

УДК 536.221:550.835.23

ПЛОТНОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Al–Cu© 2022 г. И. Ж. Саттыбаев^{a, *}, В. Г. Постовалов^a, В. П. Кондратьев^{b, **}^aИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский технический институт связи и информатики, Екатеринбург, Россия

*e-mail: sattyb@imp.uran.ru

**e-mail: kondratjev43@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 28.11.2021 г.

Систематические экспериментальные данные о плотности и объемных свойствах бинарных расплавов крайне немногочисленны, хотя необходимы для точного измерения теплофизических свойств расплавов и оптимизации производственных процессов в металлургии. В работе изложена оригинальная методика расчета плотности и объемных свойств бинарных расплавов. В случае системы алюминий–медь она использована для вывода эмпирических уравнений, позволяющих достаточно точно рассчитать плотность, молярный и избыточный объемы расплавов, содержащих от 0 до 100% меди, в интервале температур от ликвидуса до 1730–1900 К. Адекватность результатов расчета плотности и объемных свойств показана путем сравнения их с экспериментальными данными. Кроме того, они вполне соответствуют данным об избыточной энергии Гиббса и диаграмме состояния системы алюминий–медь.

Ключевые слова: расплавы алюминий–медь, плотность, молярный объем, избыточный объем

DOI: 10.31857/S0235010622020074

ВВЕДЕНИЕ

Цифровое моделирование жидких сплавов на основе алюминия приводит к улучшению качества конструкторских работ и оптимизации производственных процессов в металлургической индустрии, если имеется информация о зависимости термофизических свойств от температуры и состава этих сплавов. Плотность является фундаментальной характеристикой металлических расплавов, которая необходима для точного измерения и расчета других термофизических свойств (поверхностного натяжения, вязкости, электропроводности), а также молярного и избыточного объемов.

В большинстве случаев жидкие сплавы на основе алюминия при высокой температуре химически очень активны, что усложняет их обработку. Поэтому систематические данные об их плотности немногочисленны и противоречивы.

Экспериментальные исследования плотности расплавов алюминий–медь выполнены различными методами в работах [1–7]. Эмпирическое расхождение их результатов достигает 7–12%. В частности, даже данные [5–7] о плотности этих расплавов, богатых алюминием, полученные высокоточным γ -методом, имеют большое расхождение 2–4%.

Наш анализ экспериментальных изотерм плотности расплавов алюминий–медь показал, что только результаты авторов [4] хорошо согласуются с прецизионными данными [2], полученными методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0.2%.

Таблица 1. Коэффициенты α_i и β_i в выражении (2)

I	0	1	2	3	4	5
$\alpha_i, 10^3 \text{ кг/м}^3$	2.56	6.462	-25.21	105.32	-141.73	61.63
$\beta_i, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$	-0.217	-1.694	14.07	-51.37	67.49	-29.06

В настоящей работе получены эмпирические уравнения, которые достаточно точно воспроизводят плотность и объемные свойства расплавов Al–Cu, содержащих от 0 до 100% меди, в широком температурном интервале.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ, МОЛЯРНОГО И ИЗБЫТОЧНОГО ОБЪЕМОВ

Эмпирическое уравнение для плотности $\rho(x, T)$ жидких сплавов Al–Cu:

$$\rho(x, T) = a(x) + b(x)T \quad (1)$$

мы получили методом наименьших квадратов, используя экспериментальные данные [2, 4]. Здесь x – атомная доля меди, T – абсолютная температура. Зависимость его подгоночных коэффициентов $a(x)$ и $b(x)$ от x определили в виде

$$a(x) = \sum_{i=0}^5 \alpha_i x^i, \quad b(x) = \sum_{i=0}^5 \beta_i x^i. \quad (2)$$

Коэффициенты α_i и β_i этих полиномов приведены в табл. 1.

Уравнение (1) идентично аппроксиманту

$$\rho(x, T) = \sum_{i=0}^5 p_i(T) x^i \quad (3)$$

при условии $p_i = \alpha_i + \beta_i T$. Очевидно, уравнение (1) целесообразно использовать для расчета политерм, а формулу (3) для расчета изотерм плотности сплавов.

Зависимость молярного объема $V(x, T)$ сплава от его состава и температуры определяется как [6]

$$V(x, T) = M(x)/\rho(x, T), \quad (4)$$

где $M(x, T)$ – средневзвешанная молярная масса его компонент.

