

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССУЗ С КАЛЬЦИЕМ

О.Х. Ниёзов¹, И.Н. Ганиев², А.Г. Сафаров³, Н.М. Муллоева⁴, У.Ш. Якубов¹

¹ Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан,

² Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан,

³ Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан,

⁴ Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан», г. Душанбе, Республика Таджикистан

Рассматриваются сплавы системы «свинец – сурьма», которые характеризуются простой эвтектикой и небольшой взаимной растворимостью компонентов (максимальная 3,5 мас. % Sb) и отличаются высокой механической прочностью, литейными свойствами. Эти сплавы широко применяются в аккумуляторной промышленности для изготовления решеток и в отдельных случаях для отливки анодов для электролиза сернокислых растворов цинка, кадмия и марганца.

Сплав ССуЗ отличается высокой механической прочностью, литейными свойствами и используется в типографии, для производства подшипников, а также для пайки различных металлов. Сплавы свинца типа СсуЗ используются в кабельной промышленности, где им предохраняют от коррозии телеграфные и электрические провода при подземной или подводной прокладке.

Теплоёмкость является важнейшей характеристикой веществ, и по её изменению от температуры можно определить тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоёмкости и др. свойства. В работе представлены результаты экспериментального определения теплоёмкости сплава ССуЗ с кальцием и расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций сплавов. Исследования температурной зависимости теплоёмкости сплава ССуЗ с кальцием проводились в режиме «охлаждения» с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot. Установлены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменение термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) сплава ССуЗ с кальцием и эталона (Cu), которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают эти изменения. Показано, что с ростом содержания кальция теплоёмкость исходного сплава уменьшается, а с ростом температуры – увеличивается. Энтальпия и энтропия сплава ССуЗ и сплавов с кальцием с ростом температуры увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

Ключевые слова: сплав ССуЗ, стронций, теплоёмкость, режим «охлаждения», энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Введение

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

техники. В этой связи особо актуален вопрос правильного выбора легирующих элементов, которые не только способствовали бы повышению анодной стойкости свинца, но и удовлетворяли бы требования технологии в случае, если ионы этих элементов будут поступать с анода в раствор и оказывать воздействие как на катодный, так и на анодный процессы [1–4].

Согласно другой точке зрения, стойкость свинца зависит от изменения или модифици-

рования его структуры при легировании, т. е. от величины кристаллов сплава. Модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав. Таким образом, исследование физико-химических, теплофизических и термодинамических свойств сплавов свинца с щелочноземельными металлами является актуальной задачей, так как позволяет научно обосновать выбор состава двойных и многокомпонентных сплавов для различных отраслей техники, в том числе кабельной [3, 4].

Целью настоящей работы является изучение влияния добавок кальция на теплофизические свойства и термодинамические функции сплава свинца с сурьмой марки ССуЗ.

Теория метода и описание установки

Одним из методов, позволяющий 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.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях.

Количество тепла, переданное образцом объёма 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 теплоёмкость металла; ρ – плотность металла; T – температура образца (принимается одинаковая 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 вычислить по закону

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

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

Приравнявая выражения (1) и (2), получим

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

Здесь $\frac{dT}{d\tau}$ – скорость охлаждения, показывающая, как быстро меняется температура остывающего образца со временем, т. е. изменяется его температура за единицу времени.

Количество тепла, которое теряет весь объём образца, равно

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

Полагая, что C_p^0 , ρ и $\frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек объема, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно записать

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

или

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

где V – объём всего образца, а $\rho V = m$ – масса.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, запишется так:

$$C_{p1}^0 = C_{p2}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (7)$$

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

Для определения теплоемкости строятся кривые охлаждения исследуемых образцов и эталона (Cu). Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Тройные сплавы, т. е. сплав ССуЗ с кальцием, получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 650–700 °С. Содержание кальция в сплавах варьировалось в пределах 0,01–0,5 мас. %. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм в графитовую изложницу заданной фор-

мы для исследования теплоемкости. Содержание кальция в сплавах определяли гравиметрическим методом путём перевода его в оксалатную.

Измерение теплоемкости проводилось 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 цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары 4 и 5. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединен к компьютеру 8.

