

УДК 669.2:669.715

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА $AlTi_{0.1}$ СО СТРОНЦИЕМ

© 2023 г. И. Н. Ганиев<sup>1</sup>\*, Р. Дж. Файзуллоев<sup>2</sup>, Ф. Ш. Зокиров<sup>3</sup>, Н. И. Ганиева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>2</sup>Институт энергетики Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>3</sup>Таджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

\*E-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В работе определяется теплоемкость алюминиевого проводникового сплава  $AlTi_{0.1}$  ( $Al + 0.1$  мас. %  $Ti$ ) со стронцием в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из особо чистого алюминия марки А5N (99.999%  $Al$ ). Получены уравнения, описывающие скорости охлаждения образцов сплава  $AlTi_{0.1}$  со стронцием и эталона. По рассчитанным величинам скоростей охлаждения образцов сформированы уравнения температурной зависимости теплоемкостей сплавов и эталона. Интегрированием удельной теплоемкости вычислены температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса исследуемого сплава. Теплоемкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава  $AlTi_{0.1}$  с ростом концентрации стронция уменьшаются, а от температуры увеличиваются, значение энергии Гиббса при этом имеет обратную зависимость.

DOI: 10.31857/S0040364423030110

### ВВЕДЕНИЕ

Исходя из анализа научно-технической литературы, в настоящее время для изготовления неизолированных силовых проводов линии электропередач на отечественных заводах преимущественно используется алюминиевая катанка (диаметром 9–19 мм) из сплавов технически чистого алюминия марок А5Е и А7Е. Алюминий по электропроводности среди всех известных металлов занимает четвертое место после серебра, меди и золота. Электропроводность отожженного алюминия составляет приблизительно 62% IACS<sup>1</sup> электропроводности отожженной стандартной меди, которая при 20°C принимается за 100% IACS. Однако благодаря малому удельному весу алюминий имеет проводимость на единицу массы в 2 раза большую, чем медь. Это свойство алюминия дает представление об экономической выгоде применения его в качестве материала для проводников. При равной проводимости (одна и та же длина) алюминиевый проводник имеет площадь поперечного сечения на 60% большую, чем медный, а масса его составляет только 48% массы меди. В соответствии с ГОСТ 13843-78 катанка АКЛП, производимая на литейно-прокатных агрегатах, имеет сравнительно низкую прочность и удельное элект-

росопротивление, равное 0.0282 Ом мм<sup>2</sup>/м, что в 1.62 раза больше электросопротивления меди [1]. При этом максимально возможная рабочая температура такой катанки не превышает 100°C. Недостаток электропроводности алюминия по сравнению с медными проводами можно компенсировать увеличением токопроводящей жилы, однако такой прочности и термостойкости недостаточно, чтобы обеспечить надежную работу линий, исключая обрывы. В связи с этим современные исследования направлены на поиск способов упрочнения и повышения термической устойчивости алюминиевой катанки [1].

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100°C. Повышение механической прочности алюминия возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая заметное снижение электропроводности [1].

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показали, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих

<sup>1</sup> Международным стандартом отожженной меди.

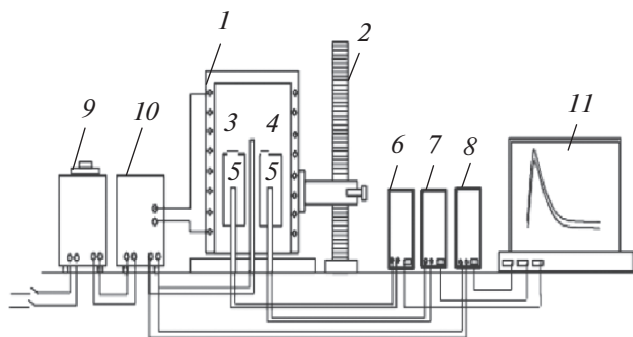


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения.

элементов: Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Эти элементы существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменения электропроводности [2–6].

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам [2, 7, 8]. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение исходного зерна сплава. Вводимая в алюминий в качестве модификатора добавка, в данном случае титан, должна удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава; температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия. Кроме того, необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [9–13].

