

*Низомов Зиёвуддин,
кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры ИТuА ДФ НИТУ «МИСиС»,
г. Душанбе, Таджикистан
Авезов Зубайдилло Имомович,
кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры физики
Таджикский технический университет имени акад. М.С. Осими,
г. Душанбе, Таджикистан
Мирзоев Файзали Муллоджонович,
кандидат физ.-мат. наук,
старший преподаватель кафедры Теоретическое основы радио и
электротехники Таджикский технический университет
имени акад. М.С. Осими,
г. Душанбе, Таджикистан
Саидзода Рахимджон Хамро,
доктор технических наук, директор ДФ НИТУ «МИСиС»,
г. Душанбе, Таджикистан*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ Zn5Al И Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ

Аннотация: Исследовано кинетика охлаждения сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных стронцием и барием. Впервые получены временные зависимости температуры цинк-алюминиевых сплавов в режиме самопроизвольного охлаждения и обнаружены две области фазовых переходов в легированных различными концентрациями стронцием и барием цинк-алюминиевых сплавов, предположено, что найденные два процесса

фазового перехода связано с тем, что в системе Al-Zn наблюдается два инвариантных равновесия: эвтектическое - $Zh = (Al) + \beta$ при температуре 655 K и монотектоидное $\alpha_1 = \alpha + \beta$ при температуре 529 K, где α и α_1 – твердые растворы на основе Al, β - твердый раствор на основе (Zn), используя экспериментальные значения скорости охлаждения и температурной зависимости молярной теплоемкости, вычислено тепловые эффекты этих процессов.

Ключевые слова: кинетика охлаждения, легирования, стронций, барий, цинк-алюминиевые сплавы, фазовый переход.

STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN Zn5Al AND Zn55Al ALLOYS DOPED WITH STRONTIUM AND BARIUM

Annotation: The kinetics of cooling of Zn5Al and Zn55Al alloys doped with strontium and barium has been studied. For the first time, the time dependences of the temperature of zinc-aluminum alloys in the mode of spontaneous cooling were obtained and two regions of phase transitions were found in zinc-aluminum alloys doped with different concentrations of strontium and barium, it was assumed that the two phase transition processes found are associated with the fact that in the Al-Zn system two invariant equilibria: eutectic - $Zh = (Al) + \beta$ at 655 K and monotectoid $\alpha_1 = \alpha + \beta$ at 529 K, where α and α_1 are Al-based solid solutions, β - (Zn) -based solid solution, Using the experimental values of the cooling rate and the temperature dependence of the molar heat capacity, the heat effects of these processes are calculated.

Key words: kinetics of cooling, alloying, strontium, barium, zinc-aluminum alloys, phase transition.

Введение

Методом охлаждения нами было исследовано влияние магния и кальция на теплофизические свойства цинк-алюминиевых сплавов в широком интервале температуры [1,2]. Было показано, что метод охлаждения позволяет исследовать процессы фазового перехода первого рода в сплавах и оценить ее термодинамические характеристики. В литературе отсутствуют сведения об исследовании фазовых переходов в цинк-алюминиевых сплавах, легированных стронцием и барием методом охлаждения. Поэтому задачей настоящей работы является исследование кинетики охлаждения и установление температуры фазовых переходов, и их параметры в легированными стронцием и барием сплавов Zn5Al, Zn55Al.

Методом охлаждения измерены временная зависимость температуры образцов по методу, подробно описанной нами в работах [3-6]. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40⁰C до 400⁰C составляла $\pm 1\%$, а в интервале от 400⁰C до 1000⁰C $\pm 2.5\%$.

Объекты исследования. Объектами исследований являются сплавы Zn55Al и Zn5Al на основе алюминия марки А7 легированными Sr и Ba. Выбор исследуемых объектов основан перспективой их применения преимущественно в различных областях промышленности и техники.

