

УДК 538.91+536.24

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АК1, ЛЕГИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ

© 2019 г. И. Н. Ганиев^{1, *}, С. Э. Отаджонов², Н. Ф. Иброхимов¹, М. Махмудов²

¹Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, г. Душанбе, Таджикистан

²Худжандский государственный университет им. Б. Гафурова, г. Худжанд, Таджикистан

*E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2017 г.

После доработки 14.02.2018 г.

Принята к печати 13.03.2018 г.

В режиме охлаждения исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций легированного стронцием сплава АК1 на основе особо чистого алюминия в диапазоне 298.15–900 К. Установлено, что теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов с повышением температуры увеличиваются, а с ростом концентрации легирующего компонента уменьшаются. Значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

DOI: 10.1134/S0040364419010095

ВВЕДЕНИЕ

В отечественной и зарубежной практике для создания тонких металлических пленок при разработке интегральных микросхем наметился поворот от применения индивидуальных металлических материалов к использованию сплавов на основе высокочистых металлов, содержащих два или более легирующих компонентов. Такой поворот весьма естествен, поскольку при использовании в качестве проводникового материала чистых металлов возможен целый ряд технологических и эксплуатационных отклонений, устранить которые можно, используя процесс микролегирования. Однако на пути применения микролегирующих добавок возникает ряд проблем, пренебрежение которыми может привести к отрицательным результатам. К числу таких проблем, прежде всего, относятся:

- выбор вида и оптимального состава добавок;
- примесная чистота легирующих компонентов, которая на сегодняшний день трудно достижима;
- отсутствие стабильной технологии и надежной аппаратуры для получения сплавов высокой чистоты и в достаточной степени разработанной теоретической базы для выбора нужных композиций [1–3].

Сплавы высокой чистоты на основе алюминия позволяют резко изменить в лучшую сторону служебные характеристики приборов, а также служат источником для расширения сферы применения алюминия высокой степени чистоты в других областях науки, техники, где порой у них открываются новые возможности. В этом плане работы, связанные с использованием новых

сплавов на основе особо чистого алюминия, актуальны и своевременны [4].

К сожалению, на сегодняшний день остались незадолго обойденными вниманием исследователей вопросы разработки теоретических основ для выбора нужных композиций сплавов, к числу которых относятся исследования физико-химических свойств сплавов на основе особо чистого алюминия. К числу таких систем можно отнести алюминий-кремниевый сплав АК1 и сплав с медью АК1М2 с участием щелочноземельных элементов [4].

Теплоемкость и ее температурная зависимость играют большую роль в исследованиях сплавов. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АК1 (Al + 1 мас. % Si), легированного стронцием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку монотонное изменение температуры объекта в режиме нагрева осуществить крайне сложно из-за наличия целого ряда 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 данной работе измерение теплоемкости сплавов производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. Методика измерения теплоемкости и схема установки описаны в работах [5–13].

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон – до 900 К.

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона–Рихмана, как в [11–13].

Из сравнения кривых охлаждения двух металлических стержней определенной формы, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты δQ , теряемое предварительно нагретым телом массой m при охлаждении на dT градусов, составляет

$$\delta Q = C_p^0 m dT,$$

где C_p^0 – стандартная удельная теплоемкость при постоянном давлении вещества, из которого изготовлено тело. Тогда количество теплоты δQ_s , теряемое через поверхность,

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) S d\tau,$$

где T , T_0 – температуры тела и окружающей среды, S – площадь поверхности, α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К). В реальности он не всегда постоянен и может зависеть от разности температур, делая закон приближенным.

Если тело выделяет теплоту так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство

$$\delta Q = \delta Q_s.$$

Последнее уравнение можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (1)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 на малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры, и температуры окружающей среды, запишем соотношение (1) для двух образцов

$$C_{p_1}^0 m_1 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2.$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталона и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей, предполагаются равными их коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$.

