

УДК 536.2.023:536.212.2: 669-1

DOI: 10.63430/TIA202502003

Теплопроводность и температуропроводность магний-литиевых сплавов*

А.Ш. Агажанов¹, Р.Н. Абдуллаев¹, Д.А. Самошкин¹,
В.А. Непомнящих^{1,2}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

E-mail: scousekz@gmail.com

Методом лазерной вспышки измерена температуропроводность (a) твердых магний-литиевых сплавов с содержанием лития $X_{Li} = 5, 10, 17, 21$ и 25 ат. % в интервале температур $300-680$ К. По результатам экспериментов рассчитана теплопроводность (λ) исследуемых сплавов и проведено сопоставление с литературными данными по λ других составов. Оцениваемые погрешности полученных данных составили $3,0-3,4$ и $2,0-2,4$ % для λ и a соответственно. Показано, что добавление лития к магнию существенно снижает его теплопроводность, причем с увеличением концентрации Li до $X_{Li} = 32$ ат. % величина λ сплава уменьшается сильнее. Для составов $Mg_{95}Li_5$ и $Mg_{75}Li_{25}$ выявлены аномальные особенности на температурных зависимостях $\lambda(T)$ и $a(T)$ в виде излома в области температур $310-330$ К, как у сплава $Mg_{70}Li_{30}$. На основании рассчитанных и литературных данных построены концентрационные зависимости теплопроводности системы Mg-Li для интервала концентрации $X_{Li} = 0-32$ ат. %.

Ключевые слова: сплавы магний-литий, сверхлегкие материалы, теплопроводность, температуропроводность, метод лазерной вспышки.

Магниево-литиевые сплавы занимают особое место среди конструкционных материалов благодаря их исключительной легкости и удовлетворительным механическим характеристикам [1, 2]. Добавление лития в магниевые матрицы открывает новые возможности: такие сплавы становятся сверхлегкими, что делает их перспективными для применения в аэрокосмической промышленности, где снижение массы конструкций является критически важным. Помимо этого, легирование литием приводит к улучшению пластичности и ковкости магния, что расширяет технологические возможности обработки этих материалов [1–3]. Несмотря на активное изучение механических свойств магний-литиевых сплавов, их теплофизические характеристики, такие как теплопроводность (λ) и температуропроводность (a), остаются недостаточно исследованными. Особый интерес вызывает изучение физических свойств в области концентраций лития $X_{Li} = 0-17$ ат. %.

* Исследование выполнено при финансировании Российского научного фонда (грант № 20-79-10025, <https://rscf.ru/project/20-79-10025/>).

Данный интервал концентраций соответствует области α -фазы — раствора лития в магнии с кристаллической гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой [4, 5]. Установлено, что с ростом концентрации лития параметры решетки a и c уменьшаются, причем параметр c сокращается значительно быстрее, приводя к снижению отношения c/a со значения 1,624 (чистый Mg) до 1,607 при ~ 18 ат. % Li [5, 6]. Такие структурные изменения могут оказывать существенное влияние на физические свойства сплавов, включая коэффициенты переноса тепла (λ и a). Например, введение 13 ат. % лития снижает теплопроводность магния почти в три раза [7], что указывает на сильную зависимость λ от состава сплава. Однако данные для систем с содержанием Li выше 17 ат. %, где происходит плавный переход от α -фазы к β -фазе (раствор магния в литии с объемноцентрированной кубической решеткой) [4], остаются малочисленными и фрагментарными [7–9], что ограничивает понимание поведения сплавов в более широком диапазоне концентраций.

В настоящей работе методом лазерной вспышки [10] выполнены измерения и получены экспериментальные данные по коэффициенту температуропроводности для трех магниевых литиевых сплавов с высоким содержанием магния ($Mg_{95}Li_5$, $Mg_{90}Li_{10}$, $Mg_{83}Li_{17}$) и двух околоэвтектических сплавов ($Mg_{79}Li_{21}$, $Mg_{75}Li_{25}$) в твердом состоянии. Измерения проводились на установке LFA 427 в диапазоне температур 300–680 К с циклическим нагревом и охлаждением. Образцы цилиндрической формы (диаметр 12,6 мм, толщина 2,5 мм) фиксировались на керамических игольчатых подставках из Al_2O_3 в аргоновой атмосфере с чистотой 99,999 об. %. Масса и геометрия образцов контролировались между экспериментами.

Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\lambda = a \rho c_p$ с использованием измеренных значений температуропроводности, литературных данных по плотности ρ [11, 12] и удельной теплоемкости c_p [12, 13]. Погрешность измерения a составила 2,0–2,4 %, а неопределенность расчета λ – не более 3,0–3,4 % во всем исследуемом температурном диапазоне.

Сплавы готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона (99,999 об. %) с использованием молибденовых ампул. Навески Mg и Li (оба с чистотой не хуже 99,95 вес.%) взвешивали на электронных весах с точностью 2–3 мг и закладывали в ампулу в нужном количестве. После герметизации ампулы методом дуговой сварки металлы нагревались до 1000 К, затем ампулу при этой температуре встряхивали в течение нескольких минут для хорошего перемешивания расплавов Mg и Li и быстро охлаждали, устанавливая на вибрирующий медный блок при комнатной температуре. Все описанные процедуры проводились в аргоновой атмосфере внутри бокса. Фактический состав приготовленных таким образом сплавов соответствовал требуемым значениям с отклонением не более 0,02 ат. % (5,02; 10,02; 16,99; 21,01; 25,00 ат. % Li). Отсутствие газовых включений и гомогенность сплавов по составу подтверждались сканированием образцов узким пучком гамма-излучения на различной высоте в плотномере ГП-2 [14]. После сканирования ампулы вскрывали, а образцы для опытов на LFA 427 вытаскивали из бездефектных участков сплава. Молибденовые ампулы для синтеза сплавов были выбраны из-за отсутствия взаимодействия с Mg до 2600 К [15] и крайне низкой растворимости Mo в жидком Li до 1000 К [16].

Следует отметить, что для измерения термических [11, 12] и калорических [12, 13] свойств сплавов Mg–Li и температуропроводности в настоящей работе исследуемые образцы изготавливались из одних заготовок. В этом случае устраняются неопределенности в определении теплопроводности, связанные с различием в составе и структуре изготовленного сплава для разных свойств.

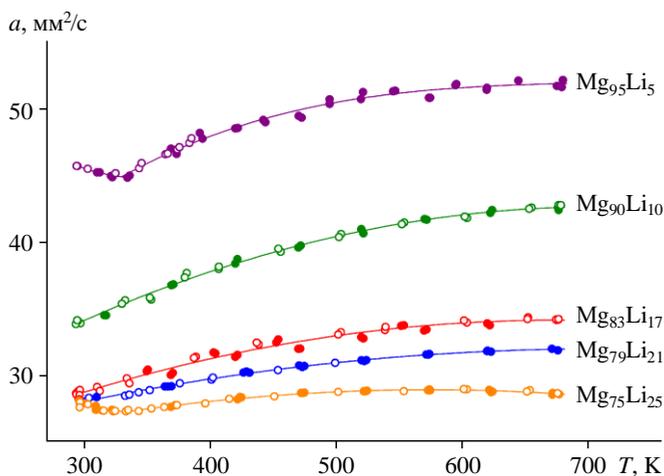


Рис. 1. Результаты по температуропроводности сплавов Mg–Li.

Темные и светлые символы соответствуют данным первого и второго экспериментов соответственно; линии — аппроксимирующие зависимости.

На рис. 1 представлены зависимости температуропроводности всех сплавов от температуры в диапазоне 300–680 К. Результаты различных термических режимов и экспериментов воспроизводились в пределах погрешности измерений a . Как видно на рис. 1, увеличение концентрации лития в сплавах приводит к снижению их температуропроводности. При этом для образцов Mg₉₅Li₅ и Mg₇₅Li₂₅ обнаружены аномалии в виде изгибов (локальных минимумов) на кривых $a(T)$ вблизи 330 К. Для остальных составов (Mg₉₀Li₁₀, Mg₈₃Li₁₇, Mg₇₉Li₂₁) зависимости температуропроводности от температуры имеют монотонный характер без особенностей, что косвенно свидетельствует о стабильности их фазового состояния и структуры в изученном диапазоне. Наблюдаемые аномалии для Mg₉₅Li₅ и Mg₇₅Li₂₅ по форме аналогичны локальному минимуму, ранее зафиксированному нами для сплава Mg₇₀Li₃₀ вблизи 325 К [8]. Природа этих особенностей требует дополнительного исследования, причем на температурных зависимостях других свойств (термических [11, 12] и калорических [12, 13]) указанные аномалии не были выявлены.