Результаты и их обсуждения

Исследован процесс охлаждения сплавов Zn5Al и Zn55Al легированных различной концентрации стронций и барий. На графиках зависимости температуры от времени охлаждения наблюдается аномальное охлаждение. В качестве примера на рис.1 приведена зависимость температуры сплава Zn5Al, легированного концентрации 1 масс.% барием от времени охлаждения.

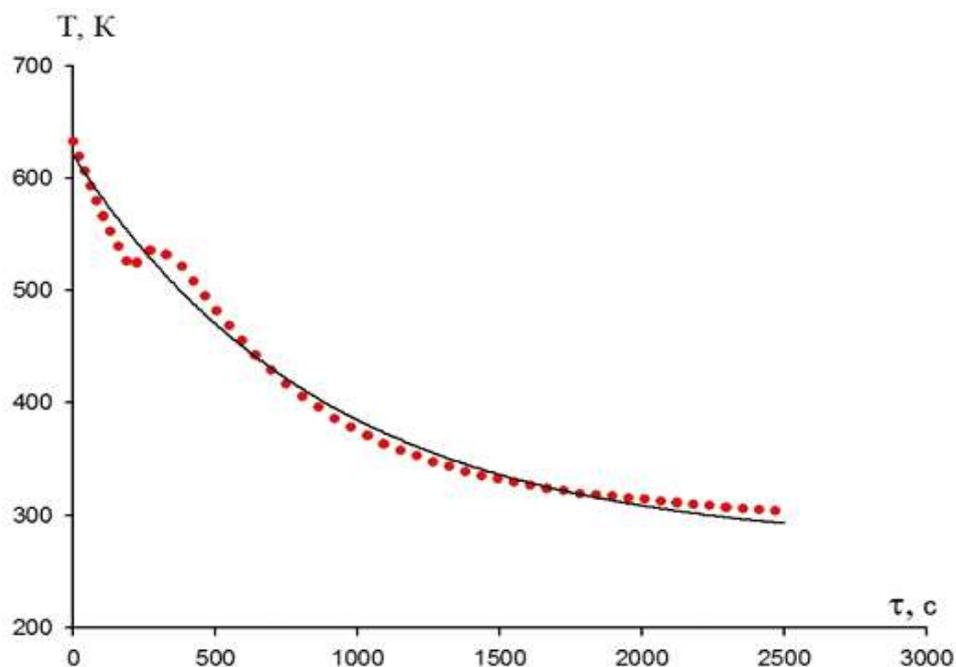


Рис. 1. Зависимость температуры сплава Zn5Al+0.1 масс.% Ва от времени охлаждения

Как видно из рисунка на кривой охлаждения, в области температуры от 520 К до 530 К наблюдается увеличение температуры образца, то есть наблюдается фазовый переход первого рода. Обработка результатов таких измерений проводилась на компьютере с помощью программы Microsoft Office Excel. Графики строились и обрабатывались с помощью программы Sigma Plot 10 и с помощью программного обеспечения типа Microcal Origin-6.0.

При использовании программы Sigma Plot 10 для выделения фазового перехода из экспериментальной кривой сначала отрезаем область, где образец нагревается. Остается график, равномерно охлаждающий образца. На рис. 2 приведена график зависимости температуры образца от времени охлаждения при плавном охлаждении.

