

06

Синтез и электросопротивление сплава Cu–Mn, полученного методом алюминотермии

© А.О. Сивакова, В.А. Горшков, А.В. Карпов, А.Е. Сычев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: sivakovaalina@yandex.ru

Поступило в Редакцию 10 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 23 июля 2026 г.

Принято к публикации 23 июля 2026 г.

Впервые методом высокотемпературного алюминотермического синтеза с использованием смеси порошков оксида марганца (MnO_2), оксида меди (Cu_2O) и алюминия синтезирован интерметаллидный сплав на основе системы Cu–Mn следующего состава (mass%): Cu — 88, Mn — 10, Al — 2. Исследованы его фазовый состав, микроструктура и термоэлектрические свойства. Синтезированный сплав состоит из твердого раствора $\text{Cu}[\text{Mn}]$, микроструктура которого представлена колониями столбчатых кристаллов. Измерение удельного электросопротивления показало, что образец сохраняет постоянное значение $\rho = 50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ в температурном диапазоне от 300 до 800 К.

Ключевые слова: алюминотермический синтез, сплав Cu–Mn, электросопротивление.

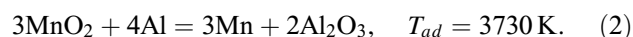
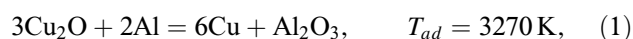
DOI: 10.61011/PJTF.2026.22.63878.20722

Сплавы меди и марганца (Cu–Mn) находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим многогранным свойствам [1]. В сфере электроники они незаменимы для производства полупроводниковых компонентов, микросхем памяти и бытовой электроники [2]. Автомобильная промышленность активно использует эти сплавы в аккумуляторах для электромобилей ввиду их высокой электропроводности и прочности [3]. В аэрокосмической отрасли медно-марганцевые сплавы применяются в критически важных узлах конструкций, демонстрируя исключительную устойчивость к экстремальным нагрузкам и температурам [4]. Растущий интерес к возобновляемым источникам энергии, таким как солнечные панели, также стимулирует спрос на эти сплавы, поскольку они используются в производстве фотоэлектрических преобразователей [5]. Таким образом, развитие этих ключевых промышленных направлений напрямую влияет на потребность в высококачественных медно-марганцевых сплавах, отвечающих современным требованиям технического прогресса и устойчивого энергоснабжения.

Сплавы Cu–Mn могут быть получены различными методами, включая золь-гель-метод [6], литье [7], электрохимическое осаждение [8], аддитивные технологии [9] и др. Одним из перспективных подходов к синтезу сплавов на основе Cu–Mn является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10]. Этот метод основан на высокоэкзотермическом взаимодействии компонентов реакционной смеси. Ранее авторы успешно применяли СВС для получения сплавов системы Cu–Mn–Al [11]. Особое внимание уделяется разработке новых композиций сплавов Cu–Mn с улучшенными механическими, магнитными и

электрическими свойствами, что позволит расширить их применение в перспективных областях.

В программе „THERMO“ [12] были проведены термодинамические расчеты адиабатических температур горения (T_{ad}) двух реакционных составов при давлении $P = 5 \text{ MPa}$:



Результаты термодинамических расчетов показали, что при использовании смесей, состав которых определяется реакциями (1) и (2), возможно достижение высоких температур горения, превосходящих температуры плавления конечных продуктов (меди — 1083°C , марганца — 1243°C , оксида алюминия — 2044°C). Согласно данным термодинамического расчета, для приготовления исходных реакционных смесей было выбрано соотношение меди и марганца $\text{Cu}:\text{Mn} = 0.8:0.2$. Смесей, рассчитанные по реакциям (1) и (2), относятся к высокоэнергетическим составам термитного типа. При атмосферном давлении (0.1 МПа) горение таких смесей сопровождается значительным разбросом (диспергированием) исходных реагентов и продуктов синтеза из реакционного тигля [13]. Чтобы минимизировать этот эффект, синтез проводили в герметичном реакторе объемом 31 под повышенным давлением инертного газа (Ar) с начальным давлением 5 МПа. В экспериментах применялись порошки оксида меди (I) марки чда (ТУ 6-09-765-85), оксида марганца (IV) марки „Honeywell“ и алюминия марки АСД-1 с размером частиц менее $40 \mu\text{m}$. Перед проведением опытов все реагенты были высушены в сушильном шкафу (СНОЛ) в течение 3 h при температуре 50°C . Исходные смеси

