

УДК 621.039.534.54:621.364

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТОГО СПЛАВА ССУЗ С БАРИЕМ

© 2024 г. И. Н. Ганиев^{1,*}, О. Х. Ниезов², С. У. Худойбердизода^{1,**},
Б. Б. Эшов³, Н. М. Муллоева³

¹ ГНУ Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, Душанбе, Республика Таджикистан

² Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

³ ГУ Центр по исследованию инновационных технологий НАНТ,
Душанбе, Республика Таджикистан

*E-mail: ganievizatullo48@gmail.com

**E-mail: saidmir010992@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В работе удельная теплоемкость и термодинамические функции свинцово-сурьмянистого сплава ССУЗ, легированного барием, определялись в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из меди марки М00. Обработкой кривых скоростей охлаждения образцов из сплава ССУЗ с барием и эталона получены полиномы, описывающие их скорости охлаждения. С использованием скоростей охлаждения исследуемых образцов и эталона и их массы рассчитана удельная теплоемкость сплава ССУЗ с барием в зависимости от температуры. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. С увеличением содержания бария теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса растет.

DOI: 10.31857/S0040364424020046

ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности широко применяются различные сплавы на основе свинца с добавками сурьмы и других элементов, которые отличаются легкоплавкостью и относительно низкой ценой. Кроме того, легированные свинцовые сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами, что позволяет использовать их в производстве деталей, работающих в условиях трения и скольжения. Для изготовления свинцовых листов необходимо, чтобы исходный материал обладал достаточной конструкционной прочностью, поэтому структура таких сплавов представляет собой разнородную систему с включением мягких и твердых элементов в различных пропорциях. Таким образом, получают детали с гибкой структурой, которая в процессе работы, благодаря наличию мягкого свинца, приспособляется к поверхностям сопряженных механизмов, а наличие твердых элементов обеспечивает высокую прочность и износостойкость таких изделий [1].

Основные легирующие элементы свинцовых сплавов — это олово, сурьма, кальций, медь, ни-

кель, мышьяк и кадмий. Эти элементы вводятся для повышения основных физико-химических характеристик конечного металла. Так, мышьяк увеличивает термическую устойчивость, медь минимизирует ликвацию в процессе литья, кадмий улучшает антикоррозионные свойства, никель придает структуре поверхности износостойкость. Особой популярностью пользуются свинцовые сплавы, легированные кальцием, так называемые кальциевые баббиты, обладающие высокой плотностью и термостойкостью. Сопоставимой по объему спроса является еще одна большая группа — свинцово-сурьмянистые сплавы, применяющиеся в производстве аккумуляторных батарей и изготовлении долговечных оболочек электрических кабелей высокого напряжения [2].

Свинец в сравнении с другими металлами обладает малой химической активностью и высокой коррозионной стойкостью. К недостаткам свинцовых оболочек, выполняемых из свинца при общем количестве примесей до 0.1%, в первую очередь следует отнести низкую механическую прочность, вибростойкость и сопротивление ползучести. Для повышения вибростойкости

оболочек наиболее эффективным средством является применение не технически чистого свинца, а его сплавов [3, 4].

В литературе не удается найти сведений о влиянии щелочноземельных металлов на теплофизические свойства свинцового сплава ССу3 . Изучено влияние щелочных металлов на теплоемкость свинцовых баббитов [5, 6].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния бария на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 в режиме охлаждения.

ТЕОРИЯ, МЕТОД, СХЕМА УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплоемкость – характеристика процесса перехода между двумя состояниями термодинамической системы, которая зависит и от пути процесса, и от способа нагревания или охлаждения. Неоднозначность в определении теплоемкости на практике устраняется с помощью выбора и фиксации пути квазистатического процесса (обычно оговаривается, что процесс происходит при постоянном давлении, равном атмосферному). При однозначном выборе процесса теплоемкость становится параметром состояния и теплофизическим свойством вещества, образующего термодинамическую систему.

Теплоемкость гетерогенных систем представляет наиболее сложный случай для термодинамического анализа. На диаграмме состояния перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением и давления p , и температуры T . Если в процессе нагрева происходит смещение точки фазового равновесия, то это дает дополнительный вклад в теплоемкость, поэто-

му теплоемкость гетерогенной системы не равна сумме теплоемкостей составляющих ее фаз, но превосходит ее. На фазовой диаграмме при переходе от гомогенного состояния к области существования гетерогенной системы, теплоемкость испытывает скачок.

