

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»**

На правах рукописи

УДАЛАЯ КАРИНА РУСТЯМОВНА

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ОЦЕНКИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ В
ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Беленький Анатолий Матвеевич

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Методы анализа состава и структуры вещества	12
1.2 Термоэлектрические явления.....	16
1.3 Методы измерения термоэдс в лаборатории и на производстве.....	19
1.4 Применение метода термоэдс в промышленности.....	23
1.5 Современные приборы термоэдс.....	29
1.6 Контроль состава чёрных и цветных металлов.....	31
1.7 Выводы	35
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ..	37
2.1 Объекты исследования	37
2.2 Химический состав опытных образцов	39
2.3 Методики экспериментов	41
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС АЛЮМИНИЯ И ЕГО ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ.....	49
3.1 Первичный алюминий	50
3.2 Двойные сплавы алюминия.....	52
3.3 Выводы:	61
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕРМОЭДС СПЛАВА Al-Mn-Cu.....	62
4.1 Изучение закономерностей изменения интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu от содержания меди.....	62
4.2 Изучение изменения интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu от температуры отжига	68
4.3. Сравнение интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu с измерениями электропроводности и твёрдости.....	74
4.4 Статистический анализ термоэдс алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu	85
4.5 Методика определения концентрации меди в сплаве Al-Mn-Cu	90
4.6 Исследование коэффициента Зеебека сплава Al-Mn-Cu.....	91
4.7 Теплопроводность сплава Al-Mn-Cu.....	94
4.8 Выводы	96

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	98
5.1 Исследование влияния углерода, марганца и кремния на термоэдс сплавов железа	98
5.2 Статистический анализ термоэдс сплавов железа	113
5.3 Методика определения содержания С , Si, Mn, в стали.....	117
5.4 Выводы	118
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	120
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	122
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Современные металлургические заводы контролируют качество своей продукции на каждом этапе производства. При этом техническое оснащение заводов соответствует высоким требованиям и нормам государственных и производственных стандартов. Проверкой соответствия химического состава металла и его механических свойств технологическим нормам занимаются специальные подразделения, оснащенные различным измерительным оборудованием.

Оперативный контроль состава сплава обычно выполняется на спектральном эмиссионном оборудовании. Спектральные анализаторы стоят достаточно дорого и окупаются в течение длительного периода.

Альтернатива спектральным приборам – измерительные приборы, в основе которых лежат косвенные методы, основанные на использовании физических свойств. Наибольшее распространение в качестве экспресс-методов оперативного контроля состава выплавляемых и обрабатываемых металлов и сплавов получил метод измерения температуры жидкого металла (метод «ликвидуса») и контроль термоэлектрической силы металла (метод термоэдс). Последний метод, практически созданный усилиями учёных и инженеров нашей страны, продолжает использоваться в металлургической промышленности.

Метод термоэдс, основанный на измерении термоэлектродвижущей силы, является оперативным неразрушающим быстрым и эффективным методом анализа состава сплава. В условиях роста производства использование метода термоэдс позволит сэкономить средства и повысить эффективность технологических процессов.

В настоящее время метод термоэдс уже используется для оперативного определения содержания углерода, кремния и марганца в чугунах и сталях, контроля режимов термической обработки и структурного состояния сварных соединений, упругой деформации стали, а также других параметров.

Дальнейшему распространению данного экспресс-контроля состава цветных и черных металлов и их сплавов сдерживается тем, что имеется ряд

проблем, связанных с недостаточной изученностью термоэлектрических свойств алюминиевых и железоуглеродистых сплавов.

1. Не изучено влияние добавления меди и марганца в твёрдый раствор алюминия на термоэдс. Существующие исследования промышленных алюминиевых сплавов с определённым составом, в основном, касаются изучения выделения вторичных фаз и зарождения новых при термообработке. В то же время исследований влияния последовательного увеличения содержания меди при постоянной концентрации марганца не проводилось

2. Отсутствуют данные о термоэдс промышленных марок первичного алюминия.

3. Не исследована закономерность изменения термоэдс деформируемого алюминиевого сплава Al-Mn-Cu при последовательном увеличении содержания меди от температуры отжига и закалки. Хорошо изучено влияние появления зон Гинье-Престона (Зон ГП) на термоэдс, но выявление влияния микроструктуры твёрдого раствора алюминия при содержаниях меди до 7% с примесью марганца до сих пор представляет интерес.

4. Отсутствует сравнительный анализ термоэдс, электропроводности и твёрдости твёрдого раствора алюминия с различным содержанием меди в исходном состоянии (после отливки), а также после отжига и закалки. Есть разрозненные данные в узких температурных диапазонах о электропроводности и твёрдости некоторых промышленных алюминиевых сплавов, но комплексное исследование выполнено впервые.

5. Работы по изучению термоэдс алюминиевых сплавов освещают закономерности изменения этого физического свойства от микроструктуры и состава, но до сих пор мало работ о применении проведённых исследований на практике, например, для оперативного контроля состава и структуры на производстве. В этой связи, несомненна актуальность такого рода исследований.

6. Термоэдс широко используется для определения растворимости углерода в стали, старения стали, а также для количественной оценки примесей углерода, серы, азота и других примесей. При этом работы выполнены в узком

диапазоне градиентов температур. Представляет интерес изучение поведения термоэДС стали при изменении градиента температур от 40 до 1450 °С.

7. Не разработана методика одновременного определения содержания углерода, марганца и кремния, используя метод термоэДС. В начале 20-го века применение термоэДС активно разрабатывалось для экспресс-анализа определения углерода в сталях при их выплавке в мартеновских печах и кремния в электротехнических сталях при их выплавке в электродуговых печах. В условиях современного уровня производства представляет интерес исследование возможностей термоэДС для разработки метода оперативного определения состава стали в широком интервале изменения содержания углерода, кремния и марганца.

Объекты исследования

Объектами исследования настоящей работы являлись выплавленные в электрических печах сплавы: алюминиевые Al-Cu, Al-Mn, Al-Cu-Mn; железоуглеродистый сплав Fe-C-Mn-Si.

Цели настоящей работы:

- изучение температурных закономерностей ряда физических свойств сплавов, в том числе термоэДС, от химического состава, температуры отжига,
- разработка методов оперативного неразрушающего контроля состава изделий из алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu и железоуглеродистых сплавов Fe-C-Mn-Si.

Основные задачи исследования:

1. Установить закономерности изменения термоэДС марок чистого алюминия (А99, А85, А5Е, А7Е) от содержания примесей кремния, железа и меди.
2. Установить, как изменяется термоэДС сплавов алюминия Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-Zr, Al-Sc от химического состава.
3. Выполнить комплексное изучение влияния состава, температуры отжига и закалки тройных алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu на термоэДС.

4. Разработать статистическую модель влияния примесей на термоэдс изучаемых систем черных и цветных сплавов.
5. Выполнить сравнительный анализ влияния изменения параметров обработки сплавов Al-Mn-Cu на термоэдс, электропроводность и твёрдость.
6. Создать методику оперативного контроля содержания кремния, марганца и меди в алюминиевых сплавах.
7. Разработать методику оперативного одновременного определения контроля состава железоуглеродистых сплавов Fe-C-Mn-Si на базе измерения динамической термоэдс в процессе нагрева или охлаждения анализируемого твёрдого образца.

Методики экспериментов

Химический состав сплавов исследован методом атомно-эмиссионного спектрального анализа при помощи эмиссионного спектрометра ARL 4460. Термоэдс сплавов измерялась интегральным методом при помощи прибора ПККМ-3м (ООО «Техноцентрприбор», Россия). Коэффициент Зеебека изучался на приборе UlvacRicoZem 3 (Япония). Определение теплоёмкости и теплопроводности алюминиевых сплавов выполнено на приборе Flash 3000 (Япония). Измерение удельного электросопротивления при низких температурах выполнено на омметре в лаборатории физики твёрдого тела Венского технического университета, Австрия. Исследование термоэдс железоуглеродистого сплава Fe-C-Mn-Si выполнено в МИСиС на установке, измеряющей термоэдс в сплавах железа при градиентах температур до 1400 °C.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые получены экспериментальные данные об изменении интегральной термоэдс алюминиевого деформируемого сплава Al-Mn-Cu при различном содержании меди и при различных температурах отжига.
2. Впервые на базе исследования интегральной термоэдс показана более высокая чувствительность данного параметра к изменению химического состава и

температуре отжига и закалки сплава Al-Mn-Cu по сравнению с электропроводностью и твёрдостью.

3. Показано, что закономерности изменения термоэдс от температуры закалки и состава сплава отражают информацию об электронной структуре металла: электронной плотности вблизи энергетического максимума.

4. Исследование закономерности изменения термоэдс от разности температур между горячим и холодным электродами поможет дополнить имеющуюся картину о деталях электронной структуры низколегированной стали.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Показано, что, используя метод интегральной термоэдс можно оперативно определять содержание меди, марганца и кремния в алюминиевом сплаве Al-Mn-Cu.

2. Установленные закономерности позволяют разработать экспресс-методику контроля качества изделий методом термоэдс. Информация, полученная об изменении электронной структуры сплава при различном содержании меди и температурах отжига, может быть использована для подбора состава алюминиевого деформируемого сплава в зависимости от цели использования.

3. Создана и обоснована возможность экспресс-контроля основных компонентов стали – углерода, кремния и марганца – которая позволяет при помощи измерения термоэдс образца и математического расчёта одновременно определять содержание C, Si, Mn с погрешностью 0,1%.

