

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.45.018.8.24/883

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
СВИНЦОВОГО БАББИТА БНа (PbSb15Sn10Na),
ЛЕГИРОВАННОГО НАТРИЕМ

© 2023 г. И. Н. Ганиев^{a,*}, Х. М. Ходжаназаров^a, Ф. К. Ходжаев^a, Б. Б. Эшов^b

^aТаджикский технический университет имени академика М.С. Осими, 734042 Душанбе, Республика Таджикистан

^bГУ “Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана”, 734063 Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Представлены результаты экспериментального определения теплоемкости свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и расчета температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов. Исследования температурной зависимости теплоемкости свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием проведены в режиме “охлаждения” с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot 10.0. Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00), которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти изменения. Показано, что с ростом содержания натрия теплоемкость исходного сплава увеличивается, энтальпия и энтропия свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, с ростом температуры и содержания натрия увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются.

Ключевые слова: свинцовый баббит БНа (PbSb15Sn10Na), натрий, режим “охлаждения”, теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0044453723040106, EDN: TFXIO

ВВЕДЕНИЕ

Один из самых полезных и популярных подшипниковых материалов — металлический баббит, мягкий и способный связываться с различными материалами, такими как сталь, бронза и чугун. Традиционные баббитовые подшипники отливаются вокруг вала, свободно встроенного в чугунный подшипник, через отверстие, которое в конечном итоге становится смазочным отверстием. После отливки металл зачищается, в поверхность врезаются смазочные каналы и подшипник “прирабатывается” при малых нагрузках и оборотах. Кроме того, он может выдерживать большие нагрузки, оставаясь при этом устойчивым к коррозии [1–3].

Поскольку баббит на основе свинца обладает высокой коррозионной стойкостью, он идеально подходит для высоких уровней влажности или тепла. Этот тип баббита также полезен из-за его высокой теплопроводности, конформности и заделываемых качеств [4]. По сравнению с оловянными баббитами материалы на основе свинца недороги и имеют меньшую склонность к задирам

на валу. Благодаря быстрому охлаждению для получения тонкой микроструктуры, тонким поверхностным слоям для повышения усталостной прочности и тщательному склеиванию свинцовый баббит отлично служит и используется в гораздо больших объемах, чем оловянный баббит [5–7].

В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений была выполнена серия исследований их теплофизических и термодинамических свойств в широком диапазоне температуры. Имеются сведения о влиянии добавок отдельных щелочных металлов на коррозионное поведение свинцового баббита [8–10]. Данные о термодинамических свойствах свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, от температуры в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок натрия на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, по известной удельной теплоемкости эталонного образца из свинца марки С00.

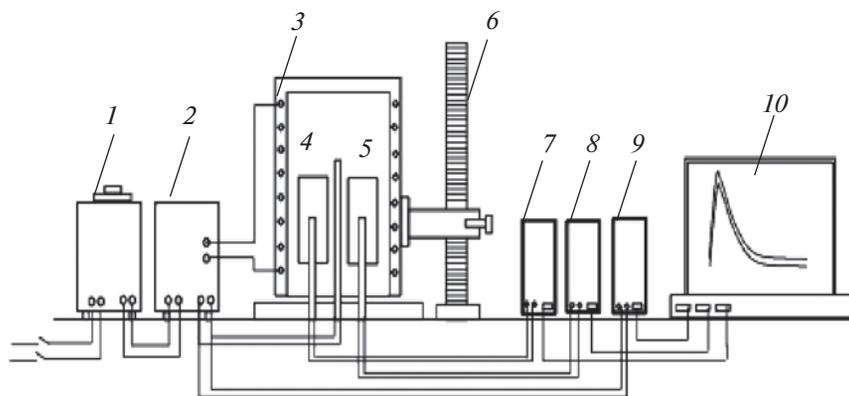


Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме “охлаждения”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для измерения удельной теплоемкости сплавов в широкой области температур используется закон охлаждения Ньютона–Рихмана, согласно которому, всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела. Если взять два одинаковой формы металлических образца и охлаждать их от одной температуры, то по зависимости температуры образцов от времени (кривым охлаждения) можно найти теплоемкость одного образца, зная теплоемкость другого (эталона).

Для двух образцов одинакового размера при допущении равенства площадей их поверхности $S_1 = S_2$ и коэффициентов теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$, теплоемкость определяется по формуле

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – массы образцов из эталона и исследуемого сплава, соответственно, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)$ – скорости охлаждения образцов, $C_{P_1}^0$ – удельная теплоемкость эталона. Правомочность использования данного уравнения для определения теплоемкости твердых тел в режиме “охлаждения” показана в работах [11–13]. Подробная методика исследования теплоемкости сплавов в режиме “охлаждения” описана в работах [14–18].

Исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Установка для измерения теплоемкости твердых тел включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. 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. Концы термопар подведены к цифровым термометрам “Digital Multimeter DI9208L” (7, 8 и 9).

Электропечь запускают через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируют значение начальной температуры. Вдвигают образец и эталон в электропечь и нагревают до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигают из электропечи и с этого момента фиксируют температуру. Записывают показания цифрового термометра на компьютер через каждые 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C.

Предварительно для определения погрешности метода измеряют теплоемкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоемкость меди относительно алюминия. Результаты измерения для трех параллельных экспериментов представлены в табл. 1 и 2. Рассчитанное значение погрешности измерений теплоемкости меди марки М00 не превышает 1.5%. Далее в качестве эталона для определения теплоемкости алюминия берут медь марки М00. Именно медь служит более надежным металлом, поскольку характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоемкости, определенными многими авторами разными методами [19].

Сравнение экспериментально полученных значений теплоемкости меди по отношению к алюминию (Al марки А7) показывает почти 99%-ную сходимость с данными справочника [19].

Свинцовый баббит БНа (PbSb15Sn10Na) по ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91) с натрием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 450–500°C путем совместной плавки

Таблица 1. Результаты первого (I), второго (II) и третьего (III) измерений скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}, \text{K/c}\right)$ образцов из меди марки М00 и эталона (Al марки А7)

T, K	Cu			Эталон		
	I	II	III	I	II	III
300	0.028967	0.00632	0.01414	0.5911	0.034538	0.0442
400	0.223664	0.07284	0.111668	0.8817	0.013025	0.0124
500	0.393825	0.1852	0.218325	0.9975	0.027545	0.0262
600	0.544436	0.34436	0.305212	1.0033	0.044371	0.0896
700	0.680403	0.55128	0.371711	0.9639	0.063968	0.1956
800	0.806652	0.80692	0.417204	0.9441	0.086800	0.3628

свинца марки С00 (99.99% Pb) ГОСТ 3778-77, олова марки ОВЧ-000 (99.999% Sn) ГОСТ 860-75, сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) ГОСТ 1089-82 и металлического натрия чистотой 99.8% Na (ГОСТ 3273-75). Содержание натрия в сплавах составило 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас. %. Из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования их теплоемкости. Состав полученных сплавов контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводили заново.

Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°C составляла $\pm 1\%$ и $\pm 2.5\%$ при $T > 400^\circ\text{C}$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 1.5% (табл. 1 и 2). В нашем случае погрешность не превышала 1%. Обработку результатов производили по программе MS Excel, графики строили с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием представлены на рис. 2а. Кривые охлаждения образцов описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения. Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (3) для исследуемых образцов приведены в табл. 3. Зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, представлены на рис. 2б.

Далее по рассчитанным значениям скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (1) вычисляли удельную теплоемкость свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Pb марки С00):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов в уравнении (4) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, представлены в табл. 4.

Результаты расчета температурной зависимости теплоемкости для баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием по формулам (1) и (4) через 50 К

Таблица 2. Теплоемкость ($\text{кДж}/(\text{кг K})$) меди марки М00 и эталона (Al марки А7); I, II и III – первое, второе и третье измерение

T, K	Cu [19]	Cu			Эталон [20]
		I	II	III	
300	0.3850	0.3759	0.3699	0.3678	0.9032
400	0.3977	0.3883	0.3820	0.3800	0.9472
500	0.4080	0.3984	0.3919	0.3899	0.9879
600	0.4169	0.4070	0.4004	0.3984	1.0306
700	0.4251	0.4151	0.4083	0.4064	1.0803
800	0.4336	0.4234	0.4164	0.4146	1.1424

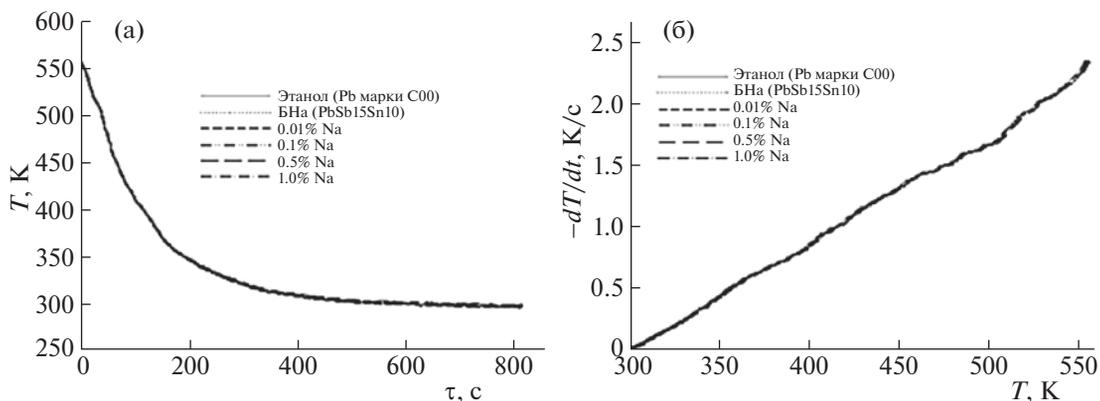


Рис. 2. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00).

