

УДК 669.71:537.312.6

## КОНТРОЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Mn-Cu МЕТОДОМ ТЭДС

© К. Р. Удаляя, А. М. Беленький, А. Н. Алабин<sup>1</sup>

*Статья поступила 18 июля 2014 г.*

Метод термоэлектродвижущей силы (ТЭДС) является одним из традиционных косвенных способов неразрушающего контроля наряду с электросопротивлением, микротвердостью и dilatометрией. Впервые описана возможность применения ТЭДС для разбраковки сплавов Al-Mn-Cu. Изучены влияния термообработки и содержания меди (0 – 7,5 %) на термоэлектродвижущую силу сплавов системы Al-Mn-Cu. Для указанных сплавов после трехчасового отжига при 540 °С и последующей закалки получены данные о интегральной ТЭДС, коэффициенте Зеебека, электросопротивлении, теплопроводности и теплоемкости в интервале температур до 450 – 500 °С. Показано, что метод термоэлектродвижущей силы является чувствительным к изменению микроструктуры данных сплавов и содержанию легирующего элемента.

**Ключевые слова:** система Al-Mn-Cu; термоэлектродвижущая сила; ТЭДС; коэффициент Зеебека; теплопроводность; теплоемкость; контроль.

Термоэлектродвижущая сила проводника определяется типом и числом носителей заряда и является структурно-зависимой величиной, на которую сильно влияют изменения в структуре и химическом составе проводника.

Термоэлектрический метод контроля состава сплавов широко применяется для стали и чугуна и имеет следующие достоинства: высокая экспрессность анализа; достаточная точность определения углерода; кремния и марганца; отсутствие сложных устройств; надежность работы приборов в цеховых условиях; простота эксплуатации; экономичность. К недостаткам относятся: значительное влияние железа, ряда примесей, таких как алюминий, кремний, никель и др.; недостаточная изученность воздействия таких постоянно присутствующих в стали примесей, как сера и фосфор; необходимость проведения предварительных исследований; соблюдение для всех образцов одинакового режима закалки, которая проводится при анализе на углерод и т.п. Но в целом до-

стоинства метода перекрывают недостатки, и ТЭДС активно применяется для контроля состава сплавов и определения марок стали [1].

Метод ТЭДС широко используется для определения фазообразования легирующих компонентов в твердых растворах алюминиевых сплавов, таких как Al-Fe-Si, Al-Fe-Cu, Al-Mg-Si. Из работы [2] следует, что ТЭДС отслеживает степень выделения Mn из твердого раствора и позволяет оценить величину марганцевой фазы, а также предел растворимости. В работе [3] показано, что ТЭДС чувствителен к зародышеобразованию Fe и Si и к растворению фаз и интерметаллидных частиц, содержащих эти примеси. Значительное влияние на величину ТЭДС оказывает форма частиц образовавшейся фазы [4].

Однако не была изучена возможность применения метода ТЭДС для контроля состава жаропрочных сплавов Al-Mn-Cu: отсутствовали исследования влияния примесей, таких как марганец и медь, не оценивалось влияние термообработки. Из этого следует, что исследования зависимости ТЭДС алюминиевых сплавов системы Al-Mn-Cu от содержания меди и степени

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия;  
e-mail: kbulgakova2012@gmail.com; energomet@misis.ru

термообработки могут дать полезные результаты для разработки методов контроля алюминиевых сплавов.

Все экспериментальные сплавы выплавляли в электрической печи, в графитовых тиглях, с использованием 99,9 % Al, 99,9 % Cu и лигатур (Al – 10 % Mn, Al – 10 % Zr и Al – 2 % Sc). Слитки отливали в графитовые изложницы (температура литья составляла 770 °С и скорость охлаждения после отливки — примерно 10 °С/с). Химический состав анализировали на эмиссионном спектрометре ARL 4460 [5].