4. Разработка методики оперативного контроля углерода, марганца и кремния в железоуглеродистых сталях позволит повысить производительность производства и сократить расходы на контроль состава изделия.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов: формуле специальности «специальность, занимающаяся теоретической и практической разработкой методов оценки

качества ... сырья для производства черных, цветных и редких металлов,...», а также «разработки новых подходов ... и методов промышленного производства, позволяющих получать металлы и сплавы повышенного качества» и областям исследования п.5 «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов», п.9 «Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам....».

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Установленные закономерности зависимости термоэДС от температуры и содержания меди в деформируемом алюминиевом сплаве Al-Mn-Cu.
2. Экспериментальные данные об изменении термоэДС, соответствующих определенному содержанию меди и температуре отжига и закалки в деформируемом алюминиевом сплаве Al-Mn-Cu.
3. Разработанная методика оперативного определения содержания меди, марганца и кремния в деформируемом алюминиевом сплаве Al-Mn-Cu.
4. Получены данные о коэффициенте Зеебека, теплоёмкости и теплопроводности отоженных алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu.
5. Результаты исследования закономерностей влияния градиента температур на термоэДС железоуглеродистого сплава Fe-C-Si-Mn.
6. Разработанная методика оперативного определения содержания углерода, марганца и кремния в железоуглеродистом сплаве Fe-C-Si-Mn.

Достоверность результатов

Обоснованность полученных результатов и их достоверность обеспечивается использованием апробированных методик выполнения исследований и анализа экспериментальных данных, применением современного высокоточного исследовательского оборудования, согласованностью полученных результатов с уже имеющимися в литературе данными, представлением и

обсуждением результатов на научных мероприятиях разного уровня, а также их опубликованием в научных журналах.

Личный вклад автора

Автор работы принимал активное участие в постановке и формировании задач исследования, методическом обеспечении проведении экспериментов. Все работы по измерению термоэдс, коэффициента Зеебека, теплопроводности, теплоёмкости и электросопротивления выполнены автором. Им проведена работа по обработке и интерпретации полученных результатов, сформулированы научная новизна, практическая значимость и выводы. Также автор принимал активное участие в написании и оформлении публикаций по теме диссертации и на конференциях.

Апробация работы

Результаты диссертации отражены в 3 публикациях в журналах, входящих в перечень ВАК и в Scopus. Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 6-ая международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 15-20 октября 2012, Москва (НИТУ «МИСИС»); 7-ая международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 15 – 17 октября 2014, Москва (НИТУ «МИСИС»); 8-ая научно-практическая конференция «Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии в промышленности», 10 -12 октября 2016, Москва (НИТУ «МИСИС»), 9th European NESY Winter-School & Symposium on Neutrons & Synchrotron Radiation, Altaussee, Австрия, 9 – 13 марта 2015. По результатам работ были выиграны международные гранты Erasmus Mundus Multic Action 2, 1.09.2013 – 28.02.2014, Ernst Mach Worldwide, 15.09.2014 – 15.09.2015 Вена, Венский технический университет.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 научные статьи в ведущих рецензируемых научных российских журналах, входящих в перечень ВАК и в Scopus. 4 тезиса докладов опубликованы в сборниках трудов российских и международных конференций.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы анализа состава и структуры вещества

Определение химического состава продуктов металлургического производства является одним из важных и необходимых направлений производственной деятельности современного металлургического предприятия, позволяющих обеспечить стабильность технологических процессов и получение требуемого качества продукции. Стабилизация технологического процесса плавки металла достигается как стандартизацией состава исходных шихтовых материалов, так и прямым контролем и регулированием процесса плавки по составу используемых и выпускаемых продуктов. Точность и надежность контроля должны соответствовать условиям непрерывного производства. Такие требования обеспечивает автоматизация анализа и контроля, начиная от состава исходных шихтовых материалов до получения готовой продукции заданного состава и свойств. Для определения состава применяют химические, физико-химические и физические методы анализа. При выборе метода анализа исходят из необходимой точности, чувствительности и скорости определения химического состава.

В настоящее время произошли коренные изменения в средствах и методах определения химического состава, применяемых на металлургических заводах и комбинатах. Предприятия в процессе контроля химического состава используют более тысячи автоматизированных измерительных систем и высокопроизводительных установок, основанных на физических или физико-химических принципах измерения химического состава. Кроме того, различают прямые и косвенные методы анализа продукции. При использовании прямого метода измеряемая характеристика определяется непосредственно из анализа изучаемого материала, например, спектрометрия, сканирующая микроскопия, химический анализ. Благодаря данным методам информация о структуре поверхности и химическом составе металлов и сплавов получается напрямую из исследуемого образца. Однако, подготовка образцов для данных измерений требует времени. В ряде случаев, после однократного измерения образцы более

непригодны для дальнейшего использования (например, фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия). Кроме того, рентгеновская аппаратура является очень дорогостоящей, не каждое предприятие решается инвестировать большие средства в лабораторию, так как они могут не окупиться впоследствии. При косвенных методах анализа судить об изменениях состояния материала по изменению определённого физического свойства, связанного с искомым параметром, например, содержанием примеси, изменением микроструктуры, температуры и т.д. Косвенные методы относятся к неразрушающим методам контроля, так как образцы в ходе измерений не претерпевают изменений. Преимущество косвенных методов перед прямыми состоит в экономичности, возможности многократного использования образцов, возможности применения метода как к процессу управления печного агрегата, так и к готовым изделиям, без изменения последних. К косвенным методам относятся метод термоэдс, метод «ликвидуса», удельного электрического сопротивления, метод измерения твёрдости, дилатометрия, магнитострикционный метод и т.д.

Косвенные и прямые методы основаны на различных принципах, по которым они также разделяются: существуют химические, химико-физические и физические методы.

Химические методы анализа состава металлов основаны на применении химических реакций взаимодействия металлов с различными реагентами. Химические методы анализа трудоёмки, занимают много времени, требуют опыта и мастерства лаборанта, но их стоимость намного дешевле по сравнению с другими видами анализов (в виду высокой стоимости оборудования).

К физико-химическим методам технического анализа относятся следующие методы: 1) оптические – фотометрия (спектрофотометрия, фотоколориметрия), нефелометрия, турбидиметрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия; 2) электрохимические – электрогравиметрия, электрохимическая титриметрия (кондуктометрия, потенциометрия, амперометрия, кулонометрия), полярография, ионометрия.

Физические методы включают: спектральный анализ, фотометрию пламени, рентгеноспектральный, масс-спектральный, активационный, радиометрический анализы.

Следует отметить некоторую условность деления методов на химические, физико-химические и физические. Существуют также другие классификации. В последние годы получили развитие так называемые комбинированные методы анализа, к которым можно отнести, например, химико-спектральный, экстракционно-атомно-абсорбционный, экстракционно-фотометрический методы. Указанные методы сочетают предварительную химическую подготовку пробы (разделение, концентрирование) с последующим определением содержания элементов физическими или физико-химическими методами.

Физико-химические методы

Фотометрические методы относятся к методам абсорбционной спектроскопии, основаны на избирательном поглощении (абсорбции) света анализируемым раствором, либо на поглощении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия ультрафиолетового излучения с определяемым компонентом. Эти методы различаются применяемой аппаратурой, являются быстрыми, достаточно точными и в то же время характеризуется низким пределом обнаружения (для некоторых элементов до 0,001 мкг/мл).

Физические методы

В физических методах анализа не применяются химические реакции. К данной группе относятся атомно-эмиссионный анализ, метод фотометрии пламени, рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрия и др., основанные на возбуждении атомов вещества при облучении его электронами больших энергий. Данные методы применяют для анализа руд, сплавов, лигатур, металлов, различных продуктов технологических процессов в металлургии. Диапазон определяемых концентраций очень широк: можно определять макро- (от 1 до 100 %) и микро- (10^{-1} – 10^{-3} %) компоненты.

Косвенные физические методы

К группе косвенных способов относится большое количество разнообразных способов, основанных на изменении различных механических и физических свойств, таких как температура, электросопротивление, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, термоэлектродвижущая сила и т.д.

Электрические свойства веществ характеризуются величиной удельного электрического сопротивления или удельной электропроводности. Удельное электрическое сопротивление определяется его химическим составом и структурой всех уровней – от атомно-кристаллической до макроструктуры. Экспериментально определяют величину полного или общего электрического сопротивления образца R , а величину удельного электросопротивления ρ находят из соотношения $R = \rho l / S$, где R – сопротивление проводника, l – его длина, S – площадь поперечного сечения. В большинстве случаев в металлофизических исследованиях приходится измерять весьма малые электрические сопротивления – порядка $10^{-1} \dots 10^{-3}$ Ом, а иногда и менее, что обусловлено размерами образцов. Структурная чувствительность электрического сопротивления не позволяет за редкими исключениями, использовать методы измерения электросопротивления для точного определения объёмных долей фаз и структурных составляющих. Однако моменты начала и конца превращений могут быть установлены резистометрическим методом с достаточной точностью.

В основе электромагнитных методов контроля качества термической, химико-термической и других видов обработок лежит зависимость магнитных и электрических свойств от изменений структуры металла, имеющее место в процессе этих обработок. В зависимости от сорта стали и специфических её свойств, полученных в результате предшествующих обработок, выбирается соответствующий магнитный параметр (магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и др.), наиболее легко измеряемый и максимально чувствительный к интересующим свойствам изделий.

Эмиссия электронов

Для того чтобы электрон покинул металл, необходимо затратить работу. Потенциал электрона вне металла принято считать равным нулю. Внутри металла потенциал электрона постоянен и глубина потенциальной ямы составляет $W_0 \approx 10$ эВ. При $T=0\text{K}$ потенциал электрона в металле можно принять равным энергии Ферми (E_F). Тогда работа, необходимая для освобождения электрона из металла (эффективная работа выхода W): $W=W_0-E_F$ [1].

