

И.Н. Ганиев¹, Н.Р. Эсанов¹, А.Х. Хакимов², Н.И. Ганиева²

¹Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан

²Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АЖ 2.18 С ЦЕРИЕМ

Алюминиевые сплавы широко применяются в машиностроении в качестве материала для деталей машин и механизмов самых разных назначений – от бытовой техники до летательных аппаратов. Постоянно расширяется область применения алюминия и его сплавов в авиационной технике, транспорте, для передачи электроэнергии на большие расстояния. Особое место занимает замена дорогостоящих и дефицитных материалов кабельной техники на более доступные и дешевые из алюминиевых сплавов. Последние являются проводниковым материалом, способным выдерживать высокие токовые нагрузки. Большим недостатком этих сплавов является недостаточно высокие механические свойства. Поэтому улучшение физико-химических свойств алюминиевых сплавов по-прежнему остается важнейшей задачей повышения сроков эксплуатации металлических материалов [1 – 4].

Некоторая часть первичного алюминия (алюминий-сырец), извлекаемого из электролизеров, содержит значительное количество таких примесей, как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозема) и стальной оснастки при работе с расплавом алюминия. Примеси железа в алюминии оказывают существенное влияние на его качество, и с увеличением их количества значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшаются электропроводность и пластичность, повышается прочность металла. Естественно, что такой металл по содержанию примесей не укладывается в рамки требований ГОСТ 11069 – 2001 на первичный алюминий и, соответственно, не находит потребителя, за исключением того, что используется для раскисления и дегазации стали [5 – 8].

Поэтому разработка специальных сплавов на основе такого металла путем его легирования третьим элементом является актуальной задачей, так как позволяет превратить некондиционный металл в нужный и полезный продукт для техники. Часто для блокировки отрицательного влияния железа алюминий и его сплавы легиру-

ют марганцем в количестве 0,5 – 1,0 %. Это обусловлено тем, что в фазе FeAl_3 до 1/10 части атомов железа могут замещаться атомами марганца, и в результате образуется новая фаза $(\text{Fe, Mn})\text{Al}_3$, кристаллы которой отличаются более компактной формой в отличие от игольчатой структурной фазы FeAl_3 [9].

Для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике ($\alpha\text{-Al} + \text{FeAl}_3$), т.е. ее модификации и разработки новых композиций, в качестве модифицирующего элемента был выбран металлический церий как поверхностно активный компонент сплава. Выбор исходного сплава $\text{Al} + 2,18\% \text{Fe}$ (АЖ 2.18) объясняется тем, что такой состав соответствует эвтектике ($\alpha\text{-Al} + \text{FeAl}_3$) в системе $\text{Al} - \text{Fe}$, которая примыкает к области чистого алюминия в системе и согласно разным источникам плавится при температуре 646 – 655 °С с концентрацией эвтектической точки в пределах 1,7 – 2,3 % Fe (по массе). В работе [10] сообщалось о положительном влиянии добавок иттрия на термодинамические функции сплава АЖ 2.18.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18, модифицированного церием. Содержание церия в сплаве АЖ 2.18 составляет от 0,05 до 2,50 % (по массе).

Материалы и методика исследования

Поскольку монотонное изменение температуры объекта в режиме «нагрева» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), т.е. из-за многофакторности эксперимента, наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения» образца.

В настоящей работе измерение теплоемкости сплавов проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1, включающей следующие узлы: электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться

