

УДК 538.91+536.24

З.Низомов, Р.Х.Саидов, Дж.Г.Шарипов

МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ*Таджикский национальный университета**(Представлено академиком АН Республики Таджикистан Ф.Рахими 04.05.2015 г.)*

Исследованы процессы охлаждения сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных различной концентрацией редкоземельных (РЗМ) металлов. Показано, что наблюдаемое аномальное охлаждение связано с фазовым переходом.

Ключевые слова: *охлаждение – фазовый переход – сплавы.*

Различные аномалии охлаждения, наблюдаемые в веществе, могут дать информацию о характерных для него внутренних превращений. В данной работе методом охлаждения [1] исследована зависимость температуры образца от времени охлаждения сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных различной концентрацией скандия, иттрия, церия, неодима, празеодима и европия. Все сплавы были синтезированы и получены в лаборатории коррозионностойких материалов Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан. В работах [2,3] изучены фазовые равновесия в системе Al-Zn-РЗМ. Выбор объектов исследования обусловлен перспективой применения этих сплавов в различных областях науки и техники.

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены зависимости температуры сплавов Zn5Al, легированных иттрием и празеодимом в концентрации 0.005% (по массе) от времени охлаждения.

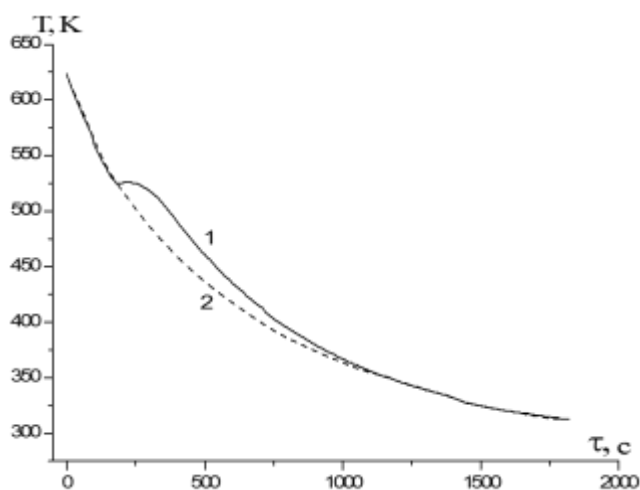


Рис. 1. Кривые охлаждения сплава Zn5Al+0.005% Y.

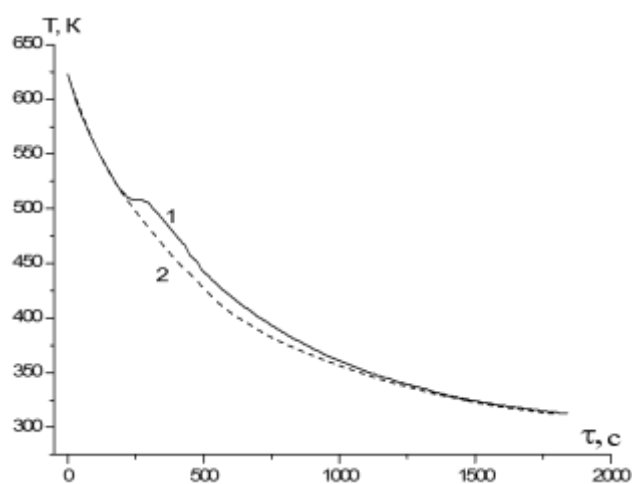


Рис. 2. Кривые охлаждения сплава Zn5Al+0.005% Eu.

Адрес для корреспонденции: Низомов Зиёвуддин. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: nizomov@mail.ru

Кривые (1) соответствуют экспериментальным данным, кривые (2) получены при предположении равномерного охлаждения.