Практическое значение исследований теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур – от предельно низких до высоких – является основным методом определения термодинамических свойств веществ.

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости [7]. В настоящей работе исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Методика основана на применении динамического C -калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [7]. Через автотрансформатор 1 включается электропечь 3, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 2. 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 диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного торца, в которые вставлены термопары 4, 5. Концы термопар подведены к цифровым многоканальным термометрам 7–9, которые подсоединены к компьютеру 10.

По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечается значение начальной

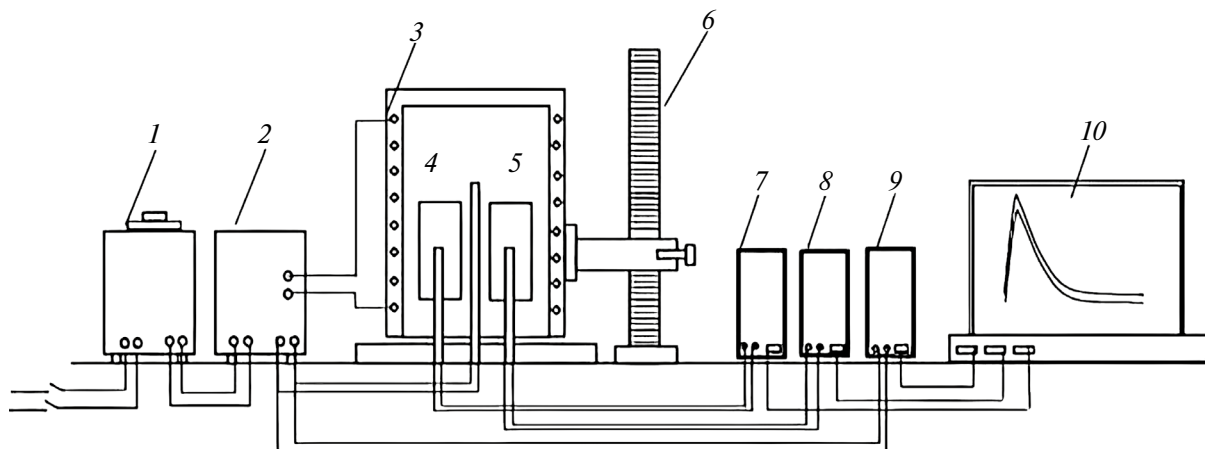


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения: 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – цифровой термометр измеряемого образца, 8 – цифровой термометр общего назначения, 9 – цифровой термометр эталона, 10 – регистрационный прибор.

температуры. Исследуемый образец 4 и эталон 5 вдвигаются в электропечь 3 и нагреваются до нужной температуры при контроле температуры по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере 10. Далее исследуемый образец 4 и эталон 5 одновременно выдвигаются из электропечи 3. С этого момента фиксируется снижение температуры. Показания цифровых термометров 7–9 записываются на компьютере 10 через фиксированное время 10 с. Образец и эталон охлаждаются до температуры ниже 30°C.

Одним из методов, позволяющих корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов – исследуемого и эталонного – по закону охлаждения Ньютона–Рихмана.

Зная удельную теплоемкость эталона $C_{p_1}^0$, скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{dt}\right)_1$ и исследуемого образца $\left(\frac{dT}{dt}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать теплоемкость вещества $C_{p_2}^0$ по формуле

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{dt}\right)_2}. \quad (1)$$

Обоснование правомочности использования данного уравнения для определения теплоемкости твердых веществ представлено в работах [7–11]. При работе с формулой (1) можно допустить, что коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$. Теплоемкость свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием измерялась в режиме охлаждения по методикам, описанным в [12–16]. Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляло

$R_k > 0.983$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40°C до 400°C составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400°C – $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике в данной работе составила 1.2%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения сплавов при температурах 600–650°C использовалась шахтная печь типа СШОЛ. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Количество добавки бария в сплав ССуЗ составило 0.01–0.5 мас. %.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава ССуЗ, легированного барием, представлены на рис. 2а и описываются уравнением вида

$$T = ae^{-bt} + pe^{-kt}, \quad (2)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, t – время охлаждения.