Включаем электропечь 3 через автотрансформатор 1, установив нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец 4 и эталон 5 в электропечь 3 и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере 8. Далее измеряемый образец 4

и эталон 5 одновременно выдвигаем из электропечи 3. С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра 7 на компьютере 8 через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °С.

Теплоёмкость сплава ССуЗ с кальцием измеряли в режиме «охлаждения» по методикам, описанным в работах [5–16]. Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции $R_{\text{корр}} > 0,998$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400 °С составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400 °С – $\pm 2,5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

Полученные зависимости скорости охлаждения образцов 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.

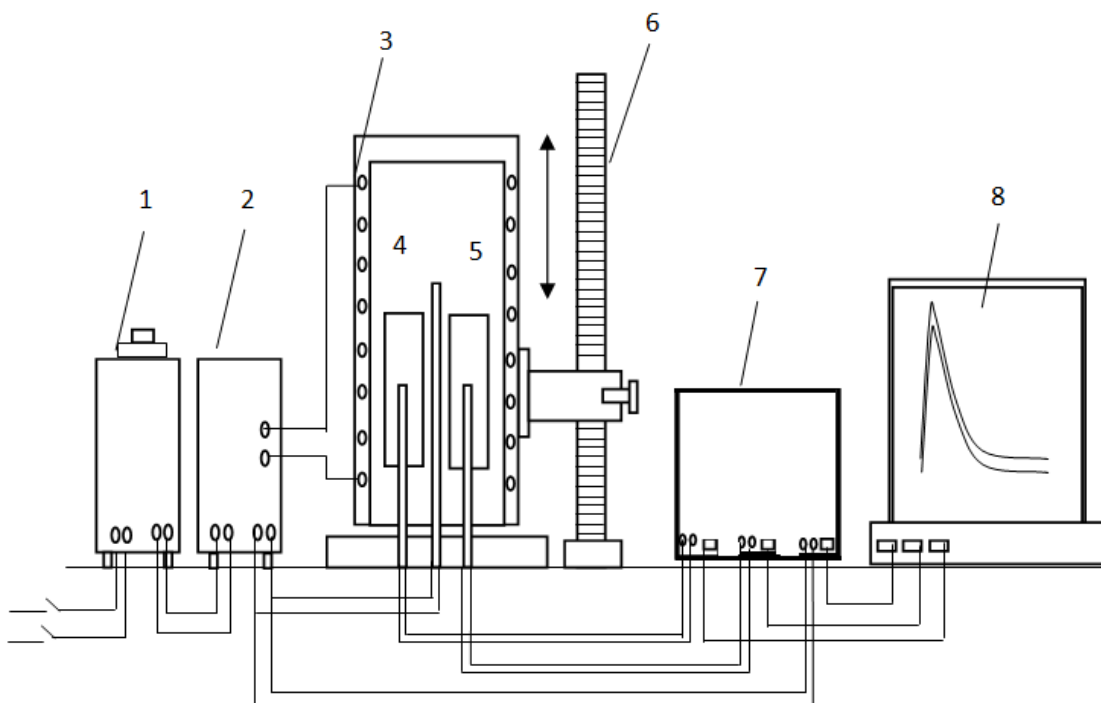


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – образец измеряемый; 5 – эталон; 6 – стойка электропечи; 7 – многоканальный цифровой термометр; 8 – регистрирующий прибор (компьютер). (Малый патент РТ № ТЖ 877. Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел. Приоритет изобретения от 20.04.2017)

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

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

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава ССу3 с кальцием.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 2. В общем случае полученный график температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для образцов сплава ССу3 с кальцием имеют вид наклонных линий, которые отражают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термические эффекты, связанные с фазовым превращением, не обнаружены.

Обработкой кривых скорости охлаждения образцов 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).