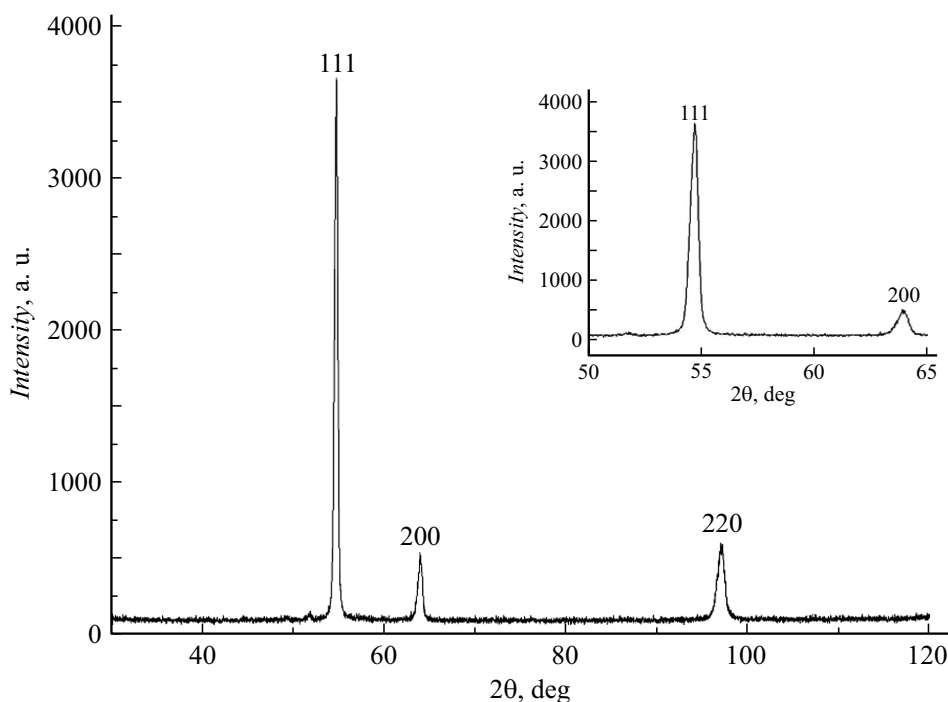


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного сплава на основе твердого раствора Cu[Mn].

готовились в планетарном смесителе, а затем помещались в кварцевые тигли (диаметр 22 mm, высота 50 mm) в количестве 25 g. Для проведения экспериментов реактор герметизировали, создавали начальное избыточное давление аргона (5 МПа) и инициировали горение смеси с помощью молибденовой спирали, на которую подавалось напряжение 30 V [14]. Процесс синтеза фиксировался на видеокамеру для последующего определения скорости горения.

После прохождения фронта горения и разделения фаз конечный продукт реакции представлял собой два слитка: нижний — металлический сплав Cu—Mn, верхний — оксид алюминия (Al_2O_3). Синтезированный образец очищали от верхнего слоя Al_2O_3 путем механического отделения оксидной и металлической фаз. С полученным интерметаллидным слитком (целевой продукт) проводились дальнейшие исследования. Фазовый состав продуктов синтеза анализировался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Cu-излучения. Микроструктура поверхности шлифов и изломов образцов исследовалась на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (на базе Ultra 55) с системой микроанализа INCA Energy 350 XT. Измерения электросопротивления проводились по стандартной четырехточечной методике на установке для измерения электросопротивления в широком диапазоне температур (100–1473 K) при постоянном токе на образцах прямоугольного сечения размером $1.5 \times 1.5 \times 15$ mm в вакууме при давлении $1.33 \cdot 10^{-3}$ Pa. Скорость нагрева-