На рис. 2 приведены расчетные значения температурной зависимости теплопроводности для исследуемых сплавов системы Mg–Li в сопоставлении с данными для чистых магния [17] и лития [18]. Сравнение полученных результатов с литературными данными [7–9], включая опубликованные нами ранее для сплавов Mg₇₇Li₂₃ и Mg₇₀Li₃₀, представлено на рис. 3. Анализ графиков демонстрирует выраженное снижение теплопроводности сплавов при увеличении концентрации Li. Введение даже 5 ат. % Li (1,5 вес. %) в матрицу Mg приводит к уменьшению λ в 1,6–2 раза в диапазоне 300–680 К. Наблюдаемая тенденция согласуется с результатами работы [19], в которой величина электропроводности (σ) для сплавов Mg₈₇Li₁₃ (α -фаза), Mg₇₇Li₂₃ ($\alpha + \beta$ -фазы) и Mg₆₈Li₃₂ (β -фаза) падает с концентрацией лития. Авторы работы [19] связывают снижение проводимости сплавов Mg–Li с увеличением плотности структурных дефектов, вызванных внедрением атомов Li в решетку Mg, ее искажением, а также формированием межфазных границ в двухфазных областях ($\alpha + \beta$). Таким образом, транспортные свойства (λ , a , σ) сплавов демонстрируют явную зависимость от концентрации Li в интервале $X_{Li} < 32$ ат. %. Рост кривых $\lambda(T)$ (см. рис. 2, 3) для сплавов может быть обусловлен увеличением средней длины

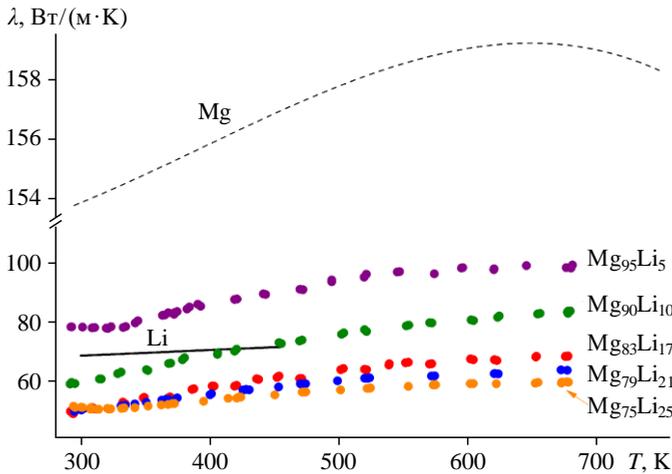


Рис. 2. Теплопроводность сплавов Mg – Li и чистых металлов Mg и Li.

Символами обозначены результаты настоящего исследования для сплавов Mg – Li; линии соответствуют данным для Mg [17] и Li [18].

свободного пробега электронов, что, вероятно, связано с увеличением размеров зерен α - и β -фаз и снижением плотности дефектов при нагреве. Для сплавов $Mg_{95}Li_5$, $Mg_{75}Li_{25}$ и $Mg_{70}Li_{30}$ на кривых $\lambda(T)$ обнаружены аномальные особенности в интервале 310 – 330 К, аналогичные изломам на зависимостях $\alpha(T)$ (см. рис. 1). Этот эффект может быть связан с изменением доминирующих механизмов рассеяния носителей заряда и фононов и требует более детального изучения.

Полученные данные по α и λ сплавов аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномом второй степени следующего вида:

$$f(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (1)$$

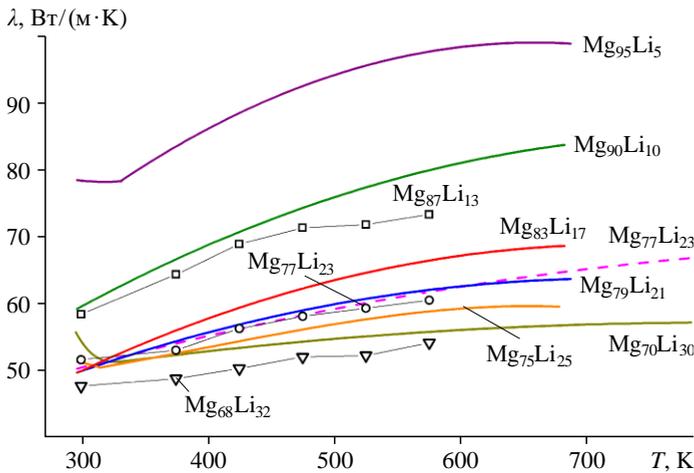


Рис. 3. Теплопроводность сплавов Mg – Li: сравнение с литературными данными.