Как видно, в зависимости температуры образца от времени охлаждения наблюдается аномальный характер. Такой ход охлаждения усложняет обработку результатов. Обработку, проводили с помощью программного обеспечения Microcal Origin 6.0. С помощью специальной функции можно проводить базовую линию этой кривой и отделить часть нагревания, связанного с фазовым переходом от равномерного охлаждения. После построения базовой линии на графическом листе появляется график, в котором видны две кривые, одна из которых кривая эксперимента, а другая кривая базовой линии. В точках, где происходит фазовое превращение, эти кривые не совпадают, а в остальных точках они совпадают. Для детального исследования фазового превращения мы отсекаем базовую линию от кривой эксперимента и строим отдельный график разности температур от времени охлаждения $\Delta T = f(\tau)$. Для обработки и анализа таких пиков, которые имеют почти гауссово распределение, мы воспользовались командной строкой «Analysis»-«Fit-Multi-peaks»-«Gaussian». После выполнения этих команд появляются количественные результаты, в которых даётся информация о площади под кривой (A), полуширине (W), центре (C), сдвиге (ΔT_0), высоте пика (H).

Базовая линия (2) описывается уравнением

$$T = T_0 + (T_1 - T_0) \exp(-\tau/\tau_1) + (T_2 - T_0) \exp(-\tau/\tau_2), \quad (1)$$

где T_0 – температура окружающей среды, $T_1 - T_0$, $T_2 - T_0$ – амплитуда первого и второго процессов, т.е. разность температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений ($\tau = 0$), τ_1 и τ_2 – постоянные охлаждения для первого и второго релаксационных процессов [4].

Дифференцируя (1), получим уравнение для скорости охлаждения:

$$\frac{dT}{d\tau} = - \left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} e^{-\tau/\tau_1} + \frac{T_2 - T_0}{\tau_2} e^{-\tau/\tau_2} \right). \quad (2)$$

На рис. 3 приведена зависимость разности температуры сплавов Zn5Al, легированных 0.005% европием и иттрием, и температуры окружающей среды от времени охлаждения для первого (1) и второго (2) релаксационных процессов.

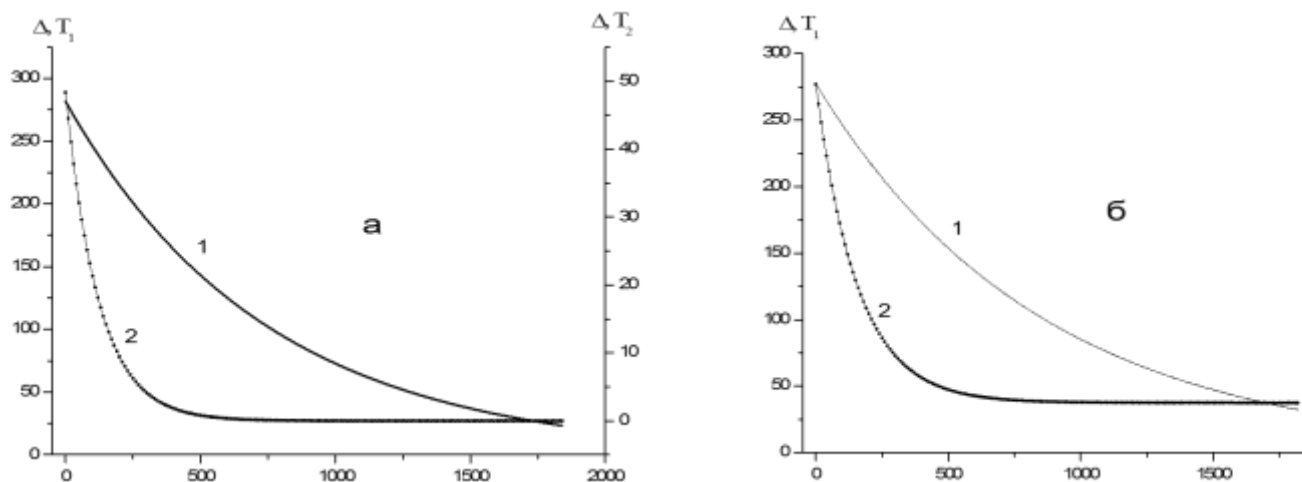


Рис.3. Зависимость разности температуры сплавов Zn5Al, легированных 0.005% Eu (а) и Y (б), и температуры окружающей среды от времени охлаждения для первого (1) и второго (2) релаксационных процессов.

В табл. 1 приведены значения постоянных в уравнениях (1) и (2) для исследованных металлов и сплавов.

