

УДК 536.2.022:536.2.023:669.721'891

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Mg_2Ca В ИНТЕРВАЛЕ 300–1230 К

© 2024 г. А. Ш. Агажанов*, Р. Н. Абдуллаев, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия***E-mail: scousekz@gmail.com*

Поступило в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принято к публикации 04.12.2023 г.

Впервые экспериментально исследованы теплопроводность λ и температуропроводность a интерметаллического соединения Mg_2Ca . Измерения λ и a проводились методом лазерной вспышки в интервале температуры 300–1230 К в твердом и жидком состояниях, включая область плавления интерметаллида при 990 ± 5 К. Оцениваемые неопределенности полученных данных составили 3.7–5.6 и 2.6–5.6% для λ и a соответственно. Проведено сопоставление результатов для λ настоящей работы с данными для других магниевых сплавов.

DOI: 10.31857/S0040364424020203

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследование сплавов на основе магния [1–4] вызывает растущий практический интерес с точки зрения анализа перспектив их промышленного применения, прежде всего в транспортной отрасли. Связано это в первую очередь с их сверхнизкой плотностью и привлекательными механическими свойствами. Одним из способов упрочнения магниевых сплавов без существенной потери пластичности является модификация путем добавления небольшого количества кальция [5], который также улучшает их коррозионную стойкость [6]. Так, в [7] показано, что увеличение содержания Ca до 10 вес. % приводит к существенному росту показателя твердости сплава более чем в два раза по сравнению с чистым Mg. Причиной этого служит образование в объеме сплава зерен интерметаллического соединения Mg_2Ca . Данный интерметаллид имеет структуру Лавеса типа C14 [8] и обладает уникальной для этого класса сплавов способностью обратимо абсорбировать и десорбировать большое количество водорода при температуре окружающей среды [9]. Фазы Лавеса, несмотря на их высокую твердость, образуют крайне хрупкие соединения [8], что так или иначе осложняет экспериментальное исследование их теплофизических свойств [10], в особенности коэффициентов переноса тепла. Проведенный обзор имеющейся в литературе информации показал, что отсутствуют какие-либо экспериментальные сведения по теплопроводности и тем-

пературопроводности сплава Mg_2Ca . Надежные и систематизированные данные об этих свойствах могут в дальнейшем использоваться для прогнозирования поведения новых перспективных материалов на основе подобных интерметаллических соединений.

Целью настоящей работы являлось высокоточное измерение теплопроводности λ и температуропроводности a сплава Mg_2Ca в широком интервале температуры твердого и жидкого состояний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Процедура по приготовлению интерметаллида Mg_2Ca осуществлялась в перчаточном боксе, заполненном инертным газом (99.999 об. % Ar). Исходные компоненты сплава – магний МГ95 (99.95 вес. % Mg) и дистиллированный кальций (99.75 вес. % Ca) – взвешивались на электронных весах с точностью 2–3 мг. Фактическое содержание Ca в сплаве составило 33.34 ± 0.02 ат. %. Подготовленные навески металлов закладывались в молибденовую ампулу. Ампула герметизировалась посредством электродуговой сварки в атмосфере бокса, после чего помещалась в гамма-плотномер [10], где она прогревалась до 1200 К с последующей изотермической выдержкой в течение нескольких часов. Перед следующим нагревом ампула переворачивалась. Такая процедура повторялась несколько раз до полной гомогенизации Mg_2Ca . Гомогенность сплава

и отсутствие в нем газовых включений контролировались сканированием образца узким пучком гамма-излучения на различных высотах. После исследования термических свойств на плотнометре [10] ампула вскрывалась на воздухе и из бездефектной части сплава вырезался образец.