**Химический состав системы сплавов Al-Mn-Cu [5]**  
(Al — основа), % масс.:

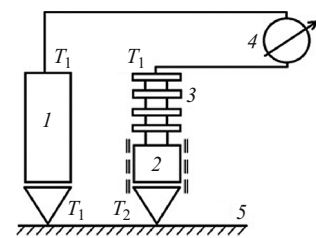
Cu	Mn	Fe	Si	Al
0,010	1,127	0,002	0,006	Основа
0,589	1,030	0,004	0,014	
1,526	0,996	0,004	0,017	
3,059	1,107	—	—	
3,946	0,979	0,005	0,024	
5,144	0,972	0,005	0,017	
5,910	0,963	0,005	0,020	
7,452	1,009	0,004	0,008	

Содержание Mn варьировалось в интервале 1,127 – 0,963 % масс., Fe — 0,02 – 0,05 % масс., Si — 0,006 – 0,024 % масс.

Отлитые слитки разрезали на образцы размером 3 × 4 × 1 см; без проведения термической обработки измеряли их интегральную ТЭДС. Для достижения термоустойчивой микроструктуры проводили последовательный отжиг в течение 3 ч при температурах в диапазоне от 150 до 540 °С с шагом 50 °С. Для выявления влияния термообработки на ТЭДС образцы подвергали закалке, которую проводили после каждого отжига в воде при температуре 15 – 18 °С и ее интенсивном перемешивании. После последнего отжига при 540 °С и закалки ТЭДС была измерена не только интегральным, но и дифференциальным методом, а также измерены электросопротивление, теплопроводность и удельная теплоемкость.

Теплофизические свойства исследовали в лаборатории «Теплотехнические измерения в металлургии» НИТУ «МИСиС» и лаборатории Института физики

**Рис. 1.** Схема измерения интегральной ТЭДС: 1, 2 — холодный и «горячий» электроды; 3 — нагреватель; 4 — измерительный прибор; 5 — измеряемый образец;  $T_1$ ,  $T_2$  — температуры контактов, электродов и образца



твердого тела Венского технического университета. Теплопроводность и теплоемкость образцов измеряли прибором Flashline 2000, а электросопротивление и коэффициент Зеебека — на приборе Ulvac Rico ZEM-3 M8 (табл. 1).

Для измерения ТЭДС исследуемых систем алюминиевых сплавов использовали промышленные приборы Ulvac Rico ZEM-3 M8 и ПККМ-3 (ООО «Техноцентрприбор»).

Дифференциальную ТЭДС измеряли на приборе Ulvac Rico ZEM-3 M8. При этом образцы размерами 10 × 2 × 2 мм зажимались между двумя нагревателями. Концы платино-родиевой термопары (тип R), расстояние между которыми составляет 1,534 мм, касались шлифованной грани образца.

Система «образец – нагреватели – термопара» находилась в защитном металлическом кожухе с подведенной к нему дополнительной термопарой и помещалась в нагревательную печь, максимальная температура нагрева которой составляла 800 °С. При достижении определенного градиента температур  $\Delta T$  в образце измерялась разность потенциалов между электродами термопары. Значение  $\Delta T$  задается оператором и в данном случае составляло 10, 15 и 20 °С. Разность потенциалов определялась в микровольтах, отнесенных к одному Кельвину, последовательно при каждом градиенте температур и вычислялась по формуле  $\alpha = U_{AB}/\Delta T$  как усредненное значение по трем измерениям (при каждом  $\Delta T = 10, 15$  и 20 °С).

В интегральном методе, осуществленном на установке ПККМ-3м (рис. 1), температуру  $T_1$  одного из контактов поддерживали в процессе измерения посто-

**Таблица 1.** Характеристики используемого оборудования

Тип прибора	Выполняемые измерения	Температурный интервал, °С	Источник энергии	Атмосфера	Размеры образца	Точность контроля параметра
ПККМ-3	Измерение интегральной ТЭДС (определение C, Si, Mn в чугуне)	Перепад температур между горячим и холодным электродами поддерживается автоматически в интервале 20 – 200 °С	Электropечь сопротивления на горячем электроде	Воздух	Диаметр — 5 мм, высота — 10 – 60 мм	Интегральная ТЭДС $\pm 0,1$ %
ZEM-3 M8	Коэффициент Зеебека, электросопротивление	50 – 800	Электropечь сопротивления, в которую помещается образец с термопарой	Гелий, вакуум $10^{-5}$	Стержень площадью 2 – 4 мм <sup>2</sup> и высотой 3 – 15 мм	Коэффициент Зеебека, электросопротивление $\pm 7$ %
Flashline 2000	Теплопроводность, теплоемкость	–150 – 900	Ксенонная вспышка	То же	Диаметр — 5 мм, высота — 3 – 4 мм	Теплопроводность $\pm 4$ %, теплоемкость $\pm 5$ %

