

УДК 669.45.018.8.24/884

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ ТИПА ДЮРАЛЮМИНИЙ

© 2024 г. И. Н. Ганиев^{1, *}, С. С. Савдуллоева¹, С. У. Худойбердизода^{2, **}

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
пр. С. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

²Таджикский национальный университет, пр. Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

**e-mail: saidmir010992@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

В работе приведены результаты исследования удельной теплоемкости алюминиевого сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном в режиме охлаждения в диапазоне 300–800 К. Получены полиномы, описывающие скорости охлаждения указанного сплава с лантаном и эталона. По экспериментально найденным скоростям охлаждения сплавов и эталона, зная их массы, были установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости, которые описываются четырехчленным уравнением. Используя интегралы удельной теплоемкости, установили полиномы температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов. Полученные зависимости показывают, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, при этом от содержания лантана в сплаве наблюдается обратная зависимость.

Ключевые слова: алюминиевый сплав $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий, лантан, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0002337X24070125, EDN: LQRFGO

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые деформируемые сплавы являются основными конструкционными материалами в самолетостроении, а также широко используются в других отраслях промышленности. Новые области применения сплавов требуют создания высокопрочных, коррозионностойких, хорошо сваривающихся алюминиевых сплавов и усовершенствования технологических процессов их обработки [1–5].

Теплофизические и механические свойства сплавов на основе алюминия, такие как теплоемкость, линейное расширение, плотность, теплопроводность, температуропроводность, являются важнейшими физиче-

скими характеристиками, определяющими поведения этих материалов при различных внешних воздействиях. К сожалению, имеющиеся данные даже для компонентов этих сплавов носят разрозненный и часто противоречивый характер. Так, практически нет систематизированных результатов, необходимых для увязывания термодинамических величин с удельной теплоемкостью, плотностью и коэффициентом температуропроводности [6, 7].

Исследование теплофизических и термодинамических свойств сплавов алюминия в зависимости от температуры представляет актуальную научную проблему, имеющую большую практическую значимость [7].

Сплавы системы Al–Mg–Li–Zr, несмотря на ряд технологических трудностей, в частности в связи с сильной окисляемостью лития при плавке, являются перспективными материалами в авиастроении. Эти сплавы по сравнению с традиционными алюминиевыми довольно дорогие, поэтому их применяют только в тех конструкциях, где необходимо снижение массы. Для повышения коррозионных и механических свойств в алюминиевые сплавы вводят добавки различных металлов. Одной из важнейших характеристик алюминиевых сплавов является теплоемкость [8].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки лантана на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обычно теплоемкость измеряют на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости. Нами исследование теплоемкости проводилось в режиме охлаждения образцов на установке, схема которой представлена на рис. 1. Данный прибор основан на применении динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [9, 10].

Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стой-

ке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 и диаметром 16 мм с высверленными с одного конца каналами, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым многоканальным термометрам (7–9) которые подсоединены к компьютеру (10). Включается электропечь (3) через автотрансформатор (1), нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра отмечается значение начальной температуры. После нагрева образца и эталона в электропечи до нужной температуры они одновременно извлекаются из электропечи. С этого момента фиксируется снижение температуры через фиксированное время 10 с до $T < 308 \text{ K}$.

Теплоемкость исследуемых образцов определяли 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 $m_1 = \rho_1 \cdot V_1$ и $m_2 = \rho_2 \cdot V_2$ – массы эталона и измеряемых образцов, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ и $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ – скорости их охлаждения.