Данное уравнение получено математической обработкой кривых охлаждения образцов из сплавов.

Дифференцируя (2) по t , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{dt} = -abe^{-bt} - pke^{-kt}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов уравнения (3) для исследованных сплавов приведены в табл. 1. Кривые зависимостей скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием представлены на рис. 2б. Рассчитанные зависимости скорости охлаждения образцов от времени для свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ, легированного барием, приведены в табл. 2.

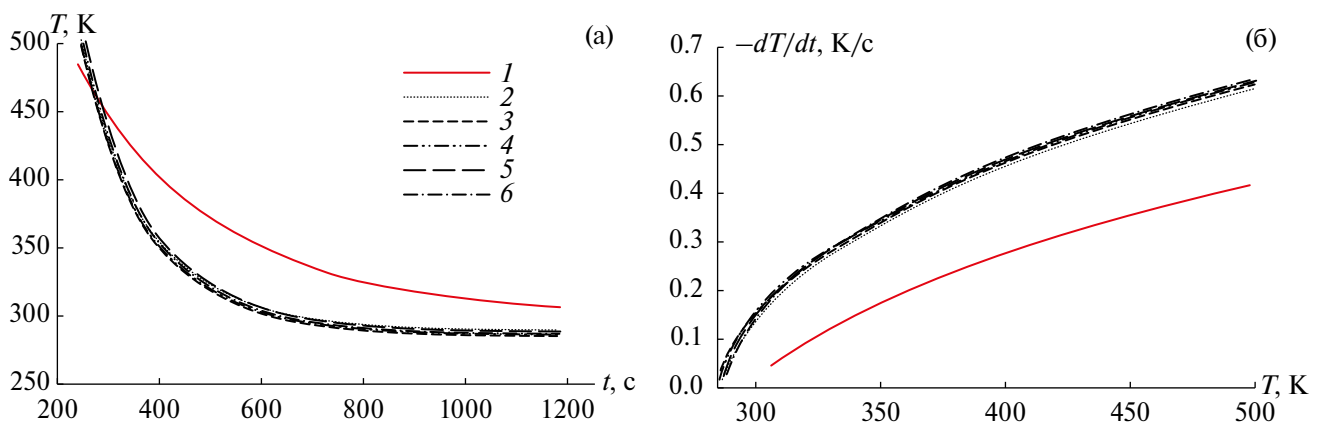


Рис. 2. Графики зависимостей температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из эталона Cu марки М00 (1) и свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием: 2 – сплав ССуЗ, 3 – ССуЗ + 0.01Вa, 4 – 0.05Вa, 5 – 0.1Вa, 6 – 0.5Вa.

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (2) для свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ , легированного барием, и эталона (Си марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	a, K	$b \times 10^{-3}, \text{c}^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-12}, \text{c}^{-1}$
0.0	418.32	3.75	272.61	7.17
0.01	439.60	3.68	269.07	8.32
0.05	424.77	3.71	271.67	7.37
0.1	429.82	3.83	271.45	7.00
0.5	426.06	3.78	270.85	7.32
Эталон	307.01	2.28	279.24	9.05

Таблица 2. Зависимость скорости охлаждения образцов из свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием и эталона (Си марки М00) от времени

Время, с	Эталон	Содержание бария в сплаве ССуЗ , мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	−0.575	−1.241	−1.133	−1.076	−1.012	−0.952
200	−0.521	−1.087	−1.031	−0.988	−0.951	−0.892
400	−0.465	−0.983	−0.945	−0.911	−0.892	−0.814
600	−0.371	−0.865	−0.779	−0.755	−0.748	−0.723
800	−0.133	−0.292	−0.287	−0.279	−0.279	−0.263
1000	−0.015	−0.032	−0.032	−0.031	−0.031	−0.029

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охладений образцов из свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием и теплоемкости эталона по уравнению (1) была вычислена удельная теплоемкость сплавов. В результате математической обработки кривых зависимостей удельной теплоемкости сплавов от температуры было получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием и эталона (Си марки М00):

$$C_{p0}^0 = c + dT + fT^2 + gT^3.$$

(4)

Значения коэффициентов в уравнении (4) представлены в табл. 3.