Для определения удельной теплоемкости сплава ССу3 с кальцием использовали формулу (7). Проводя полиномиальную регрессию, получили следующее общее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава ССу3 с кальцием:

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

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

На рис. 4 и в табл. 3 приведены результаты расчетов температурной зависимости

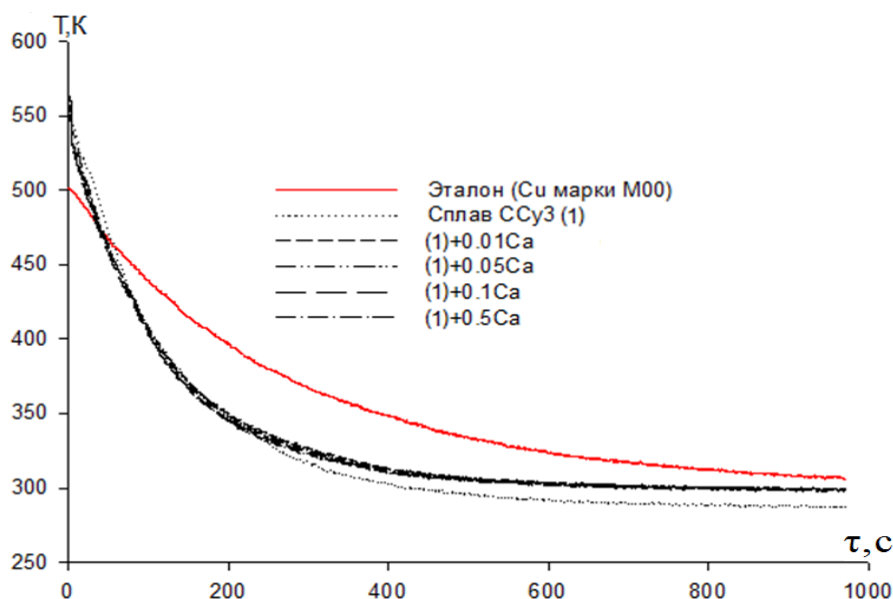


Рис. 2. График зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава ССу3 с кальцием

Таблица 1
Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (9) для сплава ССу3 с кальцием

Содержание кальция в сплаве ССу3, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	ab , $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
Сплав ССу3 (1)	262,0	8,13	296,42	3,50	2,13	1,04
(1) + 0,01 Ca	232,0	8,58	311,20	4,47	1,99	1,39
(1) + 0,05 Ca	235,9	8,81	310,55	4,25	2,08	1,32
(1) + 0,1 Ca	231,1	8,89	309,97	4,35	2,06	1,35
(1) + 0,5 Ca	245,0	9,35	309,74	3,98	2,29	1,23
Эталон (Cu марки М00)	186,0	4,06	316,51	4,59	7,56	1,45

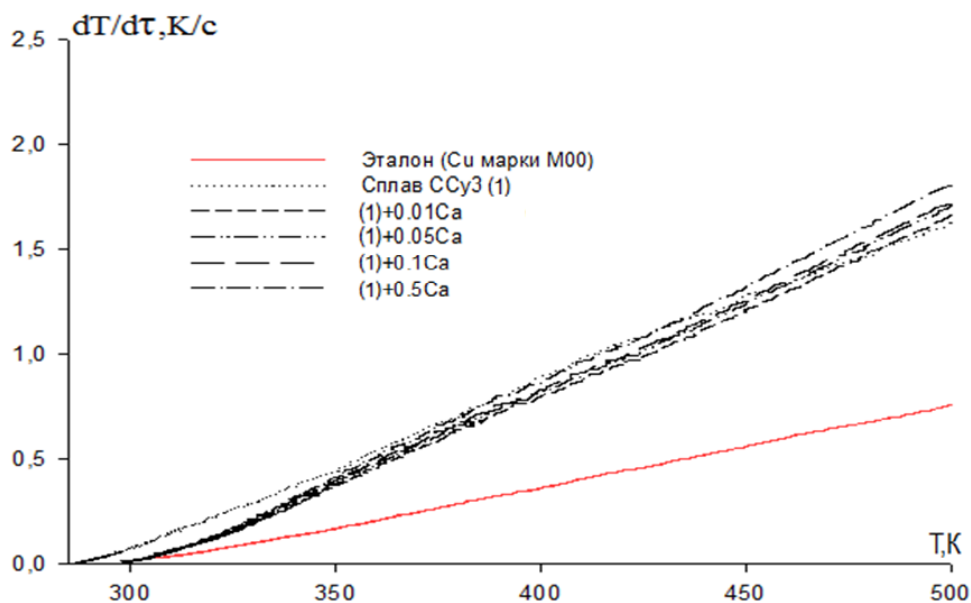


Рис. 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием

Таблица 2

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (10) для эталона и сплава ССуЗ с кальцием