охлаждения составляла 5 K/min. Для подтверждения воспроизводимости результатов проводилось три цикла измерений нагрева-охлаждения на двух образцах. Погрешность измерений вычислялась методом наименьших квадратов. Температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) определялись как значения производной экстраполированной кривой электросопротивления, приведенной к величине электросопротивления при комнатной температуре.

Скорость горения образца, измеренная по видеозаписи, составила $U = 40$ mm/s. На рис. 1 представлены данные рентгенофазового анализа металлического слоя синтезированного продукта. Продукт горения представляет собой твердый раствор марганца в меди Cu[Mn]. В системе в твердом состоянии происходит непрерывный переход от гранецентрированной кубической решетки твердого раствора на основе меди к гранецентрированной кубической решетке (γ -Mn) [15]. Согласно фазовой диаграмме состояний системы Cu—Mn, граница твердого раствора (Cu, γ -Mn) при температурах вблизи 600 °C располагается около 30 at.% марганца [16].

На рис. 2 приведена СЭМ-микрофотография синтезированного сплава. Структура сплава однородна и представлена колониями продолговатых столбчатых кристаллов длиной от 60 до 150 μm и толщиной от 20 до 50 μm .

Данные энергодисперсионного анализа (рис. 3, табл. 1), полученные на шлифе образца с площади $600 \times 400 \mu\text{m}^2$, показали некоторое отклонение химического состава сплава от расчетного, что является след-

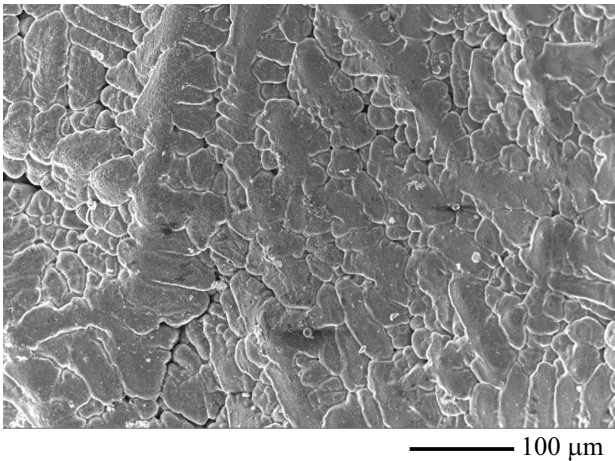
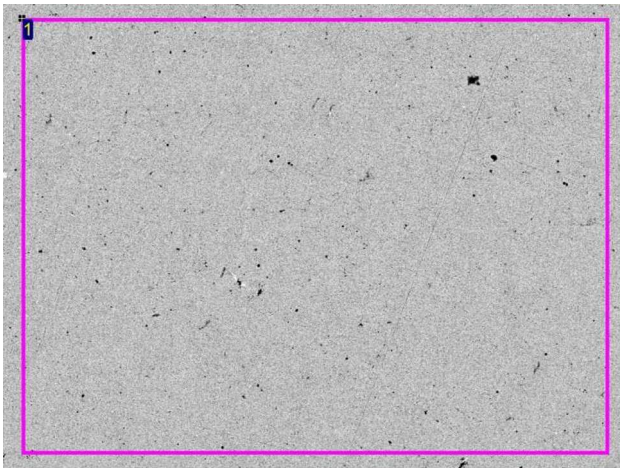


Рис. 2. СЭМ-микрофотография синтезированного сплава на основе твердого раствора Cu[Mn].



Electron image 1

Рис. 3. СЭМ-микрофотография области энергодисперсионного анализа синтезированного сплава для спектра 1 (табл. 1).