Результаты расчета удельной теплоемкости изучаемых сплавов по формулам (1), (4) с шагом 50 К представлены в табл. 4 и на рис. 3а. Сравнение полученной температурной зависимости теплоемкости для свинца с данными, представленными в справочнике [11], показывают хорошее согласие. Результаты расчета теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с 0.5 мас. % бария (при 300 К) по правилу Неймана–Коппа и их сравнение с экспериментальными данными показывают расхождение в 4%, что является вполне приемлемым.

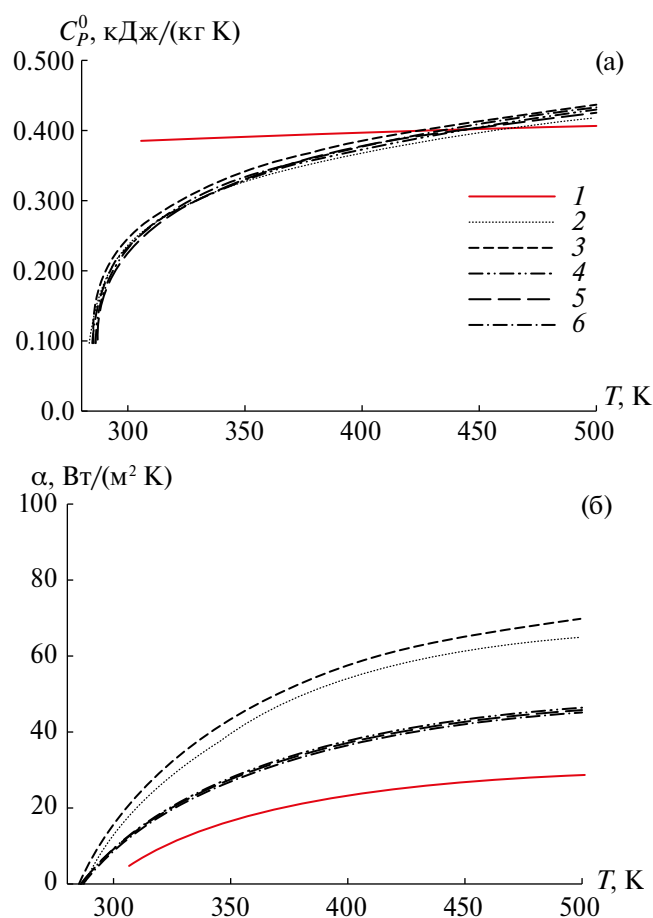
С использованием вычисленных данных по теплоемкости сплава ССуЗ с барием и экспериментально полученных величин скоростей

Таблица 3. Значения коэффициентов c, d, f, g в уравнении (4) для свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием и эталона (Си марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	$c, \text{Дж}/(\text{кг K})$	$d, \text{Дж}/(\text{кг K}^2)$	$f, \text{Дж}/(\text{кг K}^3)$	$g, \text{Дж}/(\text{кг K}^4)$	R_k
0.0	−7520.93	56.51	−0.134	1.066	0.9832
0.01	−6848.75	51.33	−0.121	0.949	0.9813
0.05	−6890.82	51.55	−0.121	0.957	0.9832
0.1	−7228.23	54.04	−0.127	1.014	0.9825
0.5	−7211.91	54.15	−0.128	1.012	0.9821
Эталон	324.45	0.27	0.0002	0.0002	1.00

Таблица 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/(кг К)) свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	T, K				
	300	350	400	450	500
0.0	0.2043	0.3528	0.3911	0.3979	0.4539
0.01	0.2240	0.3635	0.3979	0.3962	0.4318
0.05	0.2078	0.3501	0.3853	0.3869	0.4266
0.1	0.2013	0.3444	0.3742	0.3659	0.3937
0.5	0.1198	0.2309	0.3720	0.3605	0.3896
Эталон	0.3859	0.3917	0.3976	0.4031	0.4081
Cu [11]	0.3839	0.3916	0.3976	0.4030	0.4079
Pb [11]	0.1275	—	0.1328	—	0.1376
Pb [17]	0.1191	0.1221	0.1284	0.1355	0.1408
Свинец (Pb марки С2) [18]	0.1191	0.1221	0.1284	0.1355	0.1408

**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) эталона (1) и свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ с барием: 2 – сплав ССуЗ, 3 – ССуЗ + 0.01Ва, 4 – 0.05Ва, 5 – 0.1Ва, 6 – 0.5Ва.