Энергию, необходимую для отрыва электронов, можно сообщить им различными способами: воздействием света (фотоэффект), нагревом (термоэмиссия) или электрическим полем (холодная или автоэлектронная эмиссия).

1.2 Термоэлектрические явления

Электрические и тепловые процессы тесно связаны между собой, изменение энергетического спектра электронов ведет за собой изменение фононного спектра и наоборот.

Явление Зеебека (термоэлектричество)

Если между контактами проводников А и Б, составляющими контур, имеется разность температур, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (термоэдс), которая определяется соотношением

$$S_{AB}(T_0) = [dV_{AB}(T_1 T_0)/dT]T_0, \quad (1)$$

где V_{AB} – разность потенциалов, возникающая в контуре; S_{AB} – дифференциальная термоэдс двух металлов.

Термоэдс считается положительной, если с ростом температуры потенциал конца, связанного с контактом при температуре T , тоже растёт;

Зависимость V_{AB} – можно записать:

$$V_{AB} = at+bt^2+ct^3, \quad (2)$$

при этом V_{AB} выражается в микровольтах; t – температура в градусах Цельсия.

Величина V_{AB} может быть подсчитана простым суммированием (правило аддитивности), если контур состоит из нескольких металлов. Абсолютное значение термоэдс одного металла можно измерить, если в качестве второй ветви термоэлемента использовать сверхпроводник. Величина абсолютной термоэдс S_{abs} связана с параметрами электронной структуры следующим соотношением:

$$S_{abs} = (-\pi k^2 T / 3e) (d \ln \rho / dE)_{E=E_F}, \quad (3)$$

где e – заряд электрона; E_F – энергия Ферми; k – постоянная Больцмана; ρ — удельное сопротивление.

Явление Пельтье

Обратимое выделение тепла на контакте двух проводников при прохождении тока. При изменении направления тока тепло будет поглощаться. Явление связано с тем, что в металле изотермический электрический ток сопровождается тепловым потоком

$$Q_{\Pi} = P_{AB}q = P_{AB}i\tau, \quad (4)$$

где P_{AB} – коэффициент Пельте, Q_{Π} – количество выделившейся теплоты, q – количество прошедшего через контакт электричества, i – электрический ток, τ – время. Явление Пельтье подчиняется правилу аддитивности.

Явление Томсона

Явление Томсона относится к отдельному проводнику, между двумя точками которого поддерживается постоянная разность температур ΔT . При пропускании электрического тока между этими точками выделяется или поглощается теплота:

$$Q_T = Lq\Delta T = Li\tau\Delta T, \quad (5)$$

где L – коэффициент Томсона; Q_T — выделяющаяся теплота; q – количество электричества; i – электрический ток; τ – время.

Термоэлектрические явления связаны соотношениями Кельвина:

$$L_A = T dS_A / dt; \quad (6)$$

$$P_{AB} = S_{AB} T; \quad (7)$$

$$S_A = \int (L_A / T) dT, \quad (8)$$

которые позволяют определить по одному коэффициенту два остальных [1].

Особенности электронной структуры переходных металлов

Атомы переходных элементов обладают вакантными электронными s- и d-состояниями, т.е. в твердой фазе в этих металлах существуют s- и d-зоны, перекрывающиеся на уровне Ферми. От вакантных d-состояний зависят многие важные свойства переходных металлов.

Поскольку d-электроны располагаются гораздо ближе к атомным ядрам, чем s-электроны, то d-зоны относительно узки по энергии. Далее, поскольку они должны включать в себя в пять раз больше электронов, чем s-зоны, то плотность состояний $N_d(\epsilon)$ в d-зонах может быть весьма высокой – обычно на порядок больше, чем в s-зонах свободных электронов. Другая важная особенность d-зон заключается в том, что они состоят из пяти подзон, которым соответствуют волновые функции различной симметрии, так что типичная d-зона довольно «структурирована», и плотность состояний в зоне высока не для всех значений энергий.

Особенности структуры d-зоны приводят к следующему. Плотности состояний на уровне Ферми $N_d(\eta)$ для переходных металлов могут сильно различаться, что проявляется в широком диапазоне наблюдаемых теплоёмкостей этих металлов. Производная от плотности состояний по энергии на уровне Ферми $[dN_d(\epsilon)d\epsilon]_{\epsilon=\eta}$ также может быть гораздо выше, чем у простых металлов.

Если ограничиться явлениями переноса, то можно принять простую модель проводимости, в которой электроны подразделяются на две группы, принадлежащие атомным состояниям s-типа, которые в твёрдом теле образуют зону свободных электронов, и d-типа. В этом приближении полная электропроводность σ определяется суммой s- и d-компонент, т.е.

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d. \quad (9)$$

В качестве рабочей гипотезы обычно принимают, что из-за высокой величины $N_d(\eta)$ выполняется неравенство $\sigma_d \ll \sigma_s$, откуда $\sigma \approx \sigma_s$ [2].

Диффузионная термоэдс

Диффузионная термоэдс есть вклад в термоэдс, связанный с электронами, взаимодействующими с беспорядочно распределёнными рассеивающими центрами, которые по предположению находятся в тепловом равновесии и характеризуются локальной температурой T .

Градиент температуры создаёт в проводнике градиент концентраций носителей заряда. В результате этого возникают два диффузионных потока носителей - вдоль и против градиента температуры. Возникающая диффузионная термоэдс определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда и их подвижностью, обусловленной характером взаимодействия носителей заряда с фононами, примесями, а также другими дефектами решетки.

Диффузионная термоэдс, является вкладом в общую термоэдс, связанным с электронами, взаимодействующими с беспорядочно распределёнными рассеивающими центрами, которые по предположению находятся в тепловом равновесии и характеризуются локальной температурой T . Существует дополнительный вклад в термоэдс, связанный с фононным увлечением [3].

1.3 Методы измерения термоэдс в лаборатории и на производстве

Основные принципы устройств, измеряющих термоэдс

Существует два метода измерения S_{AB} —интегральный и дифференциальный. Первый базируется на уравнении (1), второй - на его дифференциальной форме

$$\frac{d(\Delta U)}{dT_2} = S_{AB}(T_2) = S_B(T_2) - S_A(T_2). \quad (10)$$

В интегральном методе температуру T_1 одного из спаев термопары поддерживают всё время постоянной, а разность потенциалов ΔU измеряют в зависимости от температуры T_2 другого спая. Затем дифференцированием

определяют значение $S_{AB}(T_2)$. После этого можно вычислить $S_B(T_2)$, если металл А (например, свинец или платина) служит стандартом. Обычно дифференцирование осуществляется либо графически, откладывая величину ΔU против T_2 и измеряя наклон кривой при интересующих значениях температуры T_2 [4].

В дифференциальном методе между двумя спаями термопары создают небольшую разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$ в пределе 1 % и изменяют среднюю температуру спаев. В этом случае

$$S_{AB} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (11)$$

В данном методе разность температур ΔT необходимо брать достаточно малой для того, чтобы в выбранном температурном интервале величины S_B и S_A не изменялись заметным образом. В то же время значение ΔT не должно быть и слишком малым, чтобы возникающее напряжение можно было измерить с необходимой степенью точности.

Для интегрального метода требуются более простые, чем для дифференциального, аппаратура и регистрирующие устройства, поскольку в качестве T_1 можно взять температуру тающего льда. При этом отпадает необходимость в ее поддержании и измерении, что обязательно в случае дифференциального метода. Интегральный метод связан с созданием больших градиентов температур, поэтому ему оказывают предпочтение при изготовлении образцов в виде длинных проволок. Дифференциальный метод позволяет использовать образцы разной формы, в том числе и имеющие небольшие размеры или небольшую длину при значительном сечении. Удобен он и, в случае, когда одновременно с температурной зависимостью термоэдс определяется температурная зависимость электросопротивления. В литературе описаны конструкции устройств, использующие оба метода измерений [5]. Они разработаны для разных образцов и температурных интервалов, позволяют добиться необходимой точности измерений дифференциальной термоэдс.

Пирометр Курнакова

Явление термоэлектрического эффекта Зеебека в качестве характеристики для анализа металлов в промышленности стало применяться в начале двадцатого века. В 1903 г. Н.С. Курнаков использовал принцип термоэдс для создания пирометра, измеряющего разность температур между образцом и эталоном. Принципиальная схема пирометра Н.С. Курнакова оказалась настолько удачной, что сохранилась до настоящего времени.

Пирометром Курнакова называется установка для дифференциального термического анализа с автоматической записью температуры образца и разности температур образца и эталона. Простая и дифференциальная термопары присоединены к зеркальным гальванометрам. При нагреве спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоэдс, в цепи появляется ток, вызывающий поворот рамок гальванометров и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую линзу, собираются в точки и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записываются кривые зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени. Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют дифференциальную термопару, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно и навстречу друг другу. Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в центр образца, а другой в центр эталона. Термоэлектродвижущая сила такой термопары пропорциональна разности температур рабочих (горячих) спаев [6].

Приборы, построенные по принципу простого контура, и методика работы с ними

Существующие приборы, измеряющие термоэдс, основаны на принципах простого и сложного контура. Принцип простого контура предусматривает возникновение разности потенциалов между горячим электродом прибора и сортируемой маркой металла. Так, например, если материал горячего электрода

соответствует марке металла, которую необходимо отсортировать от других марок, то контактная разность потенциалов будет равна нулю. Для того, чтобы сортировать изделия из различных марок горячий электрод в приборе устанавливается из металла, контакт которого с образцами других марок позволяет получать значения термоэдс с достаточным разбросом [7]. Анализ металла осуществляется по принципу «отклонения от нуля»: в режиме анализа значения термоэдс контрольно детали сравниваются с термоэдс анализируемой. В случае, если металлы деталей совпадают, то на экране анализатора появляется слово «Да». В противном случае появляется «Нет». На экране также отображается температура контакта, которая по градуировочным таблицам переводится в термоэдс и по которой далее определяется марка металла. К недостаткам данного прибора следует отнести малое число контролируемых марок стали, поскольку в условиях производства подбор материала наконечника, позволяющего получить термоэдс разных знаков для двух сортируемых сплавов, является весьма сложной задачей.