Таблица 1

Экспериментальные значения $T_1 - T_0$, τ_1 , $T_2 - T_0$, τ_2 , $(T_1 - T_0)/\tau_1$, $(T_2 - T_0)/\tau_2$
для некоторых металлов и сплавов

Сплав	$T_1 - T_0$, К	τ_1 , с	$T_2 - T_0$, К	τ_2 , с	$(T_1 - T_0)/\tau_1$, К/с	$(T_2 - T_0)/\tau_2$, К/с	T_0 , К
Al (A7)	523.3	417	90.7	110	1.25	0.82	292.6
Zn	198.1	769.2	142.6	333.3	0.26	0.43	292.5
(1) Zn5Al	318.8	555.6	47.0	82	0.57	0.57	299.3
(2) Zn55Al	255.2	588.2	103.3	192.3	0.43	0.54	296.3
(1) +0.05 Nd	316.8	654.7	28.5	111.5	0.48	0.25	299.1
(2) +0.005 Nd	309.4	604.9	24.1	47.7	0.51	0.50	293
(2) +0.05 Nd	305.9	671.0	25.2	65.6	0.45	0.38	294
(1) +0.005 Pr	286.9	673.7	42.2	85.4	0.42	0.49	297.1
(1) +0.05 Pr	286.3	687.4	37.4	98.4	0.42	0.38	296
(1)+0.5 Pr	319.3	626.4	15.0	39.6	0.51	0.38	290.1
(2) +0.005 Pr	315.0	605.6	24.5	60.0	0.52	0.41	292.4
(2) +0.05 Pr	305.8	608.2	27.4	85.6	0.50	0.32	293.3
(2) +0.5 Pr	287.7	604.0	44.7	127.3	0.47	0.35	292.9
(2) +0.01 Sc	265.8	661.4	64.5	113.1	0.40	0.57	291.6
(2) +0.005 Sc	311.7	711.2	28.7	58.4	0.44	0.49	291.9
(2) +0.5 Sc	309.1	548.3	53.4	94.6	0.56	0.56	293.0
(1) +0.005 Sc	170.8	508.0	142.8	466.0	0.34	0.31	307.3
(1) +0.5 Sc	315.6	548.4	18.0	99.0	0.57	0.18	302.4
(1) +0.01 Y	279.8	596.1	46.5	212.5	0.47	0.21	295.9
(1) +0.005 Y	277.4	847.6	63.8	157.2	0.33	0.40	300.2
(1) +0.5 Y	294.7	530.9	31.4	75.9	0.55	0.41	296.9

Сплав	$T_1 - T_0$, К	τ_1 , с	$T_2 - T_0$, К	τ_2 , с	$(T_1 - T_0)/\tau_1$, К/с	$(T_2 - T_0)/\tau_2$, К/с	T_0 , К
(2) +0.01 Y	294.4	691.6	33.5	85.2	0.42	0.39	296.7
(2) +0.005 Y	301.0	663.4	25.7	53.5	0.45	0.48	298.7
(2) +0.5 Y	315.1	539.7	107.0	244.1	0.58	0.44	304.5
(1) +0.005 Ce	303.7	513.1	18.5	69.2	0.59	0.27	302.5
(2) +0.5 Ce	306.9	678.1	30.1	108.6	0.45	0.28	293
(1) +0.05 Ce	298.5	561.2	19.0	131.1	0.53	0.14	301.3
(2) +0.005 Ce	267.5	629.7	74.2	225.7	0.42	0.33	292.5
(2) +0.005 Eu	300.1	567.3	24.3	62.8	0.53	0.39	292.8
(1) +0.01 Eu	290.0	720.4	38.7	123.5	0.40	0.31	301.0
(1) +0.5 Eu	297.1	715.6	26.0	72.2	0.41	0.36	291.3
(1) +0.005 Eu	298.9	589.4	24.5	66.5	0.51	0.37	299.7
(2) +0.5 Eu	321.4	591.8	47.9	66.9	0.54	0.71	296.2