Молярный объем идеального раствора $V_{\text{id}}(x, T)$ является линейной комбинацией молярных объемов его компонент [4]:

$$V_{\text{id}}(x, T) = \sum_{i=1}^2 x_i M_i / \rho_i(T), \quad (5)$$

где x_i , M_i и ρ_i – атомная доля, молярная масса и плотность i -го компонента, соответственно. По определению, избыточный объем жидких сплавов равен

$$V_{\text{ex}}(x, T) = V(x, T) - V_{\text{id}}(x, T). \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры уравнения (1) при фиксированных значениях концентрации меди приведены в табл. 2, а соответствующие им политермы плотности наряду с экспериментальными данными представлены на рис. 1. Эмпирические уравнения температурной зависимости плотности $\rho(T)$ (кг/см³) чистых компонент расплавов Al–Cu:

$$\rho(T) = 2559 - 0.216T \quad (7)$$

Таблица 2. Параметры уравнения (1)

x_{Cu} , ат. %	$T_L(x_{\text{Cu}}, T)^*$, К	$\rho_L(x_{\text{Cu}}, T)$, кг/м ³	$a(x_{\text{Cu}})$, кг/м ³	$-b(x_{\text{Cu}})$, кг/(м ³ · К)	T_{max} , К
0	933.6	2357	2560	0.217	1730
10	873	2792	3046	0.291	1730
20	836	3224	3479	0.305	1730
30	864	3755	4075	0.370	1730
40	945	4380	4854	0.501	1730
50	1087	5005	5720	0.658	1900
60	1232	5576	6533	0.777	1770
70	1314	6120	7182	0.808	1770
80	1314	6676	7658	0.747	1790
90	1341	7231	8133	0.673	1730
100	1358	7965	9026	0.781	2500

* Величина T_L взята из работы [8].

– для алюминия и

$$\rho(T) = 9023 - 0.777T \quad (8)$$

– для меди мы получили, обобщив экспериментальные данные [9–12]. Уравнение (2А) опытной политемеры плотности [2] для сплава, содержащего 10 ат. % меди, приведено в приложении А.

Как видно из рис. 1, наши результаты расчета плотности в пределах стандартной ошибки аппроксимации 1.2% совпадают с данными [2, 4] и значительно отличаются от данных [6] для расплавов, содержащих 10, 50, 70 и 90 ат. % меди.

Следует отметить, что метод левитирующей капли, использованный в работе [4] для измерения плотности расплавов Al–Cu, позволяет получить надежные данные для жидких алюминия, благородных и 3d-переходных металлов (кроме цинка) и их сплавов благодаря левитационной стабильности и низкому давлению пара образцов при высокой температуре [13–15].

На рис. 2 приведены эмпирические изотермы плотности расплавов Al–Cu при 1023 и 1373 К наряду с экспериментальными данными, а соответствующие им изотермы молярного объема – в табл. 3. Анализируя результаты расчета этих изотерм, можно сделать вывод, что они весьма хорошо согласуются с экспериментальными данными [4]. Очевидно, эмпирическая изотерма молярного объема является монотонно убывающей функцией концентрации меди, стремящейся при возрастании температуры к изотерме $V_{\text{id}}(x, T)$ идеального раствора.

Из рис. 2 и табл. 3 видно, что плотность и молярный объем расплавов, содержащих от 0 до 32.2 ат. % меди, можно рассчитать в модели идеального раствора с ошибкой 0.5–1.4%. Однако, в случае расплавов интерметаллидов, существующих в интервале концентрации меди от 32.2 до 82 ат. %, согласно диаграмме фазового равновесия [8], наблюдается значительное расхождение 4–8% между “идеальными” и опытными (экспериментальными и эмпирическими) изотермами как плотности, так и молярного объема, обусловленное эффектом сильного взаимного притяжения атомов алюминия и меди.

Используя формулы (4) – (8), мы рассчитали изотермы избыточного объема расплавов Al–Cu при 1023 и 1373 К, представленные на рис. 3. Видно, что эти изотермы в