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок стронция на температурные зависимости удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (Al + 0.1 мас. % Ti).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы для исследования синтезировались в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) в интервале температур 800–850°C из алюминия марки А5 (ГОСТ 110669-01), титана марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) в виде лигатуры с алюминием и стронция металлического марки СтМ-1 (ТУ 48-4-173-72). Лигатура алюминия с 2 мас. % титана предварительно изготавливалась в ваку-

умной печи сопротивления типа СНВ 2.4.2/16. Из полученных далее в шахтной печи сопротивления СШОЛ сплавов в графитовую изложницу отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Алюминиевый проводниковый сплав AlTi0.1 со стронцием подвергался химическому анализу на содержание основных компонентов и примесей в Центральной заводской лаборатории Алюминиевой компании ГУП “ТалКо”. Содержание стронция в сплаве колебалось от 0.01 до 0.5 мас. %. Состав полученных сплавов контролировался также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследовались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.).

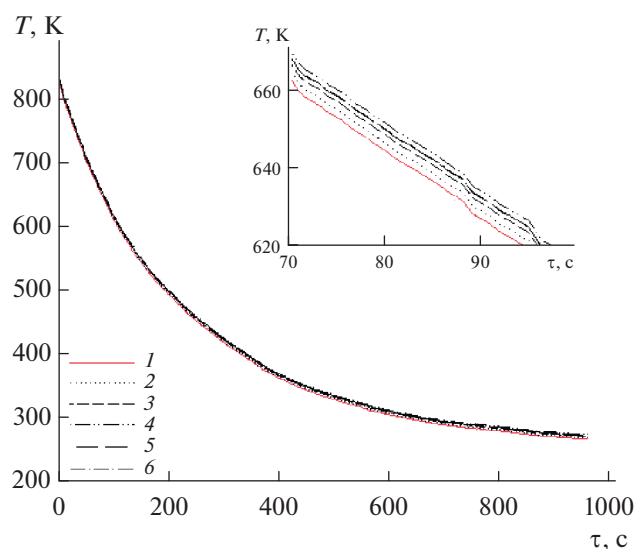
Как известно [14–18], теплоемкость твердых тел в режиме охлаждения определяется по уравнению

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (1)$$

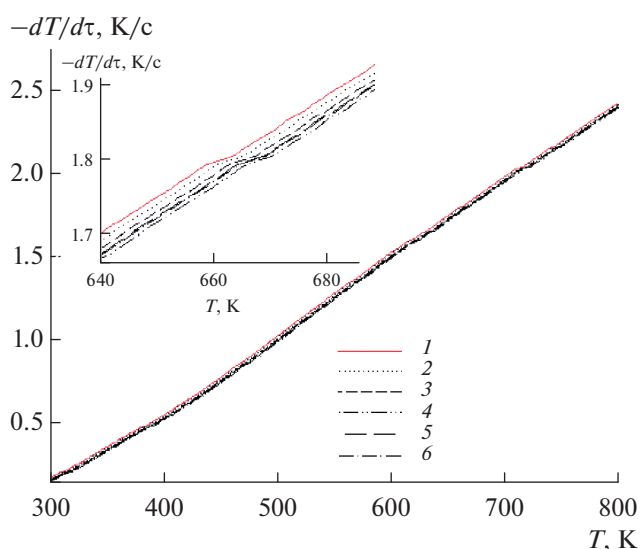
где  $m_1 = \rho_1 V_1$  – масса эталона;  $m_2 = \rho_2 V_2$  – масса исследуемого образца;  $(dT/d\tau)_1$ ,  $(dT/d\tau)_2$  – скорости охлаждения образцов из эталона и исследуемых сплавов при данной температуре. Для определения скорости охлаждения строятся кривые охлаждения образцов.

Теплоемкость измерялась по методике, описанной в работах [19–23], на установке, схема которой представлена на рис. 1. Электропечь 1 смонтирована на стойке 2, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелка показывает направление перемещения). Образец 3 и эталон 4 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары 5. Концы термопар подведены к цифровым термометрам “Digital Multimeter DI9208L” (6–8).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 9, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 10. По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Образец и эталон нагреваются в электропечи до нужной температуры, которая контролируется по показаниям цифровых термометров на компьютере 11. Образец и эталон одновременно извлекаются из электропечи, и с этого момента фиксируется их температура. Показания цифровых термометров записываются на компьютер через каждые 10 с до охлаждения образца и эталона ниже комнатной температуры.



**Рис. 2.** Графики изменения температуры во времени при охлаждении образцов эталона (1) и исследуемых сплавов: 2 – AlTi0.1, 3 – AlTi0.1 + 0.01 мас. % стронция, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.



