ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2021, том 59, № 1, с. 55–61

УДК 621. 039.534.54:621.364:634.3

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦА

© 2021 г. С. У. Худойбердизода[1], И. Н. Ганиев[2, *], С. Э. Отаджонов[3], Б. Б. Эшов[1], У. Ш. Якубов[2]

[1]*Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий при АН РТ", г. Душанбе, Республика Таджикистан*

[2]*Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан*

[3]*Худжандский государственный университет им. Б. Гафурова, г. Худжанд, Республика Таджикистан*

**E-mail: ganiev48@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.
После доработки 20.05.2020 г.
Принята к публикации 18.06.2020 г.

В настоящей работе теплоемкость сплавов свинца с медью определялась в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из меди марки М00. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций сплавов. Установлено, что в целом с ростом температуры и с увеличением содержания меди теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов свинца увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

DOI: 10.31857/S0040364421010099

ВВЕДЕНИЕ

В гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике, аккумуляторном производстве и кабельной технике свинец и его сплавы широко используются в качестве материала анода и защитной оболочки. Несмотря на разработку новых анодных материалов и защитных покрытий, свинец, несомненно, останется основным материалом для крупномасштабных электрохимических производств и кабельной техники.

Свинцовый анод, как легированный, так и нелегированный, представляет собой неоднородную систему, в которой два основных процесса – выделение кислорода и окисление свинца – протекают на пространственно-разграниченных участках. В связи с этим для увеличения стойкости анода необходимо в максимальной степени облегчить первый процесс и затормозить второй. Повышения стойкости свинцового анода для различных электрохимических производств требует проведения исследований по установлению механизма и термодинамики электродных процессов, формированию защитного фазового слоя, а также по разработке принципов легирования [1].

В литературе имеются противоречивые сведения о влиянии добавок меди на коррозионную стойкость свинца в среде серной кислоты. Чтобы предотвратить рост зерна, рекомендуются присадки к свинцу меди (0.04%), иногда совместно с сурьмой (0.1%) и оловом (0.02%). Сообщается, что уже следы меди в свинце уменьшают его коррозию [2], однако в серной кислоте, содержащей продукты нитролиза или соляную кислоту, коррозия с медью усиливается [1].

Авторами [2, 3] показано, что малые добавки меди (0.1–0.3%) к свинцу повышают его коррозионную стойкость. Дальнейшее увеличение содержания меди (до 6 мас. %) не вызывает существенных изменений в коррозионном поведении сплавов. Минимум скорости коррозии сплавов приходится на концентрации до 0.33% меди. Это объясняется тем, что эвтектическая структура сплавов с малым избытком фазы меди является наиболее эффективной с точки зрения анодной стойкости сплавов.

Из обзора вытекает, что коррозионно-электрохимические свойства сплавов системы Pb–Cu хорошо изучены на предмет использования в качестве анодных материалов для электрохимических производств и работы в среде серной кислоты. Однако в литературе нет сведений о теплофизических и термодинамических свойствах указанных сплавов. Имеются сведения только о теплоемкости сплавов свинца с щелочноземельными металлами [4, 5].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок меди на температурную зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций свинца. Исследования проведены в режиме охлаждения.

ТЕОРИЯ МЕТОДА И СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ СПЛАВОВ

Существует много методов измерения теплоемкости твердого тела. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образцов. Измерения выполняются на охлаждаемом образце, нагретом до температуры, превышающей температуру окружающей среды. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы (зависимости температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью, можно определить теплоемкость другого.

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи: теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов считается, что плотность теплового потока от нагретого тела J пропорциональна разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона–Рихмана):

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (1)$$

Коэффициент теплопередачи α зависит от большого количества параметров, и для него невозможно дать общую формулу. В связи с этим на практике коэффициент теплоотдачи определяется экспериментально. Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана–Больцмана):

$$J = \sigma\varepsilon S(T^4 - T_0^4),$$

где $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ Вт/(м$^{-2}$ К$^{-4}$); ε – коэффициент поглощения; S – площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур $T - T_0$ он приближенно сводится к виду (1)

$$J = 4\sigma\varepsilon S T_0^3(T - T_0). \quad (2)$$

Если учитывать излучение с поверхности тела в виде соотношения (2), то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -Jdt$$

здесь имеет вид

$$C_P^0 m\frac{dT}{dt} = -\alpha(T - T_0)ds,$$

где C_P^0, m – удельная теплоемкость и масса тела. Его решением является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0,$$

где T_1 – начальная температура, t – время охлаждения образцов, $\tau = mC_P/(\alpha S)$ – время тепловой релаксации, в с.