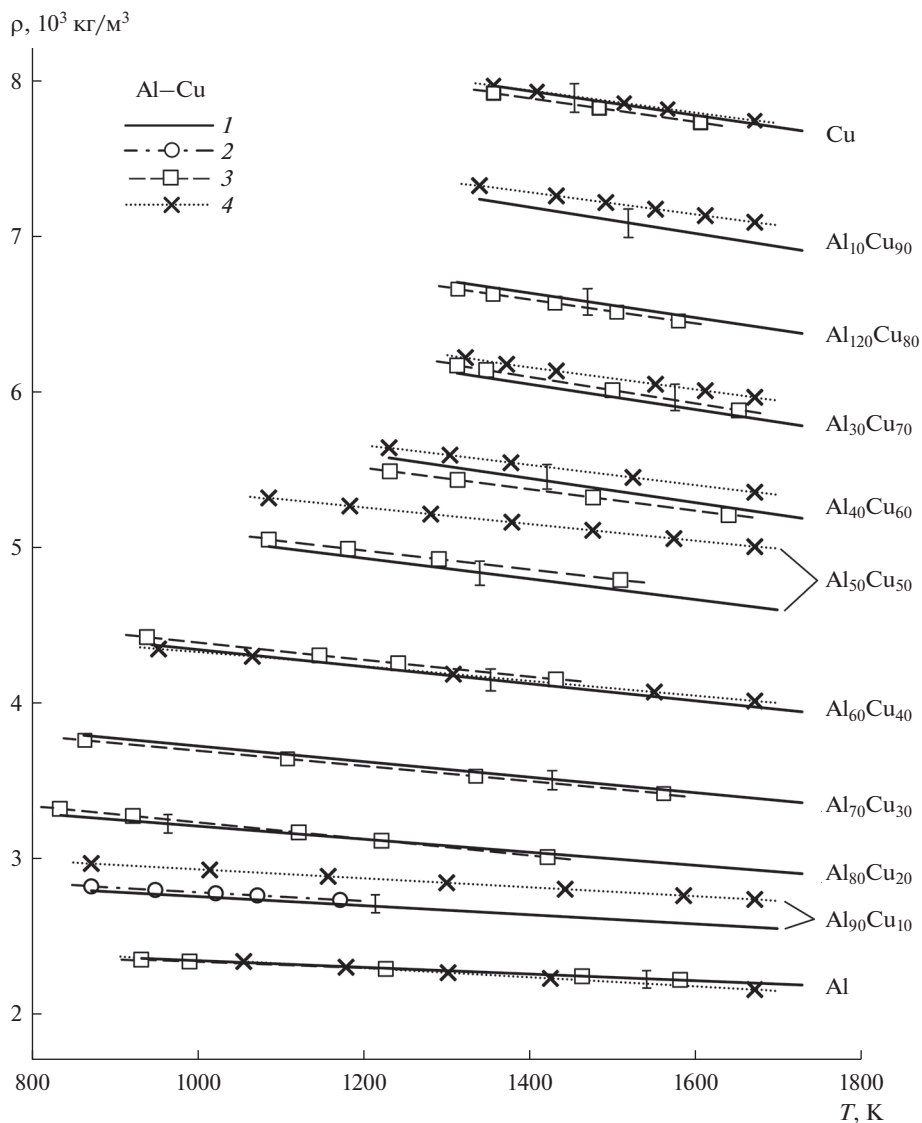


Рис. 1. Температурная зависимость плотности расплавов Al–Cu. 1 – результаты расчета по уравнению (1). Экспериментальные данные: 2 – [2], 3 – [4], 4 – [6]. Вертикальные отрезки – стандартная ошибка 1.2% аппроксимации (1).

пределах их суммарной абсолютной погрешности $3 \cdot 10^{-7}$ м³/моль согласуются с изотермами [4] и значительно отличаются от результатов расчета $V_{\text{ex}}(x, T)$, полученных по данным о молярном объеме работы [6].

В случае расплавов, содержащих от 0 до 32.2 ат. % меди, они совпадают с величиной $V_{\text{ex}} = 0$, свойственной идеальным растворам, а в интервале концентрации меди от 32.2 до 82 ат. % имеют плавный минимум вблизи стехиометрического состава Al_2Cu_3 .

