

УДК 544.723

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlCu4.5Mg1 , ЛЕГИРОВАННОГО БАРИЕМ

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹*, Р. С. Шоназаров², А. Элмурод³, У. Н. Файзуллоев⁴¹Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, г. Душанбе, Таджикистан²Бохтарский государственный университет им. Н. Хусрава, г. Бохтар, Таджикистан³Дангаринский государственный университет, г. Дангара, Таджикистан⁴Филиал Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСЦ», г. Душанбе, Таджикистан

*E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены результаты экспериментального определения теплоемкости алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, и расчета температурных зависимостей изменений термодинамических функций данного сплава. Исследования температурной зависимости теплоемкости сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot 10.0. Установлены виды полиномов температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) исследуемого сплава и эталона (Al марки А5N), которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти изменения. Показано, что с увеличением содержания бария теплоемкость исходного сплава уменьшается. Энтальпия и энтропия сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, с ростом температуры растут, а с увеличением содержания бария уменьшаются. Значения энергии Гиббса обладают обратной зависимостью.

DOI: 10.31857/S0040364423050058

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сплавы на основе алюминия являются, как правило, многокомпонентными, гетерофазными системами, основы которых составляют твердые растворы замещения. Растворяясь в твердом алюминии, атомы легирующих элементов замещают атомы алюминия в узлах кристаллической решетки, что приводит к его упрочнению. Однако растворимость большинства легирующих элементов в алюминии при комнатной температуре мала и механические свойства сплавов в литом состоянии низкие. Для повышения прочности отливки из алюминиевых сплавов они подвергаются упрочняющей термической обработке: закалке с последующим искусственным старением. Оптимальное легирование в сочетании с эффективными режимами термической обработки позволяет получать сплавы с различными свойствами, в том числе высокопрочные [1, 2].

С точки зрения современной теории металлических сплавов факторами, влияющими на характер взаимодействия, а следовательно, и на упрочнение сплавов, являются положение элементов в Периодической системе, их валентность, атомный радиус, тип и параметр кристаллической решетки,

электроотрицательность, температура плавления и кипения, потенциал ионизации, теплота образования, энергетическое состояние кристаллической решетки, диффузионная подвижность элементов, различные структурные, а также технологические факторы и т.д. [3].

Необходимо отметить также большое влияние на прочностные свойства алюминиевых сплавов ряда технологических факторов (скорость кристаллизации отливки, режимы термической обработки и др.), которые могут сильно изменять фазовый состав, а также величину и характер расположения структурных составляющих. Изменяя те или иные технологические параметры, можно воздействовать и на структурные, и на физико-химические характеристики сплава, что обуславливает изменение его прочностных свойств [2].

Таким образом, высокая прочность, которая может быть достигнута в результате легирования и термической обработки сплавов, определяется: 1) типом кристаллической решетки твердого раствора; 2) прочностью, количеством, дисперсностью и формой выделений, их кристаллической структурой; 3) типом связи с матрицей, т.е. наличием коге-

рентных напряжений и поверхности раздела между выделениями и матрицей [3, 4].

В настоящее время основная масса алюминия используется в строительстве, электротехнике, мелiorации, при изготовлении тары, посуды и т.д. Малый удельный вес, хорошая обрабатываемость давлением, высокие электропроводность и коррозионная стойкость, теплопроводность обеспечили алюминию и его сплавам широкие сферы применения [3, 4]. Одним из представителей алюминиевых сплавов, которые широко применяются в современном самолетостроении, является сплав Д16, относящийся к дуралюминам [5, 6].

В литературе отсутствуют сведения о влиянии щелочноземельных металлов на структуру и свойства сплавов типа дуралюмин.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки бария на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 типа дуралюмин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из методов, позволяющих 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–Римана.

При охлаждении в равных условиях скорости охлаждения образцов из разных материалов соотносятся обратно пропорционально их теплоемкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоемкостей и теплотам плавления используется эталонный образец из материала с известной теплоемкостью.

Для двух образцов одинакового размера при допущении, что площади их поверхностей и коэффициенты теплоотдачи равны $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, теплоемкость определяется по формуле

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

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго образца; $C_{p_1}^0$ – теплоемкость эталона; $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ – скорости охлаждения образцов из эталона и исследуемых сплавов при данной температуре.

Правомочность использования данного уравнения подтверждена в работах [7–9].

Для определения скорости охлаждения строятся кривые охлаждения исследуемых образцов в виде

зависимостей температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, осуществлялось по методике, описанной в работах [10–15].

Исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Схема установки для измерения теплоемкости твердых тел включает следующие узлы. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру “Digital Multimeter DI9208L” 7–9, который фиксирует изменение температуры образцов при их охлаждении.

Электропечь запускается с помощью лабораторного автотрансформатора 1, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Образец и эталон вдвигаются в электропечь и нагреваются до нужной температуры при контроле температуры по показаниям цифровых термометров на компьютере 10. Образец и эталон одновременно выдвигаются из электропечи, и с этого момента фиксируется температура. Показания цифрового термометра записываются на компьютер через каждые 10 с до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C.

Для получения исследуемых сплавов при температурах 750–800°C использовалась шахтная печь сопротивления типа СШОЛ. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Для изучения влияния добавок бария на теплофизические свойства алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 получены серии сплавов с содержанием бария в диапазоне 0.05–1.0 мас. %. Из полученных сплавов в графитовую изложницу заданной формы отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм для исследования теплоем-

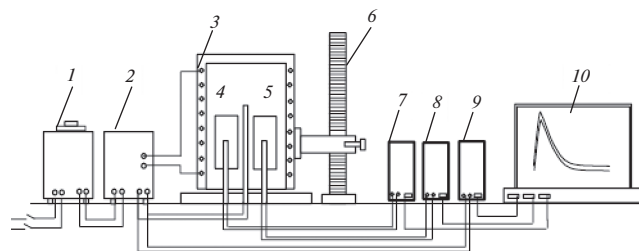


Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения.

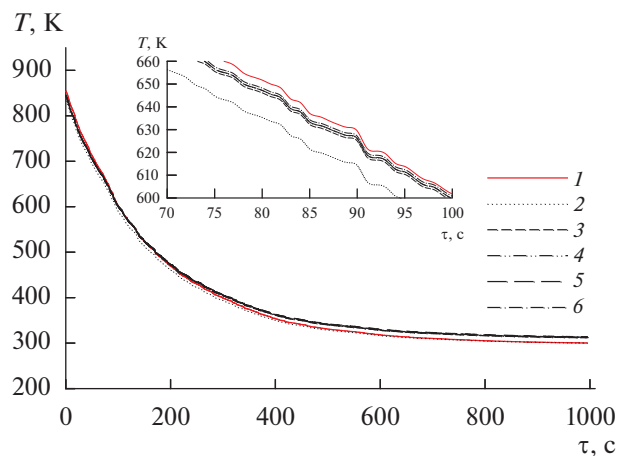


Рис. 2. График зависимостей температуры от времени охлаждения образцов эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg , 3 – $\text{AlCu4.5Mg} + 0.05\% \text{ Ba}$, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

кости. Химический состав синтезированных сплавов контролировался в центральной заводской лаборатории ГУП “Таджикская алюминиевая компания”, а также сравнением массы шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 с барием представлены на рис. 2. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°C составляла $\pm 1\%$, а выше 400°C – $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике составляет 4%, в настоящей работе погрешность не превышала 1%. Обработка результатов производилась в программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

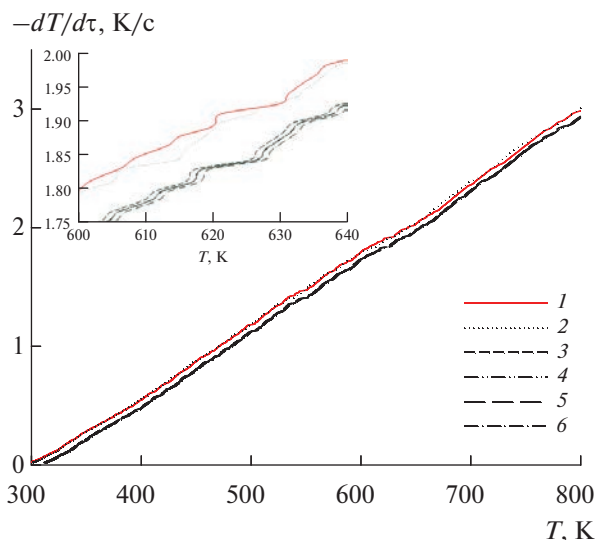


Рис. 3. График изменения скорости охлаждения от температуры образцов эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg , 3 – $\text{AlCu4.5Mg} + 0.05\% \text{ Ba}$, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов (рис. 2) 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 (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

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

Значения коэффициентов a, b, p, k , в уравнении (3) для исследованных образцов приведены в табл. 1. Кривые зависимостей скоростей охлаждения от температуры для образцов из алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, представлены на рис. 3.