охлаждения образцов рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(м² К)) для сплава ССуЗ с барием по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_{pm}^0 \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S}.$$

Для сплава ССуЗ с барием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рис. 3б. С увеличением содержания бария коэффициент теплоотдачи уменьшается, а с ростом температуры увеличивается.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовались интегралы от удельной теплоемкости (4):

$$\begin{aligned} H^0(T) - H^0(T_0) &= a(T - T_0) + \\ &+ \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4), \\ S^0(T) - S^0(T_0) &= a \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \\ &+ \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3), \\ G^0(T) - G^0(T_0) &= \\ &= H^0(T) - H^0(T_0) - T(S^0(T) - S^0(T_0)), \end{aligned}$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава ССуЗ с барием с шагом 50 К представлены в табл. 5.

Таблица 5. Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием и эталона (Си марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	$H^0(T) - H^0(T_0)$, кДж/кг				
	T , К				
	300	350	400	450	500
0.0	0.3695	14.9318	33.8348	53.5222	74.4501
0.01	0.3656	14.6836	33.0293	52.9833	74.2450
0.05	0.3764	14.8956	33.5593	52.8580	72.8711
0.1	0.3651	14.6407	32.9188	51.4244	70.1324
0.5	0.3811	14.9392	33.2317	51.5399	69.9324
Эталон	0.7119	20.1315	39.8675	59.8880	80.1667
$S^0(T) - S^0(T_0)$, кДж/(кг К)					
0.0	0.0012	0.0458	0.0962	0.1426	0.1866
0.01	0.0012	0.0456	0.0957	0.1405	0.1854
0.05	0.0012	0.0457	0.0955	0.1409	0.1831
0.1	0.0012	0.0449	0.0937	0.1373	0.1767
0.5	0.0012	0.0458	0.0947	0.1378	0.1765
Эталон	−0.0103	0.0495	0.1022	0.1493	0.1921
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг					
0.0	−0.0011	−1.1112	−4.6713	−10.6639	−18.8924
0.01	−0.0011	−1.1111	−4.6695	−10.4731	−18.7780
0.05	−0.0011	−1.1139	−4.6540	−10.5894	−18.6945
0.1	−0.0011	−1.0921	−4.6000	−10.3722	−18.2288
0.5	−0.0011	−1.1212	−4.6497	−10.4913	−18.3571
Эталон	3.8118	2.7978	−1.0217	−7.3323	−15.8860

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из меди установлена теплоемкость свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием. В результате математической обработки получены полиномы, описывающие температурные зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов в интервале температур 300–500 К. С помощью полученных полиномов показано, что с увеличением содержания бария энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергии Гиббса увеличивается. С ростом температуры наблюдается обратная зависимость. Изменение теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с увеличением содержания бария объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании барием. Рост изменений термодинамических функций сплавов с повышением температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решетки сплава ССу3 с барием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов М.П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.

2. <https://www.mpstar.ru/info/spravochnik/klassifikaciya-svincovyh-splavov>

3. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.

4. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А.* Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Германия: LAP Lambert Acad. Publ., 2013. 152 с.

5. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Эшов Б.Б.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием // *Металлург.* 2023. № 2. С. 100.

6. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Эшов Б.Б.* Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием // *ЖФХ.* 2023. Т. 97. № 4. С. 469.

7. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.У., Ибрагимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb–Ca // ТВТ. 2014. № 1. С. 147.
8. Тарсин А.В., Костерин К.С. Определение теплоемкости металлов методом охлаждения: лабораторные занятия. Ухта: Ухтинск. ГТУ, 2014.
9. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК12М2 // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 891.
10. Теплопроводность твердых тел. Спр. / Под ред. Охотина А.С. М.: Энергоатомиздат, 1984. 321 с.
11. Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. Учеб. пособ. М.: ООП Физ. ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 28 с.
12. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. (Продолжение книги “Новая физика электронных приборов”). Германия: LAP Lambert Acad. Publ., 2014. 196 с.
13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
15. 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 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 55.
16. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш. Влияние меди на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинца // ТВТ. 2021. № 1. С. 50.
17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. М.: ТИД “АРИС”, 2010. 240 с.
18. Умаров М.А., Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2018. Т. 20. № 1. С. 23.