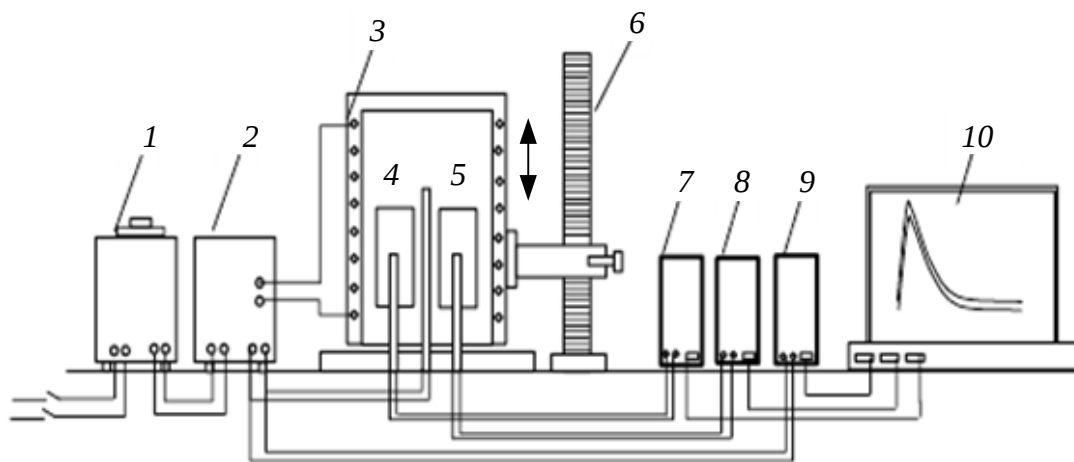


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»:
1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – образец; 5 – эталон; 6 – стопка электропечи;
7 – цифровой термометр измеряемого образца; 8 – цифровой термометр эталона; 9 – цифровой термометр общего назначения; 10 – регистрационный прибор

вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 и диам. 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым термометрам «Digital Multimeter DI9208L» 7, 8 и 9. Электропечь 3 включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 1 с установкой нужной температуры с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифровых термометров 7, 8 и 9 фиксируется значение начальной температуры. Образец 4 и эталон 5 помещают в электропечь 3 и нагревают до нужной температуры. Температура контролируется по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере 10. Образец и эталон одновременно извлекают из электропечи, и с этого момента фиксируют температуру. Показания термопар цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» записывают на компьютере через каждые 5, 10, 20 с до охлаждения образца и эталона ниже 35 °С. Таким образом подбирается такая зависимость, при которой коэффициент корреляции был бы не ниже 0,998.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Влияние церия на удельную теплоемкость сплава АЖ 2.18 изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 300 – 800 К по методикам, описанным в работах [11 – 16]. Для определения теплоемкости строили кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении в неподвижном воздухе.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому – процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, т.е. это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоемкостью). Поэтому температуру (T_0) окружающей среды можно считать постоянной. Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$ (где ΔT – разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 – разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз).

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения образцов из сплава АЖ 2.18 с церием представлены на рис. 2 и описываются уравнением вида

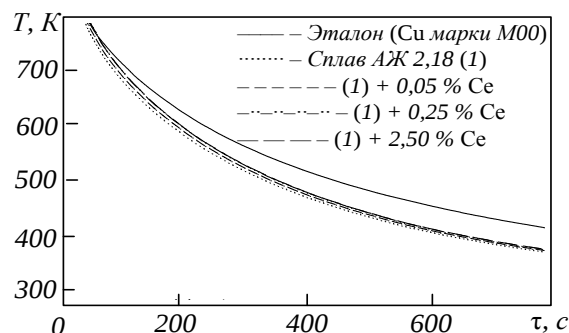


Рис. 2. График зависимости температуры образцов из сплава АЖ 2.18 с церием от времени охлаждения

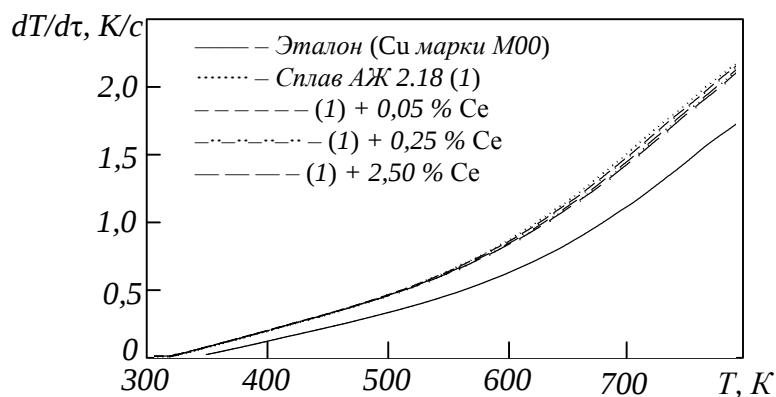


Рис. 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ 2.18 с церием

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ 2.18 с церием представлена на рис. 3. Скорости охлаждения образцов были рассчитаны по приведенному уравнению (для исследованных сплавов в табл. 1 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2):

