Теплофизика и аэромеханика, *2023*, *том 30*, *№ 4*

УДК 669.71

Влияние добавки кальция на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1

И.Н. Ганиев[1], Р.С. Шоназаров[2], А. Элмурод[3], У.Н. Файзуллоев[4], А.Г. Сафаров[5]

[1]*Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана*, *Душанбе*, *Таджикистан*

[2]*Бохтарский государственный университет им. Н. Хусрава*, *Бохтар*, *Таджикистан*

[3]*Дангаринский государственный университет*, *Дангара*, *Таджикистан*

[4]*Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»*, *Душанбе*, *Таджикистан*

[5]*Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана*, *Душанбе*, *Таджикистан*

E-mail: ganiev48@mail.ru

В представленной работе в режиме «охлаждения» путем построения термограмм охлаждений сплавов с последующим их дифференцированием определена скорость охлаждения образцов из исследуемых сплавов. С учетом теплоемкости эталона (Al марки A5N) и скорости охлаждения исследуемых образцов и эталона рассчитана температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием. Компьютерной обработкой результатов получен полином температурной зависимости теплоемкости сплавов в виде четырехчленного уравнения с коэффициентом корреляции $R \leq 0{,}999$. Установлено, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки кальция в интервале 0,05 – 1,0 мас. % уменьшает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, энергия Гиббса имеет обратную зависимость.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AlCu4,5Mg1, кальций, режим охлаждения, теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Введение

Последние годы характеризуются все возрастающим спросом на алюминиевые сплавы, ими заменяют сталь, чугун и другие материалы. В настоящее время мировая потребность в алюминиевых сплавах превышает 15 млн м^3. Соотношение объемов мирового производства стали и алюминия неуклонно возрастает в пользу алюминия [1, 2].

© Ганиев И.Н., Шоназаров Р.С., Элмурод А., Файзуллоев У.Н., Сафаров А.Г., 2023

Алюминиевые сплавы, такие как дюраль, или дюралюминий, содержащий медь, магний, марганец и другие элементы, представляют собой прочный материал, из которого изготавливают металлические плиты, листы, прутки, уголки и другие деформируемые конструкции. Детали из них обычно монтируют при помощи специальных креплений и заклепок, поскольку эти сплавы не предназначены для сварки. Благодаря легкости и механической прочности сплавы широко используются в авиастроении и космической промышленности [3 – 6].

Свойства сплавов типа дюралюминия позволяют использовать их в автомобильной отрасли. Из них изготавливают кузова автобусов, некоторых марок легковых и спортивных автомобилей. Низкий вес дюраля (он в 3 – 4 раза легче стали) позволяет применять его при выполнении буровых работ. Трубы из дюраля лучше переносят вибрацию, которая неизменно возникает при указанных условиях [7, 8].

К недостаткам указанных сплавов относятся склонность к коррозии и слабая свариваемость материала [9, 10]. Для улучшения эксплуатационных характеристик сплавы типа дюралюминия, к которым относится и сплав AlCu4,5Mg1 (Al + 4,5 мас. % Cu + + 1 мас. % Mg), легируются различными элементами. В литературе известно использование щелочно-земельных металлов в качестве модификатора структуры силуминов (сплавы алюминия с кремнием) [11].

Однако нет сведений о влиянии малых добавок этой группы металлов, в частности, кальция, на свойства сплавов типа дюралюминия. В связи с этим задача настоящей работы состояла в исследовании влияния кальция на тепловые, теплофизические и термодинамические свойства алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1. Предварительные исследования показали положительное влияние кальция на коррозионную устойчивость данного сплава в среде электролита NaCl [11].

Одной из важных характеристик сплавов является теплоемкость. Знание теплоемкости позволяет решить насущные задачи фундаментальной термодинамики конденсированных сред, до сих пор остающиеся нерешенными, особенно если учесть их исключительную значимость с научно-технической точки зрения.

Эти сведения позволяют определить области практического использования новых материалов. Исследования в этом направления необходимы для создания композиционных материалов на основе алюминия с лучшими и принципиально новыми физическими свойствами [12].

Теория метода и описание установки

Для измерения удельной теплоемкости сплавов в широкой области температур используют закон охлаждения Ньютона – Рихмана. Если взять два металлических образца одинаковой формы и температуры и охлаждать их, то по зависимости температуры T образцов от времени τ (кривым охлаждения) можно найти теплоемкость $\left(c_p^0\right)$ одного образца, зная теплоемкость другого (эталона).