Содержание кальция в сплаве ССуЗ, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	d , Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2 , %
Сплав ССуЗ (1)	-3643,537	23,193	-0,044	3,07	0,9989
(1) + 0,01 Ca	-951,4588	20,700	0,0065	-8,28	0,9998
(1) + 0,05 Ca	-1200,216	3,5171	0,0038	-6,73	0,9997
(1) + 0,1 Ca	-1054,343	2,5748	0,0058	-7,93	0,9988
(1) + 0,5 Ca	-1356,691	4,5972	0,0013	-4,14	0,9999
Эталон (Cu марки M00)	324,4543	0,2751	0,000287	$1,42 \cdot 10^{-6}$	1,00

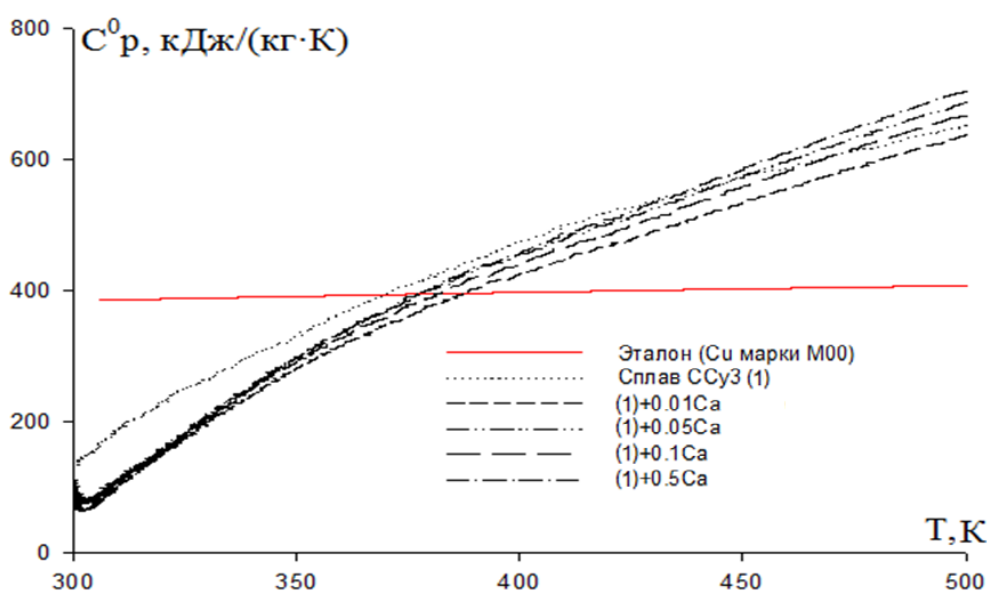


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) эталона (Cu марки M00) и сплава ССуЗ с кальцием

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава ССуЗ с кальцием, эталона (Cu марки М00) и свинца С2

Содержание кальция в сплаве ССуЗ, мас. %	Т, К					Рост C_p^0 , %
	300	350	400	450	500	
Сплав ССуЗ (1)	0,2043	0,3528	0,3911	0,3979	0,4539	122,17
(1) + 0,01 Са	0,1400	0,2228	0,3914	0,5299	0,6756	382,57
(1) + 0,05 Са	0,1343	0,2376	0,4160	0,5697	0,7279	441,99
(1) + 0,1 Са	0,1316	0,2355	0,4071	0,5596	0,7077	437,76
(1) + 0,5 Са	0,1290	0,2396	0,4222	0,5811	0,7414	474,73
Рост C_p^0 , %	-36,86	-32,09	7,95	46,04	63,34	
Эталон (Cu марки М00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081	5,74
Cu [17]	0,3839	0,3916	0,3976	0,4030	0,4079	6,25
Pb [17]	0,1275	-	0,1328	-	0,1376	7,92
Pb [18]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22
Свинец (Pb марки С2) [19]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22

удельной теплоемкости эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием через 50 К. Из рис. 4 видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава ССуЗ с кальцием растёт, а у эталона (меди) изменяется незначительно. Приведённые в табл. 3 значения теплоёмкости свинца, полученные нами [19] по вышеописанной методике, хорошо согласуются с данными, представленными в справочниках [17, 18].