Таким образом, если выполняются все указанные условия, то теплоемкость материала образца можно определить из измеренных по термограммам скоростей охлаждения эталона и исследуемого образца. Однако, поскольку величина α неизвестна, измерения нужно вести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и при тех же размерах, чтобы условия охлаждения были идентичны. Если коэффициент α у них одинаков, то теплоемкость измеряемого материала C_x можно найти по формуле

$$C_x^0 = C_э^0\frac{m_э\left(\frac{dT}{dt}\right)_э}{m_x\left(\frac{dT}{dt}\right)_x}, \quad (3)$$

где $C_э^0$ – теплоемкость эталонного материала; m_x, $m_э$– массы исследуемого и эталонного образцов; измеренные скорости охлаждения для исследуемого образца и эталона, которые равны $\theta_x = \left(\frac{dT}{dt}\right)_x$ и $\theta_э = \left(\frac{dT}{dt}\right)_э$.

Этот метод предполагает следующее:

1) постоянство C_x, $C_э$ и α при изменении температуры;

2) охлаждение в бесконечной среде;

3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией.

Несоблюдение любого из данных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения.

Разумеется, учет зависимости C_x и $C_э$ от температуры можно выполнить, разбив термограмму на узкие интервалы температур (в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными) и найдя для каждого интервала свои скорости охлаждения образцов при данной температуре – $\theta_x(T)$ и $\theta_э(T)$, которые и используются для расчета C_X^0. Коэффициенты теплопередачи α для всех образцов предполагаются одинаковыми.

Схема установки для измерения теплоемкости сплавов представлена на рис. 1. Электропечь *3* смонтирована на стойке *6*, по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец *4* и эталон *5* (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым многоканальным термометрам *7* и *8*, которые подсоединены к компьютеру *10*.

Электропечь включается через автотрансформатор *1*, нужная температура выставляется с помощью терморегулятора *2*. По показаниям цифрового многоканального термометра отмечается значение начальной температуры. Измеряемый

образец и эталон вдвигаются в электропечь *3* и нагреваются до нужной температуры, которая контролируется по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере *8*. Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаются из электропечи. С этого момента фиксируется снижение температуры и показания цифрового термометра записываются на компьютер через каждые 10 с. Образец и эталон охлаждаются ниже 30°С.

Для измерения температуры использовался многоканальный цифровой термометр, который позволяет прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры равнялась 0.1°С. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°С составила ±1%. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4–6% в зависимости от температуры [6, 7].

Обработка результатов измерений производилась в программе MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент корреляции составил величину $R_{корр} \geq 0.998$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Подробная методика исследования теплоемкости сплавов представлена в работах [8–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования теплоемкости брались сплавы свинца с медью, полученные в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в тиглях из оксида алюминия. При получении сплавов учитывался характер взаимодействия компонентов в системе Pb–Cu, который характеризуется широкой областью несмешиваемости (от 37.8 до 85.2 мас. % Pb) и ограниченной взаимной растворимостью. Эвтектика в системе Pb–Cu образуется при 99.93 мас. % свинца. Растворимость меди в свинце при эвтектической температуре (326°С) – менее 0.01 мас. %. С учетом этого содержание меди в свинце составляло 0.01–0.5 мас. %, что соответствовало до- и заэвтектической области на диаграмме состояния Pb–Cu.