Определим количество тепла, которое теряет весь объем образца:

$$Q = \int\limits_V c_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \int\limits_S \alpha \left(T - T_0\right) dS.$$

Полагая, что c_p^0, ρ и $\dfrac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек объема, а α, T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно записать

$$c_p^0 \rho V \frac{dT}{d\tau} = \alpha \left(T - T_0\right) S$$

или

$$c_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = \alpha \left(T - T_0\right) S, \tag{1}$$

где V — объем всего образца; $\rho \cdot V = m$ — масса; S — площадь поверхности всего образца.

Соотношение (1) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, принимает вид

$$c_{p2}^0 = c_{\rho 1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(dT/d\tau\right)_1}{\left(dT/d\tau\right)_2},$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса второго образца; $\left(dT/d\tau\right)_1$, $\left(dT/d\tau\right)_2$ — скорости охлаждения эталона и исследуемого образца при данной температуре.

Исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Установка для измерения теплоемкости твердых тел включает электропечь, смонтированную на стойке, по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец и эталон также могут перемещаться и представляют собой цилиндр 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.

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) с установкой требуемой температуры с помощью терморегулятора. По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Образец и эталон вдвигаются в электропечь и нагреваются до нужной температуры, которая контролируется по показаниям цифровых термометров, переданных на компьютер. Образец и эталон выдвигались из электропечи одновременно и с этого момента фиксировалась температура. Показания цифрового термометра записывались в компьютер через каждые 10 с до понижения температуры образца и эталона ниже 35 °C.

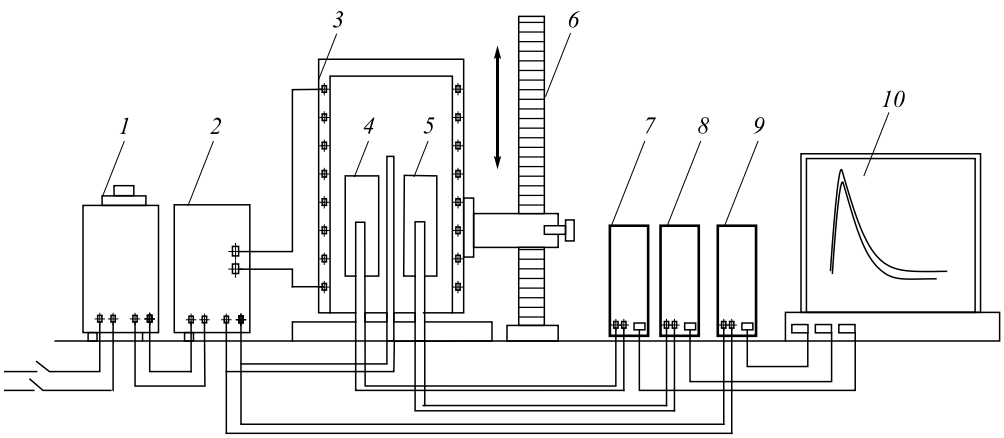

Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения».
1 — лабораторный автотрансформатор, *2* — терморегулятор, *3* — электропечь, *4* — образец, *5* — эталон, *6* — стойка, *7* – *9* — термопары, *10* — компьютер.

Для получения исследуемых сплавов при температуре 750 – 800 °С была использована шахтная печь сопротивления типа СШОЛ. Шихтовка сплавов производилась с учетом угара металлов. Для изучения влияния добавок кальция на теплофизические свойства алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 были получены серии сплавов с содержанием легирующей добавки в диапазоне 0,5 – 1,0 мас. %. Из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм в графитовую изложницу заданной формы для исследования теплоемкости. Химический состав синтезированных сплавов контролировали в центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания», также осуществляли сравнение массы шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы сплавов более чем на 2 % синтез сплавов проводили заново.

Для определения скорости охлаждения были построены кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Подробная методика исследования теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» приведена в работах [13 – 15].

Исследования образцов проводили в режиме «охлаждения». Шаг измерения температуры составил 0,1 K. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400 °С равна ±1 %, а в интервале более 400 °С составляет ± 2,5 %. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %. В нашем случае погрешность не превышала 1 %. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel, графики строились с помощью программы Sigma Plot 10,0. Коэффициент корреляции составил не менее 0,999.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием представлены на рис. 2.

Полученные кривые охлаждения образцов исследуемых сплавов описываются уравнением вида

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

где a, b, p, k — постоянные для данного образца; τ — время охлаждения.