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава ССуЗ с кальцием и экспе-

риментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием по следующей формуле

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

Для сплава ССуЗ с кальцием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рис. 5.

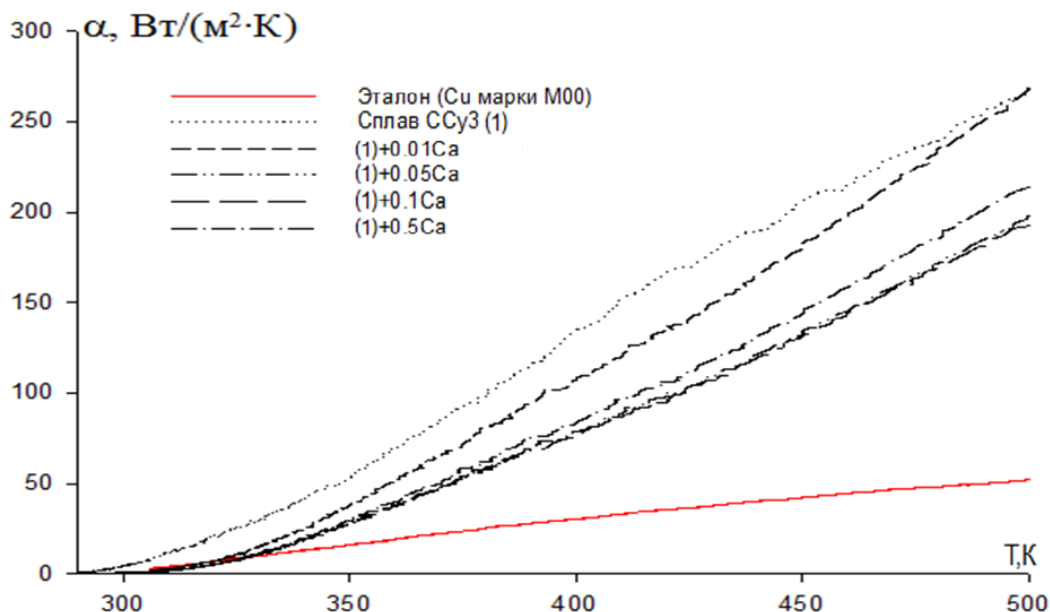


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием

Таблица 4

Температурная зависимость изменения термодинамических функций
сплава ССуЗ с кальцием и эталона (Си марки М00)

Содержание кальция в сплаве ССуЗ, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,221741	11,53511	30,72191	55,12277	83,20707
(1) + 0,01 Са	0,049268	6,160797	21,1717	44,37573	74,75613
(1) + 0,05 Са	0,04574	6,509412	22,61349	47,52641	80,17774
(1) + 0,1 Са	0,048638	6,411224	22,14334	46,47968	78,35754
(1) + 0,5 Са	0,038968	6,481416	22,8228	48,21625	81,65963
Эталон (Си марки М00)	0,711986	20,13154	39,8675	59,88805	80,16671
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	0,000841	0,038516	0,093793	0,1566	0,222494
(1) + 0,01 Са	0,000165	0,018644	0,058477	0,112959	0,176855
(1) + 0,05 Са	0,000153	0,019685	0,062418	0,120912	0,189583
(1) + 0,1 Са	0,000163	0,019397	0,061144	0,118285	0,185331
(1) + 0,5 Са	0,00013	0,019586	0,062945	0,122565	0,192898
Эталон (Си марки М00)	-0,01033	0,049525	0,102223	0,149379	0,192105
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	-0,03046	-1,94538	-6,79524	-15,3472	-28,0398
(1) + 0,01 Са	-0,00015	-0,36466	-2,21910	-6,45572	-13,6714
(1) + 0,05 Са	-0,00013	-0,38043	-2,35363	-6,88391	-14,6138
(1) + 0,1 Са	-0,00015	-0,37775	-2,31417	-6,74843	-14,3078
(1) + 0,5 Са	-0,00011	-0,37354	-2,35515	-6,93792	-14,7895
Эталон (Си марки М00)	3,811822	2,797884	-1,02179	-7,33232	-15,886

