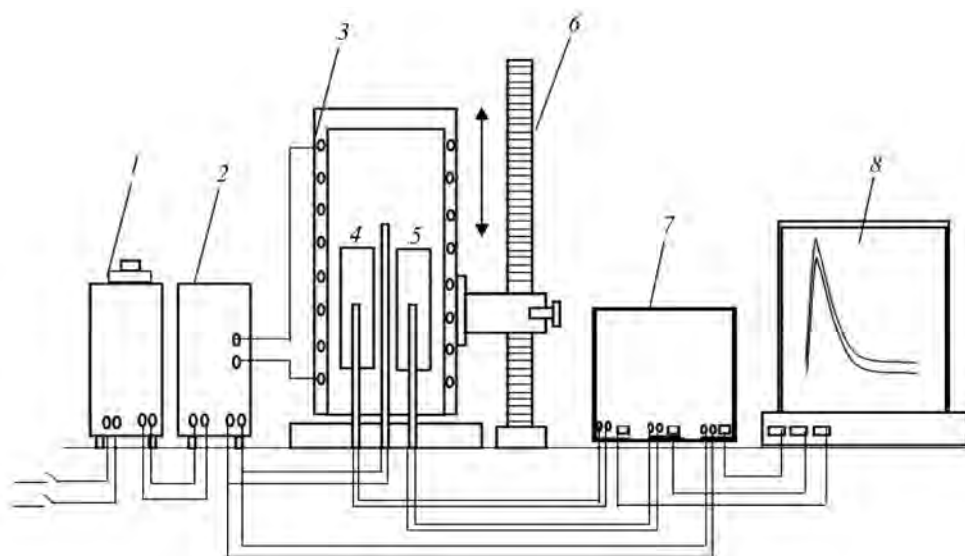


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения

1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – регистрирующий прибор (компьютер)

Полученные зависимости скорости охлаждения сплавов описываются уравнением вида

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(k\tau), \quad (8)$$

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

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение

$$dT/d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

По формуле (9) нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава АЖ4.5 с оловом.

Результаты и их обсуждение

Зависимость $C_p^0 = f(T)$ для изучаемых сплавов представлена на рис. 2. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки, и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk уравнения (9), которые приведены в табл. 1.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рис. 3.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (9).

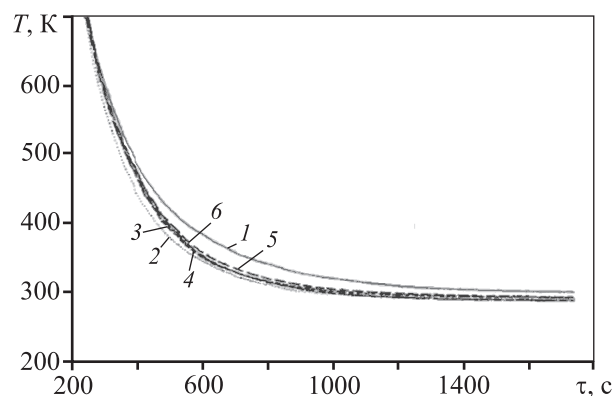


Рис. 2. Графики зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)
1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

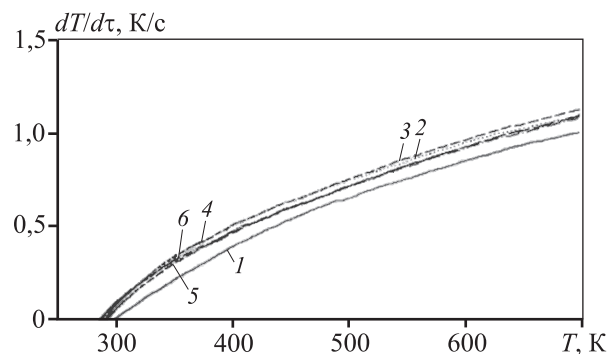


Рис. 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом
1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