Сплавы производились из свинца марки СО (ГОСТ 3778-98) и меди марки М00 с содержанием меди 99.96% (ГОСТ 859–2001). Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм, которые в дальнейшем использовались для определения теплоемкости.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплавов свинца с медью представлены на рис. 2а и описываются уравнением вида

$$T = ae^{-bt} + pe^{-kt}, \quad (4)$$

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

Указанное уравнение получено математической обработкой кривых охлаждения образцов

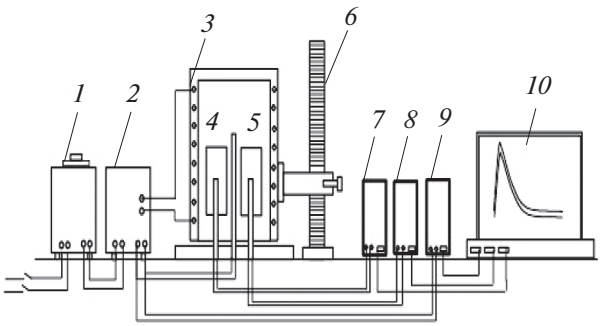

Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме “охлаждения”: *1* – автотрансформатор, *2* – терморегулятор, *3* – электропечь, *4* – образец измеряемый, *5* – эталон, *6* – стойка электропечи, *7* – цифровой термометр образца, *8* – цифровой термометр эталона, *9* – цифровой термометр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

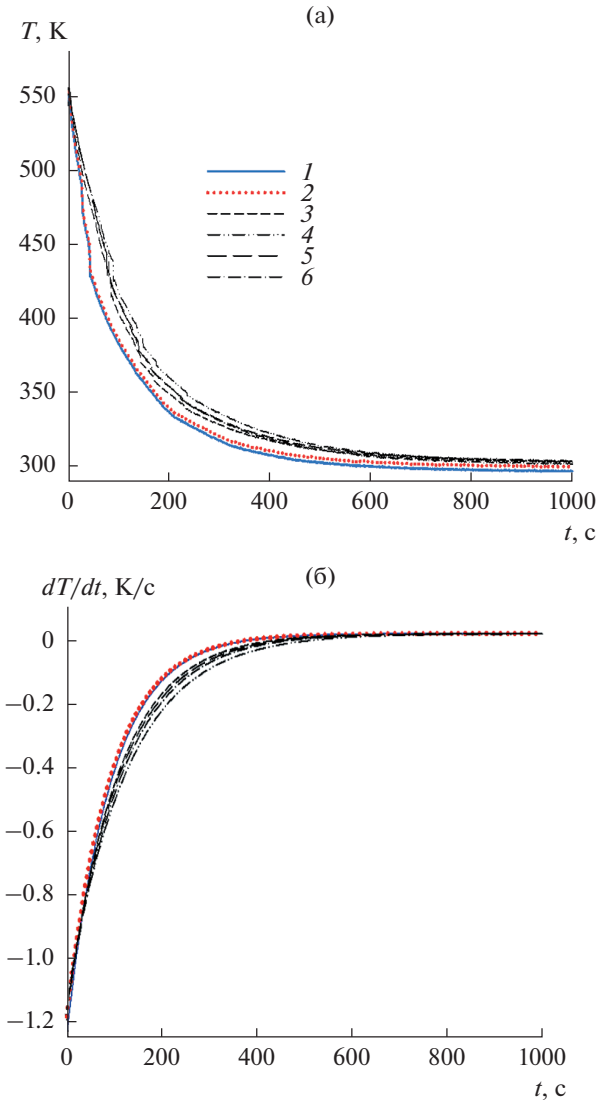

Рис. 2. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от времени (б) для образцов эталона (*1*) и сплавов свинца с медью: *2* – Pb, *3* – Pb + 0.01% Cu, *4* – Pb + 0.05% Cu, *5* – Pb + + 0.1% Cu, *6* – Pb + 0.5% Cu.

Таблица 1. Значения коэффициентов в уравнении (5) для сплавов системы Pb–Cu и эталона (Cu марки М00)

Содержание меди в свинце, мас. %	m, г	a, К	$b \times 10^3$, с$^{-1}$	p, К	$k \times 10^5$, с$^{-1}$
0.0	67.29	224.29	10.7	314.93	3.28
0.01	67.18	237.82	9.16	316.72	2.78
0.05	67.14	238.48	7.82	317.23	2.93
0.1	65.77	242.44	8.82	317.93	2.97
0.5	65.01	244.06	8.55	315.68	2.86
Эталон	49.17	96.90	4.57	327.12	4.61

Таблица 2. Зависимость скорости охлаждения образцов из сплавов системы Pb–Cu и эталона от времени