* $T_0 = 298,15$ К

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава ССуЗ с кальцием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (10):

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

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

$$[G^0(T) - G^0(298,15)] = [H^0(T) - H^0(298,15)] - T[S^0(T) - S^0(298,15)]. \quad (14)$$

Результаты расчетов температурной зависимости изменения энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/кг·К) и энергии Гиббса (кДж/кг)

для эталона (Си марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием по уравнениям (12)–(14) через 50 К представлены в табл. 4.

Заключение

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменение термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для эталона (Си марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием, которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава ССуЗ с кальцием увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. С ростом содержания кальция теплоемкость исходного сплава ССуЗ до температуры 400 К уменьшается, далее до 500 К незначительно растёт. Указанные изменения теплоёмкости сплавов связаны с ростом сте-

пени гетерогенности структуры сплава ССу3 при легировании его кальцием [20, 21].

Литература

1. Белоруссов, Н.И. Электрические кабели, провода и шнуры. Справочник / Н.И. Белоруссов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев. – М.: Энергия, 1979. – С. 20–21.

2. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский. – М.: Связь, 1970. – 170 с.

3. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев. – Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1978. – 316 с.

4. Муллоева, Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: моногр. / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев. – Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 152 с.

5. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 37–44.

6. Иброхимов, Н.Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМ2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Научный вестник НГТУ. – 2017. – № 2 (67). – С. 177–187.

7. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2017. – № 41 (67). – С. 22–26.

8. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АКLM2, легированного празеодимом и неодимом / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов и др. // Вестник СибГИУ. – 2017. – № 3 (21). – С. 32–39.

9. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов системы Рb–Ва / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник СПбГТИД. – 2018. – № 2. – С. 69–75.

10. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМ2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов и др. // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117, № 1. – С. 53. DOI: 10.1134/s0031918x16010063

11. Влияние добавок германия и олова на теплопроводность сплава АК7М2 в зависимости от температуры / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, М.М. Сафаров, Н.И. Ганиева // Доклады АН РТ. – 2016. – Т. 59, № 3–4. – С. 142–145.

12. Влияние лантана, празеодима и неодима на теплофизические свойства сплава АМ24 / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, З.В. Кобулиев, И.Н. Ганиев // Вестник ТГУ. – 2016. – Т. 3, № 3. – С. 33–36.

13. Ганиев, И.Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Рb–Sr / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, З. Низомов, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 6. – С. 38–42.

14. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.Ф. Иброхимов и др. // Доклады АН РТ. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 588–593.

15. Температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12М2 / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрахимов, А.Э. Бердиев // Вестник ТУТ. – 2014. – № 1 (22). – С. 22–24.

16. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АКLM2, легированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и др. // Доклады АН РТ. – 2011. – Т. 54, № 11. – С. 917–921.

17. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. – М.: Metallurgia, 1989. – 384 с.

18. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель. – М.: ТИД «АРИС», 2010. – 240 с.

19. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 23–29.

20. Ганиев И.Н. Стронций – эффективный модификатор силуминов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 28–29.

21. Барий – новый модификатор силуминов / Т.Б. Каргаполова, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. – 2000. – № 10. – С. 9–10.

Ниёзов Омадкул Хамрокулович, аспирант, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан; omadniezov86@mail.ru.

Ганиев Изатулло Наврузович, д-р хим. наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан, профессор кафедры технологии химических производств, Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан; ganiev48@mail.ru.

Сафаров Амиршо Гоибович, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан; amirsho71@mail.ru.

Муллоева Нукра Мазабшоевна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан», г. Душанбе, Республика Таджикистан; madina_mulloeva@mail.ru.

Якубов Умарали Шералиевич, докторант PhD, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан; yakubovumarali@gmail.com.