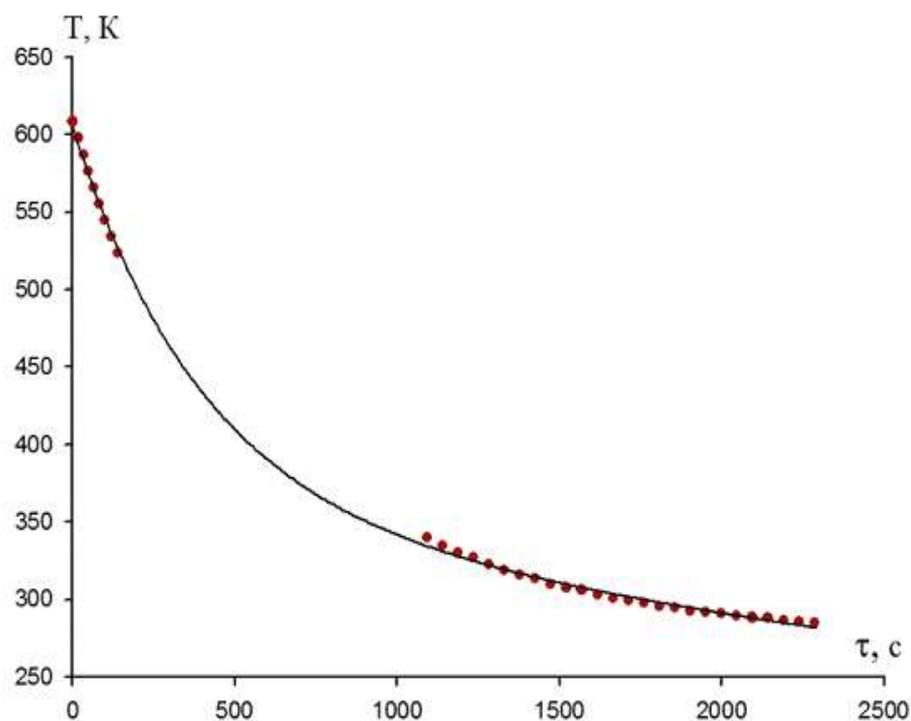


Рис. 2. Зависимость температуры образца Zn5Al+0.1 масс.% Ва от времени охлаждения с вычетом вклада фазового перехода

После, из экспериментальных кривых рис. 1 вычитаем равномерное охлаждение (рис. 2) получим кривую, связанную с фазовым переходом. Временная зависимость изменения температуры образца связанная с фазовым переходом приведена на рис. 3.

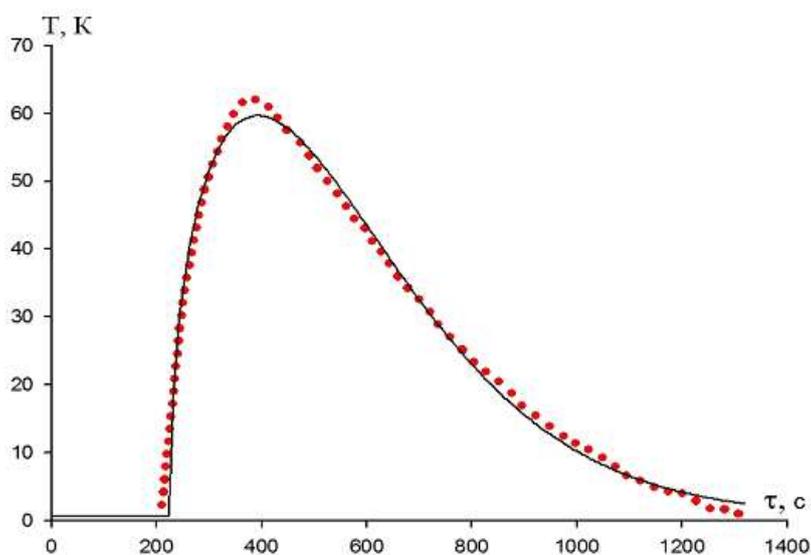


Рис. 3. Зависимость изменения температуры образца Zn5Al+0.1 масс.% Ва

Для сравнения обработка экспериментальных данных была проведена с помощью программного обеспечения Microcal Origin 6.0. На рис. 4 приведено зависимость температуры образца Zn55Al+0.05 масс.% Ва от времени охлаждения. Как видно из рисунка в зависимости температуры образца от времени охлаждения наблюдается аномальный ход. На графиках зависимости температуры образца от времени для легированных магнием и кальцием цинк-алюминиевых сплавов также нами было наблюден аномальный ход охлаждения [1,2,7,8]. Следует отметить, что такой ход охлаждения усложняет обработку результатов, так как в памяти программы кривых такого типа отсутствует. Поэтому с помощью специальной функции можно проводить базовую линию этой кривой и отделить часть нагревания, связанной с фазовым переходом первого рода от равномерного охлаждения.