Измерение температуропроводности сплава выполнялось методом лазерной вспышки [11] на установке LFA-427 с учетом теплового расширения Mg_2Ca [10]. Образец имел форму цилиндра диаметром 12,6 мм и толщиной 2 мм с плоскопараллельными шлифованными торцами. Эксперименты проводились в атмосфере аргона (99,999 об. % Ar) в интервале температуры 300–780 К. Исследование данного образца при более высокой температуре не проводилось по причине охрупчивания Mg_2Ca (сплав легко рассыпается в руках) и высокого давления паров Mg. В процессе измерения образец устанавливался на игольчатые подставки керамического держателя. Между экспериментами контролировались масса и размеры образца сплава, по значениям которых подтверждалось отсутствие существенного загрязнения образца в ходе измерений. С использованием полученных данных по температуропроводности a , литературных значений удельной массовой теплоемкости c_p [12] и плотности ρ [10] рассчитывалась теплопроводность λ сплава по формуле $\lambda = a\rho c_p$. Для приготовления образцов в [10, 12] использовались магний и кальций той же чистоты, что и в настоящей работе.

Для высокотемпературных исследований интерметаллида в твердой и жидкой фазах применялась измерительная молибденовая ампула специальной конструкции [11], которая вместе с приготовленным на гамма-плотнометре сплавом также герметизировалась в атмосфере аргона

внутри перчаточного бокса. Эксперименты со сплавом в герметичной ампуле выполнялись на установке LFA-427 в режиме охлаждения в интервале температуры 300–1230 К с подробным обходом области затвердевания интерметаллида вблизи температуры 990 ± 5 К. Ампула с образцом перед началом каждого эксперимента выдерживалась при максимальной температуре эксперимента около 1 ч для окончательной гомогенизации расплава Mg_2Ca . Величины λ и a при заданной температуре определялись по разработанной в [11, 13] расчетной программе. Используемая методика определения коэффициентов переноса тепла заплавленных в ампулу образцов успешно апробирована на хорошо изученных жидких металлах, таких как Hg [13] и Na, K [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные в различных термических циклах результаты по температуропроводности и теплопроводности для цилиндрического образца Mg_2Ca в свободном состоянии (“свободный” образец) и образца Mg_2Ca в герметичной измерительной ампуле. Экспериментальные данные по a и λ твердого интерметаллида, полученные двумя разными способами, укладываются на единую температурную зависимость BS , на которой можно выделить локальный широкий максимум. Значения a и λ , измеренные при температуре ниже 850 К для образца в ампуле, имели крайне низкие значения (на рисунке не показаны), на порядок ниже, чем для “свободного” образца. Вероятнее всего, это обусловлено возникновением микротрещин в зондируемом слое (между дном тигля и крышкой) твердого образца или появлением полостей между сплавом и стенкой ампулы, которые могут появиться