Время, с	Эталон	Содержание меди в свинце, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	–0.575	–1.205	–1.194	–1.161	–1.186	–1.199
200	–0.521	–1.090	–1.075	–1.047	–1.069	–1.081
400	–0.465	–0.993	–0.978	–0.953	–0.973	–0.984
600	–0.371	–0.814	–0.801	–0.782	–0.798	–0.807
800	–0.133	–0.297	–0.293	–0.287	–0.293	–0.296
1000	–0.015	–0.033	–0.032	–0.032	–0.032	–0.033

сплавов. Количество экспонент в уравнении (4) выбрано исходя из коэффициента корреляции, который при двойной экспоненциальной зависимости $R > 99.96\%$.

После дифференцирования (4) по t получается уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{dt} = -ab\mathrm{e}^{-bt} - pk\mathrm{e}^{-kt}. \quad (5)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (5) для исследованных сплавов приведены в табл. 1. Рассчитанные зависимости скорости охлаждения от времени для образцов сплавов Pb–Cu представлены на рис. 2б и в табл. 2.

Далее по рассчитанным значениям скорости охлаждения образцов сплавов по уравнению (3) вычисляется удельная теплоемкость сплавов свинца с медью. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов свинца с медью и эталона (Cu марки М00):

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (6)$$

Значения коэффициентов в уравнении (6) представлены в табл. 3.

Можно увеличить количество коэффициентов в (6), однако это усложнит оформление конечных результатов (с ростом коэффициентов значительно увеличивается количество знаков после запятой).

Результаты расчета $C_{P_0}^0$ по формулам (3) и (6) с шагом 50 К представлены в табл. 4 и на рис. 3. Сравнение полученных данных о температурной зависимости теплоемкости для чистого свинца с данными работы [5] и справочника [12] показывает хорошее совпадение. Сравнение результатов расчета по правилу Неймана–Коппа теплоемкости сплава свинца с 0.5 мас. % меди (при 300 К) с экспериментальными результатами дает отличие в 6%, что является вполне приемлемым.

Если исходить из диаграммы состояния Pb–Cu первые из двух синтезированных в настоящей работе сплавов с содержанием меди 0.01 и 0.05 мас. % попадают в доэвтектическую область, два других сплава, содержащие 0.1 и 0.5 мас. % меди, – в заэвтектическую область.

Анализ зависимости изменений теплоемкости сплавов системы Pb–Cu от концентрации легирующей добавки в пределе изученных концентраций меди (0.01–0.5 мас. %) показал незначительный рост теплоемкости у заэвтектических сплавов по сравнению с доэвтектическими.

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения (6) для сплавов системы Pb–Cu и эталона

Содержание меди в свинце, мас. %	a, Дж/(кг К)	b, Дж/(кг К^2)	$c \times 10^3$, Дж/(кг К^3)	$d \times 10^6$, Дж/(кг К^4)
0.0	336.37	–1.63	4.06	–3.15
0.01	335.97	–1.64	4.15	–3.27
0.05	335.02	–1.63	4.16	–3.29
0.1	334.17	–1.62	4.18	–3.33
0.5	331.06	–1.60	4.22	–3.41
Эталон	324.45	0.27	–0.29	0.14

Таблица 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг К)) сплавов системы Pb–Cu и эталона

Содержание меди в свинце, мас. %	T, К						Рост $C^0_{P_0}$, %
	300	350	400	450	500	550	
0.0	127.69	128.13	132.32	137.92	142.55	143.85	12.65
0.01	129.20	130.16	134.71	140.38	144.74	145.32	12.48
0.05	131.59	133.06	138.06	144.11	148.77	149.54	13.65
0.1	134.01	135.83	141.05	147.16	151.67	152.08	13.48
0.5	138.80	141.81	148.03	154.88	159.82	160.28	15.48
Рост $C^0_{P_0}$, %	8.69	10.68	11.87	12.30	12.12	11.42	–
Эталон	384.99	391.67	397.66	403.07	408.00	412.57	7.16

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использованы интегралы от удельной теплоемкости (6):