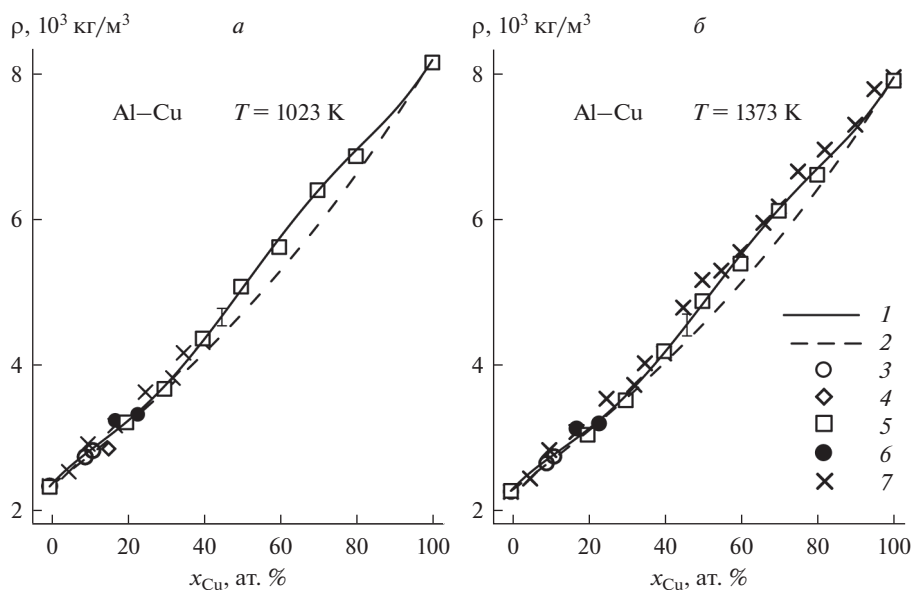


Рис. 2. Плотность расплавов Al–Cu при 1023 (а) и 1373 К (б) в зависимости от концентрации меди. *Сплошная линия* – результаты расчета по уравнениям (3), (7) и (8); *штриховая линия* – по модели идеального раствора. *Точки* – экспериментальные данные: ○ – [2], ◇ – [3], □ – [4], ● – [5], × – [6]. (При температуре 1373 К приведены экстраполированные данные [2].) *Вертикальные отрезки* – стандартная ошибка 1.2% аппроксимации (3).

Наконец, следует отметить, что результаты настоящей работы вполне соответствуют экспериментальным данным об избыточной энергии Гиббса [4] и диаграмме состояния системы Al–Cu [8].

Таблица 3. Молярный объем расплавов Al–Cu при фиксированных температурах*

x_{Cu} , ат. %	$V_{id}(x_{Cu}, T)$, 10^{-6} м ³ /моль		$V(x_{Cu}, T)$, 10^{-6} м ³ /моль		$V_{exp}(x_{Cu}, T)$, 10^{-6} м ³ /моль	
	1023 К	1373 К	1023 К	1373 К	1023 К	1373 К
0	11.540	11.928	11.540	11.928	11.570	11.928
10	11.159	11.534	11.145	11.576	11.037	11.453
20	10.777	11.140	10.829	11.207	10.647	11.300
30	10.395	10.746	10.268	10.639	10.304	10.809
40	10.014	10.353	9.585	9.987	9.512	9.942
50	9.632	9.959	8.967	9.397	8.894	9.285
60	9.251	9.565	8.526	8.950	8.681	9.069
70	8.869	9.171	8.273	8.658	8.193	8.591
80	8.487	8.777	8.157	8.479	8.167	8.500
90	8.106	8.383	8.045	8.308	–	–
100	7.724	7.989	7.724	7.989	7.773	8.035

* Величина $V_{exp}(x_{Cu}, T)$ получена из экспериментальных данных [2, 4] по уравнению (4).