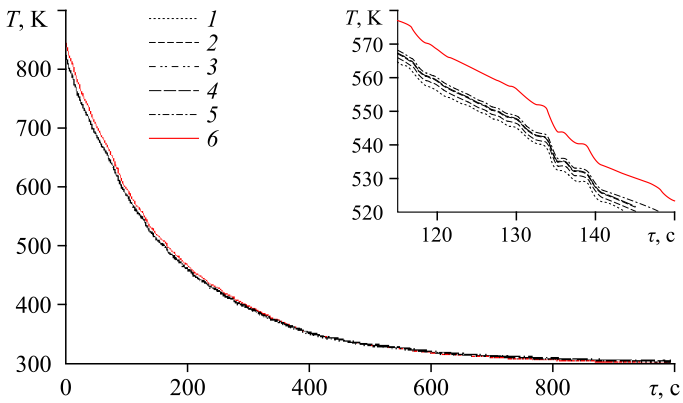

Рис. 2. Зависимости температуры от времени охлаждения алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием (*1*–*5*) в сравнении с эталоном (*6*).

Сплавы: AlCu4,5Mg1 (*1*), +0,05Ca (*2*), +0,1Ca (*3*), +0,5Ca (*4*), +1,0Ca (*5*); алюминий марки A5N (*6*).

Таблица 1

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* в уравнении (3) для алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N)

Содержание Ca в сплаве, мас. %	a, K	$b\cdot10^{-2}$, c^{-1}	p, K	$k\cdot10^{-4}$, c^{-1}	$ab\cdot10^{-6}$, K/c	$pk\cdot10^{-9}$, K/c
0,0	517,43	6,13	312,89	4,48	3,17	1,40
0,05	517,43	6,13	314,19	4,46	3,17	1,40
0,1	517,44	6,13	315,39	4,44	3,17	1,40
0,5	517,44	6,13	315,49	4,44	3,17	1,40
1,0	517,44	6,13	316,29	4,43	3,17	1,40
Эталон	540,10	6,12	315,19	5,61	3,31	1,77

Дифференцируя (2) по τ, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab\mathrm{e}^{-b\tau} + pk\mathrm{e}^{-k\tau}. \tag{3}$$

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3) для исследованных образцов приведены в табл. 1. Зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, представлены на рис. 3.

Далее по рассчитанным значениям скорости охлаждения образцов из сплавов была вычислена удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием. Общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Al марки A5N) имеет вид

$$c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \tag{4}$$

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

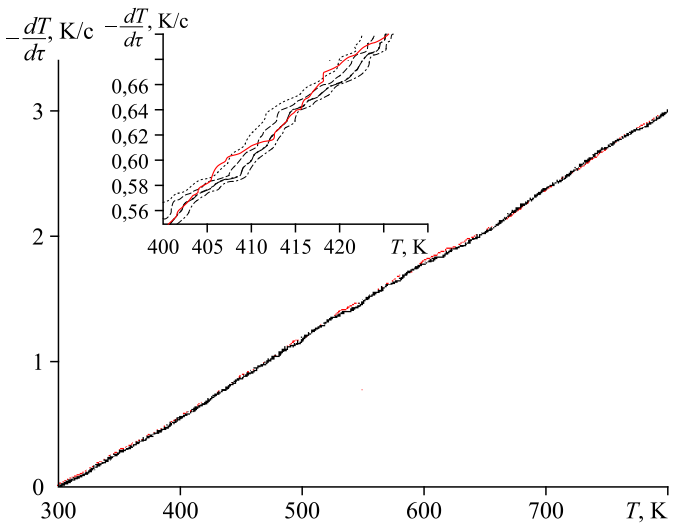

Рис. 3. Зависимости от температуры скорости охлаждения алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N).