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (3) для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, и эталона (Al марки A5N)

Содержание бария в сплаве, мас. %	a , К	$b \times 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \times 10^{-4}$, c^{-1}
0.0	517.43	6.13	312.89	4.48
0.05	517.44	6.13	323.68	4.32
0.1	517.44	6.13	324.68	4.31
0.5	517.44	6.13	324.78	4.31
1.0	517.44	6.13	325.78	4.29
Эталон	540.10	6.12	315.19	5.61

Далее по рассчитанным значениям скоростей охлаждения образцов по уравнению (1) вычислялась удельная теплоемкость сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Al марки А5N)

$$C_p^0 = f + gT + nT^2 + qT^3. \tag{4}$$

Значения коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоемкости (4) для сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, представлены в табл. 2.

Результаты расчета теплоемкости исследуемого сплава по формулам (1), (4) с шагом 100 К представлены в табл. 3 и на рис. 4. Как видно, теплоемкость сплавов с ростом температуры растет, а с увеличением содержания бария уменьшается.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных скоростей охлаждения образцов вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, по формуле

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

где T, T_0 (=298.15 К) – температуры образца и окружающей среды; S, m – площадь поверхности и масса образца соответственно.

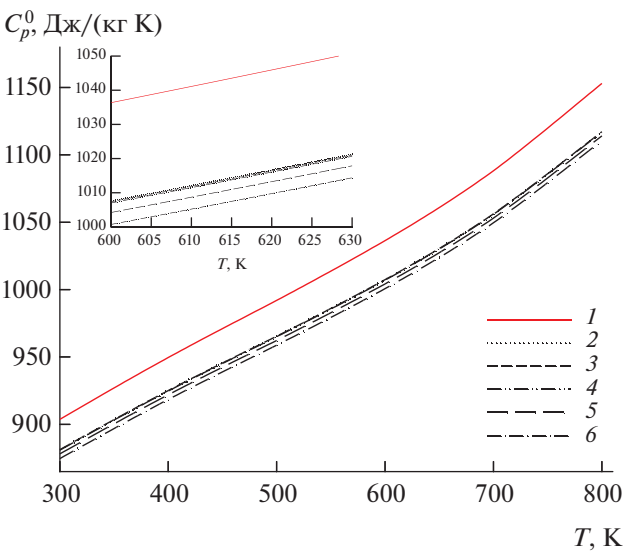


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ва, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

На рис. 5 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, в зависимости от температуры. Добавка бария уменьшает коэффициент теплоотдачи сплава AlCu4.5Mg1.

Таблица 2. Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

Содержание бария в сплаве, мас. %	f , Дж/(кг К)	g , Дж/(кг К ²)	$n \times 10^{-3}$, Дж/(кг К ³)	$q \times 10^{-5}$, Дж/(кг К ⁴)	$R_{\text{корр}}$
0.0	676.60	9.71	−1.22	8.69	0.999
0.05	676.21	9.75	−1.23	8.70	0.999
0.1	675.89	9.76	−1.23	8.68	0.999
0.5	677.22	9.69	−1.23	8.75	0.999
1.0	672.16	9.94	−1.27	8.91	0.999
Эталон	690.35	10.1	−1.27	9.13	1.0

Таблица 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг К)) алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

Содержание бария в сплаве, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	881.57	925.42	965.73	1007.71	1056.57	1117.53
0.05	881.49	925.08	964.96	1006.32	1054.42	1114.45
0.1	881.42	925.04	964.88	1006.17	1054.11	1113.90
0.5	880.84	924.02	963.59	1004.82	1052.94	1113.22
1.0	880.12	923.58	963.04	1003.82	1051.27	1110.75
Эталон	903.70	949.58	991.97	1036.36	1088.21	1153.00

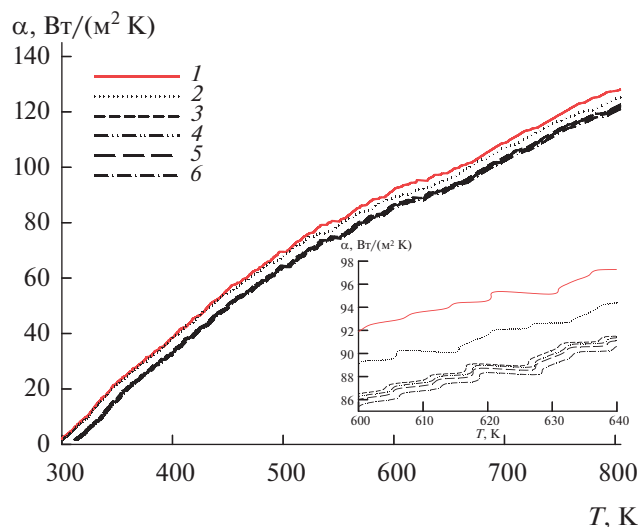


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ba, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