Приборы, построенные по принципу дифференциального контура, позволяют значительно расширить круг решаемых задач сортировки и поднять производительность труда контролёров. Контур в этом случае представляет собой цепь из двух спаев (места контактов образца с горячим и холодным электродами). Причем измеренная термоэдс равна алгебраической сумме электродвижущей силы обоих спаев. Используя это свойство сложной термопары был разработан ряд приборов для разделения цветных и черных металлов по маркам. Такая схема позволяет избежать большинства присущих перечисленным выше приборам недостаткам. Отпадает необходимость в поддержании строго постоянной температуры горячего электрода, его не надо заменять при использовании методики «нуля» или «знака термоэдс», что сокращает время контроля [8].

Таким образом, в сложном контуре, состоящем из нескольких спаев разнородных металлов, находящихся при одинаковой температуре, необходимо учитывать лишь природу крайних металлов, независимо от состава

промежуточных звеньев. Для работы нулевым методом в приборе должен иметься набор сменных холодных наконечников из марок металлов, используемых в цехе.

1.4 Применение метода термоэдс в промышленности

Впервые возможности практического применения термоэдс были изучены в 40-х годах: термоэлектрический метод использовался для контроля толщины металлических покрытий, глубины обезуглероживания [9] и рассортировки стали по маркам [9÷12].

Одними из первых в области промышленного применения для экспресс-анализа метода термоэдс были П.Д. Корж и А.П. Шадрунова, чьи исследования позволили применить его для решения таких задач, как определение кремния в ферросилиции, углерода, кремния, серы в стали, определения кремния в простых и слаболегированных сталях, чугунах и некоторых ферросплавах [13÷17]. Например, в работе [15] получена практически линейная зависимость термоэдс от содержания кремния, изменявшегося от следов до 0,70 %. Дальнейшие исследования развили возможности метода для анализа углеродистой стали на кремний [17]. В других работах изучалась возможность контроля углерода и кремния, как в готовых изделиях, так и по ходу плавки [18÷21].

Развитие термоэлектрического метода шло в сторону определения содержания определенного элемента с учётом влияния других примесей. Чаще всего изучались контролируемые примеси, углерод и кремний и марганец в чугуне в небольшом интервале перепадов температур между «горячим» и «холодным» электродами – до 300 °С [21]. Во всех устройствах реализовывался статический метод измерения сигнала термоэдс, при котором данный параметр контролировался при одновременном соприкосновении образца с двумя электродами, имеющими постоянный температурный перепад между ними, обеспечиваемом при помощи автоматического регулятора (см. рисунок 1)[22].

В 1969 г. в МИСиС разработан динамический способ контроля состава расплава методом термоэдс [20-21, 23-26]. На рисунках 2 и 3 представлены разработанные конструкции возможных средств измерения.

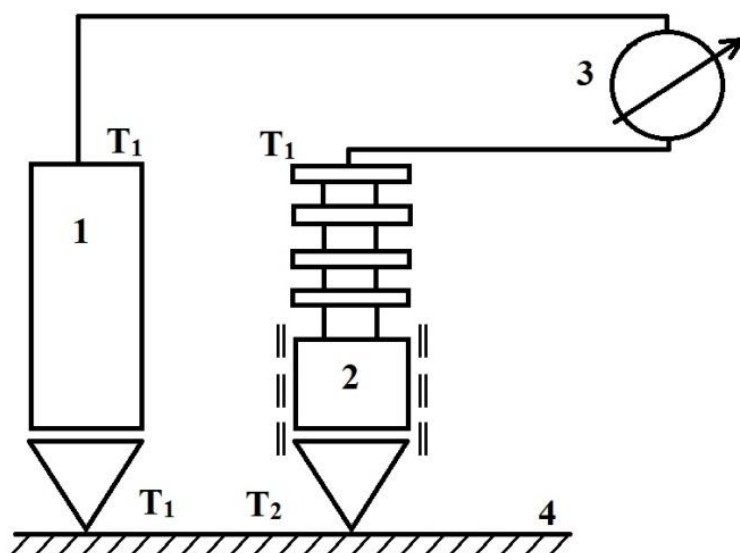


Рисунок 1 Схема прибора, измеряющего интегральную термоэдс. 1 – «холодный» электрод, температура которого постоянна; 2 – «горячий» электрод, температура которого может достигать высоких значений ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3 – потенциометр, 4 – поверхность металлического образца.

Принцип действия данного устройства заключается в том, что термоэлектрическая цепь создаётся при погружении в расплав двух электродов: массивного и более тонкого меньшего диаметра. При внесении в ванну холодных электродов на них образуется корочка расплавленного металла. Поэтому на разделе «поверхность электрода – корочка расплава» образуется термопара. Так как масса разная, то сигнал в местах контакта на каждом электроде будет разным. Таким образом, создаётся дифференциальная термопара с различным, изменяющимся во времени (уменьшающимся) перепадом температур.

Обе термопары включены навстречу друг другу и образуют дифференциальную термопару, соединённую электрически через расплав металла. Сигнал такого датчика зависит от содержания примеси и перепада температур между электродами и изменяется во времени, так как места контактов электродов с замороженным металлом постепенно прогреваются за счёт теплового потока от ванны расплава. С помощью устройства из рисунка 2 [24] определено количества углерода в ванне расплавленной стали при изменении его содержания от 0,33 до 0,91%.

Данный способ и устройство был опробован на расплавах свинца и жидкой стали.

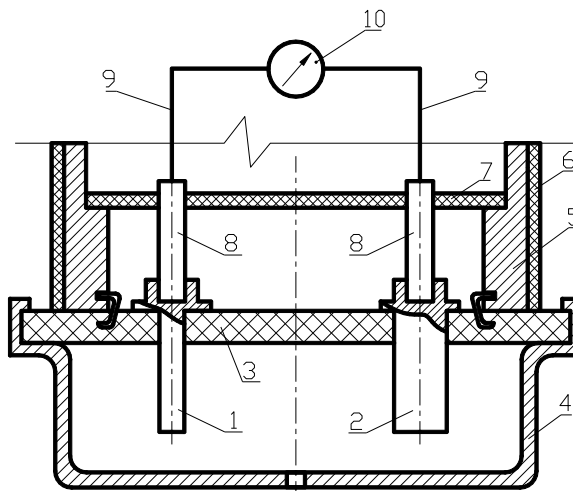


Рисунок 2. Устройство для определения содержания углерода в расплаве [23](1, 2 – термоэлектроды разной массы из одинакового материала; 3 – основание из огнеупорного электроизоляционного материала; 4 – легкоплавкий защитный колпачок; 5 – труба; 6 – огнеупорная защита трубы; 7 – специальный электроизоляционный держатель; 8 – термо-электроды; 9 – провода; 10 – быстродействующий измерительный прибор

В 1972 г. предложено устройство (рисунок 3) [24], позволяющее определять примеси по температурным зависимостям термоэдс образцов жидкой стали при их охлаждении на воздухе. Для взятия проб из жидкой стали применяли кварцевую пробницу, имевшую два приемных и один подводящий каналы. Металл поступал в приемные каналы, которые имели разный диаметр, что обеспечивало отличие в скоростях охлаждения металла в каналах, т.е. создавали горячий и холодный концы дифференциальной термопары.

Полученные результаты отражали изменение содержания углерода и фазовые превращения в образце. Созданный в МИСИС динамический метод контроля углерода в жидкой ванне не был реализован вследствие отсутствия высокоточных быстродействующих приборов и необходимой вычислительной техники. Этот же принцип был реализован в аналогичном устройстве, предложенном в 1974 г. в СССР [25,26] и в 1990 г. японскими учёными [28].

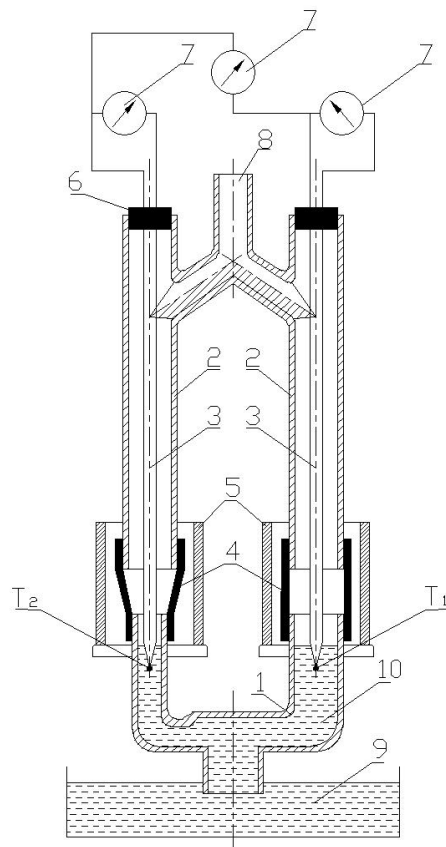


Рисунок 3. Устройство для определения примесей в жидкой стали [26]

(1 – пробоотборник одноразового использования; 2 – держатель; 3 – термоэлектрические термометры; 4 – гибкие плотные переходные соединения; 5 – керамические трубки; 6 – газоплотные пробки; 7 – измерительные приборы; 8 – общий штуцер для подсоединения к прибору, создающему разряжение; 9 – металлический расплав; 10 – жидкий металл)

Данное устройство (см. рисунок 4) позволяет контролировать содержание кремния в чугунах по ходу плавки (рисунок 5) с достаточно высокой точностью - $\pm 0,018\%$ (см. рисунок 6). Но данные, полученные в Японии, касаются только влияния одного элемента. Рассмотренное устройство подтвердило работоспособность динамического метода термоэдс и позволило использовать его в системах автоматического контроля процессами выплавки металла.