Обозначения см. на рис. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов *a, b, c, d* в уравнении (4) для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N)

Содержание Ca в сплаве, мас. %	*a*, Дж/(кг·K)	*b*, Дж/(кг·K^2)	$c\cdot10^{-3}$, Дж/(кг·K^3)	$d\cdot10^{-5}$, Дж/(кг·K^4)	Коэффициент корреляции *R*
0,0	676,60	9,71	–1,22	8,69	0,999
0,05	676,50	9,71	–1,22	8,68	0,999
0,1	676,49	9,71	–1,22	8,65	0,999
0,5	676,03	9,69	–1,22	8,65	0,999
1,0	674,75	9,69	–1,22	8,65	0,999
Эталон	690,35	10,1	–1,27	9,13	1,00

Таблица 3

Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·K)) алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N)

Содержание Ca в сплаве, мас. %	*T*, K						Рост c_p^0, %
	300	400	500	600	700	800	
0,0	881,57	925,42	965,73	1007,71	1056,57	1117,53	26,7
0,05	881,44	925,26	965,50	1007,39	1056,13	1116,92	26,6
0,1	881,31	925,02	965,08	1006,70	1055,05	1115,34	26,5
0,5	880,29	923,79	963,66	1005,07	1053,23	1113,31	26,5
1,0	879,00	922,51	962,37	1003,79	1051,95	1112,031	26,5
Убыль c_p^0, %	–0,28	–0,32	–0,34	–0,39	–0,43	–0,49	–
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,36	1088,21	1153,00	27,5

Результаты расчета теплоемкости алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, по формулам (2) и (4) через 100 K представлены в табл. 3 и на рис. 4. Как видно, с ростом температуры теплоемкость сплавов увеличивается на 26,5 %, а при росте содержания кальция уменьшается на 0,28 – 0,49 %.

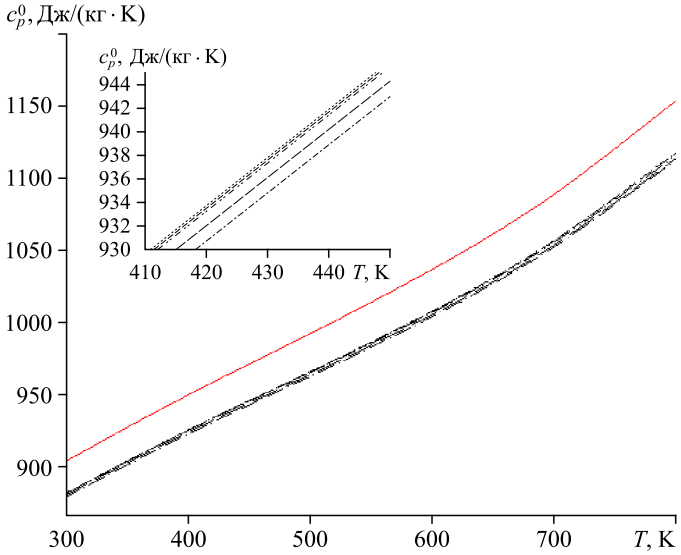

Рис. 4. Зависимости от температуры теплоемкости алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N).
Обозначения см. на рис. 2.

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

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

где T, T_0 — температура образца и окружающей среды, S, m — площадь поверхности и масса образца соответственно.

На рис. 5 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, в зависимости от температуры. Добавка кальция уменьшает коэффициент теплоотдачи этого сплава.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$\left[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)\right] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}\left(T^2 - T_0^2\right) + \frac{c}{3}\left(T^3 - T_0^3\right) + \frac{b}{4}\left(T^4 - T_0^4\right),$$

$$\left[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)\right] = a\ln\frac{T}{T_0} + b\left(T - T_0\right) + \frac{c}{2}\left(T^2 - T_0^2\right) + \frac{b}{3}\left(T^3 - T_0^3\right),$$

$$\left[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)\right] = \left[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)\right] - T\left[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)\right],$$

где $T_0 = 298{,}15$ K.

Результаты расчета изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, представлены в табл. 4. Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются, наблюдается обратная зависимость этих величин от содержания кальция в сплаве.

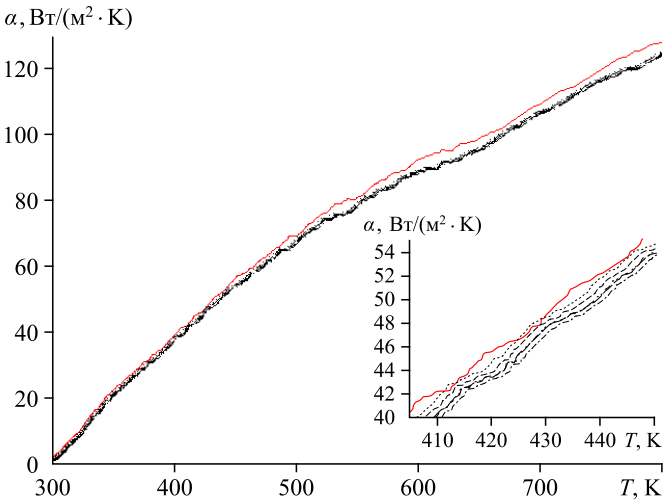

Рис. 5. Зависимости от температуры коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N).