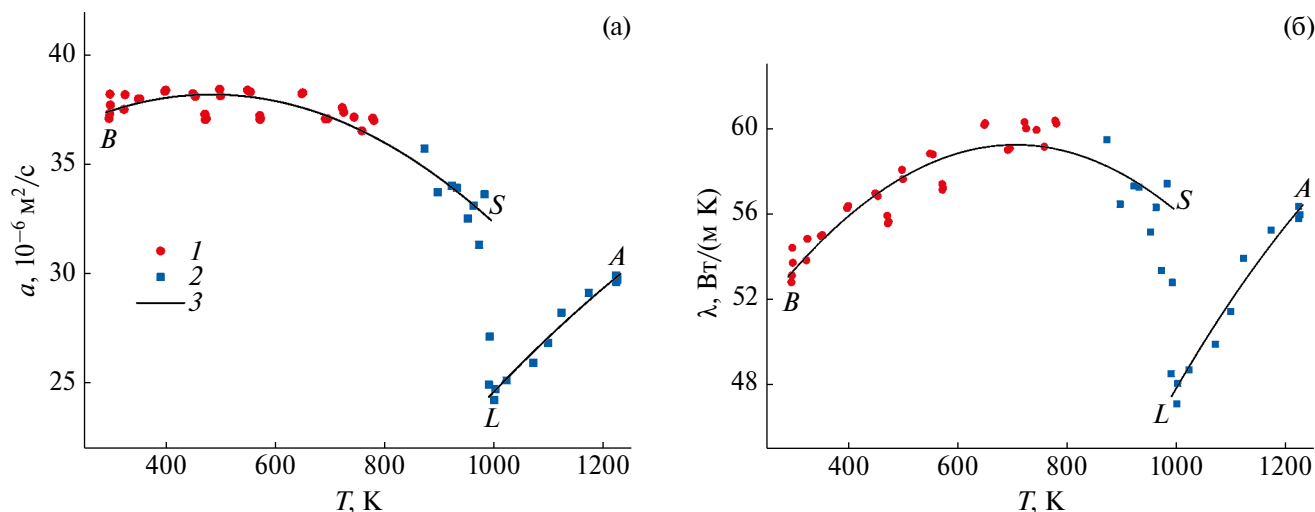


Рис. 1. Температуропроводность (а) и теплопроводность (б) сплава Mg_2Ca в твердом (BS) и жидком (LA) состояниях: 1 — экспериментальные данные, полученные для “свободного” образца; 2 — экспериментальные данные, полученные для образца в герметичной молибденовой ампуле; 3 — аппроксимационные зависимости.

из-за достаточно большой разности коэффициентов расширения материала ампулы и исследуемого сплава при охлаждении по заданной температурной программе, в связи с чем эти данные были исключены из рассмотрения. При переходе в жидкое состояние происходит резкое уменьшение значений a и λ в виде скачков SL , величины которых составили примерно 25 и 16% соответственно. Выше температуры плавления, в жидкой фазе температурные кривые LA растут практически линейно.

Относительные стандартные неопределенности типа B для полученных данных по теплопроводности и теплопроводности интерметаллида (рис. 1) оцениваются в 1.2–2.7 и 1.7–2.7% соответственно.

Аппроксимацией результатов по a методом наименьших квадратов получены уравнения

$$a(T) = 33.02 + 2.131 \times 10^{-2}T - 2.205 \times 10^{-5}T^2, \quad 300 \leq T \leq 990 \text{ К}; \quad (1)$$

$$a(T) = -14.13 + 5.130 \times 10^{-2}T - 1.257 \times 10^{-5}T^2, \quad 990 \leq T \leq 1230 \text{ К}, \quad (2)$$

где a измеряется в $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, T – в К.

Аналогичная обработка данных по λ в тех же диапазонах температуры дала следующие уравнения:

$$\lambda(T) = 41.40 + 5.060 \times 10^{-2}T - 3.589 \times 10^{-5}T^2, \quad 300 \leq T \leq 990 \text{ К}; \quad (3)$$

$$\lambda(T) = -25.96 + 1.0373 \times 10^{-1}T - 2.989 \times 10^{-5}T^2, \quad 990 \leq T \leq 1230 \text{ К}, \quad (4)$$

где λ измеряется в $\text{Вт}/(\text{м К})$. Среднеквадратичное отклонение данных по a и λ от аппроксимирующих зависимостей (1)–(4) не превышает 1.8%. Относительная стандартная неопределенность типа A для рассчитанных по уравнениям (1), (3) значений a , λ для твердого состояния лежит в пределах 0.4–0.8%, для рассчитанных по уравнениям (2), (4) значений a , λ для жидкого состояния – в пределах 0.6–1.0%.

В таблице приведены рекомендуемые значения a и λ , полученные на основании уравнений (1)–(4), в диапазоне 300–1200 К вместе с оценкой их относительных расширенных неопределенностей δa , $\delta \lambda$ при коэффициенте охвата $k = 2$ (уровень доверия 0.95).