Как видно из таблицы, значения времени релаксации первого и второго процессов для чистых металлов и сплавов отличаются в несколько раз. Для первого процесса охлаждение идет медленно, а для второго очень быстро. Для объяснения этих двух релаксационных процессов из данных диаграммы состояния [5] построим кривые охлаждения для сплавов Zn5Al и Zn55Al. Для сплава Zn5Al выше температуры 382°C существует только одна фаза - жидкость. При выпадении α -кристаллов в равновесии находятся две фазы. В сплавах возможно образование двух твёрдых растворов: β - почти чистый Zn и α , содержащий до 83% Zn. В определённом интервале температуры и концентраций твёрдый раствор распадается на два твёрдых раствора - с богатым (α_2) и недостаточно (α_1) содержащим цинк. Обогащённая цинком α_2 -фаза при температуре 256°C распадается с образованием эвтектической смеси алюминия с 31.6% Zn и цинка с 0.6%Al ($\alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \beta$). На кривой охлаждения это проявится в виде горизонтальной площадки или повышения температуры в связи с тепловым эффектом при распаде. Кривая охлаждения сплава Zn5Al приведена на рис.4 а. Аналогично строится кривая охлаждения для сплава Zn55Al (рис.4 б). Кристаллизация, происходящая в твёрдом состоянии, при переходе из одной аллотропической формы в другую называется фазовой перекристаллизацией. Основной причиной и движущей силой процесса кристаллизации является стремление вещества к устойчивому в термодинамическом отношении состоянию, то есть к наименьшему запасу свободной энергии (эвтектоидное превращение).

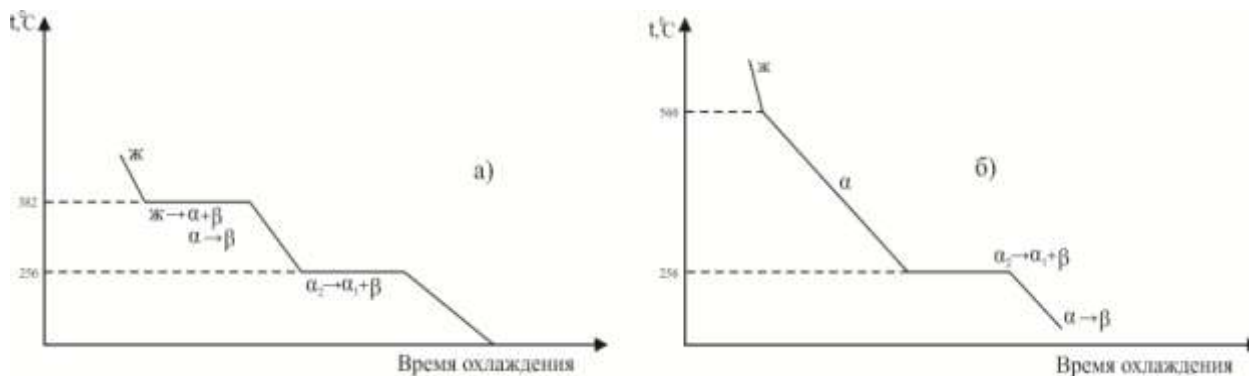


Рис.4. Кривая охлаждения сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б).

Как видно из рис. 4, времена релаксации связаны с охлаждениями α и β сплавов. Аномалия наблюдается и в температурной зависимости удельной теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного магнием [6].

На рис. 5 показана разность экспериментальной кривой и кривой сплава Zn55Al, которая связана с фазовым переходом.