Поступила в редакцию 3 ноября 2018 г.

DOI: 10.14529/met190304

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF CALORIFIC CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTION CHANGES FOR THE COMPOSITION OF LEAD-ANTIMONY-3 ALLOY AND CALCIUM

O.H. Niyozov¹, omadniezov86@mail.ru,
I.N. Ganiev², ganiev48@mail.ru,
A.G. Safarov³, amirsho71@mail.ru,
N.M. Mulloeva⁴, madina_mulloeva@mail.ru,
U.Sh. Yakubov¹, yakubovumarali@gmail.com

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

² Technical University named after academic M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan,

³ Physical-Technical Institute named after S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan,

⁴ State Scientific Institution "Center for Research of Innovative Technologies at the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan", Dushanbe, Republic of Tajikistan

This article deals with lead-antimony alloys that are characterized by simple eutectic and low mutual solubility of their components (up to 3.5% of the Sb mass) and have high mechanical integrity and casting properties. These alloys are widely used in the battery production industry for accumulator grids manufacturing and, in some cases, for the molding of anodes for the electrolysis of sulfuric acid solutions of zinc, cadmium, and manganese.

The lead-antimony-3 alloy has high mechanic integrity, good casting properties and it is used in printing, bearing production, and for different metal brazing. Alloys like lead-antimony-3 are used in the cable industry as means of rust-protection for underground and underwater data and power cables.

Calorific capacity is a key property of substances, and its temperature-based changes can be used to determine the phase change type, Debye temperature, vacancy formation energy, electronic heat capacity factor, and other properties. This work presents the results of the experimental calorific capacity determination for the composition of lead-antimony alloys and calcium, and the calculation of temperature dependency of the changes of thermodynamic functions of alloys. The study of temperature dependency of lead-antimony and calcium composition calorific capacity was carried out

in the “cooling” mode using computer hardware and Sigma Plot software. The polynomials were identified for the temperature dependency of calorific capacity and the changes of thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs energy) for the composition of lead-antimony alloy and calcium against the reference (Cu) that describe the changes using the correlation rate of $R_{corr} = 0.999$. It was established that as the content of calcium in the composition increases, the calorific capacity decreases as compared to the initial alloy, yet it grows along with the temperature. The enthalpy and entropy of the lead-antimony-3 alloys and calcium compositions grow along with the temperature, while the Gibbs energy value decreases.

Keywords: lead-antimony-3 alloy, strontium, calorific capacity, “cooling” mode, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

