

УДК 536.2.023:536.212.2: 669-1

Коэффициенты переноса тепла сверхлегкого сплава $Mg_{70}Li_{30}$ *

Д.А. Самошкин, Р.Н. Абдуллаев, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: d.a.samoshkin@gmail.com

Проведено экспериментальное исследование свойств переноса конгруэнтно плавящегося сплава Mg–Li с содержанием лития 30 ат. %, который рассматривается в качестве перспективного сверхлегкого конструкционного материала для аэрокосмической промышленности. Получены новые экспериментальные данные по температуропроводности (α) и теплопроводности (λ) в интервале температур 293–777 К с оцениваемыми погрешностями 2–4 % и 3–5 % соответственно. Проведено сопоставление результатов с известными литературными данными по теплопроводности для сплавов из системы Mg–Li. Разработана таблица рекомендуемых температурных зависимостей для α и λ исследуемого состава.

Ключевые слова: сплав магний–литий, конгруэнтно плавящийся состав, теплопроводность, температуропроводность.

Известно, что сплавы на основе магния являются одними из самых легких конструкционных материалов. Добавка в эти сплавы лития делает их сверхлегкими и перспективными для использования в аэрокосмической промышленности. Кроме этого, выполненные до настоящего времени исследования механических свойств сплавов магний–литий показали, что увеличение содержания в них лития приводит к существенному росту их пластичности и ковкости [1, 2]. Одним из наиболее перспективных составов системы Mg–Li является сверхпластичный конгруэнтно плавящийся сплав с содержанием 30 ат. % Li со структурой в виде объемноцентрированной кубической решетки (ОЦК) и с температурой плавления 865 К [3]. Надежные и систематизированные данные по теплофизическим свойствам (в том числе по тепло- и температуропроводности) сплавов Mg–Li необходимы для конструирования на их основе новых материалов, обладающих оптимальными и хорошо прогнозируемыми на практике параметрами, и для их успешного внедрения в разных областях промышленности.

В представленной работе исследуются теплопроводность и температуропроводность сплава $Mg_{70}Li_{30}$ методом лазерной вспышки [4] на установке LFA-427. Образец имел форму цилиндра диаметром 12,6 мм и толщиной 2,3 мм с плоскопараллельными шлифованными торцами. Авторами использовалась расчетная модель, предложенная Кэйпом и Лехманом [5], с поправками на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму [6]. Общий перегрев образца после выстрела лазера составлял 3–5 К.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-79-10025).

Эксперименты проводились как в безмасляном вакууме (1 мПа), так и в атмосфере статического доочищенного аргона (Ar 99,992 об. %) в интервале температур 293–777 ... 828 К. Образец внутри установки помещался на игольчатые подставки керамического держателя. Между экспериментами осуществлялся контроль массы и размеров исследуемого сплава. При определении температуропроводности образца были использованы экспериментальные данные по относительному удлинению из работы [7]. Измерения α при заданной температуре выполнялись после термостатирования сплава и в последующей серии из трех выстрелов лазера с интервалами между выстрелами по 2 минуты. Температура сплава определялась термопарой типа S с неопределенностью ± 5 К, спай которой находился на расстоянии 2–3 мм от держателя образца. Общая погрешность определения температуропроводности была оценена по результатам измерений α на стандартных образцах высокочистых молибдена и меди и составила 2 % при комнатной температуре и 4 % при 1500 К.

Приготовление сплава $Mg_{70}Li_{30}$ осуществлялось в перчаточном боксе с высокочистым аргоном (99,992 об. %), оснащенный аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Масса навесок магния и лития, необходимая для расчета состава сплава, измерялась с погрешностью 2–3 мг. Металлы помещались в молибденовую ампулу, после чего крышка герметично приваривалась к тиглю аргоно-дуговой сваркой. Фактическое содержание лития в исследуемом сплаве составило $30,02 \pm 0,02$ ат. %. Далее герметичная ампула со сплавом устанавливалась в гамма-плотномер [7], где куски чистых компонентов плавилась в атмосфере аргона и выдерживались 4–5 часов при температуре 950 К. Перед следующим плавлением и температурной выдержкой ампулу переворачивали. Процедура повторялась несколько раз до полной гомогенизации сплава $Mg_{70}Li_{30}$. Гомогенность сплава и отсутствие в нем газовых включений контролировались сканированием $Mg_{70}Li_{30}$ гамма-излучением и измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. После исследования объемных свойств сплава на гамма-плотномере [7] ампулу вскрывали на воздухе и из сплава вытачивался образец в виде цилиндра для измерений на LFA-427.