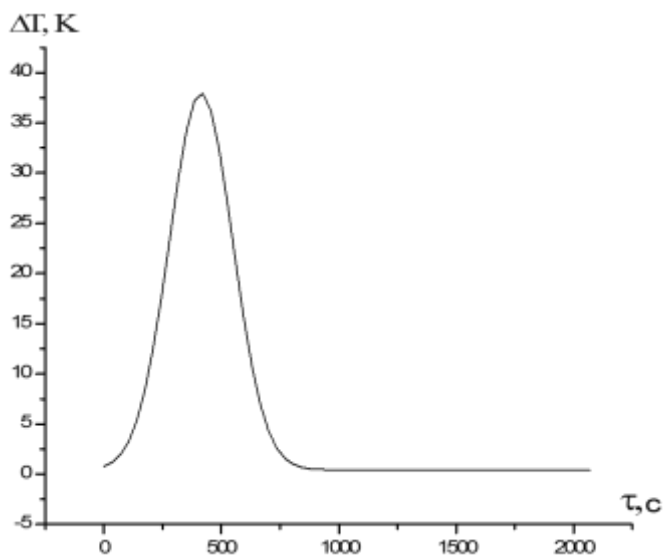


Рис.5 Зависимость изменения температуры сплава Zn55Al - 0.5% Eu от времени охлаждения при фазовом переходе.

В табл. 2 приведены значения параметров полосы (A – площадь, C – центр, $W=(\Delta T_c - \Delta T_0)/2$ – полуширина, H – высота, ΔT_0 – сдвиг) для некоторых легированных цинк-алюминиевых сплавов.

Таблица 2

Значения параметров полосы фазового перехода

Сплав	A, K c	C, c	W, K	H, K	ΔT_0
(1) +0,05 Nd	17041	404	337	35	0.07
(1) +0.005 Pr	13586	371	378	29	0.23
(2) +0.005 Pr	3723	370	253	11.8	0.19
(1) +0.05 Pr	21603	390	480	39	0.50
(1) +0.005 Sc	24003	408	655	38	1.9
(2) +0.01 Sc	13577	346	287	35	0.01
(2) +0.5 Sc	13936	335	394	29	0.30
(1) +0.5 Sc	12197	340	637	12.1	0.61
(1) +0.005 Y	14357	353	361	32	0.35
(2) +0.5 Y	14453	406	465	29	0.7
(1)+0.005 Ce	16088	373	584	25.8	0.69
(1)+0.05 Ce	15755	341	406	29	0.02
(1)+0.005 Eu	12253	353	401	21	0.7
(1)+0.01 Eu	14667	357	317	35.7	0.1
(1)+0.5 Eu	16771	481	405	33	0
(2)+0.5 Eu	12882	379	270	38.04	0.55

Теплота фазового перехода – количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу при равновесном изобарно-изотермическом переходе вещества из одной фазы в другую. Суще-

вание **теплоты фазового перехода** физически обусловлено различием **энергий связи** вещества в соответствующих фазах. Энтальпия фазового перехода H_ϕ будет определяться следующим уравнением:

$$H_\phi = \int_{T_k}^{T_k+\Delta T} C(T) dT,$$

где T_k – температура фазового перехода (рекристаллизации), ΔT – изменение температуры образца в результате нагревания.

При вычислении энтальпии мы использовали значение $T_k=529$ К.

Изменение энтропии при фазовом переходе будет равно

$$\Delta S_\phi = \int_{T_k}^{T_k+\Delta T} \frac{C(T) dT}{T_k} = \frac{1}{T_k} \int_{T_k}^{T_k+\Delta T} C(T) dT = \frac{H_\phi}{T_k}.$$

В табл. 3 приведены значения температуры, энтальпии и энтропии фазового перехода сплавов Zn55Al и Zn5Al, легированных некоторыми редкоземельными металлами.

Таблица 3

Значения температуры, энтальпии и энтропии фазового перехода в сплавах Zn55Al и Zn5Al, легированных редкоземельными металлами

Сплав	T_ϕ , К	ΔT_ϕ , К	H_ϕ , кДж/кг	ΔS_ϕ , $\frac{Дж}{кгК}$
Zn55Al+0,01 Sc	500	21	19.28	36.45
Zn55Al+0.5 Sc	513	8	20.92	39.54
Zn55Al+0.005 Pr	524	3	7.5	14.18
Zn55Al+0.005 Nd	546	25		
Zn5Al+0.005 Sc	524	3	18.00	34.00
Zn5Al+0.5 Sc	535	14	5.63	10.64
Zn5Al+0.005 Eu	510	12	9.47	17.90
Zn5Al+0.01 Eu	526	5	16.91	31.95
Zn5Al+0.5 Eu	522	1	15.48	29.26
Zn5Al+0.005 Pr	527	5	13.33	25.20
Zn5Al+0.05 Pr	517	5	17.87	33.78
Zn5Al+0.5 Pr	520	1		
Zn5Al+0.005 Ce	522	1	12.17	23.00
Zn5Al+0.05 Ce	516	5	13.62	25.75
Zn5Al+0.005 Y	526	5	14.36	27.14
Zn55Al+0.5 Y	513	8	20.22	38.22
Zn5Al+0.05 Nd	523	2	15.90	30.06
Zn5Al+0.05 Pr	523	2		
Zn55Al+0.5 Er	524	3	28.35	53.58