Следовательно, зная массы, скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость $C_{p_1}^0$ эталона, можно вычислить теплоемкость другого вещества $C_{p_2}^0$:

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

Для оправданности такого допущения авторами [11] получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [14–18].

В рамках данной работы исследовано влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АК1. Для получения сплавов были использованы особо чистый алюминий марки А5N (99.999% Al), монокристаллический кремний, а также лигатура на основе алюминия, содержащая 10.0 мас. % стронция. Содержание последнего в сплаве АК1 составляло (мас. %): 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0. Для получения сплавов использовалась вакуумная печь сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ. Сплавы получены под избыточным давлением 0.5 МПа в атмосфере гелия в виде цилиндрических отливок размером 30 × 16 мм². При шихтовке сплавов учитывался угар металлов. Для контроля химического состава полученных сплавов проводился выборочно химический анализ образцов по методикам, описанным в [19, 20]. Образцы также контролировались взвешиванием шихты и полученных сплавов. Дальнейшему исследованию подвергались сплавы, имеющие разницу в весе до сплавления и после него не более 2%.

Химический анализ стронция проводился гравиметрическим методом, путем осаждения сульфата стронция (SrSO₄) с последующим его определением. Подробная методика определения стронция приводится в [19, 20].

Согласно фазовой диаграмме состояния системы Al–Si–Sr по химическому составу сплав АК1 попадает в область псевдотройной системы Al–Si–SrAl₂Si и, соответственно, структура его состоит из α -алюминиевого твердого раствора, включений кремния и фазы SrAl₂Si₂ на его фоне [21].

Таблица 1. Коэффициенты температурных зависимостей C_p^0 , энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

Сплав	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
C_p^0 , Дж/(кг К)						
АК1	-1282.9538	8.3968	-9.1×10^{-3}	3.912×10^{-6}	—	—
+0.01 мас. % Sr	-285.1413	5.2124	-6.1×10^{-3}	2.7211×10^{-6}	—	—
0.05	-634.7942	6.0351	-6.4×10^{-3}	2.6893×10^{-6}	—	—
0.1	-99.527	4.4697	-4.9×10^{-3}	2.1594×10^{-6}	—	—
0.5	-671.998	5.9219	-6.0×10^{-3}	2.4965×10^{-6}	—	—
1	-191.4162	3.0276	-2.9×10^{-3}	1.1856×10^{-6}	—	—
$H^0(T) - H^0(T_0)$, Дж/кг						
АК1	-153637.9	-1282.9538	8.3968	-9.1×10^{-3}	3.912×10^{-6}	—
+0.01 мас. % Sr	-238163.6	-285.1413	5.2124	-6.1×10^{-3}	2.7211×10^{-6}	—
0.05	-198844.9	-634.7942	6.0351	-6.4×10^{-3}	2.6893×10^{-6}	—
0.1	-254849.1	-99.527	4.4697	-4.9×10^{-3}	2.1594×10^{-6}	—
0.5	-186767.8	-671.998	5.9219	-6.0×10^{-3}	2.4965×10^{-6}	—
1	-258712.8	191.4162	3.0276	-2.9×10^{-3}	1.1856×10^{-6}	—
$S^0(T) - S^0(T_0)$, Дж/(кг К)						
АК1	-3931.859	-1282.9538	16.7936	-13.65×10^{-3}	-5.216×10^{-6}	—
+0.01 мас. % Sr	-2198.622	-285.1413	10.4248	-9.15×10^{-3}	-3.6281×10^{-6}	—
0.05	-2840.387	-634.7942	12.0702	-9.6×10^{-3}	-3.5857×10^{-6}	—
0.1	-2088.225	-99.527	8.9394	-7.35×10^{-3}	2.8792×10^{-6}	—
0.5	2819.408	-671.998	11.8438	-9.0×10^{-3}	3.3286×10^{-6}	—
1	-676.3107	191.4162	6.0552	-4.35×10^{-3}	1.5808×10^{-6}	—
$G^0(T) - G^0(T_0)$, Дж/кг						
АК1	153637.9	2648.9052	-8.3968	-4.55×10^{-5}	1.1856×10^{-6}	-1282.9538
+0.01 мас. % Sr	-238163.6	1913.4807	-5.2124	3.05×10^{-3}	-9.07×10^{-7}	285.1413
0.05	-198844.9	2205.5928	-6.0351	3.2×10^{-3}	-8.964×10^{-7}	634.7942
0.1	-254849.1	1988.698	-4.4697	2.45×10^{-3}	-7.198×10^{-7}	99.527
0.5	-186767.8	2147.41	-5.9219	3.0×10^{-3}	-8.32×10^{-7}	671.99
1	-258712.8	867.7269	-3.0276	1.45×10^{-3}	-3.948×10^{-7}	191.4162