Согласно фазовой диаграмме бинарной системы Mg–Li [3] сплав с содержанием лития 30 ат. % является твердым раствором магния в литии (β -фаза) с ОЦК-решеткой. Экспериментальные исследования калорических [8] и термических [7] свойств данного сплава косвенно указывают на образование небольшого количества раствора лития в магнии (α -фаза с гранецентрированной кубической решеткой) в объеме сплава. В работах [7, 8] отмечалось наличие плавного перехода от нелинейного поведения изученных свойств к линейному при охлаждении в интервале 500–700 К.

На рис. 1 приведены результаты экспериментов по температуропроводности $Mg_{70}Li_{30}$ в интервале температур 293–828 К, полученные в нескольких термических циклах и при разных условиях (в вакууме и в атмосфере аргона). Как видно из графика, зависимость $\alpha(T)$ имеет довольно сложный вид с локальным минимумом вблизи $T_1 = 325$ К и широким максимумом при $T_2 = 575$ К. Кроме того, данные первого нагрева (1) лежат заметно ниже большинства измерений, что, вероятно, обусловлено отжигом образца, в ходе которого снимались термические напряжения в сплаве, либо возможным неравновесным соотношением α - и β -фаз в образце, либо совокупным воздействием этих факторов. Результаты последующих нагревов как в вакууме (2), так и в аргоне (3) согласуются между собой в пределах погрешности измерений величины α . Если природа появления минимума $\alpha(T)$ при T_1 неизвестна, то наличие широкого максимума вблизи T_2 хорошо коррелирует с нелинейными особенностями температурных зависимостей теплоемкости и термического коэффициента линейного расширения [7, 8] в той же области температур (500–700 К). Данные особенности, по мнению авторов [8], как было указано выше, возможно, связаны с образованием небольшого количества α -фазы в сплаве в процессе

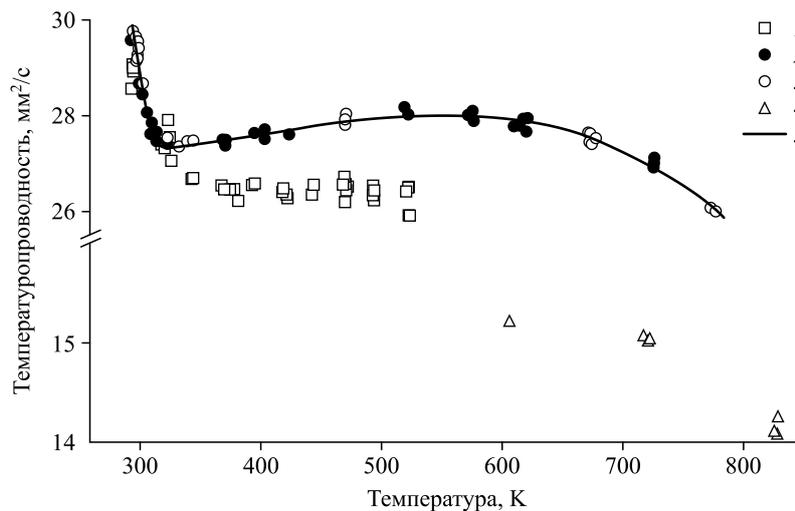


Рис. 1. Результаты по температуропроводности сплава $Mg_{70}Li_{30}$.

1 — данные первого нагрева, 2, 3 — данные последующих экспериментов с нагревом до 777 К в вакууме и в Ar соответственно, 4 — данные охлаждения от 825 К, 5 — аппроксимация (1), (2).

охлаждения. В конце каждого эксперимента на внешних поверхностях образца наблюдался тонкий оксидный слой темно-серого цвета. Оксидная пленка механически убиралась, после чего заново промерялись масса и толщина образца, которые после экспериментов для данных 2 и 3 практически не менялись. Также в ходе измерений a был проведен перегрев сплава в аргоне до 828 К, что приблизительно на 30 К ниже температуры плавления $Mg_{70}Li_{30}$. Видно, что данные при этой температуре и при дальнейшем охлаждении из-за сильного окисления сплава легли существенно ниже остальных (4) — примерно на 45 %. Толщина оксидной пленки составила около 40–50 мкм. При нагреве до 828 К в вакууме возникал риск интенсивного испарения Mg из сплава, поэтому высокотемпературный эксперимент проводился в аргоне.