Коротко рассмотрим пример обработки экспериментальной кривой охлаждения с помощью программного обеспечения Microcal Origin-6.0 [9-11].

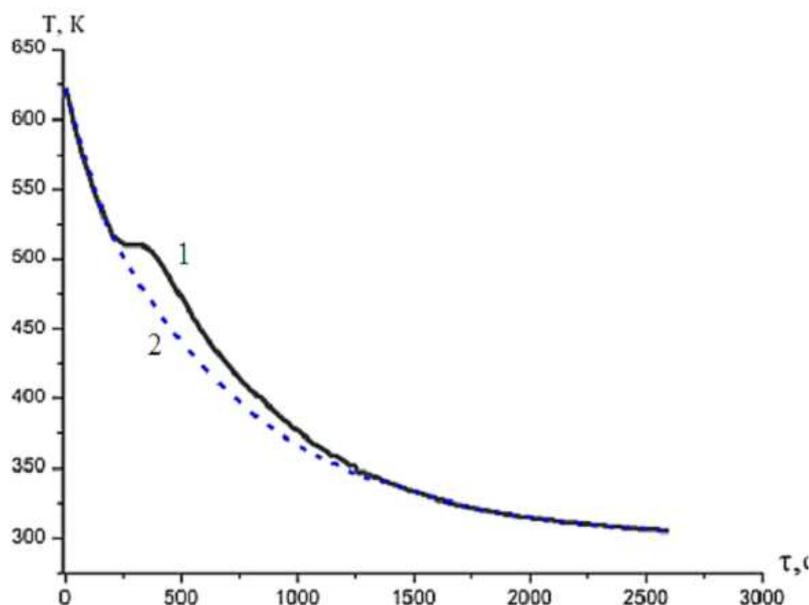


Рис. 4. Зависимость температуры образца Zn55Al+0.05 масс.% Ва от времени охлаждения: 1- экспериментальной кривой, 2- базовая линия

Обработки кривой охлаждения проводили с помощью программного обеспечения типа Microcal Origin-6.0. В интерфейс программы вводятся данные эксперимента, далее из этих данных строится график охлаждения

данного образца. Такой ход охлаждения усложняет обработку, так как в памяти программы кривых такого типа нет, но с помощью специальной функции можно проводить базовую линию этой кривой и отделить часть нагревания, связанную с фазовым переходом первого рода от равномерного охлаждения.

Разность экспериментальных кривых (кривая 1) и кривая равномерного охлаждения (кривая 2) дает нагревание, связанное с фазовым переходом. На рис. 5 приведено зависимость разности экспериментальной кривой и базовой линии легированного 0.05 масс.% барием сплава Zn55Al от времени охлаждения.