На рис. 2 представлена теплопроводность магниевых сплавов и чистых Mg и Ca. Как видно из сопоставления, значения λ для Mg_2Ca располагаются значительно ниже данных как для чистых металлов [15, 16], так и для твердых сплавов $\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$ и $\text{Mg}_{27}\text{Ca}_{73}$ [17]. Причиной этого

Рекомендуемые данные по теплопроводности и температуропроводности сплава Mg_2Ca

Фаза	T , К	a , $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	λ , $\text{Вт}/(\text{м К})$	δa , %	$\delta \lambda$, %
Твердая	300	37.4	53.3	2.6	3.7
	400	38.0	55.9	2.6	3.7
	500	38.2	57.7	2.8	3.9
	600	37.9	58.8	3.0	4.1
	700	37.1	59.2	3.2	4.3
	800	36.0	58.9	3.4	4.5
	900	34.3	57.9	4.5	4.5
	990	32.5	56.3	5.0	5.0
Жидкая	990	24.3	47.4	5.1	5.1
	1000	24.6	47.9	5.0	5.0
	1100	27.1	52.0	5.3	5.3
	1200	29.3	55.5	5.6	5.6

могут быть особенности электронной структуры для данного класса интерметаллидов [18]. Фазовая диаграмма системы Mg–Ca имеет довольно простой вид [19]: есть лишь одна конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза, а именно интерметаллическое соединение Mg_2Ca , и два сплава эвтектического состава $\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$ и $\text{Mg}_{27}\text{Ca}_{73}$ по обе стороны от Mg_2Ca . Таким образом, интерметаллид входит в состав обеих этих эвтектик и, вероятно, этим в большей степени объясняются низкие значения теплопроводности $\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$ и $\text{Mg}_{27}\text{Ca}_{73}$ по сравнению с чистым магнием, а не только наличием межфазной границы в сплавах [17]. Даже относительно небольшая добавка в 10 ат. % кальция к магнию существенно

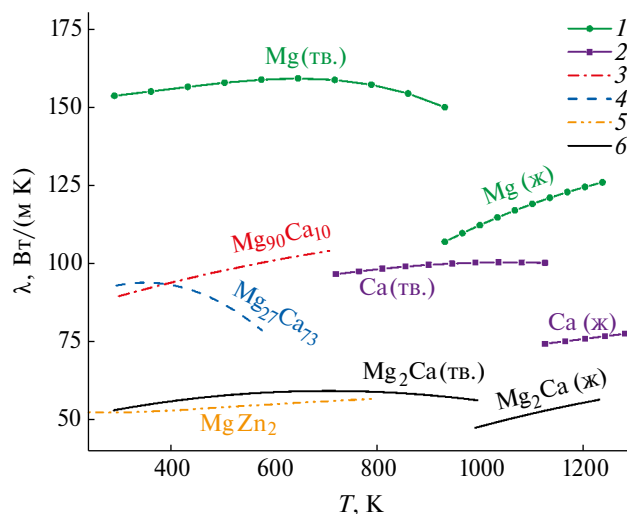


Рис. 2. Теплопроводность Mg, Ca и магниевых сплавов: 1 – Mg [16]; 2 – Ca [15]; 3 – $\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$ [17]; 4 – $\text{Mg}_{27}\text{Ca}_{73}$ [17]; 5 – MgZn_2 [20]; 6 – Mg_2Ca , настоящая работа.

понижает общую теплопроводность при комнатной температуре — более чем в 1.5 раза.