Из-за сложного поведения $a(T)$ аппроксимация первичных экспериментальных данных a (mm^2/s) проводилась в двух областях по точкам 2, 3 методом наименьших квадратов:

$$a(T) = 1496,56 - 13,136 T + 3,91 \cdot 10^{-2} T^2 - 3,9 \cdot 10^{-5} T^3, \quad 293 \leq T \leq 340 \text{ К}, \quad (1)$$

$$a(T) = 29,07 - 2,03 \cdot 10^{-2} T + 6,3 \cdot 10^{-5} T^2 - 5,5 \cdot 10^{-8} T^3, \quad 340 \leq T \leq 777 \text{ К}. \quad (2)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от (1) и (2) не превышает 0,7 и 0,4 % соответственно.

С использованием измеренных значений температуропроводности a сплава, литературных данных по удельной массовой теплоемкости c_p [8] и плотности ρ [7] рассчитывалась теплопроводность $Mg_{70}Li_{30}$ по известной формуле $\lambda = a \rho c_p$. С учетом неопределенностей величин a , ρ и c_p погрешность расчета теплопроводности составила 3–5 % в зависимости от температуры.

Как показал анализ литературы, до настоящего времени измерения теплопроводности сплавов системы Mg–Li проводились лишь в одной экспериментальной работе [9], в которой температуропроводность трех составов (рис. 2) определялась методом лазерной вспышки, как и в настоящей работе. Однако при расчете λ авторы [9] использовали значения теплоемкости сплавов, полученные на основании аддитивного правила Неймана–Коппа. Исследование теплоемкости сплава $Mg_{70}Li_{30}$ [8] показало, что данное правило

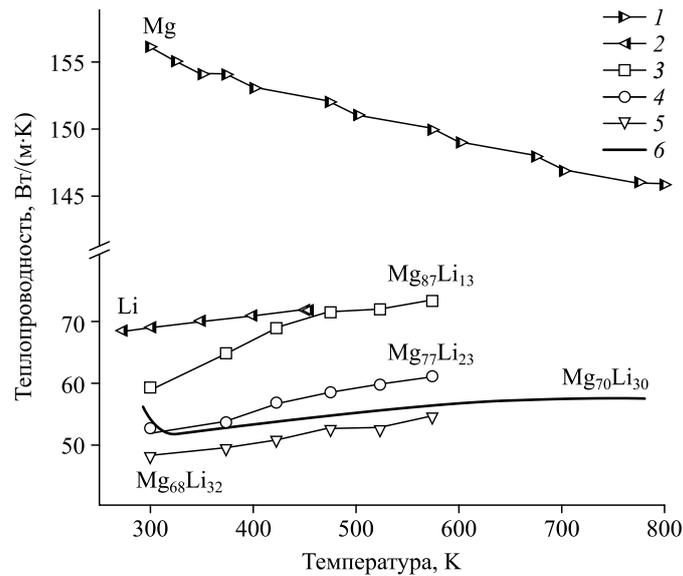


Рис. 2. Теплопроводность сплавов Mg-Li и чистых компонентов.
 1 — Mg [10], 2 — Li [11], 3 — Mg₈₇Li₁₃ [9], 4 — Mg₇₇Li₂₃ [9],
 5 — Mg₆₈Li₃₂ [9], 6 — данные настоящей работы для Mg₇₀Li₃₀.

может быть использовано только в ограниченном интервале — до температуры плавления Li (456 K), выше которой различия между расчетными и экспериментальными значениями c_p выходят за пределы погрешности измерения. К сожалению, в работе [9] погрешности определения величин a и λ и процедура приготовления сплавов не приведены.

На рис. 2 для сопоставления представлены данные по теплопроводности сплава Mg₇₀Li₃₀, полученные в настоящей работе, данные для чистых Mg и Li из работ [10] и [11] соответственно, а также данные [9] по теплопроводности для трех сплавов Mg-Li. Из графиков видно, что добавка к магнию около 13 ат. % Li (из работы [9]), как менее теплопроводного компонента, приводит к падению теплопроводности сплава более чем в два раза — до значений близких к значениям теплопроводности чистого лития. При увеличении доли лития в сплавах Mg-Li до 32 ат. % происходит дальнейшее падение величины λ , что, возможно, приводит к увеличению общей площади межзеренных границ в растворе и, как следствие, к увеличению рассеяния электронов на этих границах. Как можно заметить, полученные в настоящей работе результаты для Mg₇₀Li₃₀ имеют локальный минимум вблизи T_1 , выше которой теплопроводность сплава медленно растет, при этом кривая $\lambda(T)$ проходит между данными для составов Mg₆₈Li₃₂ и Mg₇₇Li₂₃. Максимальное отличие этой кривой $\lambda(T)$ от точек Mg₆₈Li₃₂, как наиболее близкого по составу сплава, не превышает 14 % при комнатной температуре, а в интервале от T_1 до 573 K отличия лежат в пределах 3–7 %.