Средняя температура фазового перехода составляет $\langle T_\phi \rangle = 521$ К. Средняя абсолютная ошибка $\langle \Delta T_\phi \rangle = 6$ К и относительная ошибка $\varepsilon = 1.1\%$.

Как видно из данных табл. 3, скрытая теплота фазового перехода в исследованных системах намного меньше теплоты плавления для алюминия 390 кДж/кг и цинка 112 кДж/кг.

Из рис.4 вытекает, что наблюдаемый фазовый переход связан с моноэвтектидным распадом $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \beta$ при температуре 529 К.

Следует отметить, что температурная зависимость теплофизических параметров твёрдых тел может быть также определена методом нелинейной фотоакустической спектроскопии [7,8].

Поступило 05.05.2015 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Авезов З. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения. – Вестник национального университета, 2010, вып. 3(59), с.136-141.
2. Ганиев И.Н., Икромов А.З., Назаров Х.М. Система Al-Zn-Al₂Y. – Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 1994, т. 37, №7-8, с. 28-32.
3. Икромов А.З., Ганиев И.Н., Кинжибало В.В., Вахобов А.В. Фазовые равновесия в системе Al-Zn-Sc при 573 К. – Докл. АН ТаджССР, 1990, №6, с. 391-392.
4. Низомов З., Гулов Б., Саидов Р.Х. Теплоемкость алюминия марки А5N, его сплавов с кремнием, медью и редкоземельными металлами. – Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2014, т. 57, №11-12, с. 843-849.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962, т.1,2, 1183 с.
6. Reza Amini, Nizomov Z., Razazi M., Ganiev I.N. and Obidov Z.R. Temperature Dependence of Thermodynamic Properties of Zn5Al and Zn55Al Alloys With Magnesium.-ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY (An international Open Free Access, Peer reviewed research Journal), 2012, vol.28, No.(2), p. 841-846.
7. Салихов Т.Х. Тепловая нелинейность в оптоакустике (обзор). Часть III. Тепловая нелинейность в фотоакустике твердых тел. – Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2012, №2(147), с. 51-63.
8. Салихов Т.Х., Ходжаев Ю.П. Теория генерации основной гармоники нелинейного фотоакустического сигнала двухслойными твердотельными образцами с оптически непрозрачным первым слоем. – Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2012, т.55, № 2, с.132-140.

З.Низомов, Р.Х.Саидов, Ч.Г.Шарипов

МОҲИЯТИ ХУНУКШАВИИ АНОМАЛИИ ХУЛАҲОИ СИНК-АЛЮМИНИЙИ БО МЕТАЛҲОИ КАМЁФТИ ЗАМИНӢ ЧАВҲАРОНИДАШУДА

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Раванди хунукшавии хулаҳои бо концентратсияи гуногуни металлҳои камёфти заминӣ чавхаронидашудаи Zn5Al ва Zn55Al тадқиқ карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки хунукшавии аномалӣ бо гузариши фазавӣ вобаста аст.

Калимаҳои калидӣ: *хунукшавӣ – гузариши фазавӣ – хулаҳо.*

Z.Nizomov, R.H.Saidov, J.G.Sharipov

**THE MECHANISM OF THE ANOMALOUS COOLING OF THE ZINC-
ALUMINUM ALLOYS, ALLOYED RARE EARTH METALS**

Tajik National University

The cooling process of the alloy Zn5Al, Zn55Al doped with various concentrations of rare earth metals is studied. It is shown that the observed anomalous cooling associated with phase transition.

Key words: *cooling – phase change – alloys.*