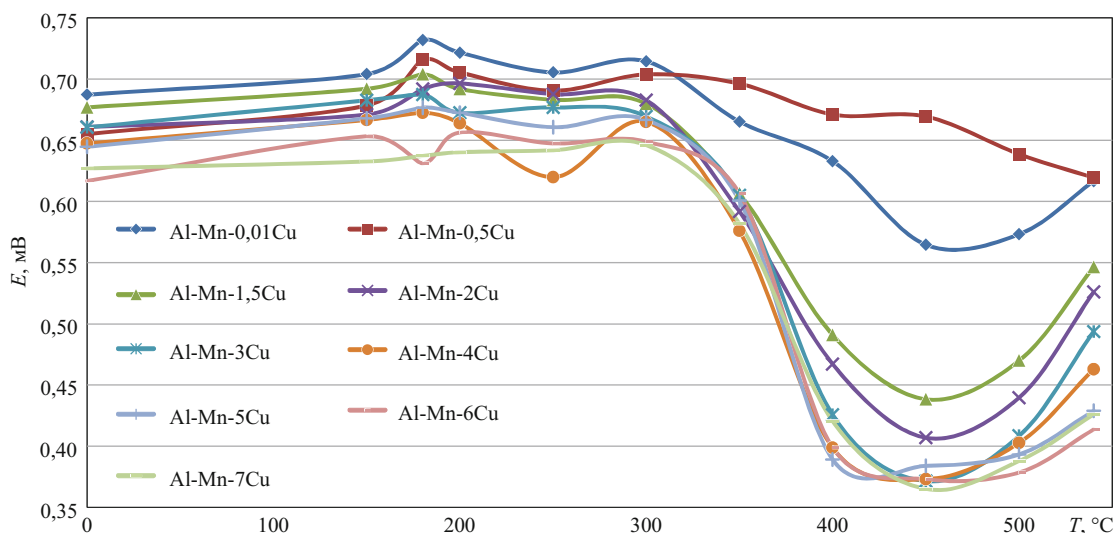


Рис. 2. Зависимость интегральной ТЭДС сплавов системы Al-Mn-Cu от температуры закалки (перепад температур между горячим и холодным электродами 180 °C)

янной, равной комнатной температуре, а интегральную ТЭДС  $U_{AB}$  измеряли в зависимости от температуры второго контакта, которая составляла 180 °C [6]. Во время измерения образец зажимался между горячим и холодным электродами и прибор фиксировал температуру в точке контакта с образцом, которую по градуировочной таблице согласно ГОСТ Р 8.585–2001 переводили из градусов Цельсия в милливольты. Интегральную ТЭДС каждого образца измеряли пять раз, полученные результаты усредняли.

Электросопротивление измерялось на приборе Ulvac Rico ZEM-3 M8 в том же интервале температур с точностью  $\pm 7\%$ . Температурные зависимости теплопроводности и удельной теплоемкости были получены на приборе Flashline 2000 с точностью соответственно  $\pm 5$  и  $\pm 4\%$ .

Согласно тройной диаграмме Al-Cu-Mn [7] исследуемые сплавы попадают в область первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора. При термической обработке вслед за первичными (Al) кристаллами из твердого раствора по эвтектической реакции выделяется медь и образует соединение  $\text{CuAl}_2$ , которое остается в сплаве даже после гомогенизационного отжига. Дальнейший нагрев до 450 °C повышает концентрацию растворимой меди в твердом растворе Al и растворяет значительное количество частиц  $\text{CuAl}_2$ . В то же время медь частично входит в фазу  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , которая выделяется по тройной эвтектической реакции  $L \rightarrow \alpha_{\text{Al}} + (\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3) + \text{CuAl}_2$  при температуре 547 °C. Фаза  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  представлена в виде дисперсоидов, так как марганец в литом состоянии полностью растворен в твердом растворе алюминия, но с повышением температуры, а следовательно, выделением Mn из твердого раствора количество  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  в сплаве растет [8].