Таблица 1

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (9) для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-12}$, $с^{-1}$	ab , $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}$, $К \cdot с^{-1}$
АЖ4.5 (А)	728,04	3,61	281,27	2,82	2,62	7,93
(А) + 0,05 Sn	752,66	3,50	282,80	3,15	2,64	8,92
(А) + 0,1 Sn	746,98	3,38	278,06	3,42	2,52	9,52
(А) + 0,5 Sn	754,43	3,41	283,70	3,17	2,58	9,01
(А) + 1,0 Sn	730,57	3,38	278,50	3,28	2,47	9,13
Эталон (Cu марки М00)	703,64	3,15	292,68	2,58	2,21	7,54

Таблица 2

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (10) для эталона и сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2 , %
АЖ4.5 (А)	−4401,48	31,54	−0,0594	3,68	0,9544
(А) + 0,05 Sn	−2988,39	24,24	−0,0449	2,74	0,9567
(А) + 0,1 Sn	−2034,34	17,77	−0,0330	2,03	0,9613
(А) + 0,5 Sn	−2563,68	20,85	−0,0382	2,32	0,9627
(А) + 1,0 Sn	−2067,21	17,90	−0,0336	2,08	0,9624
Эталон (Cu марки М00)	324,454	0,28	$2,87 \cdot 10^{-4}$	142	1,00

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ4.5 с оловом использовали формулу (7). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом, описываемые уравнением типа [14]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (10)$$

Значения коэффициентов в уравнении (10) представлены в табл. 2.

На рис. 4 и в табл. 3 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость сплава АЖ4.5 с оловом с ростом температуры увеличивается, а у меди — изменяется незначительно. Легирование сплава АЖ4.5 оловом уменьшает его теплоемкость.

Из табл. 3 видно, что экспериментально установленные величины теплоемкости для меди и свинца хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [21–23]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоемкости для изученных сплавов в зависимости от температуры. В литературе не было обнару-

жено сведений о коэффициенте теплоотдачи меди, чтобы сравнить с полученными нами данными.

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотда-

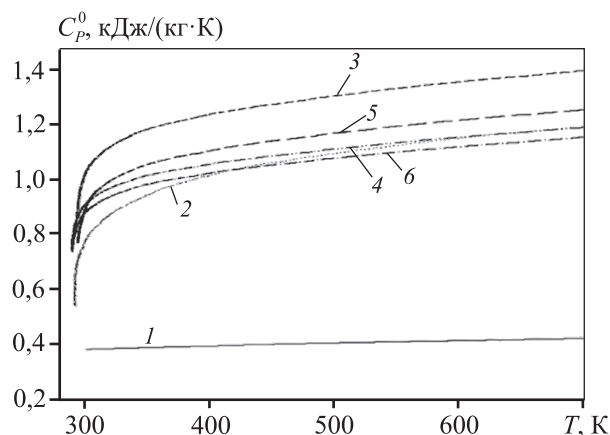


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом
1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

Таблица 3

Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p^0 , кДж/(кг·К)) эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	T, К					Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	
АЖ4.5 (А)	0,71	1,07	1,12	1,09	1,19	67,61
(А) + 0,05 Sn	0,98	1,28	1,30	1,31	1,37	39,79
(А) + 0,1 Sn	0,87	1,10	1,14	1,14	1,20	37,93
(А) + 0,5 Sn	0,88	1,15	1,22	1,21	1,28	45,45
(А) + 1,0 Sn	0,84	1,04	1,08	1,06	1,13	34,52
Рост C_p^0 , %	18,31	−2,80	−3,57	−2,75	−5,04	
Эталон (Cu марки М00)	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43	13,16
Cu [21]	0,38	0,39	0,41	0,42	0,43	0,43
Pb [22]	128	132,8	140,83	—	—	—
Pb [23]	119,12	128,43	182,58	—	—	—
Pb (C2) (по нашим данным)	96,38	138,67	182,58	—	—	—