Данные для сплавов $Mg_{87}Li_{13}$, $Mg_{77}Li_{23}$ (соединенные линиями символы) и $Mg_{68}Li_{32}$ взяты из [7]; данные для сплавов $Mg_{77}Li_{23}$ (штриховая линия) и $Mg_{70}Li_{30}$ — из работ [9] и [8] соответственно.

Таблица 1
Коэффициенты полинома (1) для температуропроводности a
сплавов Mg–Li

X_{Li} , ат. %	T , К	A	B	$C \cdot 10^5$
5	300–333	82,98	-0,2196	31,643
5	333–680	23,53	0,0890	-6,968
10	300–680	17,25	0,0720	-5,085
17	300–680	16,79	0,0519	-3,860
21	300–680	20,34	0,0331	-2,334
25	300–333	82,51	-0,3333	50,392
25	333–680	19,72	0,0324	-2,826

Таблица 2
Коэффициенты полинома (1) для теплопроводности λ сплавов Mg–Li

X_{Li} , ат. %	T , К	A	B	$C \cdot 10^4$
5	300–333	131,31	-0,3344	5,276
5	333–680	16,50	0,2510	-1,911
10	300–680	20,73	0,1612	-1,007
17	300–680	15,14	0,1486	-1,024
21	300–680	24,25	0,1101	-0,762
25	300–313	-7,77	0,4354	-7,928
25	313–680	29,51	0,0852	-0,591

где f — a или λ , которые рассчитываются в $\text{мм}^2/\text{с}$ и $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ соответственно, T — температура в К, A , B и C — константы. Коэффициенты полинома приведены в табл. 1, 2.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости теплопроводности сплавов Mg–Li в диапазоне содержания лития $X_{Li} = 0–32$ ат. % при температурах 300 К (черные символы) и 500 К (красные символы). График включает как наши данные (результаты из настоящей работы и из [8, 9], так и данные из исследования [7]), полученные на основе метода лазерной вспышки в интервале 300–573 К. Для обоих температурных режимов построены аппроксимирующие кривые $\lambda(X_{Li})$. Как видно на рис. 4, экспериментальные значения по λ более чем в два раза ниже аддитивных значений. Наиболее

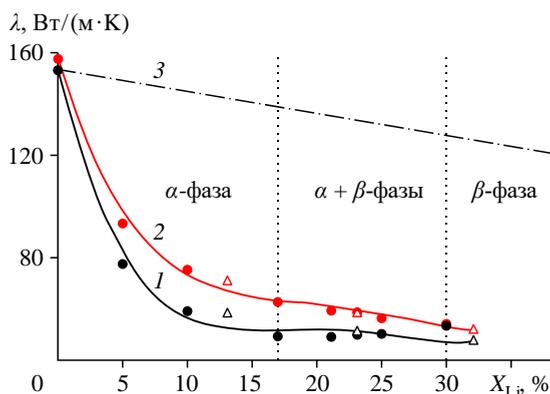


Рис. 4. Концентрационные зависимости теплопроводности при 300 и 500 К.

Точки — данные, полученные в настоящей работе и в исследованиях [8, 9], треугольники — данные из [7]; линии 1 ($T = 300$ К) и 2 ($T = 500$ К) отражают аппроксимирующие зависимости; линия 3 — расчет по аддитивности.