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{1}{2} \left[\frac{(T_1 - T_0)}{\tau_1} e^{-\tau/\tau_1} + \frac{(T_2 - T_0)}{\tau_2} e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2)$$

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18 с церием (табл. 2) использовали следующее уравнение:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}. \quad (3)$$

Графическое представление температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18 с церием показано на рис. 4.

Обработкой с применением программы Sigma Plot кривых рис. 4 получили коэффициенты температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18 с церием, которые подчиняются следующему уравнению (значения коэффициентов уравнения представлены в табл. 3):

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

Также, используя значения удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18 с церием, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ 2.18 по следующему уравнению:

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

где S и m – площадь поверхности и масса образца соответственно.

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 уравнения (2) для сплава АЖ 2.18 с церием

Содержание церия в сплаве АЖ 2.18, % (по массе)	$\Delta T = (T_1 - T_0)$, К	τ_1 , с	$\Delta T = (T_2 - T_0)$, К	τ_2 , с	$\Delta T_1/\tau_1$, К/с	$\Delta T_2/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Сплав АЖ 2.18 (1)	202,6748	85,4701	426,4349	439,6764	2,3713	0,9699	199,2503
(1) + 0,05	207,1336	85,4701	435,8165	439,6764	2,4235	0,9912	299,8246
(1) + 0,25	211,3898	85,4701	444,7716	439,6764	2,4733	1,0116	300,3726
(1) + 2,50	214,2475	85,4701	450,7844	439,6764	2,5067	1,0253	300,7407
Эталон (Cu марки М00) [17]	169,6379	9,7431	424,8275	516,2356	1,8491	0,8229	222,0934

Т а б л и ц а 2

Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К), сплава АЖ 2.18 с церием в зависимости от температуры

Содержание церия в сплаве АЖ 2.18, % (по массе)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К), при T, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ 2,18 (1)	0,8291	1,1298	1,3000	1,3910	1,4541	1,5407	85,82
(1) + 0,05	0,8994	1,2198	1,4042	1,5040	1,5706	1,6557	84,08
(1) + 0,25	0,9133	1,2362	1,4248	1,5286	1,5971	1,6797	83,91
(1) + 2,50	0,9293	1,2551	1,4473	1,5541	1,6237	1,7040	83,36
Эталон (Cu марки М00)*	0,3850	0,3977	0,4080	0,4169	0,4251	0,4336	12,62
Рост C_p^0 , %**	12,08	11,09	11,33	11,72	11,66	10,59	

* Данные теплоемкости меди заимствованы из справочника [17]; ** приведены данные изменения удельной теплоемкости, %.

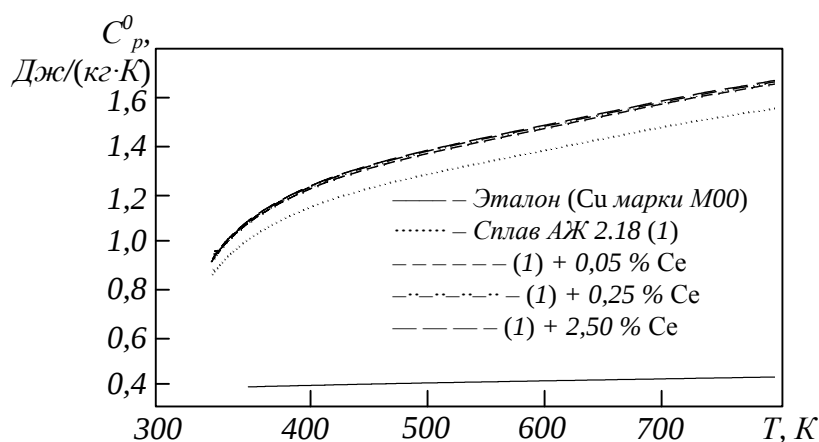


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АЖ 2.18 с церием

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АЖ 2.18, модифицированного церием, представлена на рис. 5 и в табл. 4.