На рис. 2 приведены температурные зависимости ТЭДС исследуемых сплавов.

Полученные данные находятся в соответствии с теорией: начиная с 150 до 250 °C кривые плавно повышаются, что говорит о выделении меди из твердого раствора. На этом этапе марганец еще находится в связанном состоянии, поэтому можно сделать вывод о том, что выделение Cu из твердого раствора в результате термообработки повышает ТЭДС. При дальнейшем увеличении температур отжига и закалки кривые резко снижаются, достигая минимума при 450 °C, и снова возрастают. Такое поведение кривых объясняется растворением частиц  $\text{CuAl}_2$  и образованием новой фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , которая приводит к повторному повышению ТЭДС.

Для сплава, содержащего наименьшее количество меди, вплоть до 450 °C, указанная зависимость аналогична, но дальнейшего роста кривой не происходит из-за нехватки меди: дисперсоидов  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  не образуется; при высоких температурах ТЭДС сплава Al-Mn-0,01Cu остается постоянной. Сплав с 0,589 % Cu обладает особенной кривой изменения ТЭДС в области температур от 300 °C: несмотря на понижение очевидно отсутствие минимума при 450 °C. При данном содержании меди сплав обладает самым высоким ТЭДС. Этот результат подтверждает закон Тутурина [9], по которому наименьшее количество примеси оказывает наибольшее влияние на ТЭДС. В данном случае именно медь играет роль в изменении кривой, так как Mn до 600 °C находится в твердом растворе.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости ТЭДС образцов в исходном состоянии и после термообработки при 540 °C. Как отмечено выше, выделение минимального количества меди из твердого раствора приводит к резкому увеличению ТЭДС (от 0 до 0,5 % масс.). Но повышение содержания меди в твердом растворе не приводит к появлению новых химических соединений; образовавшиеся частицы увеличиваются в размерах, что приводит к общему

снижению ТЭДС. При этом характер понижения кривых ТЭДС различается в зависимости от температуры термообработки: наиболее высокой электродвижущей силой обладает твердый раствор Al-Mn-Cu, при этом понижение кривой в сторону увеличения концентрации меди незначительно — в пределах 0,05 мВ. Наибольшим отклонением от ТЭДС литых сплавов обладают сплавы, закаленные при самой высокой температуре 540 °С. При этом с увеличением количества Cu наклон кривой плавно понижается до достижения 6 % масс. Кривые на рис. 3 наглядно показывают зависимость микроструктуры сплавов от термообработки.

При интегральном методе контроля ТЭДС температура измерения была постоянной, следовательно, уровень Ферми исследуемого сплава не менялся, число носителей заряда было постоянным, поэтому сигнал ТЭДС определялся в этом случае рассеянием электронов на примесях.

При измерении коэффициента Зеебека образец нагревался в интервале температур от 23 до 500 °С (шаг увеличения температуры 50 °С), что отразилось на положении уровня Ферми и плотности электронных состояний исследуемых сплавов. Дифференциальная ТЭДС измерялась на образцах, отожженных при 540 °С, т.е. с улучшенной структурой, что значительно снижает рассеяние электронов проводимости на примесях. Увеличение или уменьшение ТЭДС в этом случае зависит от количества электронов проводимости, которое для металлов постоянно и почти не изменяется с температурой (рис. 4). Из рисунка видно, что для большинства сплавов дифференциальная ТЭДС изме-