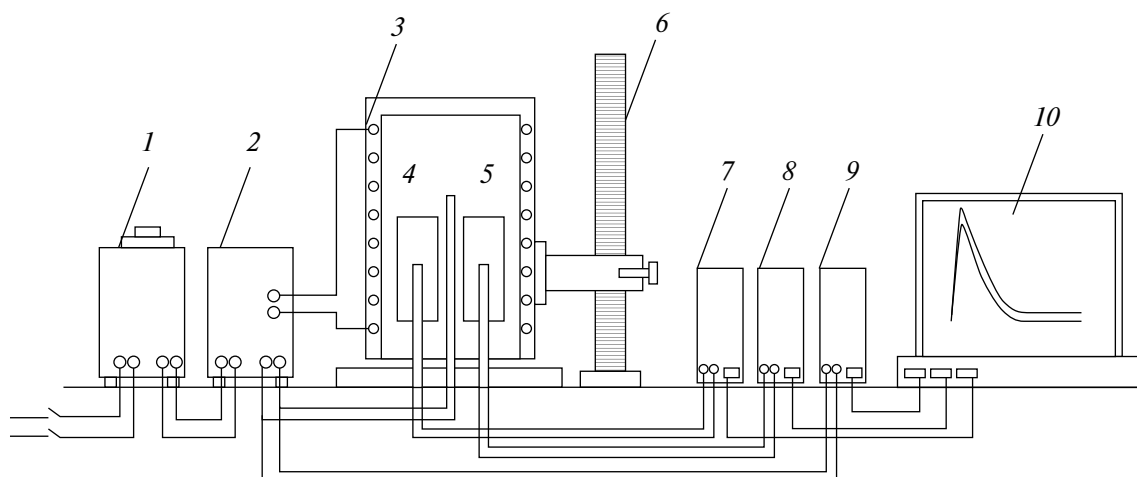


Рис. 1. Схема установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения.

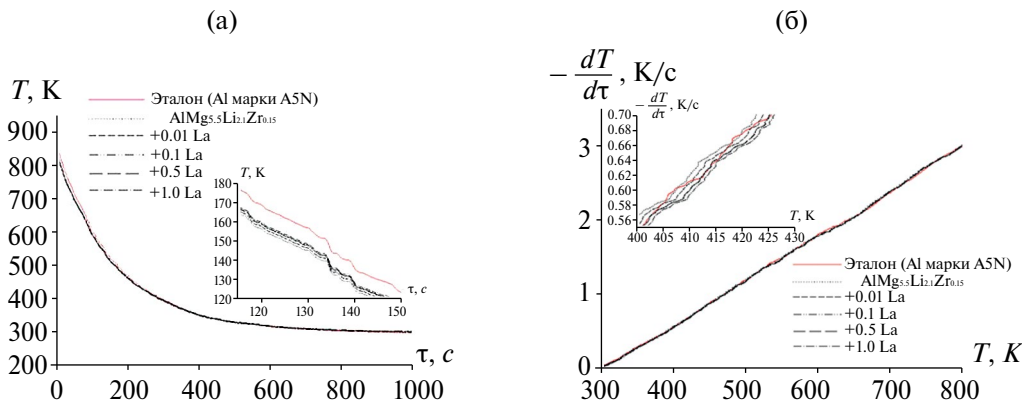


Рис. 2. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} типа дюралюминий с лантаном и эталона.

Исследование теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} с лантаном проводили по методике, описанной в работах [11–15]. Сплавы для исследования получали из алюминия марки А5N (ГОСТ 21631-76), магния металлического (ГОСТ 804-93), лития металлического (ГОСТ 8775.0-87), циркония металлического (ГОСТ 25278.10-82) и лантана металлического (ГОСТ 23862.5-79). В шахтной лабораторной печи типа СШОЛ предварительно синтезировали лигатуры алюминия с 2.0 мас.% циркония и с 2 мас.% лантана. Шихтовку сплавов проводили с учетом угара магния, лития и лантана. В графитовой изложнице из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 16, длиной 30 мм. Для изучения влияния добавки лантана на теплофизические свойства сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} были получены серии сплавов с содержанием лантана в диапазоне 0.01–1.0 мас.%. Химический со-

став синтезированных сплавов определяли в Центральной заводской лаборатории ГУП ТалКо, контролируя массы шихты и полученных сплавов. Исследованиям подвергали сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 2 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения скорости охлаждения строили кривые охлаждения исследуемых образцов в неподвижном воздухе (рис. 2а). Шаг измерения температуры составлял 0.1К. Относительная ошибка измерения теплоемкости в интервале от 40 до 400°С составляла ±1%, а выше 400°С – ±2.5%. В нашем случае погрешность не превышала 1%. Вся обработка результатов проводилась в программе MS Excel, графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции был не менее 99.9.