**Рис. 3.** Графики изменения скорости охлаждения от температуры при охлаждении образцов эталона (1) и исследуемых сплавов: 2 – AlTi0.1, 3 – AlTi0.1 + 0.01 мас. % стронция, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

Обработка результатов измерений и построение графиков производились с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Коэффициент корреляции составил  $R > 0.998$ , что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Относительная ошибка измерения теплоемкости в интервале от 40 до 400°C составила  $\pm 1\%$ , а выше 400°C –  $\pm 2.5\%$  [24, 25].

Полученные кривые охлаждения образцов сплавов описываются уравнением вида

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

где  $a, b, p, k$  – постоянные для данного образца,  $\tau$  – время охлаждения.

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 2. В общем случае полученные графики температуры  $T$  от времени охлаждения  $\tau$  для образцов алюминиевого сплава AlTi0.1 со стронцием показывают не-

прерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением или переходом, не обнаружено.

Дифференцируя уравнение (2) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

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

Кривые скоростей охлаждения образцов (рис. 3) описываются уравнением (3). Обработкой экспериментальных кривых скоростей охлаждения образцов получены значения  $a, b, p, k$  в (3), которые представлены в табл. 1.

С использованием экспериментальных данных по скоростям охлаждения образцов по уравнению (1) вычислялась удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 со стронцием и эта-

**Таблица 1.** Значения коэффициентов  $a, b, p, k$  в уравнении (2) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 со стронцием и эталона (Al A5N)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	$a, K$	$b \times 10^{-3}, c$	$p, K$	$k \times 10^{-4}, c$
0.0	495.45	4.94	321.62	2.24
0.01	495.52	4.94	323.66	2.22
0.05	495.60	4.94	326.62	2.20
0.1	495.29	4.94	325.19	2.22
0.5	495.31	4.94	325.59	2.22
Эталон	495.26	4.94	319.82	2.26

**Таблица 2.** Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг К)) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 со стронцием и эталона (Al A5N)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	903.33	949.02	991.11	1035.04	1086.25	1150.21
0.01	903.27	946.56	986.45	1028.38	1077.79	1140.15
0.05	903.03	946.32	986.21	1028.14	1077.55	1139.91
0.1	902.73	945.61	985.03	1026.37	1075.12	1136.65
0.5	900.34	943.22	982.63	1023.98	1072.72	1134.26
Эталон	903.70	949.58	991.97	1036.35	1088.21	1153.00

**Таблица 3.** Значения коэффициентов  $c, d, g, f$  в уравнении (4) для сплава AlTi0.1 со стронцием и эталона (Al A5N)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	$c$ , Дж/(кг К)	$d$ , Дж/(кг К <sup>2</sup> )	$g \times 10^{-7}$ , Дж/(кг К <sup>3</sup> )	$f \times 10^{-7}$ , Дж/(кг К <sup>4</sup> )	$R$
0.0	690.11	1.01	-12.7	9.08	0.9999
0.01	698.45	0.98	-12.6	9.08	0.9998
0.05	698.21	0.98	-12.6	9.08	0.9998
0.1	698.89	0.97	-12.6	9.05	0.9998
0.5	696.50	0.97	-12.6	9.05	0.9998
Эталон	690.35	1.01	-12.7	9.13	1.0

лона. Результаты с шагом 100 К представлены в табл. 2 и на рис. 4. Теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с ростом температуры увеличивается, а с увеличением концентрации стронция уменьша-

ется. Полученные значения теплоемкости для особо чистого алюминия (эталона) совпадают с данными, приведенными в справочнике [26].

После проведения полиномиальной регрессии получено следующее общее уравнение, описывающее температурную зависимость удельной теплоемкости сплава AlTi0.1 со стронцием:

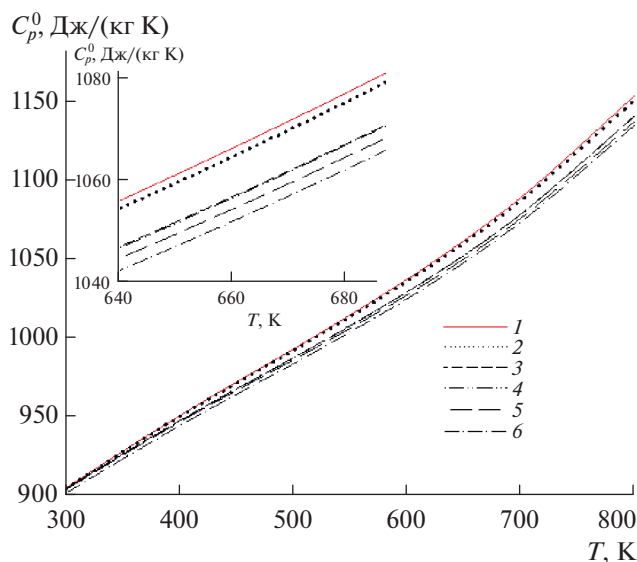
$$C_p^0 = c + dT + gT^2 + fT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов  $c, d, g, f$  в уравнении (4) представлены в табл. 3.