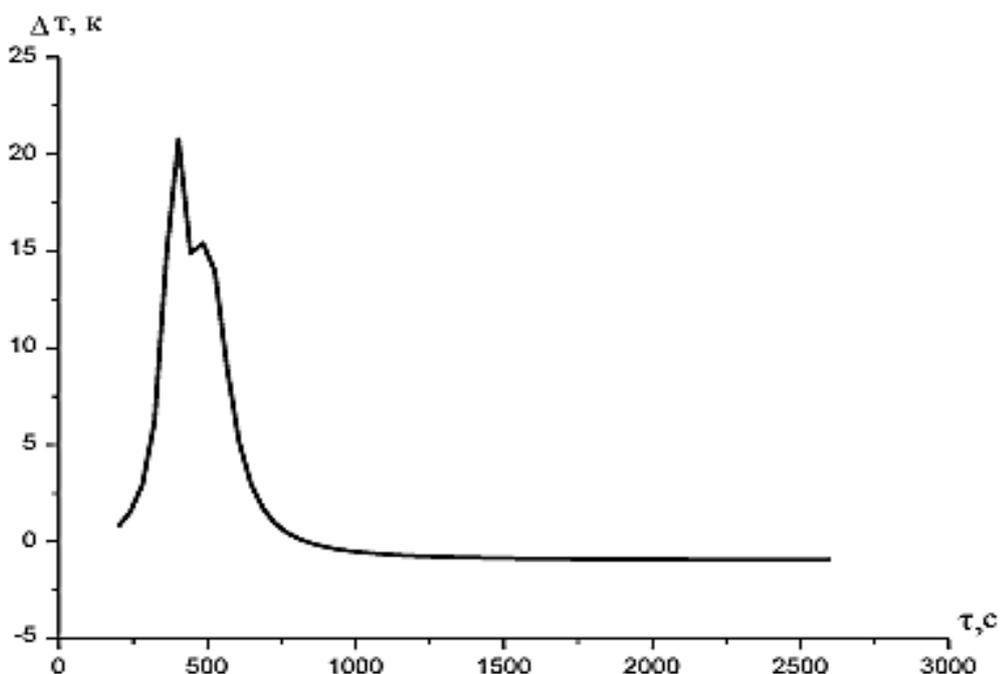


Рис. 5. Разность экспериментальных кривых и базовой линии для сплава Zn55Al+0.05 масс.% Ba.

Как видно из рис.5 кривой, связанный с фазовым переходом состоит из несколько полос, то есть наблюдается два или более процессы фазовых переходов. 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 дается информация о

площади под кривой (A), полуширине ($W=(\Delta T_c-\Delta T_0)/2$), центре (C), сдвиге (ΔT_0) и высоте пика (h).

С помощью программного обеспечения Microcal Origin 6.0. разделили эту полосу на отдельные полосы, которые показаны на рис. 6 и 7.

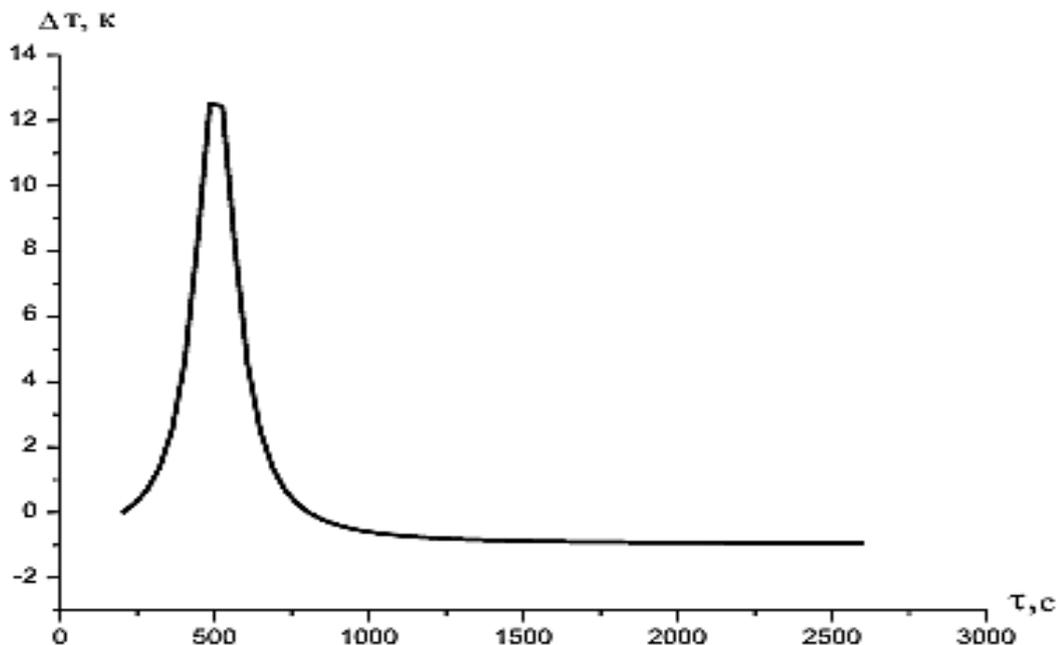


Рис.6.Зависимость приращения температуры сплава Zn55Al+0.05%Ba от времени охлаждения для второго фазового перехода