резкое снижение λ с ростом X_{Li} наблюдается в области α -фазы, что, вероятно, связано с искажением кристаллической решетки [19], вызванным разницей атомных радиусов Mg (160 пм) и Li (152 пм). Данное искажение приводит к уменьшению параметров решетки a , c и снижению отношения c/a [5, 6] при увеличении концентрации Li в α -фазе. Формирование β -фазы изменяет структуру сплава, что модифицирует механизмы рассеяния электронов и фононов. Это проявляется в более плавном характере зависимости $\lambda(X_{Li})$, причем при комнатной температуре кривая $\lambda(X_{Li})$ демонстрирует минимальные вариации при $X_{Li} > 15$ ат. %.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по теплопроводности и температуропроводности сплавов системы Mg–Li с содержанием лития $X_{Li} = 5, 10, 17, 21$ и 25 ат. % в интервале температур 300–680 К. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации лития в магниевых сплавах приводит к значительному снижению их тепло- и температуропроводности в диапазоне 300–680 К, причем наиболее резкое уменьшение λ наблюдается в области α -фазы ($X_{Li} < 17$ ат. %), что коррелирует с искажением ГПУ-решетки [5, 6]. Аномалии на зависимостях $\lambda(T)$ и $a(T)$ для сплавов $Mg_{95}Li_5$, $Mg_{75}Li_{25}$ и $Mg_{70}Li_{30}$ в области 310–330 К вероятно указывают на возможные изменения механизмов рассеяния носителей заряда и фононов и требуют более детальных исследований. Концентрационные зависимости $\lambda(X_{Li})$ демонстрируют неаддитивный характер, обусловленный структурной эволюцией сплавов (переход $\alpha \rightarrow \beta$ -фазы) и ростом плотности дефектов. Полученные результаты подчеркивают прямое влияние состава и микроструктуры исследуемых Mg–Li-сплавов на их транспортные свойства.

Список литературы

1. Haferkamp H., Niemeyer M., Boehm R., Holzkamp U., Jaschik C., Kaese V. Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys // Mater. Science Forum. 2000. Vol. 350. P. 31–42.
2. Wu R., Yan Y., Wang G., Murr L.E., Han W., Zhang Z., Zhang M. Recent progress in magnesium–lithium alloys // Intern. Mater. Reviews. 2015. Vol. 22, No. 2. P. 65–100.
3. Trojanová Z., Drozd Z., Kúdela S., Száraz Z., Lukáč P. Strengthening in Mg–Li matrix composites // Composites Science and Technol. 2007. Vol. 67, No. 9. P. 1965–1973.
4. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B., Pelton A.D. The Li–Mg (lithium–magnesium) system // Binary Alloy Phase Diagrams. 1984. Vol. 5. P. 365–374.
5. Herbstein F.H., Averbach B.L. The structure of lithium–magnesium solid solutions — I: Measurements on the Bragg reflections // Acta Metallurgica. 1956. Vol. 4. P. 407–413.
6. Busk R.S. Lattice parameters of magnesium alloys // JOM. 1950. Vol. 2. P. 1460–1464.
7. Rudajevová A., Kúdela S., Staněk M., Lukáč P. Thermal properties of Mg–Li and Mg–Li–Al alloys // Mater. Science and Technol. 2003. Vol. 19. P. 1097–1100.
8. Самошкин Д.А., Абдуллаев Р.Н., Агажанов А.Ш., Станкус С.В. Коэффициенты переноса тепла сверхлегкого сплава $Mg_{70}Li_{30}$ // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 29, № 1. С. 147–151.
9. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Козловский Ю.М. Теплофизические свойства эвтектического сплава магния с литием // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 29, № 4. С. 655–664.
10. Агажанов А.Ш., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Теплопроводность и температуропроводность железа в интервале температур 300–1700 К // Физика металлов и металловедение. 2023. Т. 124, № 12. С. 1149–1158.
11. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Y.M., Agazhanov A.S., Stankus S.V. Density of magnesium and magnesium–lithium alloys in solid and liquid states // Trans. Nonferrous Metals Society of China. 2019. Vol. 29, No. 3. P. 507–514.
12. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин А.Р., Самошкин Д.А., Козловский Ю.М., Станкус С.В. Термические и калорические свойства магниевых сплавов с малым содержанием лития // Материалы Всерос. конф. «XL Сибирский теплофизический семинар». (Новосибирск, 20–23 августа 2024 г.). Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2024. С. 212.
13. Samoshkin D.A., Abdullaev R.N., Agazhanov A.S., Stankus S.V. Heat capacity of Mg–li alloys with 21–30 at. pct Li in the solid state // Metallurg. Mater. Trans. A. 2024. Vol. 55, No. 11. P. 4455–4461.

14. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С. Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
15. Базы данных Springer Materials. Фазовая диаграмма системы Mg–Mo. URL: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_035380_01.
16. Базы данных Springer Materials. Фазовая диаграмма системы Li–Mo. URL: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0901510.
17. 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. Vol. 31, No. 3. P. 384–401.
18. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А. Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Изд-во стандартов, 1970. 288 с.

*Статья поступила в редакцию 31 января 2025 г.,
принята к публикации 18 апреля 2025 г.*