Таблица 1. Данные энергодисперсионного анализа (mass%)

Спектр	Al	Mn	Cu
1	2.0	10.0	88.0
2	1.5	7.3	91.2
3	1.8	9.0	89.2
4	1.5	13.3	85.2
Стандартное отклонение	0.2	3.0	3.3
Максимум	2.0	13.3	91.2
Минимум	1.5	7.3	85.2

ствием испарения Mn в процессе синтеза. Обнаружено также присутствие Al (около 2 mass%), связанное с неполным фазоразделением, вследствие механического отделения шлака от металлического слитка в процессе синтеза.

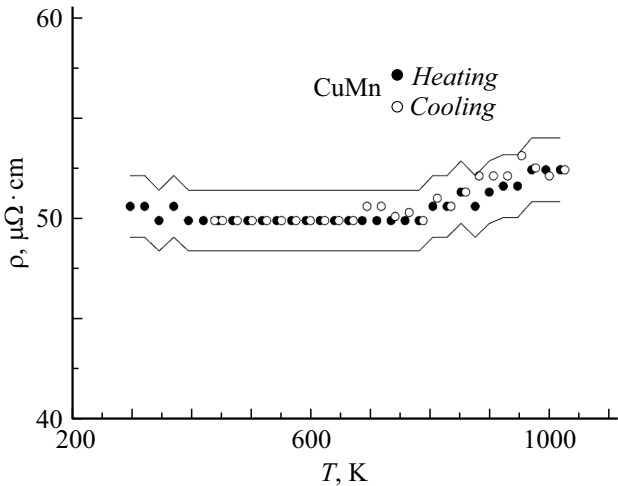


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления от температуры синтезированного сплава в цикле нагрев-охлаждение. Сплошной линией обозначена погрешность измерения сопротивления.

На рис. 4 приведена зависимость удельного электросопротивления от температуры в цикле нагрев-охлаждение. В температурном диапазоне от 300 до 800 К синтезированный сплав имеет ТКС, близкий к нулю. Удельное электросопротивление в этом диапазоне равно $50\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$, с ростом температуры значение ρ повышается. Измерения в цикле нагрев-охлаждение хорошо воспроизводимы.

Таким образом, исходя из представленных измерений можно сделать вывод, что в температурном диапазоне от 300 до 800 К полученный сплав сравним с известными специальными сплавами с низким ТКС, которые используются для производства проволочных резисторов и некоторых измерительных приборов. К таким сплавам относятся манганин, константан, мельхиоры (табл. 2).

ТКС синтезированного в настоящей работе сплава наиболее близок к ТКС константана и манганина. Однако приведенные в табл. 2 медные и никелевые сплавы подвергаются измерениям удельного электросопротивления при температурах до 250 °С, а их ТКС остается стабильно близким к нулю лишь в диапазоне температур от 20 до 80 °С, в то время как ТКС синтезированного в настоящей работе сплава близок к нулю в пределах погрешности измерения в широком диапазоне температур, а именно от 300 до 800 К (27–527 °С). В диапазоне 527–727 °С сплав Cu[Mn] имеет значения ТКС и удельное сопротивление, равные ~ 0.0002 и $52.0\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ соответственно.

Таким образом, впервые методом алюминотермического синтеза получен интерметаллидный сплав на основе твердого раствора Cu[Mn] следующего состава (mass%): Cu — 88, Mn — 10, Al — 2. Удельное электросопротивление сплава сохраняет постоянное значение $\rho = 50\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$, а ТКС близок к нулю в пределах погрешности измерения в температурном диапазоне от 300

Таблица 2. Электрические свойства исследованных материалов в сравнении с данными для известных специальных сплавов

Сплав	Состав, mass%	ТКС при 20 °С, К ⁻¹	Удельное сопротивление, $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	Лит. ссылка
Константан	Cu — 55 Ni — 45	± 0.000008	49.0	[17]
Манганин	Cu — 86 Mn — 12 Ni — 2	± 0.000002	43.0	[17]
Нихром	Ni — 80 Cr — 20	0.00017	110.0	[18]
Копель	Cu — 43 Ni — 57	± 0.000015	50.0	[17]
Нейзильбер	Cu — 65 Ni — 15 Zn — 20	0.00003	30.0	[17]
Cu[Mn] в диапазоне 27–527 °С	Cu — 88 Mn — 10 Al — 2	0	50.0	Наст. раб.