Аппроксимация рассчитанных данных по λ (Вт/(м·К)) дала следующие уравнения:

$$\lambda(T) = 2683,85 - 23,482 T + 6,97 \cdot 10^{-2} T^2 - 6,9 \cdot 10^{-5} T^3, \quad 293 \leq T \leq 340 \text{ K}, \quad (3)$$

$$\lambda(T) = 40,87 + 4,125 \cdot 10^{-2} T - 2,6 \cdot 10^{-5} T^2, \quad 340 \leq T \leq 777 \text{ K}. \quad (4)$$

Среднеквадратичное отклонение рассчитанных точек от (3) и (4) не превышает 0,7 и 0,4 % соответственно.

В таблице приведены сглаженные значения по a и λ исследуемого сплава, рассчитанные на основании уравнений (1)–(4), и их относительные погрешности δa и $\delta \lambda$.

Таблица
Рекомендуемые значения a и λ для сплава $Mg_{70}Li_{30}$

T, K	$a, \text{мм}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\delta a, \%$	$\delta \lambda, \%$
293,15	30,1	56,4	2,0	3,0
300	28,9	54,3	2,0	3,0
325	27,3	51,7	2,0	3,0
350	27,4	52,2	2,1	3,1
400	27,6	53,3	2,1	3,1
450	27,8	54,3	2,1	3,1
500	28,0	55,1	2,2	3,2
550	28,0	55,8	2,2	3,2
600	27,9	56,4	2,3	3,3
650	27,7	56,9	2,3	3,3
700	27,2	57,2	2,4	3,4
750	26,5	57,4	2,5	3,5
777	26,0	57,5	2,5	3,5

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по температуропроводности и теплопроводности конгруэнтно плавящегося сплава Mg–Li с содержанием лития 30 ат. % в интервале температур 293–777 К с оцениваемыми погрешностями 2–4 и 3–5 %. Показано, что температурные зависимости исследованных свойств a и λ имеют довольно сложный вид с локальным минимумом вблизи 325 К, причина возникновения которого неизвестна, а также с широким максимумом на кривой $a(T)$ в окрестности 575 К. Последнее вместе с литературными результатами по калорическим и термическим свойствам $Mg_{70}Li_{30}$ косвенно подтверждает наличие слабо выраженного структурного перехода с образованием α -фазы в объеме сплава.

Список литературы

1. Haferkamp H., Niemeyer M., Boehm R., Holzkamp U., Jaschik C., Kaese V. Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys // Materials Sci. Forum. 2000. Vol. 350. P. 31–42.
2. Wu R., Yan Y., Wang G., Murr L.E., Han W., Zhang Z., Zhang M. Recent progress in magnesium-lithium alloys // International Materials Reviews. 2015. Vol. 22, No. 2. P. 65–100.
3. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B., Pelton A.D. The Li-Mg (lithium-magnesium) system // Binary Alloy Phase Diagrams. 1984. Vol. 5. P. 365–374.
4. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal conductivity and thermal diffusivity of Li-Pb eutectic in the temperature range of 293–1273 K // Fusion Engng and Design. 2020. Vol. 152, No. 111456. P. 1–5.
5. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Applied Physics. 1963. Vol. 34, No. 7. P. 1909–1913.
6. Blumm J., Opfermann J. Improvement of the mathematical modeling of flash measurement // High Temperatures — High Pressures. 2002. Vol. 34, No. 5. P. 515–521.
7. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Yu.M., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. Density of magnesium and magnesium-lithium alloys in solid and liquid states // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2019. Vol. 29. P. 507–514.
8. Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. Heat capacity of pure magnesium and ultralight congruent magnesium-lithium alloy in the temperature range of 300 K to 825 K // J. Engng Thermophys. 2021. Vol. 30, No. 2. P. 207–212.
9. Rudajevová A., Kúdela S., Staněk M., Lukáč P. Thermal properties of Mg-Li and Mg-Li-Al alloys // Materials Sci. and Technology. 2003. Vol. 19. P. 1097–1100.
10. Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E. Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review // J. Physical and Chemical Reference Data. 1974. Vol. 3, No. 1. P. 279–422.
11. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А. Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Изд-во стандартов, 1970. 288 с.

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2021 г.,
после доработки — 2 декабря 2021 г.,
принята к публикации 14 декабря 2021 г.