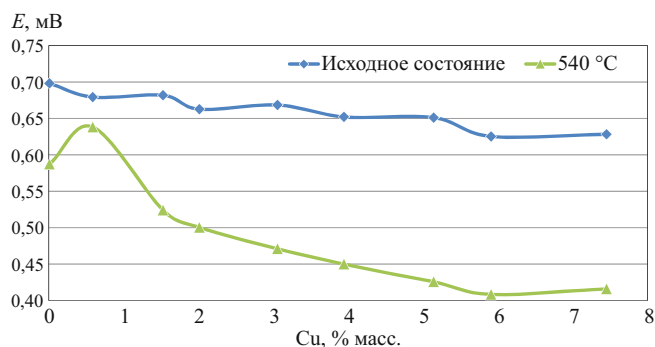


Рис. 3. Зависимость интегральной ТЭДС сплавов системы Al-Mn-Cu от содержания меди и вида термообработки

няется плавно от 15 до -24 мкВ/К. Максимальный коэффициент Зеедека  $S$  составляет 15 мкВ/К для сплава Al-Mn-2,013Cu при комнатной температуре, а минимальный —  $S = -23$  мкВ/К для сплава Al-Mn-0,01Cu при 450 °С.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека имеют максимумы и минимумы и понижаются почти для всех сплавов с увеличением температуры. Это явление можно объяснить изменением плотности электронных состояний в зависимости от состава сплава и температуры. Необходимо отметить роль знака коэффициента Зеебека. На рис. 4 видно, что сплавы Al-Mn-2,013Cu, Al-Mn-5,144Cu, Al-Mn-5,910Cu обладают положительным коэффициентом Зеебека, который при достижении 350 °С становится отрицательным. Сплавы Al-Mn-1,526Cu, Al-Mn-3,946Cu при комнатной температуре имеют положительный  $S$ , но уже