Таблица 4

Температурные зависимости изменения термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%) и эталона (Cu марки М00)

Сплав	T, К				
	300	400	500	600	700
$H^0(T) - H^0(T_0)$, кДж/кг					
АЖ4.5 (А)	1,2997	93,4342	204,2437	314,2882	426,2077
(А) + 0,05 Sn	1,8099	117,5107	249,3105	381,3894	514,3672
(А) + 0,1 Sn	1,6169	102,2324	215,0849	328,9844	444,9209
(А) + 0,5 Sn	1,6248	105,6605	225,1981	346,4778	469,6595
(А) + 1,0 Sn	1,5489	97,9279	205,3869	312,8859	421,8649
Эталон (Cu марки М00)	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$S^0(T) - S^0(T_0)$, кДж/(кг·К)					
АЖ4.5 (А)	0,0043	0,2669	0,5140	0,7147	0,8870
(А) + 0,05 Sn	0,0061	0,3369	0,6308	0,8716	1,0765
(А) + 0,1 Sn	0,0054	0,2933	0,5450	0,7527	0,9313
(А) + 0,5 Sn	0,0054	0,3029	0,5693	0,7905	0,9802
(А) + 1,0 Sn	0,0052	0,2810	0,5207	0,7167	0,8846
Эталон (Cu марки М00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг					
АЖ4.5 (А)	−0,00401	−13,34	−52,7514	−114,545	−194,726
(А) + 0,05 Sn	−0,0056	−17,2368	−66,0655	−141,587	−239,175
(А) + 0,1 Sn	−0,005	−15,1075	−57,4084	−122,617	−206,962
(А) + 0,5 Sn	−0,00502	−15,4841	−59,4749	−127,813	−216,512
(А) + 1,0 Sn	−0,00479	−14,4773	−54,944	−117,133	−197,334
Эталон (Cu марки М00)	−0,0022	−6,10716	−22,2427	−46,5847	−77,9021

Примечание. $T_0 = 298,15$ К.

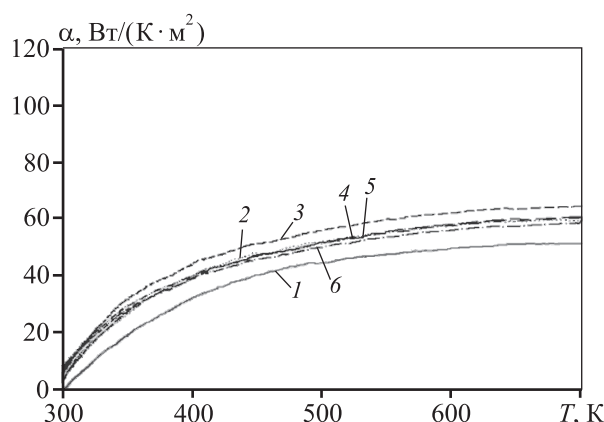


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ4.5 с оловом

1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

чи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m (dT/d\tau)}{(T - T_0) S}. \quad (11)$$

Для сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рис. 5.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (12)–(14) для сплава АЖ4.5 с оловом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (10):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) - \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (12)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (13)$$

$$G^0(T) - G^0(T_0) = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \quad (14)$$

Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии (H^0), энтропии (S^0) и энергии Гиббса (G^0) для эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ4.5 с оловом по уравнениям (12)–(14) через 100 К представлены в табл. 4.

Выводы

1. В режиме охлаждения исследованы температурная зависимость теплоемкости и изменения

термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом.

2. Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ4.5 с оловом, которые описываются с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} \geq 0,999$.

3. Установлено, что добавки олова незначительно влияют на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5.