до 800 К, что ставит его в один ряд с известными специальными сплавами (манганин, копель, константан и др.). Результаты настоящей работы могут быть использованы при создании сплавов специального назначения.

Финансирование работы

Исследование проведено при выполнении планового государственного задания ИСМАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci., **33** (4), 223 (1989). DOI: 10.1016/0079-6425(89)90001-7
- [2] F. Misjak, K.H. Nagy, P. Lobotka, G. Radnoczi, J. Appl. Phys., **116** (8), 083507 (2014). DOI: 10.1063/1.4893718
- [3] D. Han, Z.Y. Wang, Y. Yan, F. Shi, X.W. Li, Scripta Mater., **133**, 59 (2017). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.010
- [4] I. Adanez-Rubio, A. Nilsson, M. Izquierdo, T. Mendiara, A. Abad, J. Adanez, Fuel Process. Technol., **217**, 106819 (2024). DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106819
- [5] N.A. Davidenko, V.N. Kokozay, I.I. Davidenko, S.L. Studzinskii, S.R. Petrusenko, O.M. Stetsyuk, High Energy Chem., **48**, 266 (2014). DOI: 10.1134/S0018143914040031
- [6] A. Shelemanov, M. Gavrilova, S. Evstropiev, A. Karavaeva, V. Samonin, Photocatal. Res. Potential, **2** (1), 10003 (2025). DOI: 10.70322/prp.2025.10003
- [7] S. Sarhan, N. Moav, A. Azulay, D. Levy, L. Burton, H. Bishara, Mater. Des., **261** (7), 115409 (2026). DOI: 10.1016/j.matdes.2025.115409
- [8] W.H. Lee, N.G. Puteri, C.R. Kuo, J. Mater. Eng. Perform., **33**, 7253 (2024). DOI: 10.1007/s11665-023-08445-9
- [9] C. Ma, K. Huang, C. Wang, C. Liu, Z. Chen, J. Alloys Compd., **1034**, 181329 (2025). DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.181329
- [10] А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku* (Физматлит, М., 2012).
- [11] А.О. Sivakova, A.V. Karpov, M.L. Busurina, P.A. Lazarev, G.A. Sytschev, Yu.G. Morozov, A.E. Sytschev, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., **33**, 237 (2024). DOI: 10.3103/S1061386224700201
- [12] <https://www.ism.ac.ru/thermo/>
- [13] В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, в кн. *Материалообразующие высокоэнтальпийные процессы: металлургия и горение систем термитного типа*, под ред. М.И. Алымова (РАН, М., 2021), гл. 4. с. 122–188.
- [14] В.А. Горшков, П.А. Милосердов, Д.Ю. Ковалев, О.Д. Боярченко, Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, **17** (1), 39 (2023). DOI: 10.17073/1997-308X-2023-1-39-48
- [15] О.Р. Бакиева, И.К. Аверкиев, Ф.З. Гильмутдинов, А.А. Колотов, Е.М. Борисова, С.М. Решетников. ФММ, **121** (1), 53 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020010027 [O.R. Bakieva, I.K. Averkiev, F.Z. Gil'mutdinov, A.A. Kolotov, E.M. Borisova, S.M. Reshetnikov, Phys. Met. Metallogr., **121** (1), 46 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20010020].
- [16] *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*, под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица (Металлургия, М., 1986).
- [17] J.R. Davis, *Copper and copper alloys* (ASM International, 2001).
- [18] A.A. Al-Aql, Mater. Des., **24** (7), 547 (2003). DOI: 10.1016/S0261-3069(03)00093-1