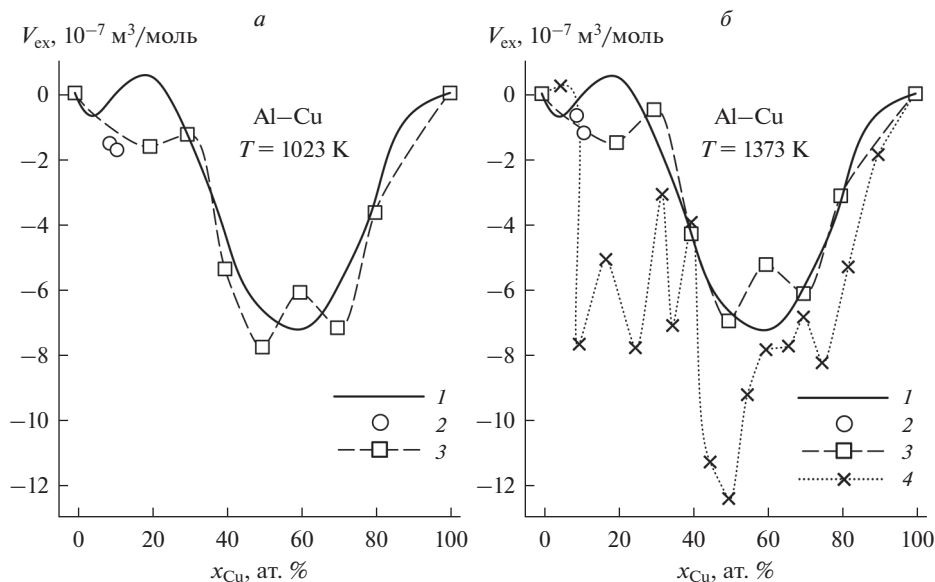


Рис. 3. Изотермы избыточного объема расплавов Al–Cu при 1023 (а) и 1373 К (б). 1 – результаты настоящей работы, соответствующие формуле (6). Опытные данные: 2 – [2], 3 – [4], 4 – [6]. (При температуре 1373 К приведены экстраполированные данные [2]).

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе предложена элементарная методика расчета объемных свойств бинарных металлических расплавов. На примере системы Al–Cu показано, что полученные по этой методике эмпирические уравнения, позволяют достаточно точно рассчитать плотность, молярный и избыточный объемы жидких бинарных сплавов.

2. Обнаружено, что надежные данные об объемных свойствах расплавов Al–Cu, содержащих от 0 до 32.2 ат. % меди, можно получить в модели идеального раствора (по правилу Вегарда [4]).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Экспериментальные данные о плотности расплавов Al–Cu [2], содержащих от 0 до 11.23 ат. % меди, весьма точно аппроксимируются функцией (1), определенной в интервале от температуры ликвидуса до 1173 К, с подгоночными коэффициентами

$$\begin{aligned} a(x) &= 2613 + 5309x - 723x^2, \\ b(x) &= -0.263 - 1.18x + 9.24x^2. \end{aligned} \quad (1A)$$

Используя формулы (1) и (1A) для расплава, содержащего 10 ат. % меди, мы получили уравнение политермы плотности $\rho(T)$ (кг/м³) со стандартной ошибкой 0.05%:

$$\rho(T) = 3072 - 0.289T. \quad (2A)$$

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление”, номер госрегистрации АААА-А18-118020190104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы медь–алюминий // Журн. неорг. химии. 1962. 7. № 2. С. 333–336.
2. Gebhardt E., Becker M., Dorner S. Density and viscosity of liquid aluminium and aluminium alloys // Aluminium. 1955. 31. № 7–8. P. 315–321.
3. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Eckert S., Willers B., Eigenfeld K. Density, viscosity and electrical conductivity of hypoeutectic Al–Cu liquid alloys // Metal. Mat. Trans. 2008. 39A. P. 3040–3045.
4. Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // Int. J. Mat. Res. 2008. 99. № 2. P. 162–167.
5. Konstantinova N., Kurochkin A., Popel P. Viscosity and volume properties of the Al–Cu melts // EPJ Web Conf. 2011. 15. 01024. P. 1–7.
6. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В. Объемные свойства расплавов медь–алюминий при температурах до 1400°C // Теплофизика и аэромеханика. 2013. 20. № 4. С. 417–426.
7. Константинова Н.Ю., Курочкин А.Р., Борисенко А.В., Филиппов В.В., Попель П.С. Вязкость расплавов медь–алюминий // Расплавы. 2016. № 2. С. 157–163.
8. Zobac O., Kroupa A., Zemanova A., Richter K.W. Experimental description of the Al–Cu binary phase diagram // Metal. Mat. Trans. 2019. 50A. P. 3805–3815.
9. Яценко С.П., Кононенко В.И., Сухман А.А. // Экспериментальные исследования температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности олова, индия, алюминия и галлия // ТВТ. 1972. 10. № 6. С. 66–71.
10. Гольцова Е.И. Экспериментальное определение плотности жидкого алюминия до 1500°C // ТВТ. 1965. 3. № 3. С. 483–486.
11. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid copper from its melting point (1356 K) to 2500 K and an estimate of its critical constants // J. Phys. Chem. 1962. 66. № 6. P. 1080–1082.
12. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справ. изд. М.: Металлургия, 1989.
13. Ниженко В.И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость // В сб.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 125–163.
14. Egry I., Brillo J. Surface tension and density of liquid metallic alloys measured by electromagnetic levitation // J. Chem. Eng. Data. 2009. 54. № 9. P. 2347–2352.
15. Brillo J., Egry I. Density of multicomponent melts measured by electromagnetic levitation // Jap. J. Appl. Phys. 2011. 50. 11RD02. P. 1–4.