В работе [21] изучено влияние C, Si и Mn на термоэдс в широком интервале температур - от 20 до 1450 °C, что может позволить использовать динамический

метод для одновременного определения сразу трёх указанных элементов. В представленном исследовании решается задача определения возможности проведения расчёта для одновременного контроля C, Si и Mn в сталях на основе измерения динамического сигнала термоэдс одной охлаждающейся жидкой пробы, отобранной из ванны сталеплавильного агрегата.

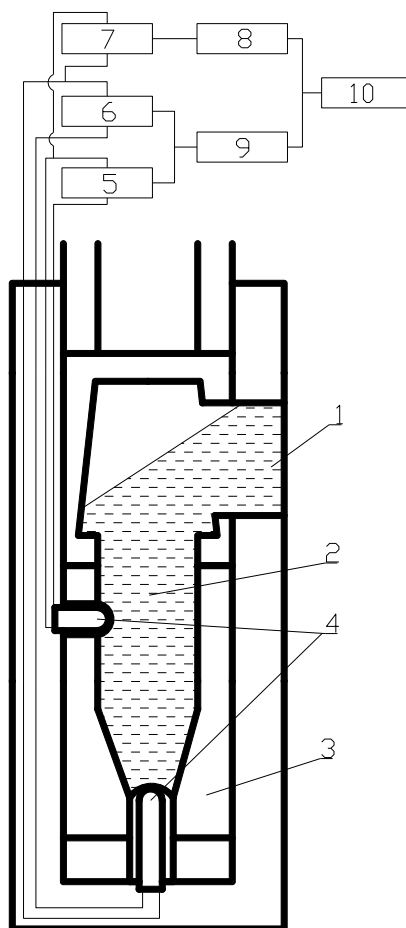


Рис. 4. Японский прибор контроля кремния в чугунах по ходу плавки [28]:
 (1 – входное отверстие для заливки металла; 2 – проба; 3 – охладитель; 4 – термоэлектрические термометры; 5 – температура горячей области пробы; 6 – температура холодной области пробы; 7 – измеритель т.э.д.с.; 8 – преобразователь т.э.д.с. в мВ; 9 – преобразователь температуры в градусы Цельсия; 10 – вычисление процентного содержания кремния)

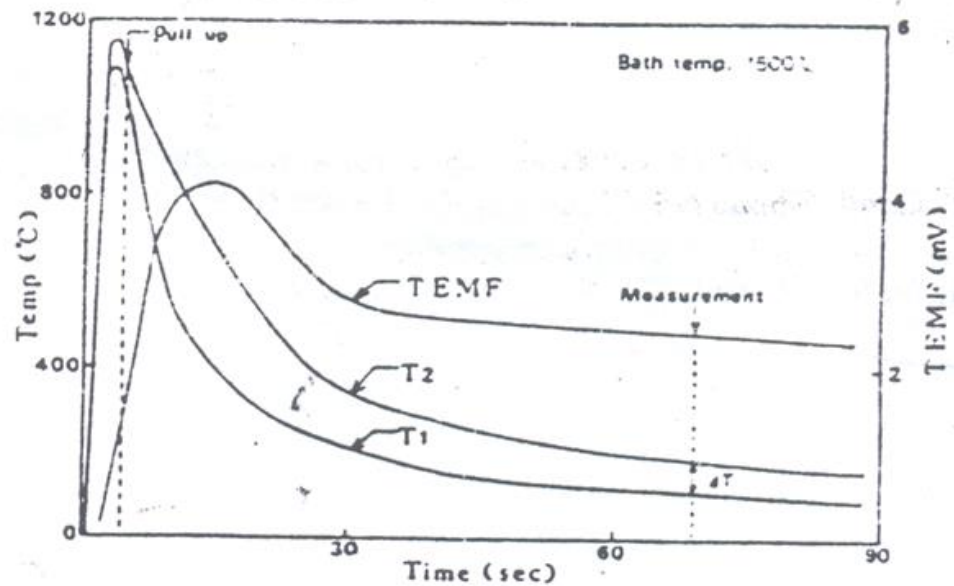


Рис. 5. Кривые охлаждения чугуна, полученные на японской установке[28].
 T_1 , T_2 – температуры холодной и горячей областей образца, ΔT – разница температур между областями образца, TEMF – термоэдс стали, измеренная в местах контакта металла с термопарами, установленными в горячей и холодной областях образца. На шкале слева обозначена температура металла. Штрих-пунктиром с подписью Pull up отмечена температура, достигнутая при вынимании прибора из расплава. На шкале справа отмечена термоэдс в милливольтках.

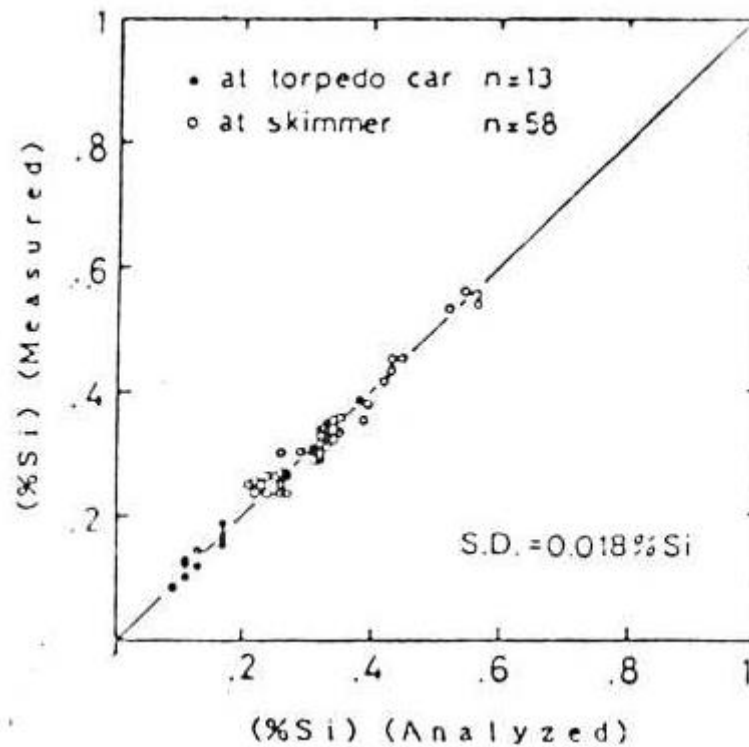


Рисунок 6 – Точность определения кремния в чугуне при помощи термоэда
[28]

1.5 Современные приборы термоэда

Вышеперечисленные методы измерения термоэда легли в основу современных приборов, но благодаря широкому распространению цифровой техники аналоговые приборы больше не используются. Метод термоэда получил применение на многих машиностроительных предприятиях в механических, ремонтных цехах, лабораториях, складских хозяйствах, в ОТК - везде, где требуется быстро и точно определить марку металла, если на нем нет специальных обозначений (маркировки) или не имеется сертификата. На сегодняшний день на российском рынке существует несколько компаний, занимающихся производством теплотехнической продукции, в том числе производством термопар, регистрирующих приборов и преобразователей (см. рисунок 7). Но существует всего три предприятия на российском рынке, занимающихся выпуском приборов неразрушающего контроля: ООО «Техноцентрприбор» [23], ООО «КБ Передовых технологий»[29], ЗАО «НПП «АВИАСТЭК»[30]. Прибор ПЭКМ-3м предназначен для оперативного определения процентного содержания кремния, марганца и углерода в чугунах [23]. Определение процентного содержания контролируемых образцов серого, белого и закалённого чугуна производится по градуировочным таблицам. Конструктивно прибор выполнен в виде подставки со штативом: «холодный» электрод закреплен неподвижно на подставке, измерение осуществляется путем фиксации образца между «холодным» неподвижным электродом и «горячим» электродом, размещённом на штативе.



Рисунок 7 - Приборы неразрушающего термоэлектрического контроля (слева направо): ПЭКМ-3м ООО «ТЕХНОЦЕНТРПРИБОР», анализатор «Тамис» КБ Передовых технологий, прибор металлиста НПП «АВИАСТЭК»

«Горячий» электрод приводится в движение рычагом. В установку входит потенциометр, регистрирующий контактную разность потенциалов и автоматически переводящий сигнал в температуру. Управление установкой осуществляется при помощи отдельного блока, на котором можно регулировать температуру «горячего» электрода, скорость нагрева и т.д. Прибор «Тамис» ООО «КБ Передовых технологий» по размерам намного меньше, чем ПКМ – 3. В комплект входит термоэлектрический анализатор с двумя портативными электродами и блок питания [29]. Рабочий диапазон температуры составляет 18 – 23 °С, в то время как прибор ООО «Техноцентрприбор» позволяет достигать градиента температур 180 °С. Похожим принципом действия обладает «Прибор металлиста» НПП «Авиастэк»: портативное переносное устройство, снабженное двумя портативными, позволяет измерять термоэдс в пределах от $\pm 0,5$ до ± 100 мкВ с дискретностью измерения 0,25 мкВ. Прибор предназначен для определения марки цветного или черного металла, зоны или участка термообработки [30].



Рисунок - 8 Прибор неразрушающего контроля TEVOTEST [31]

Во Франции разработан прибор TEVOTEST (см. рисунок 8), в конструкцию которого входит потенциометр, горячий электрод, представляющий переносной щуп и холодный электрод, выполненный в виде массивной пластины со специальными желобами. При помощи потенциометра можно регулировать напряжение, подаваемое в цепь, и регулировать чувствительность прибора [31].