Обозначения см. на рис. 2.

Таблица 4

Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 с кальцием и эталона (Al марки A5N)

T, K	Эталон	Содержание кальция в сплаве, мас. %				
		0,0	0,05	0,1	0,5	1,0
	$[H°(T) - H°(T_0)]$, кДж/кг					
300	1,671	1,630	1,629	1,629	1,627	1,625
400	94,387	92,031	92,016	91,998	91,883	91,753
500	191,471	186,596	186,562	186,512	186,265	186,006
600	292,848	285,233	285,172	285,066	284,666	284,279
700	398,991	388,367	388,269	388,075	387,504	386,988
800	510,921	496,950	496,799	496,474	495,709	495,066
$[S°(T) - S°(T_0)]$, кДж/(кг·K)						
300	0,0056	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054
400	0,2719	0,2652	0,2652	0,2651	0,2648	0,2644
500	0,4884	0,4761	0,4759	0,4758	0,4752	0,4746
600	0,6732	0,6558	0,6556	0,6555	0,6545	0,6536
700	0,8367	0,8147	0,8144	0,8141	0,8129	0,8118
800	0,9860	0,9596	0,9593	0,9587	0,9573	0,9561
$[G°(T) - G°(T_0)]$, кДж/кг						
300	–0,005	–0,005	–0,005	–0,005	–0,005	–0,005
400	–14,412	–14,055	–14,0531	–14,0507	–14,0336	–14,0135
500	–52,759	–51,436	–51,4279	–51,4169	–51,352	–51,2794
600	–111,054	–108,238	–108,219	–108,191	–108,05	–107,899
700	–186,690	–181,902	–181,867	–181,81	–181,566	–181,315
800	–277,922	–270,708	–270,65	–270,549	–270,175	–269,806

Выводы

1. Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1, легированного кальцием, которые с коэффициентом корреляции $R = 0{,}999$ описывают их изменения.

2. Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4,5Mg1 показывают, что легирующий компонент (кальций) в изученном интервале концентрации (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 и уменьшение энергии Гиббса при повышении температуры исследованных сплавов.

Список литературы

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 81 с.

2. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / Под общей ред. И.Н. Фридляндера. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.

3. Мальцев М.В. Модификаторы структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964. 238 с.

4. Филатов Ю.А. Сплавы системы Al-Mg-Sc, как особая группа деформируемых алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 34 – 41.

5. Исмаилов Н.Ш., Ибрагимов Х.А. Разработка малолегированного алюминиевого сплава для электротехнических изделий // Успехи соврем. науки. 2017. Т. 1, № 6. С. 236 –240.

6. Гуреева М.А., Овчинников В.В., Манаков И.Н. Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов. Учеб. пособие. М.: Юрайт, 2019. 254 с.

7. Сетюков О.А. Влияние железа и кремния на литейные свойства алюминиевых сплавов с марганцем // Технология легких сплавов. 2010. № 1. С. 32–37.

8. Беляев А.И., Бочвар О.С., Буйнов Н.Н., Колобнев Н.И., Колачев А.А., Кострюков Л.А., Походаев К.С., Сенаторова О.Г., Романова Р.Р., Ткаченко Е.А., Фпидляндер И.Н. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1983. 280 с.

9. Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин. М.: Металлургия, 1984. 240 с.

10. Петров И.А., Шляпцева А.Д., Квашнин В.М. Исследование процесса кристаллизации литейных алюминиевых сплавов, модифицированных рубидием // Металлы. 2021. № 2. С. 24 –30.

11. Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.

12. Скрябин М.Л. Упрочнение поршневых алюминиевых сплавов // Конструирование, использование и надежность машин с/х назначения. 2019. № 1. С. 299 –304.

13. Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Курбонова М.З. Влияние лития на удельную теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58, № 1. С. 55 – 60.

14. 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-магниевых сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 1. С. 25 –31.

15. Ганиев И.Н., Алиев Ф.А., Одиназода Х.О., Сафаров А.М., Джайлоев Д.Х. Теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного галлием // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 219 –227.

Статья поступила в редакцию 8 августа 2022 г.,
после доработки — 14 декабря 2022 г.,
принята к публикации 16 июня 2023 г.