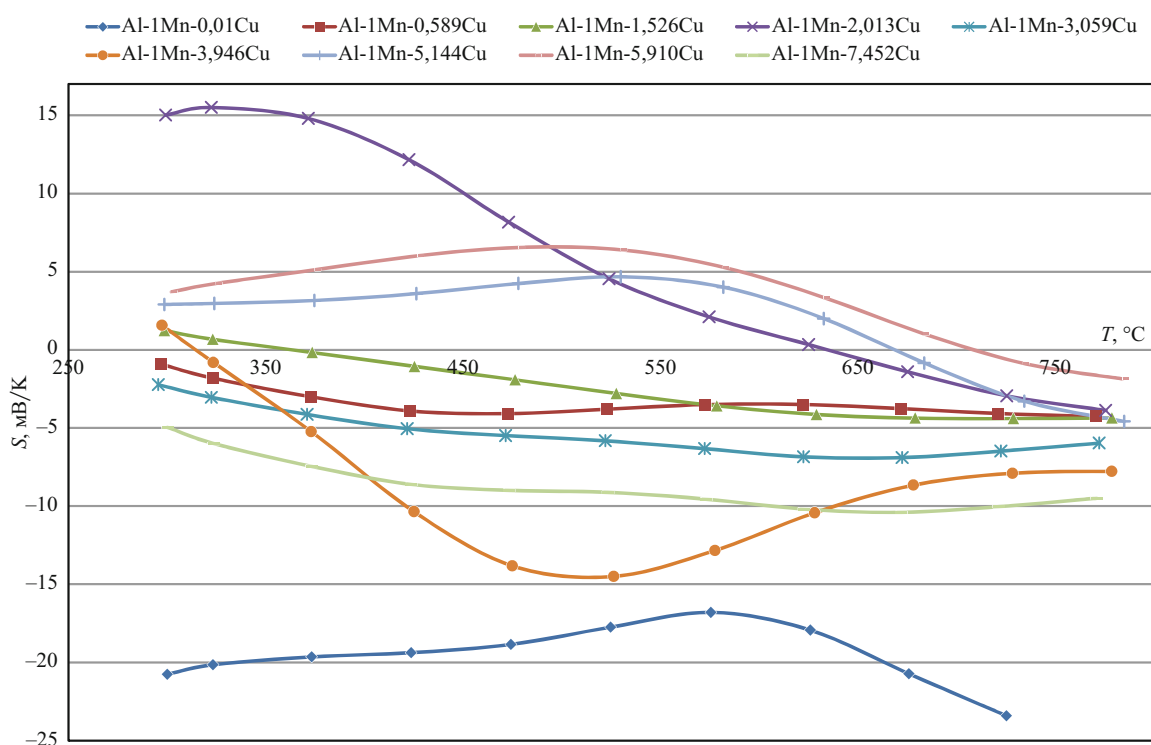


Рис. 4. Зависимости дифференциальной ТЭДС сплавов Al-Mn-Cu от температуры

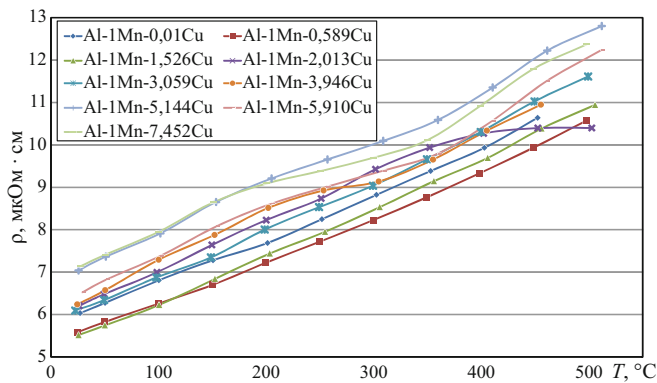


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления системы сплавов Al-Mn-Cu

при достижении 90 °С его значения становятся отрицательными. Однако это не говорит об изменении типа проводимости или о присутствии дырочной проводимости в данных образцах. Знак зависит от изменения плотности электронных состояний, температуры и производной  $\partial N(E)/\partial E$ . Судя по кривым  $S(T)$ , плотность электронных состояний имеет перегиб, который смещается в зависимости от состава сплава и температуры [10].

Электронная проводимость ( $\rho$ ) исследуемых образцов, а также отсутствие запрещенных зон подтверждаются измерениями электросопротивления в интервале температур 23 – 500 °С. Очевидна линейная зависимость  $\rho(T)$ . Значения электросопротивления при комнатной температуре не превышают 8 мкОм·см (рис. 5).

В табл. 2 представлена теплоемкость сплавов системы Al-Mn-Cu в интервале температур от 150 до 450 °С.

Теплоемкость не превышает 1100 Дж/(кг·К). Минимальной теплоемкостью обладает сплав Al-Mn-1,526Cu, максимальной — Al-Mn-2,013Cu. Очевидно влияние температуры на теплоемкость, но оно не является пропорциональным.

Измерение теплопроводности исследуемых сплавов в диапазоне температур от 200 до 400 °С (рис. 6) подтверждает известный факт, что легирование вносит искажение в кристаллические решетки твердых растворов и понижает теплопроводность относитель-

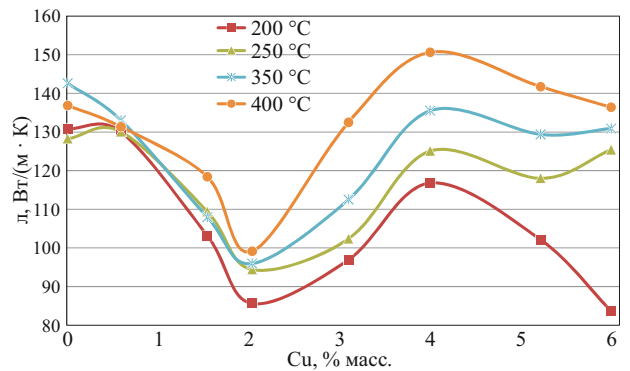


Рис. 6. Изменение теплопроводности сплавов Al-Mn-Cu в зависимости от содержания меди и температур образца

но чистого металла — основы сплава. Теплопроводность алюминия составляет 203,5 Вт/(м·К). Легирование твердого раствора алюминия марганцем и медью привело к снижению до 90 – 150 Вт/(м·К).

Теплопроводность не имеет пропорциональной зависимости от содержания меди в твердом растворе. Наиболее высокой теплопроводностью обладают сплавы с минимальным содержанием меди — 0,01 и 0,589 %; минимальной — сплав Al-Mn-2,013Cu, что коррелируется с результатами измерения ТЭДС. При 2 % меди кривые ТЭДС начинали понижаться, что свидетельствует об изменении структуры сплава. Это означает, что при добавлении в твердый раствор 2 % меди и конечном отжиге 540 °С элементы кристаллической решетки встраиваются друг в друга таким образом, что обеспечивают минимальные колебания фононов при нагреве.