1.6 Контроль состава чёрных и цветных металлов

Определённое развитие данный метод термоэДС получил в чёрной металлургии, где он позволил решить ряд вопросов, касающихся анализа металлов и их сплавов. Термоэлектрический метод использовался для контроля толщины металлических покрытий и рассортировки стали по маркам и грубого определения содержания кремния в трансформаторной стали. В дальнейшем этот метод контроля состава стали был развит в Магнитогорском металлургическом институте П.Д. Корж, А.П. Шадруновой и другими для решения таких задач, как определение углерода и кремния в стали, определение кремния в простых и слаболегированных сталях, чугунах и некоторых ферросплавах [32]. Использование данного метода для экспресс-анализа углерода по ходу плавки в сталеплавильных агрегатах: мартеновских и дуговых сталеплавильных печах обеспечило повышение их производительности. Следует так же отметить, что

приборы реализующие данный метод, обеспечили успешное внедрение двухванных сталеплавильных агрегатов.

Высокая чувствительность термоэдс к кристаллическим дефектам, таким как дислокации и растворённые атомы, позволяет использовать это физическое свойство в качестве мощного экспериментального инструмента для характеристики кинетики структурных превращений, имеющих место в различных сплавах. Обзор литературы показывает, что термоэдс была успешно использована для измерения предела растворимости углерода в железе: была достигнута точность $\pm 0,0002$ % в интервале температур 550 – 730 °C [33]. Показано, что при отпуске мартенситных сталей в интервале температур 300 – 800 К изменение термоэдс составляет более 4 мВ/К [33]. Термоэдс применяется для определения содержания азота в раскисленной стали после высокотемпературного отжига при 700 °C [34], для характеристики взаимодействия между атомами внедрения и замещения в низколегированных сталях [35] и старения высокоуглеродистых и нержавеющей сталей – метод термоэдс позволяет выявить превращение феррита во вторичный аустенит в двухфазной нержавеющей стали после длительной выдержки при температурах 650 – 900 °C [36, 37, 38], контроля режимов термообработки стали [39, 40], исследования химического состава и структурного состояния сварных соединений [41, 42, 43], для разбраковки металлов разных марок, например, в работе [44] при помощи термоэдс смогли различить сплавы алюминиевые сплавы АМц, Д16 и АМг6, при этом термоэдс сплава АМц составила около 40 мВ, термоэдс сплава Д16 – около 20 мВ, а АМг6 – около 11 мВ. Также метод термоэдс позволяет различать стали марок 45Х и 20Х, при этом сталь 45Х обладает термоэдс около 90 мВ, а 45Х – около 70 мВ. В работе [45] удалось выявить зарождение фазы β'_I в сплаве Al-Mg-Si-Cu при отжиге 400 °C. Установлен факт, что зарождение фаз β и β'_II не оказывает влияния на термоэдс. Показано, что при помощи измерения коэффициента Зеебека можно выявить переход между двумя фазами в сплаве Al-Mg-Si-Cu при различных температурах отжига: при $T=225$ °C минимум соответствует переходу $\beta'_I \rightarrow \beta'_II$ при значении коэффициента Зеебека $\Delta S = -0,2$

мкВ/К. Максимум термоэдс при $T=325\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует переходу $\beta'_{II} \rightarrow \beta$ при значении коэффициента Зеебека $\Delta S = -0,1\text{ мкВ/К}$.

Большинство работ по изучению термоэдс сталей и других сплавов железа посвящено характеристикам структурных превращений при отпуске, термическом и механическом старении [45,46,47]. Например, используя термоэдс в мартенситной подшипниковой стали можно определить количество углерода в мартенсите, также как и объемную фракцию и объем зарождающихся фаз ε -карбида, цементита, и остаточного аустенита. При этом образованию ε -карбида соответствует $\Delta S = 1,5\text{ мкВ/К}$, образованию цементита - $\Delta S = 2,8\text{ мкВ/К}$. Распаду остаточного аустенита соответствует $\Delta S = 0,8\text{ мкВ/К}$ [47]. В работе [50] показано, что метод термоэдс может быть использован в качестве неразрушающего метода определения степени сенсibilизации двухфазной нержавеющей стали UNS S31803. Установлена взаимосвязь между резким убыванием коэффициента Зеебека и возрастанием сенсibilизации при переходе феррита во вторичный аустенит и сигма фазу при высокотемпературном старении ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$). После 1 часа выдержки коэффициент Зеебека достиг максимума $1\text{ мВ/}^{\circ}\text{C}$, увеличение времени старения до 10 часов привело к падению коэффициента Зеебека до $0,5\text{ мВ/}^{\circ}\text{C}$, а после 100 часов - до $-1,5\text{ мВ/}^{\circ}\text{C}$. Исследования кинетики выделения легирующих компонентов из твёрдого раствора с течением времени [48, 49]. Исследуется применение термоэдс в доменных печах [51], разрабатываются математические модели определения параметров течения сталей при помощи термоэдс [51, 52, 53], изучается влияние упругой деформации на термоэдс стали [54]. Уделяется внимание изучению низко- и очень низколегированных сталей в интервале температур приблизительно от 20 до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [55]. Предпринята попытка оценить растворимость углерода в ферритной стали, но представленная методика подходит только для определённой марки стали в строго указанном интервале температур от 400 до $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ [56]. Анализ ранее проведённых исследований термоэлектрических свойств железа и его сплавов показывает, что имеются работы, посвященные изучению термоэдс чистого железа [57, 58].

Метод термоэдс хорошо зарекомендовал себя в исследованиях микроструктуры различных систем цветных металлов, что отразилось в научных исследованиях, как в России, так и за рубежом. Согласно работам [59, 60, 61] исследование термоэдс деформируемых алюминиевых сплавов позволяет определить кинетику образования и выделения вторичных фаз из твердого раствора, а так же, оценить структуру данной фазы: когерентные и полукogerентные решетки понижают термоэдс, но с ростом частиц новой фазы и потерей когерентности термоэдс возрастает и окончательно стабилизируется с образованием равновесной фазы. В работе [60] показано, что термоэдс чувствительна к изменениям состава твердого раствора алюминия. Так, при комнатной температуре, Mg в твёрдом растворе значительно увеличивает термоэдс ($\Delta S = 2,4$ мкВ/К %масс.), кремний оказывает небольшой отрицательный эффект ($\Delta S = -0,74$ мкВ/К %масс.), железо сильно уменьшает термоэдс ($\Delta S = -8$ мкВ/К % масс.). Образование некогерентной равновесной фазы не имеет влияния на изменение термоэдс сплава Al-Mg-Si. Установлено, что состояние микроструктуры коммерческих алюминиевых сплавов серии 6013, 8011, 3003, полученное при различной термообработке, определяет количество примесей в твёрдом растворе, что отражается в различных значениях термоэдс [63, 64, 65]. Кроме того, для этих сплавов правило Нордгейма – Гортера предсказывает измеренные значения с хорошей аппроксимацией и позволяет оценить количество примесей марганца, железа, меди в твёрдом растворе. В сплаве 2024 термоэдс зависит от продолжительности гомогенизационного отжига. Для этой серии сплавов метод термоэдс позволяет определить оптимальное время отжига и обнаружить изменения микроструктуры, вызванные фазообразованием при старении [66]. Термоэдс широко применяется для изучения зон Гинье-Престона в деформируемых алюминиевых сплавах [67, 68, 69]. Термоэдс более чувствительна к изменениям микроструктуры, чем электропроводность [70, 71, 72].

Изучение высокотемпературной термоэдс алюминия при воздействии давления [73] показало, что изменение термоэдс в этом металле лучше всего

описывается моделью, учитывающей три типа дефектов – моновакансии, дивакансии и парные вакантные узлы.

Измерение термоэдс чистого алюминия и его сплавов с серебром, цинком, магнием и золотом в концентрациях 0,03 – 0,5 % ат. в температурном интервале от 4,2 К до 460 К позволило установить влияние диффузионной составляющей и влияние фононного увлечения в общую термоэдс. Компонента фононного увлечения в алюминии отрицательна, с максимальным пиком при 70 К. При температурах от 40 до 80 К, в зависимости от состава, фононный вклад снижается. Однако, при низких температурах во всех образцах наблюдается повышение фононной компоненты. Эта аномалия объясняется анизотропией электронного рассеяния. Вклад диффузионной компоненты в термоэдс алюминия также отрицателен. В сплавах диффузионная термоэдс приобретает положительное значение [74, 75, 76].

1.7 Выводы

1. Значительное распространение для проведения оперативного контроля состава и структуры металлов, сплавов, лигатур и другой продукции в чёрной и цветной металлургии, а также в машиностроении имеют методы и устройства, основанные на измерении ряда физических свойств контролируемых объектов

2. Анализ развития термоэлектрического метода показывает, что он имеет ряд существенных достоинств, а особенно для оперативной оценки состава и структуры металлургического сырья и готовой продукции. Опубликовано много работ о применении данного метода в чёрной металлургии, а также о разработке специальных устройств, реализующих этот метод в науке и промышленной практике.

Благодаря термоэдс были получены данные об изменении структуры и фазового состава различных сплавов, в том числе алюминиевых.

3. В настоящее время ассортимент сплавов, применяемых в различных отраслях промышленности, значительно расширился, используемые ранее сплавы начали легировать новыми элементами, создаются новые режимы

термообработки. Например, алюминиевый деформируемый сплав Al-Mn-Cu, теперь можно использовать в авиастроении без вторичного гомогенизирующего отжига [62].

4. Для расширения области применения термоэДС в современных условиях необходимо выполнить исследования зависимости данного параметра для ряда используемых сплавов цветной и чёрной металлургии.