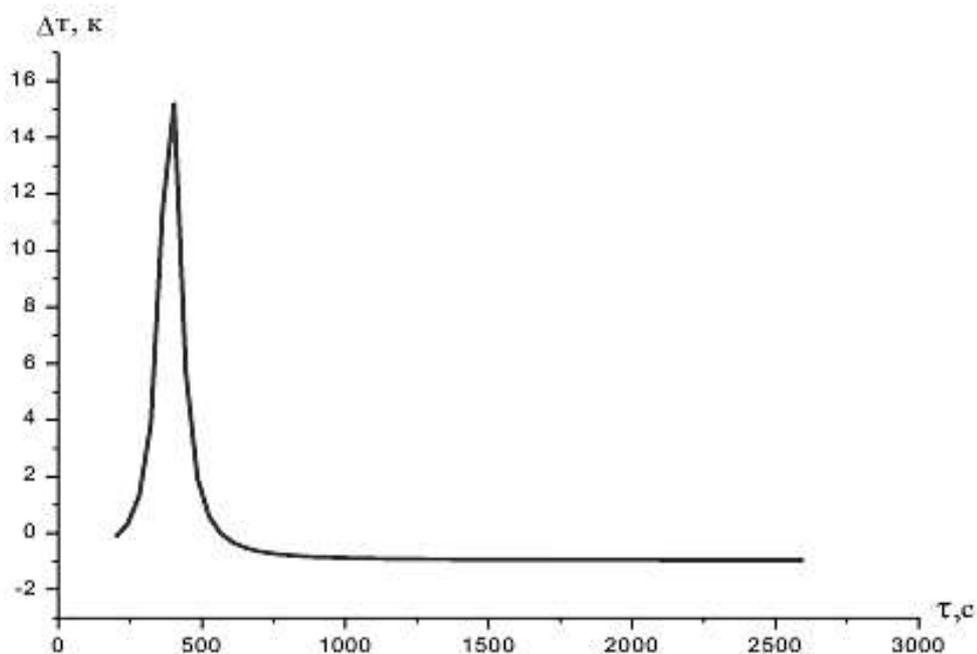


Рис.7.Зависимость приращения температуры сплава Zn55Al+0.05%Ba от времени охлаждения для второго фазового перехода

от времени охлаждения для первого фазового перехода

В табл. 1 приведены значения параметров полосы для легированных различной концентрацией (масс.%) стронцием и барием сплавов Zn55Al (1) и Zn5Al (2). В последней графе приведены значения температуры процессов фазового перехода для легированных сплавов Zn55Al и Zn5Al.

Таблица 1. Значения параметров полосы (А - площадь, С - центр,

$W = (\Delta T_c - \Delta T_0)/2$ - полуширина, Н - высота, ΔT_0 - сдвиг)

Сплав	А, К с	С, с	W, К	h, К	T _к , К
(1)+ 0.005 масс.% Ва	7474,6	535,32	267,75	17.8	529
	5126,4	375,95	129,25	25.2	655
(2)+ 0.05 масс.% Ва	2329,4	390,25	83,452	17.8	529
	3633,3	504,61	161,89	14.3	655

Для объяснения наблюдаемых процессов фазового перехода сравнили кривых охлаждения с диаграммой состояния Zn-Al. Найденные два процесса фазового перехода связано с тем, что в системе Al-Zn наблюдается два неинвариантных равновесия: эвтектическое- $J=(Al)+\beta$ при температуре 655 К и монотектоидное $\alpha_1=\alpha+\beta$ при температуре 529 К, где α и α_1 – твердые растворы на основе Al, β - твердый раствор на основе (Zn).