Таким образом, изучены теплофизические свойства сплавов системы Al-Mn-Cu. Показано, что ТЭДС чувствительна к изменениям микроструктуры сплавов и зависит от температуры термообработки и содержания меди. Можно контролировать содержание меди от 0,589 до 5,910 % в интервале ее изменения. Кроме этого, возможно экспрессное определение марки сплава системы Al-Mn-Cu. Система Al-Mn-Cu при любой стехиометрии состава обладает металлическим типом электронной проводимости, коэффициент Зеебека меняет знак в зависимости от содержания меди в сплаве и образования химических соединений.

Таблица 2. Теплоемкость [Дж/(кг·К)] системы сплавов Al-Mn-Cu в зависимости от температуры

Сплав	Температура, °С						
	150	200	250	300	350	400	450
Al-1Mn-0,01Cu	985,5	1053,1	1011,6	1026,6	1023,8	1052,8	1043,3
Al-1Mn-0,589Cu	982,3	1068	1044,8	1095,4	1056	1027,7	1014,5
Al-1Mn-1,526Cu	889,2	872,7	920,9	914,7	931,8	986,2	952,6
Al-1Mn-2,013Cu	1026	955,7	1028,8	1109,2	1043,4	1096	958,1
Al-1Mn-3,059Cu	919,7	832,1	915,5	964,1	961,1	1009,6	936,5
Al-1Mn-4,946Cu	883,6	850,3	921,3	916,8	934,8	1050,7	936,4
Al-1Mn-5,144Cu	899,6	936,4	934,7	939,3	924,1	1032,8	982,5
Al-1Mn-5,91Cu	864,5	806,6	945,1	904,1	946	962,6	885,2

Полученные теплофизические свойства рассмотренных сплавов, отожженных при 540 °С и закаленных в воде, обеспечивают возможность разработки оборудования для их последующей обработки.

*Авторы выражают благодарность профессору Института физики твердого тела Венского технического университета Эрнсту Бауэру за организацию экспериментов в лаборатории физики твердого тела.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Дмитриева Е. Э., Шелковый Э. А., Дмитриева А. С.** Контрольные приборы для литейного и металлургического производств / V научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов» // Тезисы докл. — М.: НИТУ «МИСиС», 2010. С. 78 – 81.
2. **Luigi N. J.** Isothermal precipitation of commercial 3003 Al Alloys studied by thermoelectric power / Metallurg. Mater. Trans. A. 1997. Vol. 28B. February. P. 125 – 133.
3. **Luigi N. J.** Characterization by Thermoelectric Power of a Commercial Aluminum-Iron-Silicon Alloy (8011) during Isothermal precipitation / Metallurg. Mater. Trans. A. 1998. Vol. 29A. November. P. 2669 – 2667.
4. **Eskin D. G., Massardier V., Merle P.** A study of high-temperature precipitation in Al-Mg-Si alloys with an excess of silicon / J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 811 – 820.
5. **Belov N. A., Alabin A. N., Matveeva I. A.** Optimization of phase composition of Al-Cu-Mn-Zr-Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching / J. Alloys Compounds. 2014. Vol. 583. P. 206 – 213.
6. **Лухвич А. А., Каролик А. С., Шарандо В. И.** Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль. — Мн.: Навука і тэхніка, 1990. — 192 с.
7. **Мондольфо Л. Ф.** Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1979. — 640 с.
8. **Захаров А. М.** Сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. Курс лекций. — М.: МИСИС, 1974. — 170 с.
9. **Тутурин Н. Н.** Приложение термоэлектрических явлений к анализу металлических сплавов: опытное исследование. — СПб.: Тип. Шредера, 1909. — 107 с.
10. **Nishino Y., Deguchi S., Mizutani U.** Thermal and transport properties of the Heusler-type  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient / Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. N 115115. P. 1 – 6.