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов описываются уравнением вида

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

где a, b, p, k – константы; τ – время охлаждения.

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

$$dT/d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}.$$

Временной интервал фиксации температуры равнялся 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°C составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400°C – $\pm 2.5\%$.

Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%. Соответственно, погрешность расчета термодинамических функций также составляет 4%.

Получено следующее уравнение температурной зависимости теплоемкости для сплава АК1 с добавкой стронция:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

Коэффициенты уравнения приведены в табл. 1.

На рис. 1 и в табл. 2 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК1, легированного различным количеством стронция. С ростом температуры теплоемкость сплавов растет, независимо от концентрации легирующего компонента. Рост теплоемкости от температу-

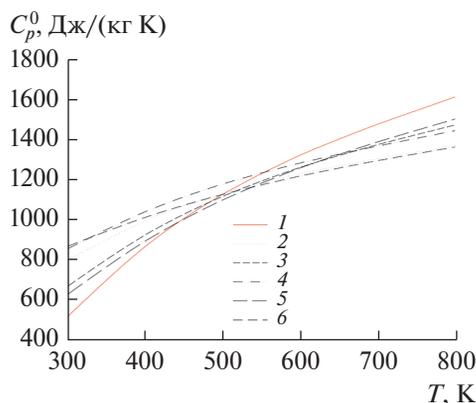


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК1, легированного стронцием: 1 – АК1, 2 – АК1 + 0.01 мас. % Sr, 3 – 0.05, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

ры для сплава с 0.1 мас. % стронция составляет 40%, а для сплава АК1 с 1.0 мас. % Sr – 36%.

Анализ влияния добавок стронция на величину теплоемкости сплава АК1 показывает его неоднозначное действие. При 300 и 400 К влияние стронция на теплоемкость сплава АК1 ощутимое, теплоемкость растет соответственно на 39.9 и 14%. При температурах выше 400 К имеет место снижение теплоемкости у сплавов с 1 мас. % Sr по сравнению с исходным сплавом. Так, при 500 К снижение теплоемкости составляет 9%, при 600 К – 7%, при 700 – 12.2%, при 800 – 15.4%. Видимо, малые добавки стронция в пределах 0.01–0.05 мас. % находятся в твердом растворе алюминия с кремнием и это вызывает некоторое снижение теплоемкости сплавов. Более высокие концентрации стронция (0.1–1.0 мас. %), образуя избыточные фазы SrAl₄ и SrAl₂Si₂ [21], способствуют росту теплоемкости сплавов при 300 и 400 К. Однако при более высоких температурах (>400 К) имеет место незначительное снижение (на 9–15%) теплоем-

кости исходного сплава АК1 при росте концентрации стронция в нем.

Анализ справочных данных по теплоемкости чистых металлов показал следующее. Рост теплоемкости в интервале 300–800 К для алюминия составляет 25%, железа – 50%, меди – 13% [11]. Для исследованных групп сплавов рост теплоемкости составил: для сплава АК1 с 0.1 мас. % стронция – 40%, а для сплава с 1 мас. % – 36%.