С использованием значений удельной теплоемкости и скоростей охлаждения образцов вычислялись коэффициенты теплоотдачи сплава AlTi0.1 со стронцием по уравнению

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

где  $T$  и  $T_0$  – температуры образца и окружающей среды;  $S, m$  – площадь поверхности и масса образца соответственно. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AlTi0.1 со стронцием представлена на рис. 5. Видно, что добавки стронция несколько уменьшают коэффициент теплоотдачи исходного сплава AlTi0.1.



**Рис. 4.** Температурные зависимости теплоемкости эталона (1) и исследуемых сплавов: 2 – AlTi0.1, 3 – AlTi0.1 + 0.01 мас. % стронция, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

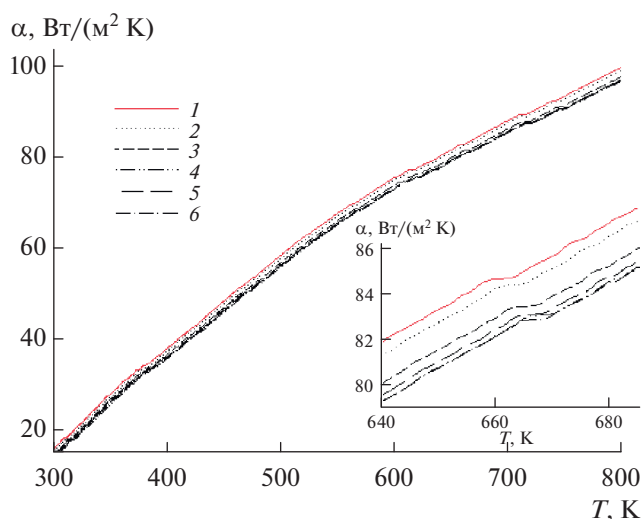


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи эталона (1) и исследуемых сплавов: 2 – AlTi0.1, 3 – AlTi0.1 + 0.01 мас. % стронция, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

При получения температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовалось уравнение (4):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = c(T - T_0) + \frac{d}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{g}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{f}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (6)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = c \ln \frac{T}{T_0} + d(T - T_0) + \frac{g}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{f}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (7)$$

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

где  $T_0 = 298.15$  К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (6)–(8) для сплава AlTi0.1 со стронцием представлены в табл. 4.

Таблица 4. Температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава AlTi0.1 со стронцием и эталона (Al A5N)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	T, К					
	$H^0(T) - H^0(T_0^*)$ , кДж/кг					
	300	400	500	600	700	800
0.0	1.6703	94.3405	191.3547	292.6241	398.6054	510.2997
0.01	1.6702	94.2129	190.8693	291.5711	396.7948	507.5614
0.05	1.6698	94.1885	190.8210	291.4989	396.6986	507.4413
0.1	1.6692	94.1380	190.6761	291.2069	396.1969	506.6557
0.5	1.6648	93.8944	190.1932	290.4848	395.2357	505.4553
Эталон	1.6709	94.3869	191.4710	292.8481	398.9913	510.9213
	$S^0(T) - S^0(T_0)$ , кДж/(кг К)					
0.0	0.0056	0.2719	0.4881	0.6726	0.8359	0.9850
0.01	0.0056	0.2715	0.4870	0.6705	0.8326	0.9804
0.05	0.0056	0.2714	0.4869	0.6703	0.8324	0.9802
0.1	0.0056	0.2713	0.4865	0.6697	0.8315	0.9789
0.5	0.0055	0.2706	0.4853	0.6681	0.8294	0.9765
Эталон	0.0056	0.2719	0.4884	0.6731	0.8367	0.9860
	$G^0(T) - G^0(T_0^*)$ , кДж/кг					
0.0	-0.0052	-14.406	-52.732	-110.988	-186.565	-277.708
0.01	-0.0052	-14.393	-52.647	-110.740	-186.042	-276.790
0.05	-0.0052	-14.389	-52.634	-110.712	-185.995	-276.721
0.1	-0.0052	-14.383	-52.603	-110.633	-185.839	-276.453
0.5	-0.0051	-14.345	-52.467	-110.351	-185.371	-275.764
Эталон	-0.0052	-14.412	-52.759	-111.054	-186.690	-277.922