Наиболее удобной программой для обработки экспериментальных кривых в нашем случае оказалась OriginLab.

Базовая линия хорошо описывается уравнением

$$\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1} + \Delta T_2 e^{-\tau/\tau_2} \quad (1)$$

где $\Delta T_1, \Delta T_2$ - разность температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений, то есть при $\tau = 0, \tau_1$ и τ_2 - постоянная охлаждения для первого и второго релаксационных процессов. При обработке результатов, удалось подобрать такую зависимость температуры образца от времени, что коэффициент регрессии было не ниже 99,97%.

Формула (1) показывает, что теплота передается окружающему среду

одновременно двумя способами и количество передаваемого тепла пропорционально площади поверхности образца, разности температур тело и окружающей среды, и соответствующему коэффициенту теплоотдачи при любом механизме переноса теплоты (конвекцией или лучеиспусканием).

Дифференцируя (1) получаем уравнение для скорости охлаждения:

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

где $\Delta T_{01}/\tau_1$ и $\Delta T_{02}/\tau_2$ – соответственно амплитуды скоростей охлаждения первого и второго релаксационного процесса. Погрешность в определение скорости охлаждения при высоких температурах намного меньше, чем для скорости охлаждения при температурах близких к температуре окружающей среды.

На рис. 8 приведены зависимость ΔT_1 и ΔT_2 от времени охлаждения для легированного бариумом сплава Zn5Al:1- первый процесс; 2- второй процесс.

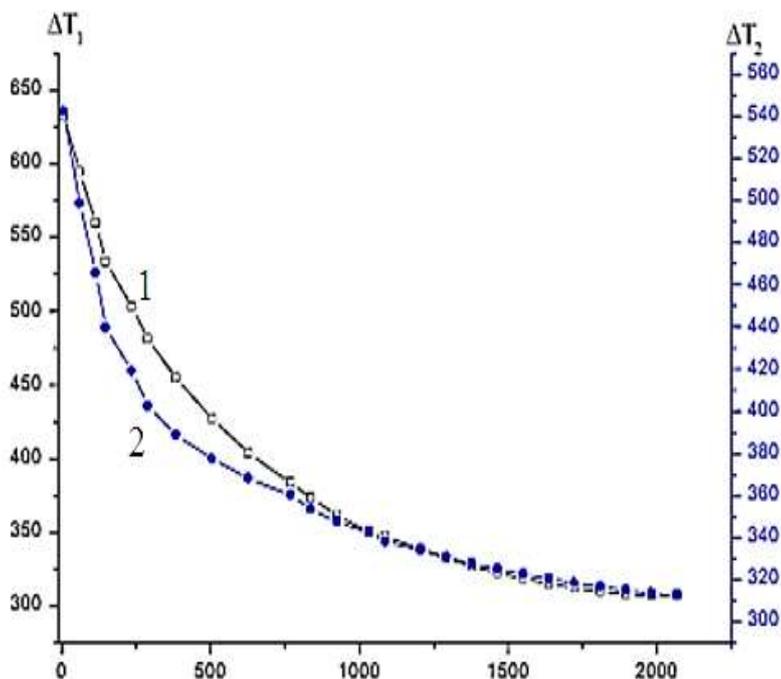


Рис. 8 Зависимость ΔT_1 и ΔT_2 от времени охлаждения для сплава Zn5Al+0.005% Ba: 1- первый процесс; 2- второй процесс

В таблице 2 приведены значения постоянные в уравнении (1) и (2).