Для расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава использовались интегралы от удельной теплоемкости (4):

$$\begin{aligned}
 H^0(T) - H^0(T_0) &= a(T - T_0) + \\
 &+ \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \\
 S^0(T) - S^0(T_0) &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \\
 &+ \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3), \\
 G^0(T) - G^0(T_0) &= H^0(T) - H^0(T_0) - \\
 &- T[S^0(T) - S^0(T_0)].
 \end{aligned}$$

Результаты расчета изменений термодинамических функций сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, представлены в табл. 4. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются, добавки бария в сплав вызывают обратный эффект.

Таблица 4. Температурные зависимости изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

T, К	Эталон	Содержание бария в сплаве, мас. %				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
	$H^0(T) - H^0(T_0)$, кДж/кг					
300	1.671	1.630	1.629	1.629	1.623	1.623
400	94.387	92.031	91.995	91.959	91.676	91.610
500	191.471	186.596	186.526	186.455	185.892	185.699
600	292.848	285.233	285.127	285.022	284.179	283.756
700	398.991	388.367	388.227	388.087	386.966	386.179
800	510.921	496.950	496.775	496.600	495.199	493.905
$S^0(T) - S^0(T_0)$, кДж/(кг К)						
300	0.0056	0.0054	0.00545	0.0054	0.0054	0.0054
400	0.2719	0.2652	0.2651	0.2650	0.2642	0.26400
500	0.4884	0.4761	0.4758	0.4757	0.4743	0.4738
600	0.6732	0.6558	0.6555	0.6553	0.6533	0.6524
700	0.8367	0.8147	0.8144	0.8141	0.8117	0.8102
800	0.9860	0.9596	0.9592	0.9588	0.9561	0.9540
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг						
300	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
400	-14.412	-14.055	-14.049	-14.044	-14.001	-13.991
500	-52.759	-51.436	-51.416	-51.397	-51.239	-51.198
600	-111.054	-108.238	-108.197	-108.156	-107.827	-107.721
700	-186.690	-181.902	-181.834	-181.766	-181.220	-180.998
800	-277.922	-270.708	-270.608	-270.507	-269.705	-269.305

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полиномы температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 , легированного барием, с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0.999$.

2. Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава показывают, что легирующий компонент в исследованном концентрационном интервале (0.05–1.0 мас. %) уменьшает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов увеличивается.

3. Установлен рост теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии с увеличением температуры и уменьшение энергии Гиббса для исследованных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Строганов Г.Б.* Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
2. *Келли А., Никлсон Р.* Дисперсионное твердение. М.: Металлургия, 1966. 300 с.
3. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Спр. / Под ред. Фридляндера И.Н. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.
4. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Алюминиевые сплавы типа дуралюмин. М.: Металлургия, 1984. 240 с.
5. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы. Спр. рук. М.: Металлургия, 1972. 552 с.
6. *Фридляндер И.Н.* Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 207 с.
7. *Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабатзе Д.Э.* Измерение теплоемкости и теплоты плавления металлом охлаждения. Учеб. пособ. М.: ООП Физфак МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 52 с.
8. *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: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2015. 42 с.
9. *Рогачев Н.М., Гусева С.И.* Определение удельной теплоемкости твердых тел: Метод. указ. к лаб. работе № 1–23. Самара: Самарск. гос. аэрокосм. ун-т им. акад. С.П. Королева, 2012. 14 с.
10. *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. 26.
11. *Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш.* Влияние меди на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинца // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 55.
12. *Ганиев И.Н., Норова М.Т., Эшов Б.Б., Иброхимов Н.Ф., Иброхимов С.Ж.* Влияние добавок скандия на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 25.
13. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К.* Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50.
14. *Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием // Изв. вузов. Матер. электр. техники. 2018. Т. 21. № 1. С. 35.
15. *Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Одиназова Х.О., Сафаров А.Г., Джайлов Дж.Х.* Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2020. № 3. С. 4.