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АЖ 2.18 с церием были использованы интегралы от полинома теплоемкости по уравнению (4):

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (6)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (7)$$

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(298,15)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298,15)]. \quad (8)$$

Результаты расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ 2.18 с церием через 100 К представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для эталона и сплава АЖ 2.18 с церием

Содержание церия в сплаве АЖ 2.18, % (по массе)	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , Дж/(кг·К ³)	d , Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции
Сплав АЖ 2.18 (1)	-1,3700	0,0116	$-1,68 \cdot 10^{-5}$	$8,56 \cdot 10^{-9}$	0,9964
(1) + 0,05	-1,3933	0,0120	$-1,7110 \cdot 10^{-5}$	$8,58 \cdot 10^{-9}$	0,9964
(1) + 0,25	-1,3552	0,0118	$-1,66 \cdot 10^{-5}$	$8,24 \cdot 10^{-9}$	0,9964
(1) + 2,50	-1,3302	0,0117	$-1,63 \cdot 10^{-5}$	$8,02 \cdot 10^{-9}$	0,9964
Эталон (Cu марки М00)	0,3245	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$-2,87 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-10}$	1,0000

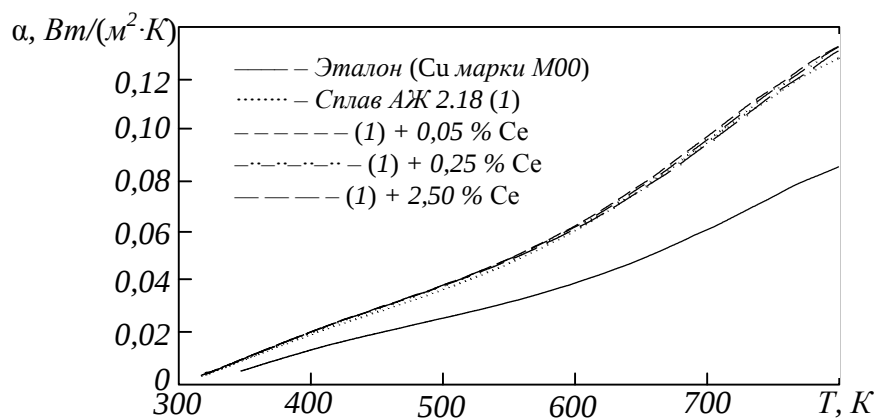


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АЖ 2.18 с церием

Выводы. В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости медного эталона марки М00 установлена теплоемкость сплава АЖ 2.18 с церием. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. С повышением концентрации церия теплоемкость сплава АЖ 2.18 растет. Энтальпия и энтропия сплавов в зависимости от содержания церия растут, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются. Это связано с влиянием церия на микроструктуру сплава АЖ 2.18, т.е. модифицирование церием увеличивает степень гетерогенности структуры сплава АЖ 2.18, результатом которого является рост теплоемкости сплавов [18, 19].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. Справочник / Под общ. ред. И.Н. Фридляндера. – Киев: Коминтех, 2005. – 365 с.
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. – М.: изд. МИСиС, 2005. – 376 с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
4. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1981. – 560 с.
5. Чукин М.В., Салганик В.М., Полецков П.П. и др. Основные виды и области применения наноструктурированного высокопрочного листового проката // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2014. № 4. С. 41 – 44.
6. Chen X.-G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys // Essential Readings in Light Metals. Cast Shop for Aluminum Production. 2013. Vol. 3. P. 460 – 465.
7. Grange D.A. Microstructure control in ingots of aluminium alloys with an emphasis on grain refinement // Essential Readings in Light Metals. Cast Shop for Aluminum Production. 2013. Vol. 3. P. 354 – 365.
8. Geoffrey K. Sigworth Fundamentals of Solidification in Aluminum Castings // International Journal of Metalcasting. 2014. Vol. 8. Iss. 1. P. 7 – 20.
9. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. – Душанбе: Дониш, 2009. – 232 с.
10. Эсанов Н.Р., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Иброхимов Н.Ф. Влияние иттрия на удельную