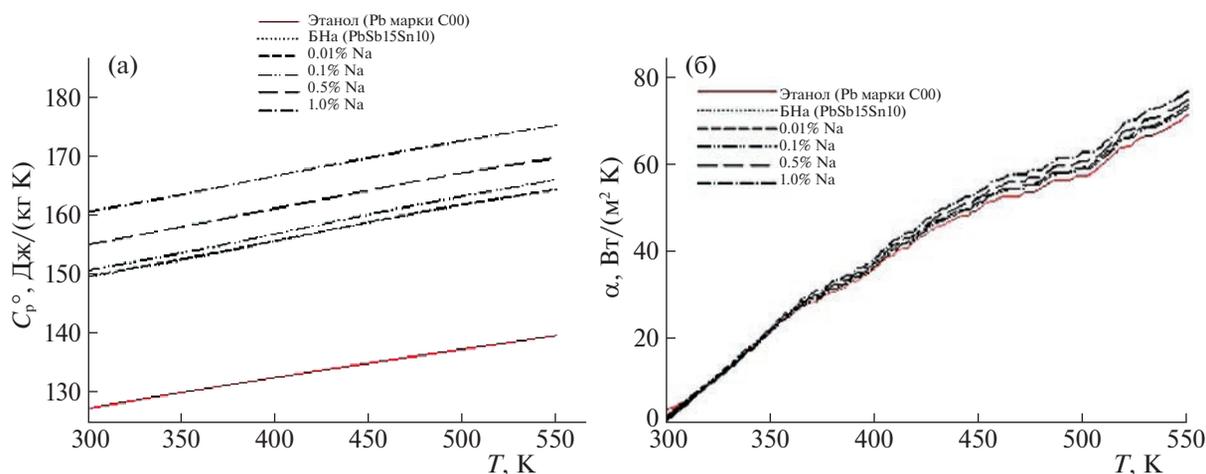


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00).

представлены в табл. 5 и на рис. 3а. Как видно с ростом температуры и содержания натрия теплоемкость исходного сплава растет.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием по формуле

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

где T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S и m – площадь поверхности и масса образца, соответственно.

Результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, в зависимости от температуры представ-

лены на рис. 3б. Добавки натрия и температура увеличивают теплоемкость и коэффициент теплоотдачи баббита БНа (PbSb15Sn10Na).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием использовали интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (7)$$

Таблица 3. Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (3) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Na, мас. %	a, K	$b \times 10^{-2}, c^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	$ab, K c^{-1}$	$pk \times 10^{-3}, K c^{-1}$
0.0	264.43	0.88	303.18	0.28	2.32	8.59
0.01	264.44	0.88	301.88	0.28	2.32	8.61
0.1	264.44	0.88	303.28	0.28	2.32	8.60
0.5	264.44	0.88	304.18	0.28	2.32	8.60
1.0	264.44	0.88	303.48	0.28	2.32	8.59
Эталон	264.44	0.88	302.18	0.28	2.32	8.59

Таблица 4. Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00)

Na, мас. %	$a, Дж/(кг K)$	$b, Дж/(кг K^2)$	$c \times 10^{-3}, Дж/(кг K^3)$	$D \times 10^{-5}, Дж/(кг K^4)$	R
0.0	150.57	-0.08	0.36	-0.03	0.999
0.01	151.13	-0.08	0.36	-0.03	0.999
0.1	151.89	-0.08	0.36	-0.29	0.999
0.5	153.95	-0.04	0.30	-0.23	0.999
1.0	156.00	-0.05	0.27	-0.23	0.999
Эталон	105.60	0.09	-0.08	0.01	1.00

Таблица 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг K)) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00), m_1 – масса образца

Na, мас. %	$m_1, г$	300 K	350 K	400 K	450 K	500 K	550 K
0.0	50.163	149.84	152.73	155.89	159.08	162.09	164.71
0.01	50.165	150.95	153.84	156.98	160.16	163.15	165.74
0.1	49.664	151.88	154.84	158.09	161.38	164.52	167.28
0.5	48.538	158.54	161.42	164.43	167.42	170.20	172.61
1.0	47.015	160.86	163.83	166.96	170.08	173.00	175.57
Эталон	$m_2 = 59.00$	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.91

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (8)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчета изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием представлены в табл. 6.