Литература/References

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013.
Luts A.R., Suslina A.A. Aluminum and his alloys. Samara: Samara State Technical University, 2013 (In Russ.).
2. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение): Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ, 2005.
Beletsky V.M., Krivov G.A. Aluminum alloys (structure, properties, technology, application). Ed. I.N. Fridlyander. Kiev: KOMITEKh, 2005 (In Russ.).
3. Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 59. No. 7. P. 772–775.
4. Menan F., Henaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminum alloy. *Procardia Eng.* 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1441–1450.
5. Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2012. P. 538–544.
6. Fragomeni J., Wheeler R., Jata K.V. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al–Li–Cu alloy AF/C-458. *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. Vol. 14 (1). P. 18–27.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979.
Mondolfo L.F. Structure and properties of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
8. Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls. *J. Rare Earths.* 2012. Vol. 30. P. 84–89.
9. Hunkeler F., Bohni H. Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions. *Corrosion* (USA). 1984. Vol. 40. No. 10. P. 534–540.

10. *Foley R.T.* Localized corrosion of aluminum alloys. *Corrosion* (USA). 1986. No. 56. Vol. 42. P. 277–278.
11. *Chen X.G.* Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys. *Essential Readings in Light Metals*. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 460–465.
12. *Grange D.A.* Microstructure control in ingots of aluminum alloys with an emphasis on grain refinement. *Essential Readings in Light Metals*. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 354–365.
13. *Geoffrey K.* Sigworth fundamentals of solidification in aluminum castings. *Int. J. Metalcast*. 2014. Vol. 8. Iss. 1. P. 7–20.
14. *Старк Б.В.* Явления нагрева в муфельных печах. *Журн. рус. металлург. об-ва*. 1926. No. 2. С. 184–198.
Stark B.V. The heating phenomena in the muffle furnaces. *Zhurnal russkogo metallurgicheskogo obshchestva*. 1926. No. 2. P. 184–198 (In Russ.).
15. *Иванцов Г.П.* Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск; М.: Металлургиздат, 1948.
Ivantsov G.P. Heating of metal (theory and methods of calculation). Sverdlovsk; Moscow: Metallurgizdat, 1948 (In Russ.).
16. *Багницкий В.Е.* Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014.
Bagnitsky V.E. Feedback in the physical phenomena. Germany: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014 (In Russ.).
17. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Иброхимов Н.Ф.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием. *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. No. 41 (67). С. 22–26.
Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Berdiev A.E., Ibrokhimov N.F. Temperature dependence of thermal capacity and thermodynamic functions of the AK12M2 alloy modified by strontium. *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2017. No. 41 (67). P. 22–26 (In Russ.).
18. *Ganiev I.N., Mulloeva N.M., Nizomov Z., Obidov F.U.* Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system. *High Temp*. 2014. Vol. 52. Iss. 1. P. 138–140.
19. *Obidov Z.R., Amini R.N., Ganiev I.N., Nizomov Z.* Temperature dependence of thermodynamic properties of Zn–5Al and Zn–55Al alloys with magnesium. *Orient. J. Chem*. 2012. Vol. 28. No. (2). P. 841–846.
20. *Ibrokhimov N.F., Ganieva N.I., Ibrokhimov S.Z., Ganiev I.N., Nizomov Z.* Effect of cerium on the thermophysical properties of AMG2 alloy. *Phys. Met. Metallogr*. 2016. Vol. 117. No. 1. P. 49–53.
21. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия, 1989.
Zinov'ev V.E. Heatphysical properties of metals at high temperatures: Reference book. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
22. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Задачи по неорганической химии: Учеб. пос. для хим.-технол. вузов. Под ред. Р.А. Лидина. М.: Высш. шк., 1990.
Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Tasks in inorganic chemistry: Educational manual. Ed. R.A. Lidin. Moscow: Vysshaya shkola, 1990 (In Russ.).
23. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.М. Пономаревой, А.А. Равделя. Изд. 8, перераб. Л.: Химия, 1983.
Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. Short reference book of physical and chemical sizes. Eds. A.M. Ponomareva, A.A. Ravdel'. Ed. 8. Leningrad: Khimiya, 1983 (In Russ.).