DENSITY AND VOLUME PROPERTIES OF Al–Cu MELTS

I. Zh. Sattybaev¹, V. G. Postovalov¹, V. P. Kondratiev²¹*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*²*Ural Technical Institute of Telecommunications and Informatics, Yekaterinburg, Russia*

Systematic experimental data on the density and volume properties of binary melts are extremely scarce, although they are necessary for accurate measurement of the thermophysical properties of melts and optimization of production processes in metallurgy. The paper presents the original procedure for calculating the density and volume properties of binary melts. In the case of the aluminum–copper system, it is used to derive empirical equations that make it possible to enough accurately calculate the density, molar and excess volumes of melts containing from 0 to 100% copper in the temperature range from liquidus to 1730–1900 K. Adequacy of density and volume properties calculation results are shown by comparing them with experimental data. In addition, they are in good agreement with the data on the excess Gibbs energy and the phase diagram of the aluminum–copper system.

Keywords: aluminium–copper melts, density, molar volume, excess volume

REFERENCES

1. Najdich Yu.V., Eremenko V.N., Kirichenko L.F. Poverkhnostnoe natyazhenie i plotnost' zhidkikh splavov sistemy med'–alyuminij [Surface tension and density of liquid alloys of copper–aluminium system] // Zh. Neorg. Khim. 1962. 7. № 2. P. 333–336. [In Russian].

2. Gebhardt E., Becker M., Dorner S. Density and viscosity of liquid aluminium and aluminium alloys // *Aluminium*. 1955. **31**. № 7–8. P. 315–321.
3. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Eckert S., Willers B., Eigenfeld K. Density, viscosity and electrical conductivity of hypoeutectic Al–Cu liquid alloys // *Metal. Mat. Trans.* 2008. **39A**. P. 3040–3045.
4. Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // *Int. J. Mat. Res.* 2008. **99**. № 2. P. 162–167.
5. Konstantinova N., Kurochkin A., Popel P. Viscosity and volume properties of the Al–Cu melts // *EPJ Web Conf.* 2011. **15**. 01024. P. 1–7.
6. Kurochkin A.R., Popel' P.S., Yagodin D.A., Borisenko A.V. Ob''emnye svoystva rasplavov med'–alyuminiy pri temperaturah do 1400°C [Volume properties of the copper–aluminium melts at temperature up to 1400°C] // *Teplofizika i aeromekhanika*. 2013. **20**. № 4. P. 417–426. [In Russian].
7. Konstantinova N.Yu., Kurochkin A.R., Borisenko A.V., Filippov V.V., Popel' P.S. Vyazkost' rasplavov med'–alyuminiy [Viscosity of the copper–aluminium melts] // *Rasplavy*. 2016. № 2. P. 157–163. [In Russian].
8. Zobac O., Kroupa A., Zemanova A., Richter K.W. Experimental description of the Al–Cu binary phase diagram // *Metal. Mat. Trans.* 2019. **50A**. P. 3805–3815.
9. Yatcenko S.P., Kononenko V.I., Sukhman A.A. Eksperimental'nye issledovaniya temperaturnoj zavisimosti poverhnostnogo natyazheniya i plotnosti olova, indiya, alyuminiya i galliya [Experimental research of tin, indium, aluminium and gallium surface tension and density versus temperature] // *TVT*. 1972. **10**. № 6. P. 66–71. [In Russian].
10. Gol'tcova E.I. Eksperimental'noe opredelenie plotnosti zhidkogo alyuminiya do 1500°C [Experimental measuring of liquid aluminium density to 1500°C] // *TVT*. 1965. **3**. № 3. P. 483–486. [In Russian].
11. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid copper from its melting point (1356 K) to 2500 K and an estimate of its critical constants // *J. Phys. Chem.* 1962. **66**. № 6. P. 1080–1082.
12. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh [Thermophysical properties of metals at high temperature]: reference edition. M.: Metallurgiya, 1989. [In Russian].
13. Nizhenko V.I. Plotnost' zhidkikh metallov i ee temperaturnaya zavisimost' [Density of liquid metals and its temperature dependence] // *Metody issledovaniya i svoystva granitc razdela kontaktiruyushchikh faz*. Kiev: Naukova dumka. 1977. P. 125–163. [In Russian].
14. Egry I., Brillo J. Surface tension and density of liquid metallic alloys measured by electromagnetic levitation // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. **54**. № 9. P. 2347–2352.
15. Brillo J., Egry I. Density of multicomponent melts measured by electromagnetic levitation // *Jap. J. Appl. Phys.* 2011. **50**. 11RD02. P. 1–4.