Для расчета температурных зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовались следующие интегралы от удельной теплоемкости:

$$H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = \int_{298.15\text{ K}}^T C_p^0 dT,$$

$$S^0(T) - S^0(298.15\text{ K}) = \int_{298.15}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT,$$

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(298.15\text{ K})] &= \\ &= [H^0(T) - H^0(298.15\text{ K})] - \\ &- T[S^0(T) - S^0(298.15\text{ K})]. \end{aligned}$$

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК1 с добавками Sr:

$$\begin{aligned} H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) &= \\ &= a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^0(T) - S^0(298.15) &= \\ &= a + b \ln T + cT + dT^2 + eT^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^0(T) - G^0(298.15) &= \\ &= a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT \ln T. \end{aligned}$$

Коэффициенты полученных уравнений собраны в табл. 1.

Таблица 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК1, легированного стронцием

T, K	C _p ⁰ (T), Дж/(кг К)					
	АК1	АК1 + 0.01% Sr	АК1 + 0.05% Sr	АК1 + 0.1% Sr	АК1 + 0.5% Sr	АК1 + 1% Sr
300	522.7102	803.0484	672.3469	858.6868	631.9775	870.7074
400	870.1342	997.9691	927.361	1042.555	896.538	1014.335
500	1129.446	1136.196	1118.918	1180.248	1101.015	1128.416
600	1324.118	1234.056	1263.155	1284.723	1260.386	1220.066
700	1477.622	1307.876	1376.206	1368.937	1389.632	1296.397
800	1613.43	1373.982	1474.207	1445.846	1503.73	1364.523
900	1755.014	1448.701	1573.296	1528.406	1617.661	1431.559

Таблица 3. Изменение температурной зависимости энтальпии сплава АК1, легированного стронцием

T, К	$H^0(T) - H^0(298.15\text{ К}), \text{ кДж/кг}$					
	AK1	AK1 + 0.01% Sr	AK1 + 0.05% Sr	AK1 + 0.1% Sr	AK1 + 0.5% Sr	AK1 + 1% Sr
300	3.17516	2.75092	2.85917	2.75694	2.82545	2.49942
400	194.4158	161.024	172.0995	162.1727	171.8474	147.021
500	411.0852	329.9345	360.6143	335.2749	363.7395	305.4953
600	640.833	502.2702	559.0479	515.9849	569.4638	473.3267
700	880.6976	677.3496	764.4991	703.4069	785.9743	648.7651
800	1137.106	861.0219	980.521	901.8275	1016.216	832.9059
900	1425.875	1065.667	1217.121	1120.716	1269.127	1029.69

В табл. 3 приведены данные о температурной зависимости энтальпии для сплава АК1, легированного стронцием. Температурные зависимости энтропии и энергии Гиббса для сплава АК1, легированного стронцием, показаны на рис. 2.

Как видно из таблиц и рисунков, с увеличением температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Теплоемкость сплавов с увеличением концентрации стронция уменьшается. Изменение энтальпии и энтропии сплава АК1 при легировании стронцием характеризуется

снижением. Энергия Гиббса в зависимости от содержания стронция несколько растет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме охлаждения исследованы температурные зависимости теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием в диапазоне 298.15–900 К. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а с ростом концентрации легирующего компонента уменьшаются. Энергия Гиббса сплавов характеризуется обратной зависимостью, т.е. с увеличением температуры – уменьшается, а с увеличением легирующего компонента – растет.

Уменьшение теплоемкости сплавов объясняется увеличением степени гетерогенности сплавов при легировании стронцием, причиной чего может служить его модифицирующее влияние на характер кристаллизации алюминиевого твердого раствора [22, 23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара: СГТУ, 2013. 81 с.
2. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. Спр. / Под ред. Фридляндера И.Н. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.
3. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 376 с.
4. Низов Х.Х., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э. Сплавы особо чистого алюминия с редкоземельными металлами. Душанбе: ЧДММ “Сармад компания”, 2017. 146 с.
5. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низов З., Обидов Ф.У., Ибрахимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Рb–Са // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 147.
6. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А., Низов З. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы

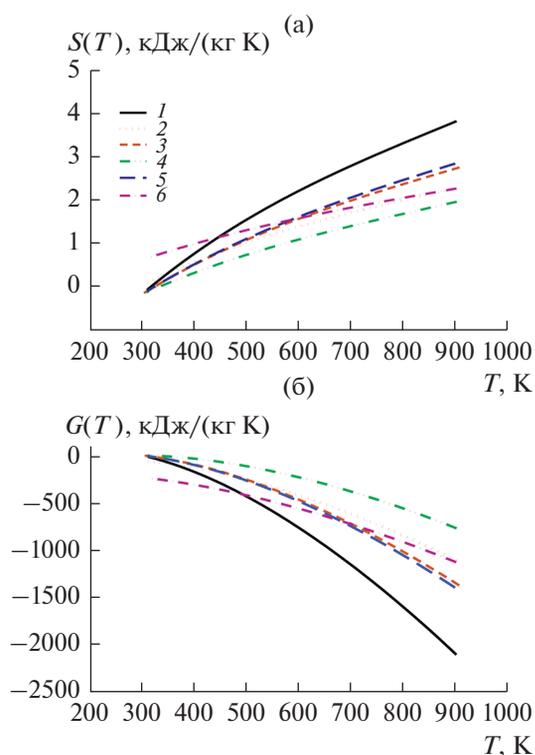


Рис. 2. Температурные зависимости энтропии (а) и энергии Гиббса (б) сплава АК1, легированного стронцием: 1–6 – см. рис. 1.

- Pb–Sr // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2014. Т. 6. № 6. С. 38.
7. *Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Низомов З., Ганиева Н.И., Иброхимов С.Ж.* Влияние церия на теплофизические свойства сплава AMg2 // ФММ. 2016. Т. 117. № 1. С. 53.
 8. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А.* Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Германия: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2013. 152 с.
 9. *Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф.* Влияние скандия на физико-химические свойства сплава AMg4 // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2014. Т. 16. № 4. С. 256.
 10. *Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Ниезов Х.Х., Дадаमतов Х.Д.* Термодинамические функции сплава АК1М2, легированного неодимом // Матер. Межд. науч.-техн. конф. “Нефть и газ западной Сибири”. Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. С. 88.
 11. *Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б.* Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Докл. АН Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 1. С. 53.
 12. *Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Бердиев А.Э.* Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами // Докл. АН Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 11. С. 917.
 13. *Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Одинаев Х.О.* Физикохимия сплава AMg2 с редкоземельными металлами. Душанбе: ИО ТТУ им. М.С. Осими, 2016. 153 с.
 14. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Металлургия, 1984. 384 с.
 15. *Ганиев И.Н., Ниезов Х.Х., Гулов Б.Н., Низомов З., Бердиев А.Э.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2, легированного празеодимом и неодимом // Вестн. СибГИУ. 2017. № 3. С. 32.
 16. *Маджидов Х., Аминов Б., Сафаров М., Вахобов А., Обидов Ф.У.* Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры // Докл. АН Тадж. ССР. 1990. Т. 33. № 6. С. 380.
 17. *Низомов З., Саидов Р.Х., Гулов Б.Н., Ниезов Х.Х.* Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геолог. и техн. наук. 2016. № 3(164). С. 79.
 18. *Гулов Б.Н., Саидов Р.Х., Низомов З.* Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1 + 2% Cu // Вестн. Тадж. техн. ун-та. 2012. Вып. 1(17). С. 7.
 19. *Фрумина Н.С., Горонова Н.И., Муштокова С.Г.* Аналитическая химия щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1974. 252 с.
 20. *Полужтов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В.* Аналитическая химия. М.: Наука, 1978. 224 с.
 21. *Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Назаров Х.М.* Металлургия стронция и его сплавов. Душанбе: Дониш, 2000. 190 с.
 22. *Мальцев М.В.* Модификаторы структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964. 238 с.
 23. *Ганиев И.Н., Пархуттик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю.* Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 143 с.