Таблица 2. Экспериментальные значения ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 , $\Delta T_{01} / \tau_1$, $\Delta T_{02} / \tau_2$ для цинка, алюминия марки А7 и легированных сплавов Zn55Al и Zn5Al

Сплав	ΔT_{01} , К	τ_1 , с	ΔT_{02} , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01} / \tau_1$, К/с	$\Delta T_{02} / \tau_2$, К/с	T_0 , К
Al(A7)	523.3	417.0	90.7	110.0	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	0.57	0.57	299.3
(1)+ 0/005% Ba	332,1	632,3	2,2	27,4	0.52	0.80	296
(2) Zn55Al	255.2	588.2	103.3	192.3	0.43	0.54	296.3
(2)+ 0.05% Ba	317,6	820,8	21,3	24	0.39	0.88	286,5

Как видно из табл. 2 процесс конвективное охлаждение протекает медленнее, чем тепловое излучение.

Заключение

Исследованы зависимости температуры сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных стронцием и барием от времени охлаждения. Выявлено, что процесс охлаждения для этих систем имеет релаксационный характер с двумя временами релаксации. Установлено, что более быстрая релаксация связана с тепловым излучением, а медленная - с конвективным теплообменом.

На кривой охлаждения во всех исследованных системах наблюдается увеличение температуры образца, связанное с фазовыми переходами. Процесс фазового перехода наблюдается в сплавах Zn5Al и Zn55Al и становится более выраженным при их легировании. Полученные результаты полностью согласуются с диаграммой состояния Zn-Al [12-15].

Литературы:

1. З. Низомов З., Саидов Р.Х., Авезов З., Шарипов Дж.Г. - Влияние магния на теплофизические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al.- Доклады Академии наук Республики Таджикистан. Т.60. №9, 2017.-С.424-429.

2. Низомов З., Саидов Р.Х., Аvezов З., Шарипов Дж.Г.. Влияние кальция на теплофизические свойства сплавов $Zn_{5}Al$ и $Zn_{55}Al$. - Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. №4(40), 2017. - С. 62-67
3. Низомов З., Гулов Б.Н., Саидов Р.Х., Аvezов З. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения.- Вестник национального университета. -2010. - Вып. 3(59). -С.136-141.
4. Низомов З., Саидов Р.Х., Гулов Б.Н. Теплоемкость особо чистого алюминия и его сплавов.-LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.-96 с.
5. Низомов З., Саидов Р.Х., Шарипов Дж.Г. Термодинамические свойства цинк-алюминиевых сплавов легированных РЗМ.-LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018.- 96 с.
6. Мирзоев Ф.М., Низомов З., Акрамов М.Б. Теплофизические свойства алюминия различной степени чистоты и сплавов системы Al-Si. - Душанбе: Сино, 2020. - 96 с.
7. З. Низомов З., Саидов Р.Х., Шарипов Дж.Г., Гулов Б.Н. Теплофизические свойства сплавов $Zn_{5}Al$, $Zn_{55}Al$, легированных редкоземельными металлами.- Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2015. -Т.58.- №10. -С.916-921..
8. Аvezов З.И., Саидов Р.Х., Низомов З. Теплофизические свойства сплавов $Zn_{5}Al$, $Zn_{55}Al$ с элементами ПА группы. - Душанбе: Сино, 2020. - 136 с.
9. Пакет “Origin” // <http://helplab1.narod.ru/Origin.htm#bad> (11.12.2008).
10. OriginLab. Products: Origin // <http://www.originlab.com/index.aspx?s=8&lm=169> (17.10.2008).
11. Саймон Б. Там, где бессилён Excel, Origin 7 в своей стихии // http://www.pcmag.ru/issues/detail.php?ID=7867&phrase_id=1732207 (11.12.2008).
12. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996.- 996 с.

13. Коржавый П.А., Смирнова Е.А., Эйбельман И.А. и др. Природа изоструктурного спинодального распада в системе Al-Zn. - Физика твердого тела, 1997, том 39, №4.-С. 593-596.
14. Новиков И.И. Фазовые превращения в кристаллических телах. - Инженерно-физический журнал.1980. Т. 39. № 6.- С. 1118-1132.
15. Филиппов Е.С. Теория фазовых переходов. - Изв. ВУЗов, сер. Черная металлургия. 1977. № 3.- С. 119 - 126.