Т а б л и ц а 4

Зависимость коэффициента теплоотдачи, Вт/(К·м²), от температуры для сплава АЖ 2.18 с церием

Содержание церия в сплаве АЖ 2.18, % (по массе)	Значения α, Вт/(К·м ²) при Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ 2.18 (1)	0,0030	0,0199	0,0376	0,0609	0,0951	0,1276
(1) + 0,05	0,0032	0,0207	0,0399	0,0645	0,1007	0,1350
(1) + 0,25	0,0033	0,0210	0,0402	0,0638	0,0979	0,1387
(1) + 2,50	0,0034	0,0210	0,0400	0,0626	0,0997	0,1334
Эталон (Cu марки М00)	0,0049	0,0135	0,0259	0,0402	0,0619	0,0872

Т а б л и ц а 5

**Температурная зависимость изменения термодинамических функций
сплава АЖ 2.18 с церием и медного эталона (Cu марки М00)**

T, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ 2.18 (1)	(1) + 0,05 % Ce	(1) + 0,25 % Ce	(1) + 2,50 % Ce
	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
300	0,7120	1,5273	1,6569	1,6575	1,6367
400	39,8686	100,7773	108,9644	108,8250	107,3008
500	80,1679	223,1433	241,0849	240,6655	237,0860
600	121,4193	358,1373	386,9844	386,2650	380,2142
700	163,5173	500,4073	540,7769	539,6175	530,6233
800	206,4419	649,7373	701,7244	699,6250	686,9675
	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$				
300	0,0024	0,0051	0,0055	0,0055	0,0055
400	0,1149	0,2886	0,3120	0,3116	0,3073
500	0,2048	0,5609	0,6061	0,6058	0,5962
600	0,2800	0,8068	0,8718	0,8703	0,8569
700	0,3449	1,0260	1,1088	1,1065	1,0886
800	0,4022	1,2252	1,3236	1,3208	1,2973
	$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
300	-0,0022	-0,0047	-0,0051	-0,0051	-0,0051
400	-6,1074	-14,6450	-15,8490	-15,8350	-15,6210
500	-22,2430	-57,3080	-61,9580	-61,8750	-60,9970
600	-46,5860	-125,9280	-136,1060	-135,8950	-133,9010
700	-77,9030	-217,7660	-235,3550	-234,9580	-231,3970
800	-115,3110	-330,4530	-357,1160	-356,4410	-350,8480

* $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

теплоемкость и изменение термодинамических функции сплава АЖ 2,18 // Известия Юго-западного государственного университета. 2018. Т. 23. № 2. С. 75 – 84.

11. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.У., Иброхимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb – Ca // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 147 – 150.
12. Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Низомов З., Ганиева Н.И., Иброхимов С.Ж. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 1. С. 53 – 57.
13. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ 5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т. 21. № 8. С. 11 – 15.
14. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2014. Т. 16. № 4. С. 256 – 260.

15. Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2017. № 2 (67). С. 177 – 187.
16. Ганиев И.Н., Ниёзов Х.Х., Гулов Б.Н., Низомов З., Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2, легированного празеодимом и неодимом // Вестник СибГИУ. 2017. № 3 (21). С. 32 – 39.
17. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
18. Ганиев И.Н. Вахобов А.В. Стронций – эффективный модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 5. С. 28.
19. Каргаполова Т.Б., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А., Хакдодов М.М. Барий новый модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 10. С. 9, 10.

© 2019 г. И.Н. Ганиев, Н.Р. Эсанов,
А.Х. Хакимов, Н.И. Ганиева
Поступила 13 ноября 2018 г.