References

1. Belorussov N.I., Sahakyan L.E., Yakovlev A.I. *Elektricheskiye kabeli, provoda i shnury. Spravochnik* [Directory. Electrical Cables, Wires and Cords]. Moscow, Energy Publ., 1979. pp. 20–21.
2. Nikolskiy K.K. *Zashchita ot korrozii metallicheskih kabeley* [Corrosion Protection of Metal Cables]. Moscow, Communication Publ., 1970. 170 p.
3. Dunaev Y.D. *Nerastvorimyye anody na osnove svintsa* [Insoluble Lead-Based Anodes]. Alma-Ata, Nauka Kaz. SSR Publ., 1978. 316 p.
4. Mulloeva N.M., Ganiev I.N., Makhmadulloev Kh.A. *Fizikokhimiya splavov svintsa s shchelochnozemel'nyimi metallami: monogr.* [Physic Chemistry of Lead Alloys with Alkaline Earth Metals. Monograph]. Germany, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 152 p.
5. Azimov Kh.H., Ganiev I.N., Amonov I.T., Ibrohimov N.F. Effect Produced by Lithium on the Heat Capacity and the Changing Thermodynamic Functions of the AZh2.18 Aluminium Alloy. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2018, vol. 16, no. 1, pp. 37–44. (in Russ.)
6. Ibrohimov N.F. Ganiev I.N., Ganieva N.I. [The Influence of Yttrium on the Thermo Physical Properties of the AMg2]. *Scientific Bulletin of NSTU*, 2017, no. 2 (67). pp. 177–187. (in Russ.)
7. Zokirov F.Sh. Ganiev I.N., Berdiev A.E., Ibrohimov N.F. [Temperature Dependence of the Heat Capacity and Thermodynamic Functions of the AK12M2 Alloy Modified by Strontium]. *Izvestiya SPbGTI (TU)*, 2017, no. 41 (67), pp. 22–26. (in Russ.)
8. Ganiev I.N. Niyozov H.H., Gulov B.N., Nizomov Z., Berdiev A.E. [Temperature Dependence of the Heat Capacity and Thermodynamic Functions of the AK1M2 Alloy Doped with Praseodymium and Neodymium]. *Bulletin of SibGIU*, 2017, no. 3 (21), pp. 32–39. (in Russ.)
9. Mulloeva N.M. Ganiev I.N., Eshov B.B., Aminbekova M.S. [Temperature Dependence of Heat Capacity and Change in Thermodynamic Functions of Alloys of the Pb-Ba System]. *Bulletin SPBGUTD*, 2018, no. 2, pp. 69–75. (in Russ.)
10. Ibrohimov N.F. Ganiev I.N., Nizomov Z., Ganieva N.I., Ibrohimov S.ZH. [The Effect of Cerium on the Thermo Physical Properties of the AMg2 Alloy]. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 1, p. 53. (in Russ.) DOI: 10.1134/s0031918x16010063
11. Gulov S.S., Ganiev I.N., Safarov MM, Ganieva N.I. [Effect of Germanium and Tin Additives on the Thermal Conductivity of the Alloy AK7M2 Depending on Temperature]. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2016, vol. 59, no. 3–4. pp. 142–145. (in Tajik.)
12. Ibrohimov S.Zh., Eshov B.B., Kobuliev Z.V., Ganiev I.N. [The Influence of Lanthanum, Praseodymium and Neodymium on the Thermo Physical Properties of AMg4]. *Bulletin of TTU*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 33–36. (in Tajik.)
13. Ganiev I.N., Mulloeva N.M., Nizomov Z., Makhmadulloev Kh.A. [Thermophysical properties and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Sr system] // Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2014. vol. 16. no. 6. pp. 38–42. (in Russ.)
14. Ganiev I.N., Aliyev D.N., Ibrohimov N.F., Alikhanova S.D., Odinayev N.B. [Temperature Dependence of the Thermodynamic Functions of the Zn5Al and Zn55Al Alloys]. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2014, vol. 57, no. 7, pp. 588–593. (in Tajik.)
15. Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Ibrahimov N.F., Berdiev A.E. [Temperature Dependence of Heat Capacity and Heat Transfer Coefficient of Alloy AK12M2]. *Bulletin TUT*, 2014, no. 1 (22), pp. 22–24. (in Tajik.)

16. Nizomov Z., Gulov B., Ganiev I.N., Saidov R.Kh., Berdiev A.E. [Temperature Dependence of the Heat Capacity of the Alloy AK1M2 Doped with Rare-Earth Metals]. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2011, vol. 54, no. 11, pp. 917–921. (in Tajik.)
17. Zinoviev V.E. *Teplofizicheskiye svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh* [Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures]. Moscow, Metallurgy Publ., 1989. 384 p.
18. Ravdel A.A. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief Reference Physico-Chemical Variables]. Moscow, TID “ARIS”, 2010. 240 p.
19. Umarov M.A., Ganiev I.N. [Temperature Dependence of Heat Capacity and Change in Thermodynamic Functions of C2 Lead]. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 23–29. (in Russ.)
20. Vakhobov A.V., Ganiev I.N. [Strontium is an Effective Modifier of Silumin]. *Foundry Production*, 2000, no. 5, pp. 28–29. (in Russ.)
21. Kargapolova T.B., Mahmaddullov H.A., Ganiev I.N., Khakdodov M.M. [Barium – New Modifier of Silumin]. *Foundry Production*, 2001, no. 10, pp. 9–10.

Received 3 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 33–43. DOI: 10.14529/met190304

FOR CITATION

Niyozov O.H., Ganiev I.N., Safarov A.G., Mulloeva N.M., Yakubov U.Sh. The Temperature Dependence of Calorific Capacity and Thermodynamic Function Changes for the Composition of Lead-Antimony-3 Alloy and Calcium. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 33–43. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190304