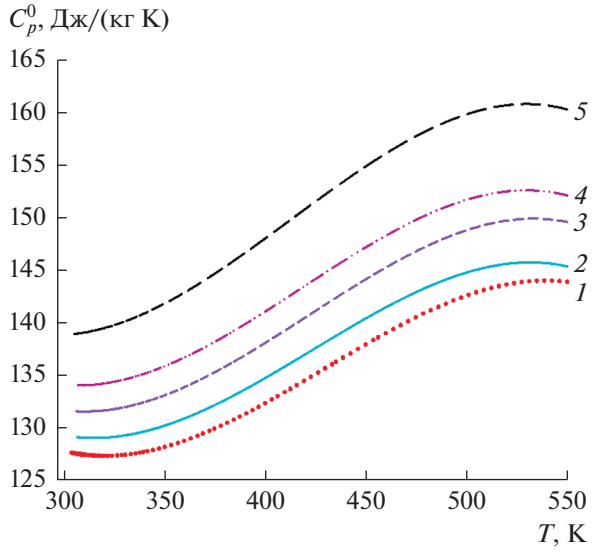

Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов свинца с медью и эталона: *1* – Pb, *2* – Pb + 0.01% Cu, *3* – Pb + 0.05% Cu, *4* – Pb + 0.1% Cu, *5* – Pb + 0.5% Cu.

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4),$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a\ln\frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3),$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)],$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса с шагом 50 К представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из меди рассчитана теплоемкость сплавов свинца с медью. Получены выражения, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов в интервале температур 300–550 К. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Добавки меди в изученном концентрационном

Таблица 5. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов системы Pb–Cu и эталона

T, K	Эталон	Содержание меди в свинце, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
	$[H^0(T) - H^0(T_0{}^*)]$, кДж/кг					
300	0.712	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26
350	20.132	6.61	6.70	6.84	6.97	7.25
400	39.867	13.11	13.31	13.61	13.89	14.49
450	59.888	19.87	20.19	20.66	21.09	22.07
500	80.167	26.89	27.33	28.00	28.58	29.95
550	100.682	34.07	34.60	35.47	36.19	37.97
	$[S^0(T) - S^0(T_0{}^*)]$, кДж/(кг K)					
300	0.0024	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009
350	0.0622	0.020	0.021	0.021	0.022	0.022
400	0.1149	0.038	0.038	0.039	0.040	0.042
450	0.1621	0.054	0.055	0.056	0.057	0.060
500	0.2048	0.068	0.070	0.071	0.073	0.076
550	0.2439	0.082	0.083	0.086	0.087	0.091
	$[G^0(T) - G^0(T_0{}^*)]$, $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	–0.0022	–0.0007	–0.0007	–0.0008	–0.0008	–0.0008
350	–1.652	–0.544	–0.551	–0.562	–0.573	–0.595
400	–6.107	–2.007	–2.036	–2.078	–2.120	–2.206
450	–13.053	–4.300	–4.365	–4.459	–4.550	–4.745
500	–22.243	–7.359	–7.474	–7.642	–7.798	–8.144
550	–33.475	–11.131	–11.306	–11.567	–11.804	–12.341

$^*T_0 = 298.15$ K.

интервале (0.01–0.5 мас. %) увеличивают теплоемкость, энтальпию и энтропию свинца. При этом значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости свинца при его легировании медью объясняется тем, что добавка изменяет форму и характер кристаллизаций твердого раствора свинца в сплавах. Как известно, структурные изменения приводят к значительным изменениям физических и механических свойств материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 316 с.
2. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А., Низомов З.* Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb–Sr // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2014. Т. 16. № 6. С. 38.
3. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А.* Теплофизические и термодинамические свойства свинца с щелочноземельными металлами. Германия: Lambert Acad. Publ., 2013. 66 с.
4. *Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Махмадуллоев Х.А.* Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb–Sr // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2014. Т. 16. № 6. С. 38.
5. *Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.У., Иброхимов Н.Ф.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb–Ca // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 147.

6. *Иброхимов С.Ж.* Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2014. Т. 16. № 4. С. 256.
7. *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 оловом // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50.
8. *Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г.* Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 8. С. 11.
9. *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 // Вестн. СПГУТД. Сер. естеств. наук. 2018. № 3. С. 61.
10. *Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
11. *Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф.* Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК12М2 // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 891.
12. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.