5. Целями настоящей работы является изучение температурных закономерностей термоэДС ряда физических свойств сплавов от химического состава, температуры отжига, а также градиента температуры для разработки метода контроля качества изделий из алюминиевого сплава Al-Mn-Cu и железоуглеродистых сплавов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Настоящая глава посвящена выбору объектов исследования и методам их получения. Рассмотрено оборудование, которое использовалось при получении результатов работы, представлены сведения о его характеристиках.

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в настоящей работе являются сплавы алюминия и железоуглеродистые сплавы.

Образцы чистого алюминия марок А99, А85, А7Е, А5Е приобретались у производителя «Русал». Образцы сплавов Al-Cu, Al-Mn, Al-Cu-Mn готовили в электрической печи, в графитовых тиглях на основе алюминия А99. Медь вводили в расплав в чистом виде (марка М1), а марганец - в виде лигатуры Al-10 % Mn. Слитки отливали в графитовые изложницы размером 10 x 40 x 180 мм, температура литья составляла 770 °С, скорость охлаждения после затвердевания примерно 15 °С/с. Плавки проводились в печи сопротивления СНОЛ 0,02, индукционных печах «РЭЛТЕК». Контроль химического состава сплавов проводился на эмиссионном спектрометре ARL 4460. Резка и полировка образцов осуществлялась на отрезном станке Struers Accutom и полировочных кругах. Отжиг и закалка - в камерной электрической печи СНОЛ 2,25/12,5 – И1 с точностью поддержания температуры ± 2 °С. До проведения термообработки образцы алюминиевого сплава в исходном состоянии подвергались измерению интегральной термоэдс, электропроводности и твёрдости. После измерений образцы помещались в нагревательную печь на специальную подложку.

Для точного измерения температуры нагрева образцов, в один из них, находящийся посередине подложки, также вводили хромель-алюмелевую термопару. В течение трёх часов образцы отжигались при температуре 150 °С, после отжига - сразу же закаливались в воду. Далее, подвергались измерению интегральной термоэдс, электропроводности и твердости. Получив результаты измерений после закалки 150 °С, образцы вновь помещались в печь и отжигались в течение трех часов при 180 °С, закаливались в воду от этой температуры и

подвергались измерению интегральной термоэдс, электропроводности и твёрдости. Далее образцы отжигались и закаливались при температуре 200 °С. Данная процедура повторялась при других более высоких температурах, при этом каждый раз температуру отжига и закалки образцов повышали на 50 °С, после термообработки измеряли физические свойства. Максимальная температура закалки и отжига составила 540 °С. Время отжига не менялось и каждый раз составляло 3 часа. Температура воздуха внутри печи контролировалась отдельной термопарой и поддерживалась автоматически.

После отжига и закалки 540 °С на образцах из алюминия измерялась дифференциальная термоэдс и электросопротивление, теплопроводность и теплоёмкость.

Состав сталей планировался с содержанием углерода, кремния и марганца в пределах 0,1 – 1,2 %, таким образом, чтобы получить изменение в содержании одного компонента при неизменном содержании двух других. Стали выплавлялись в индукционной печи и отливались в 4-х килограммовые слитки, которые расковывались в круглые заготовки и затем обтачивались на токарном станке и вытягивались в прутки диаметром 0,006 м и длиной ~ 0,5 м. Для получения равновесной структуры и снятия механических напряжений образцы подвергались полному отжигу – нагревались до температур выше AC_3 по диаграмме Fe – C для каждого состава. Отжиг проводился в среде аргона в электрической печи типа Т-40, охлаждение образцов происходило в печи со скоростью 0,02 °С/с.

Химический состав образцов определён при помощи эмиссионного спектрометра ARL 4460.

2.2 Химический состав опытных образцов

В ходе работы исследовались металлические образцы следующих составов см. таблицы 1 – 4):

Таблица 1 - Химический состав марок чистого алюминия, % масс.

Марка алюминия	Si	Fe	Mn	Cu
A99	0,0040	0,0040	0,0039	0,0021
A85	0,0500	0,0600	0,0250	0,0350
A7E	0,0600	0,1400	0,0390	0,0440
A5E	0,0700	0,2400	0,0440	0,0530

Таблица 2 - Химический состав двухкомпонентных сплавов Al-Cu, Al-Mn, Al-Zr, Al-Sc, Al-Mg, % масс.

Сплав	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Sc	Zr
Al-0.5Cu	0,0025	0,0046	0,0032	0,7313	0,0009	0,0001	0,0001
Al-1.5Cu	0,0026	0,005	0,0046	1,7930	0,0012	0,0002	0,0002
Al-5Cu	0,0045	0,0019	0,0043	5,6235	0,0009	0,0003	0,0003
Al-0.5Mn	0,0035	0,0031	0,6477	0,0155	0,0013	0,0005	0,0005
Al-1.5Mn	0,0046	0,0037	1,2720	0,0137	0,0009	0,0002	0,0002
Al-0,2Zr	0,0015	0,0035	0,0028	0,0098	0,2200	0,0003	0,2200
Al-0,4Zr	0,0009	0,0038	0,0031	0,0110	0,3900	0,0005	0,3900
Al-0,2Sc	0,0023	0,0028	0,0041	0,0140	0,1900	0,1900	0,0002
Al-0,3Sc	0,0018	0,0019	0,0035	0,0078	0,3100	0,3100	0,0004
Al-9Mg	0,0038	0,0022	0,0015	0,0125	8,9300	0,0004	0,0004
Al-10Mg	0,0040	0,0032	0,0009	0,0116	10,1600	0,0002	0,0002
Al-12Mg	0,0042	0,0039	0,0018	0,0162	12,2300	0,0001	0,0001
A99	0,0022	0,0019	0,0039	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000

Таблица 3 - Химический состав трехкомпонентных сплавов Al-Cu-Mn, % масс.

Сплав	Si	Fe	Mn	Cu
Al-Mn-0Cu	0,0060	0,0060	1,1270	0,0100
Al-Mn-0,5Cu	0,0140	0,0040	1,0300	0,5890
Al-Mn-1,5Cu	0,0170	0,0040	0,9960	1,5260
Al-Mn-3Cu	0,0180	0,0050	1,1070	3,0590
Al-Mn-4Cu	0,0240	0,0050	0,9790	3,9460
Al-Mn-5Cu	0,0170	0,0050	0,9720	5,1440
Al-Mn-6Cu	0,0200	0,0050	0,9630	5,9100
Al-Mn-7Cu	0,0080	0,0040	1,0090	7,4520

Таблица 4 - Химический состав низкоуглеродистых сплавов Fe-C-Si-Mn, % масс.

№ сплава	C	Si	Mn
1	0,1900	0,1000	0,2100
2	0,4700	0,0900	0,2200
4	1,1100	0,1800	0,2600
5	0,0200	0,3400	0,1500
7	0,0400	0,5300	0,1200
8	0,0300	0,8100	0,2200
9	0,0200	0,0900	0,1700
10	0,0200	0,1000	0,3500
12	0,1800	0,1400	0,1100
13	0,1900	0,5500	0,2400
14	0,2000	0,9800	0,3800
15	0,4400	0,3100	0,2400
16	0,4500	0,4200	0,1100
17	0,4100	1,0300	0,3000
18	0,7300	0,3600	0,2700
19	0,7000	0,6700	0,2900
20	0,7100	1,2200	0,3300
21	1,1000	0,3500	0,2700
22	1,1800	1,1600	0,2600
23	0,1900	0,7000	0,3900
24	0,4100	0,6400	0,4900
25	0,6500	0,6400	0,6900
27	0,1800	0,3600	0,4700
28	0,2100	0,3500	0,7200
29	0,0500	0,2200	0,1600

2.3 Методики экспериментов

Измерения выполнялись в лаборатории кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий НИТУ «МИСиС» и лаборатории физики твердого тела Венского технического университета (Австрия).

- **Измерение интегральной термоэдс алюминиевых сплавов**

Измерение интегральной термоэдс образца представляет собой измерение напряженности электрического поля между двумя спаями термопары, находящимися при разных температурах. Так как температура одного из спаев термопары поддерживается все время постоянной, то разность потенциалов измеряют в зависимости от температуры второго спая.

Измерения интегральной термоэдс проводили в НИТУ «МИСиС» на приборе ПККМ – 3м (см. рисунок 9). Прибор состоит из двух измерительных модулей, неподвижного «холодного» электрода и опускающегося «горячего» электрода. «Холодный» электрод находится при постоянной, комнатной температуре. «Горячий» электрод представляет собой медный нагреватель, в который запаяна платино-родиевая термопара. При помощи штатива и ручки нагреватель закрепляется на высоте, соответствующей геометрическим размерам образца. Температура образца постоянна и равна комнатной.

Разность температур между «холодным» и «горячим» электродом задается оператором. При соприкосновении «горячего» электрода с образцом термопара регистрирует температуру в месте контакта. Из-за разницы температур в местах контакта спаев термопары с образцом (комнатная температура «холодного» электрода и температура нагрева образца в месте контакта с «горячим» электродом») в цепи «Образец – Термопара» возникает термоэдс. Преобразователь выводит термоэдс в виде температуры. По градуировочной таблице согласно ГОСТ Р 8.585-2001 градусы Цельсия переводят в милливольты. Интегральная термоэдс каждого образца измерялась пять раз, полученные результаты усредняли. Погрешность каждого измерения составляет 0,1 %. Точность определения термоэдс составляет $\pm 3\%$.