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований температурной зависимости теплоемкости алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 со стронцием установлено, что с ростом температуры теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов растут, а по мере увеличения концентрации стронция в сплаве уменьшаются. Энергия Гиббса с ростом температуры уменьшается, а с увеличением концентрации стронция увеличивается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров М.В., Лисовская Т.Д.* Влияние различных элементов на электропроводность, твердость и температуру рекристаллизации алюминия марки АВ000 // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1965. № 3. С. 51.
2. *Мальцев М.В.* Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.
3. *Zhang L., Palm M., Stein F., Sauthoff G.* Formation of Lamellar Microstructures Al-rich TiAl Alloys between 900 to 1100°C // J. Intermetallics. 2001. V. 9. P. 229.
4. *Palm M., Zhang L., Stein F., Sauthoff G.* Phase and Phase Equilibria in the Al-rich Part of the Al–Ti System Above 900°C // J. Intermetallics. 2002. V. 10. № 6. P. 523.
5. *Nakano T., Negishi A., Hayashi K., Umakoshi Y.* Ordering Process of Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>, h-Al<sub>2</sub>Ti and r-Al<sub>2</sub>Ti with FCC-base Long-period Superstructures in Rapid Solidified Al-rich TiAl Alloys // J. Acta Mater. 1999. V. 47. № 4. P. 1091.
6. *Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U. et al.* The Al–V–Nb–Ti System. III. Thermodynamic Reevaluation of the Constituent Binary System Al–Ti // J. Alloys Compd. 2008. V. 465. № 1–2. P. 64.
7. *Куцова В.З., Погребна Н.Е., Хохлова Т.С.* Алюміній та сплави на його основі: навч. посібник. Дніпропетровськ: Пороги, 2004. 135 с.
8. *Оно А.* Затвердевание металлов. М.: Металлургия, 1980. 147 с.
9. *Benci J.T., Ma J.C., Feist F.* Evaluation of the Intermetallic Compound Al<sub>2</sub>Ti for Elevated-temperature Application // Mater. Sci. Eng. A. 1995. V. 192. P. 38.
10. *Wu Z.L., Pope D.P.* L1<sub>2</sub> Al<sub>3</sub>Ti-based Alloys with Al<sub>2</sub>Ti Precipitates – I. Structure and Stability of the Precipitates // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. № 2. P. 509.
11. *Wu Z.L., Pope D.P.* L1<sub>2</sub> Al<sub>3</sub>Ti-based Alloys with Al<sub>2</sub>Ti Precipitates – II. Deformation Behavior of Single Crystals // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. № 2. P. 519.
12. *Sturm D., Heilmaier M., Saage H. et al.* Creep Strength of Centrifugally Cast Al-rich TiAl Alloys // J. Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 51–511. P. 373.
13. *Деменов А.О., Ганеев А.А., Деменов О.Б., Кулаков Б.А.* Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминиды титана // Вестн. ЮжУрГУ. Сер. Металлургия. 2013. № 1. С. 95.
14. *Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э.* Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. М.: ООП; Физ. фак. МГУ, 2012. 23 с.
15. *Булкин П.С., Попова И.И.* Общий физический практикум: молекулярная физика. Учеб. пособ. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 52.
16. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. Учеб. пособ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 368 с.
17. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. В 5-ти т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2006. 544 с.
18. *Кикоин И.К., Кикоин А.К.* Молекулярная физика. СПб.: Лань, 2008. 484 с.
19. *Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.Ю.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb–Ca // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 138.
20. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф.* Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК12М2 // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 867.
21. *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. 22.
22. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов Ю.С., Кабутов К.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава Al + 4.5% Fe, легированного оловом // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50.
23. *Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием // Изв. вузов. Материалы электронной техники., 2018. Т. 21. № 1. С. 35.
24. *Герашенко Ю.А., Гордов А.Н., Лах Р.И., Ярышев Н.Я.* Температурные измерения. Спр. Киев: Наукова думка, 1984. 495 с.
25. *Гортышов Ю.Ф., Дресвянников Ф.Н., Иднатулин Н.С.* Теория и техника теплофизического эксперимента. М.: Энергоатомиздат, 1993. 448 с.
26. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Металлургия, 1984. 384 с.