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтро-

пия и энергия Гиббса) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, которые с коэффициентом корреляции $R_{кор} = 0.999$ описывают их изменения. При исследовании теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием показано, что в изученном концентрационном интервале (0.01–1.0 мас. %) легирующий компонент и температура увеличивают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтро-

Таблица 6. Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00)

T, К	Эталон	Содержание натрия в баббите, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	10
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
300	0.236	0.277	0.277	0.281	0.293	0.297
350	6.679	7.856	7.858	7.947	8.291	8.413
400	13.256	15.593	15.668	15.770	16.437	16.683
450	19.957	23.497	23.597	23.757	24.734	25.109
500	26.779	31.572	31.683	31.906	33.176	33.688
550	33.717	39.800	39.906	40.203	41.748	42.404
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг К)}$						
300	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.0010
350	0.0206	0.0242	0.0244	0.0245	0.0256	0.0260
400	0.0382	0.0449	0.0451	0.0445	0.0473	0.0481
450	0.0539	0.0635	0.0638	0.0642	0.0669	0.0679
500	0.0684	0.0804	0.0808	0.0814	0.0847	0.0860
550	0.0816	0.0961	0.0965	0.0972	0.1010	0.1026
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
300	-0.0007	-0.0008	-0.0009	-0.0009	-0.0010	-0.0010
350	-0.5477	-0.6443	-0.6478	-0.6518	-0.6802	-0.6902
400	-2.0275	-2.3846	-2.3970	-2.4123	-2.5160	-2.5533
450	-4.3391	-5.1048	-5.1296	-5.1630	-5.3819	-6.4623
500	-7.4033	-8.7142	-8.7534	-8.8117	-9.1794	-9.3177
550	-11.1560	-13.1399	-13.1940	-13.2840	-13.8290	-14.0392

пию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов от температуры и содержания натрия уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лужникова Л.П. *Материалы в машиностроении*. Т. 1. Цветные металлы и сплавы. М.: Машиностроение, 1967. 287 с.
2. Горбатенко В.П., Новоселова Т.В. *Материаловедение*. Невинномысск, 2018. 324 с.
3. Александров В.М. *Материаловедение и технология конструкционных материалов*. Часть 1. *Материаловедение*, Архангельск: Северный (Арктический) Федеральный университет, 2015. 327 с.
4. Бешевли О.Б., Дуюн Т.А. // *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2010. № 2 (85). С. 75.
5. Чув К.В., Бешевли О.Б., Дуюн Т.А. // Там же. 2010. № 2 (85). С. 96.
6. Резай Б. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 4. С. 401.
7. Jauch U., Haase G., Karcher V., Schulz B. *Thermophysical Properties in The System Li-Pb*. Pt. I–III // *Kernforschungszentrum Karlsruhe Report 4144*. 1986. 82 p.
8. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. // *Вестн. Саратовск. гос. техн. ун-та*. 2022. № 1. С. 86.
9. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. // *Ползуновский вестн. Алтайск. гос. техн. ун-та им. И.И. Ползунова*. 2022. № 1. С. 126.
10. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Одиназода Х.О. // *Вестн. Пермск. национальн. исследовательского политехн. ун-та*. 2022. № 1. С. 52.

11. Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. Учебное пособие. М.: ООП Физ. факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 52 с.
12. Еремина Р.М., Скворцов А.И., Мутыгуллина А.А. Экспериментальные задачи общего физического практикума по молекулярной физике и термодинамике. Процессы переноса. Жидкости и твердые тела. Казань: Изд. Казанск. (Приволжск.) федеральн. ун-та, 2015. 42 с.
13. Рогачев Н.М., Гусева С.И. Определение удельной теплоемкости твердых тел: Метод. указания к лабор. работе № 1–23. Самара: Изд. Самарск. гос. аэрокосм. ун-та имени академика С.П. Королева, 2012. 14 с.
14. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З. и др. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 147.
15. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. // Там же. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
16. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. и др. // Изв. Самарск. научн. центра РАН. 2014. Т. 6. № 6. С. 38.
17. Ганиев И.Н., Низзов О.Х., Сафаров А.Г., Муллоева Н.М. // Изв. Санкт-Петербургск. гос. техн. ин-та (технологич. ун-та). 2018. № 47. С. 36.
18. Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Амонullo Х. и др. // Вестн. Магнитогорск. Гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. 2020. Т. 18. № 3. С. 42.
19. Зиновьев В.И. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
20. Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н. и др. // Докл. АН Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 1. С. 53.