Для сравнения на рис. 2 также представлены оценочные значения теплопроводности сплава $MgZn_2$, рассчитанные из первых принципов [20]. Интерметаллид $MgZn_2$ является типичным представителем сплавов, относящихся к фазам Лавеса, и имеет схожую с Mg_2Ca кристаллическую структуру: гексагональный тип $MgZn_2$ или C14. Видно, что данные по теплопроводности обоих твердых интерметаллидов имеют довольно близкие значения, максимальное отличие не превышает 8%, средняя величина $\lambda \approx 55$ Вт/(м К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы показал, что к настоящему моменту приведенные экспериментальные данные по α и λ для Mg_2Ca в широком интервале температуры твердого и жидкого состояний носят уникальный характер. Результаты и выводы как настоящей работы, так и ранее проведенных исследований [10, 12, 15–17, 21], могут быть чрезвычайно полезны для разработки и оптимизации технологий производства новых материалов на основе магния и кальция, обладающих оптимальными для использования на практике параметрами, и для их успешного внедрения в разных областях промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10025 (<https://rscf.ru/project/20-79-10025/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New Features on Magnesium Alloys / Ed. Monteiro W.A. Rijeka: IntechOpen, 2012. 188 p.
2. Ślęzak M. Investigation of Rheological Behaviour of Liquid and Semi-solid Magnesium Alloys of Mg–Zn–Al, Mg–Zn–RE Groups // High Temp. 2019. V. 57. № 6. P. 863.
3. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Додхоев Э.С., Ботуров К., Якубов У.Ш., Холмуродов Ф. Температурная зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций сплавов системы Mg–La // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 36.
4. Prajapati A.K., Chaurasiya V., Yadawa P.K. Теоретическое исследование теплофизических, механических и ультразвуковых свойств слоев NbN на подложках из MgO (001) при высоких температурах // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 877.
5. Wang T., Wu R., Zhang M., Li L., Zhang J., Li J. Effects of Calcium on the Microstructures and Tensile Properties of Mg–5Li–3Al Alloys // Mater. Sci. Eng. 2011. V. 528. № 18. P. 5678.
6. Sakamoto M., Akiyama S., Ogi K. Suppression of Ignition and Burning of Molten Mg Alloys by Ca Bearing Stable Oxide Film // J. Mater. Sci. Lett. 1997. V. 16. № 12. P. 1048.
7. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure Analysis and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg–Ca Implant Alloys // Mater. Des. 2012. V. 33. P. 88.
8. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: Пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир, 1977. 472 с.
9. Terashita N., Akiba E. Hydrogenation Properties of CaMg₂ Based Alloys // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 8. P. 2594.
10. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Y.M., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh. Density and Thermal Expansion of Magnesium–Calcium Alloys in Solid and Liquid States // Int. J. Thermophys. 2023. V. 44. № 5. P. 74.
11. 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 Eng. Des. 2020. V. 152. P. 111456.
12. Абдуллаев Р.Н., Хайруллин А.Р., Агажанов А.Ш. Калорические свойства интерметаллического соединения Mg_2Ca в твердом и жидком состояниях // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30. № 3. С. 587.
13. Станкус С.В., Савченко И.В. Измерение коэффициентов переноса тепла жидких металлов методом лазерной вспышки // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. № 4. С. 625.
14. Agazhanov A., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal Conductivity of Lithium, Sodium and Potassium in the Liquid State // Phys. Chem. Liq. 2020. V. 58. № 6. P. 760.
15. Абдуллаев Р.Н., Хайруллин Р.А., Агажанов А.Ш., Хайруллин А.Р., Козловский Ю.М., Самошкин Д.А. Плотность, тепловое расширение, энтальпия, теплоемкость и теплопроводность кальция в интервале температур 720–1290 К // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 158.
16. Abdullaev R.N., Agazhanov A.S., Khairulin A.R., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermophysical Properties of Magnesium in Solid and Liquid States // J. Eng. Thermophys. 2022. V. 31. № 3. P. 384.
17. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Mg–Ca Eutectic Alloys in Solid State // J. Eng. Thermophys. 2023. V. 32. № 3. P. 462.
18. Mao P.L., Bo Y., Zheng L., Feng W., Yang J. Mechanical Properties and Electronic Structures of $MgCu_2$, Mg_2Ca and $MgZn_2$ Laves Phases by First Principles Calculations // Trans. Nonferrous Met. Soc. 2014. V. 24. № 9. P. 2920.
19. Nayeib-Hashemi A.A., Clark J.B. The Ca–Mg (Calcium–Magnesium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. № 1. P. 58.
20. Wang A., Li S., Ying T., Zeng X., Bao H. First-principles Based Computational Framework for the Thermal Conductivity of Complex Intermetallics: The Case Study of $MgZn_2$ and Mg_4Zn_7 // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. № 1. P. 015101.
21. Самошкин Д.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. Удельная теплоемкость сплавов магния с кальцием в твердом состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30. № 3. С. 609.