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3) для сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} типа дюралюминий, легированного лантаном, и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас.%	a, K	$b \times 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-5}, c^{-1}$	$ab, K/c$	$pk \times 10^{-2}, c^{-1}$
0.0	517.44	6.13	322.88	4.33	3.17	1.40
0.01	517.45	6.13	329.68	4.24	3.17	1.40
0.1	517.43	6.13	330.68	4.23	3.17	1.40
0.5	517.46	6.13	330.88	4.22	3.17	1.40
1.0	517.47	6.13	331.98	4.21	3.17	1.40
Эталон	540.11	6.12	325.18	5.42	3.31	1.76

Таблица 2. Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (4) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг К)	b , Дж/(кг К ²)	$c \times 10^{-3}$, Дж/(кг К ³)	$d \times 10^{-6}$, Дж/(кг К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
0.0	673.80	1.43	8.12	8.67	0.999
0.01	673.66	1.43	8.11	8.66	0.999
0.1	673.20	1.43	8.02	8.60	0.999
0.5	671.16	1.42	7.61	8.32	0.999
1.0	668.61	1.42	7.10	7.98	0.999
Эталон	690.34	1.01	7.00	9.13	1.000

Кривые охлаждения полученных сплавов (рис. 2а) 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 , ab , pk в уравнении (3) для исследованных образцов приведены в табл. 1. Зависимости скорости охлаждения от температуры сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены на рис. 2б.

Далее по рассчитанным скоростям охлаждения сплавов по уравнению (1) была вычислена удельная теплоемкость сплава

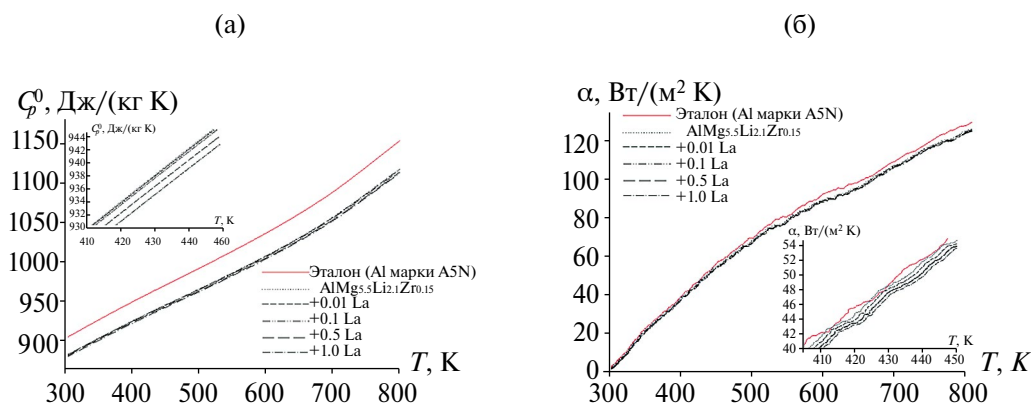
$\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном. Получено следующее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплава и эталона (Al марки А5N):

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

Значения коэффициентов уравнения (4) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены в табл. 2.

Результаты расчета температурной зависимости теплоемкости для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по формулам (1) и (4) через 100К представлены на рис. 3а. Как видно, с ростом температуры теплоемкость сплавов растет, а с увеличением содержания лантана уменьшается.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов был вычислен коэффициент теп-

**Рис 3.** Температурные зависимости теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона.

лоотдачи $\alpha(T)$ сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по формуле

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

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

На рис. 3б приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном в зависимости от температуры. Коэффициент теплоотдачи с ростом температуры увеличивается, а при повышении содержания лантана уменьшается.

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по уравнениям (6)–(8) были использованы интегралы удельной теплоемкости по уравнению (4):

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

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

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(T_0)] &= [H^0(T) - \\ &- H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \end{aligned} \tag{8}$$

где $T_0 = 298.15\text{K}$.

Таблица 3. Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	101.2272	205.6808	314.5881	428.1025	547.0900
0.01	101.2102	205.6464	314.5354	428.0309	546.9983
0.1	101.1436	205.5107	314.3271	427.7462	546.6330
0.5	100.8468	204.9056	313.3974	426.4749	545.0001
1.0	100.4724	204.1416	312.2233	424.8688	542.9374
Эталон	94.3869	191.4710	292.8481	398.9913	510.9213
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг К)}$					
0.0	0.2916	0.5245	0.7229	0.8978	1.0566
0.01	0.2916	0.5244	0.7228	0.8977	1.0564
0.1	0.2914	0.5241	0.7223	0.8971	1.0557
0.5	0.2905	0.5225	0.7202	0.8944	1.0526
1.0	0.2895	0.5206	0.7175	0.8911	1.0486
Эталон	0.2719	0.4884	0.6731	0.8366	0.9860
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$					
0.0	−15.4389	−56.5971	−119.209	−200.415	−298.251
0.01	−15.4363	−56.5876	−119.189	−200.381	−298.201
0.1	−15.4262	−56.5503	−119.111	−200.249	−298.004
0.5	−15.3809	−56.3842	−118.76	−199.658	−297.123
1.0	−15.3239	−56.1747	−118.318	−198.912	−296.010
Эталон	−14.4125	−52.7590	−111.054	−186.69	−277.922

* $T_0 = 298.15\text{ K}$.

Результаты расчета изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены в табл. 3. Видно, что рост температуры способствует увеличению энтальпии и энтропии сплавов, а энергия Гиббса при этом уменьшается. С повышением содержания лантана наблюдается уменьшение энтальпии и энтропии сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$. Указанные изменения теплофизических свойств и термодинамических функций объясняются ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ при легировании лантаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном, которые описывают их с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.999$.

Результаты исследования теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале 0.01–1.0 мас.% уменьшает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов растет. Рост температуры способствует увеличению теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева С.Г., Алтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1984. 527 с.
2. Фридляндер И.Н. Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы. М.: Оборонгиз, 1960. 291 с. EDN: RSFSAV
3. Филатов Ю.А. Сплавы системы Al–Mg–Sc как особая группа деформируемых алюминидовых сплавов // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 34–41. ISSN: 0321-4664
4. Исмаилов Н.Ш., Ибрагимов Х.А. Разработка малолегированного алюминиевого сплава для электротехнических изделий // Успехи современной науки. 2017. Т. 1. № 6. С. 236–240. ISSN: 2412-6608
5. Гуреева М.А., Овчинников В.В., Манаков И.Н. Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов: учебное пособие для вузов / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2024. 254 с. ISBN 978-5-534-10223-9.
6. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 196 с.
7. Бодряков В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863–868. <https://doi.org/10.7868/S004036441404005X>
8. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Байдышев В.С. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, Cu, Pb, Au // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 602–607. <https://doi.org/10.7868/S0015323015040051>
9. Менлиев Ш., Гуллыева А., Спиридонов А. Определение теплоемкости металлов методами нагрева и охлаждения // Сб. науч. тр. студентов. Элиста. 2020. С. 119–121. EDN: JFYBRY
10. Nizomov Z., Saidov R.Kh., Akramov M.B., Avetisyan Z.I., Mirzoev F.M. Thermal properties of Zn_{55}Al and Zn_{55}Al alloys with II a group elements // Key Eng. Mater. 2022. V. 909. P. 76–84. <https://doi.org/10.4028/p-81t2vt>
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 // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 1. С. 55–61. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010099>
12. Ганиев И.Н., Рахматуллоева Г.М., Зокиров Ф.Ш., Эшов Б.Б., Аминова Н.А., Худойбердизода С.У. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ с натрием // Вестн. Кузбасско-

- го гос. техн. ун-та. 2024. № 1 (161). С. 34–42. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2024-1-34-42>
13. Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Худойбердизода С.У., Ниезов О.Х., Отаджонов С.Э. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов системы Рb–Cu // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2024. № 2. С. 29–36. ISSN: 0234-8241
14. Ганиев И.Н., Рахимов М.Р., Отаджонов С.Э., Исмоилова М.Х., Худойбердизода С.У. Влияние лития на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1 на основе особо чистого алюминия // Вопросы материаловедения. 2023. № 4 (116). С. 42–49. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-116-4-42-49>
15. Ганиев И.Н., Ниезов О.Х., Худойбердизода С.У., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием // Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62. № 2. С. 187–193. <https://doi.org/10.31857/S0040364424020046>