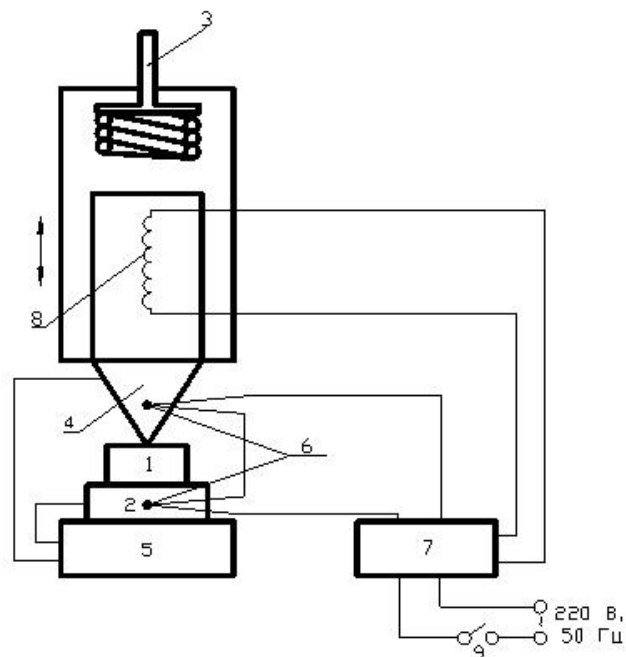


Рисунок 9 - Прибор для измерения интегральной термоэдс ПККМ – 3м (ООО «Техноцентрприбор»). Схема устройства:

1 – контролируемый образец; 2 – холодный электрод (ХЭ); 3 – ручка на узле перемещения; 4 – измерительный наконечник горячего электрода (ГЭ); 5 – измеритель ТРМ1А-Щ.2ТПП; 6 – дифференциальная термопара; 7 – электронный блок; 8 – нагревательный элемент; 9 – выключатель

• Измерения коэффициента Зеебека алюминиевых сплавов

При измерении коэффициента Зеебека создают минимальную разность температур между контактами термопары и изменяют температуру образца. При этом температура контакта спаев термопары с образцом изменяется, сохраняя постоянное значение перепада температур.

Измерения коэффициента Зеебека выполнили на приборе UlvacRicoZEM3 в Венском техническом университете (см. рисунок 10). Прибор представляет собой сложный агрегат, состоящий из измерительного модуля (платино-родиевой термопары, держателя образца с вмонтированными нагревателями сверху и снизу, электрических преобразователей, датчиков температуры), вакуумной камеры,

нагревательной печи отражательного типа и компьютера. Образец, представляющий собой параллелепипед длиной 20 мм, шириной и высотой 2,5 мм, с отполированными гранями



Рисунок 10 - Прибор для измерения дифференциальной термоэдс Ulvac Riko
ZEM3

Подготовленный образец устанавливается между лапками держателя. При помощи компьютерной программы задается перепад температур вдоль образца, который обеспечивается при помощи нагревателей. Перепад температур составляет 1 – 2 °С. К одной из граней образца подводится термопара до соприкосновения спаев с поверхностью. Система «Образец – Термопара» помещается в специальный металлический кожух, к которому подведена отдельная термопара для контроля температуры нагрева системы. Металлический кожух с образцом задвигается в вакуумную камеру и помещается в нагревательную печь. Далее в течение нескольких часов в камере создается высокий вакуум. Оператор проводит измерение дифференциальной термоэдс и электропроводности при комнатной температуре. После этого задается температура нагрева образца 50 °С. Когда датчик температуры покажет, что заданная температура достигнута, нагреватели начнут создавать минимальный

перепад вдоль образца. При установлении минимальной ΔT автоматически происходит измерение термоэдс и электросопротивления три раза. Программа измеряет термоэдс образца в микровольтах и делит результат на значение температуры. Полученные результаты усредняются. Далее образец нагревается до 100 °С, после установления минимального перепада температур вдоль образца происходит измерение термоэдс и электросопротивления. Таким образом, при повышении температуры образца на каждые 50 °С происходит измерение физических величин до достижения максимума 450 °С.

Окончательный результат записывается в мкВ/К. Точность определения составляет $\pm 7\%$. Погрешность каждого определения составляет 0,1%.

Измерение теплопроводности

Теплофизическое свойство: теплопроводность алюминиевых сплавов - измерено на приборе Flash 3000 (см. рисунок 11).

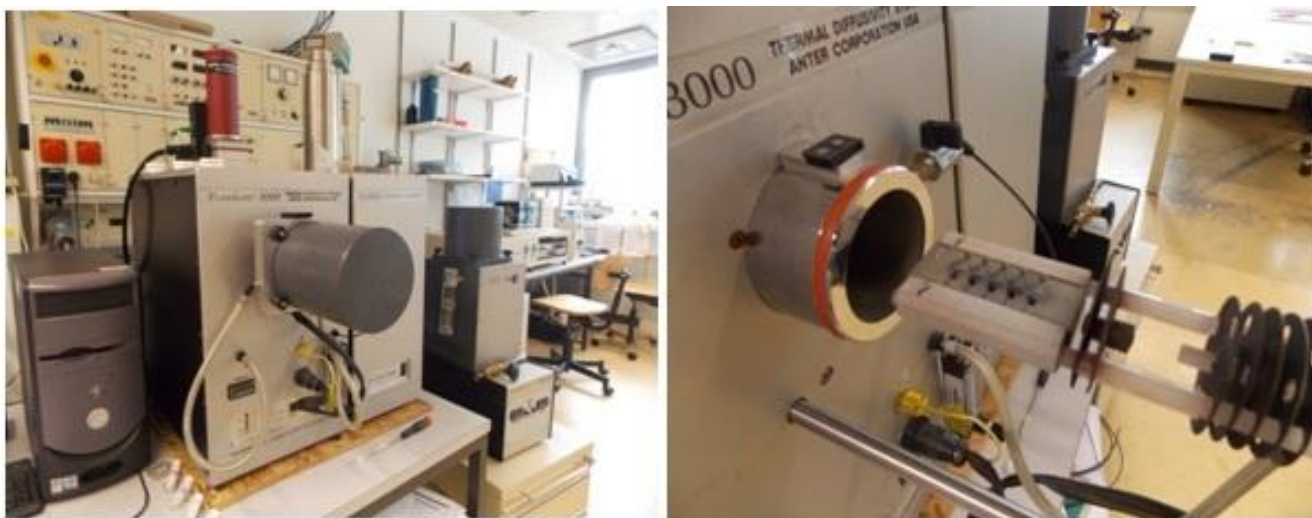


Рисунок 11 - Прибор Flash 3000: слева - измерительный блок, справа - прободержатель

Принцип измерения основан на облучении поверхности образца мгновенным импульсом энергии (ксенон) и записи повышения температуры $\Delta T(t)$ на обратной стороне образца как функции от времени: с увеличением тепловых потерь температура обратной стороны будет уменьшаться после достижения максимума. Теплопроводность определяется с учётом толщины образца L ,

времени $t_{1/2}$, соответствующего половине пика максимума температуры (см. рисунок 12):

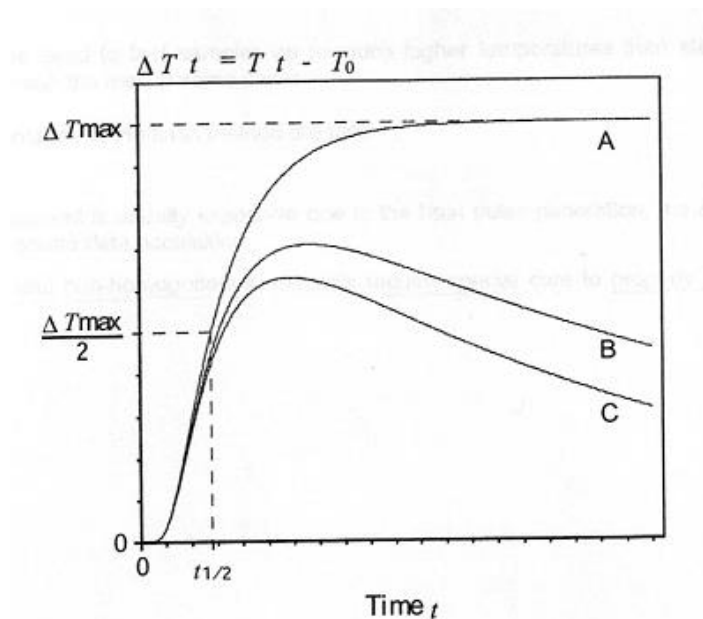


Рисунок 12 - Возрастание температуры в различных экспериментальных условиях

$$\alpha = 0,1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (11)$$

Образцы радиусом 6 мм, шириной не более 2 мм (в зависимости от теплопроводности материала), покрываются тонким слоем графита с двух сторон для обеспечения матовости и гомогенности поверхности образца. Измерение неизвестного материала происходит в сравнении с эталоном - аустенитным железом при низком вакууме (см. рисунок 13).



Рисунок 13 - Образцы для прибора Flash 3000

- **Измерение интегральной термоэдс железоуглеродистых сплавов**

При измерениях термоэдс образцы помещались в кварцевую газоплотную колбу (см. рисунок 14). Холодный конец образца выводился через водоохлаждаемую пробку наружу и имел в течение всего опыта температуру окружающего воздуха – около 20 °С. Колба с находящимся в ней горячим концом образца помещалась в печь Таммана, где производился ее нагрев до 1450 °С. Через колбу непрерывно продувался аргон, предварительно осушенный и прошедший очистку от остаточного кислорода. В горячий конец образца заделывалась вольфрам-рениевая термопара ВР-5/20 с диаметром термоэлектродов 0,35 мм. Электродом сравнения являлся термоэлектрод ВР-20. Свободные концы термопары так же через водоохлаждаемую пробку выводились наружу и помещались в сосуд Дьюара. Свободные концы термопары так же через водоохлаждаемую пробку выводились наружу и помещались в сосуд Дьюара.

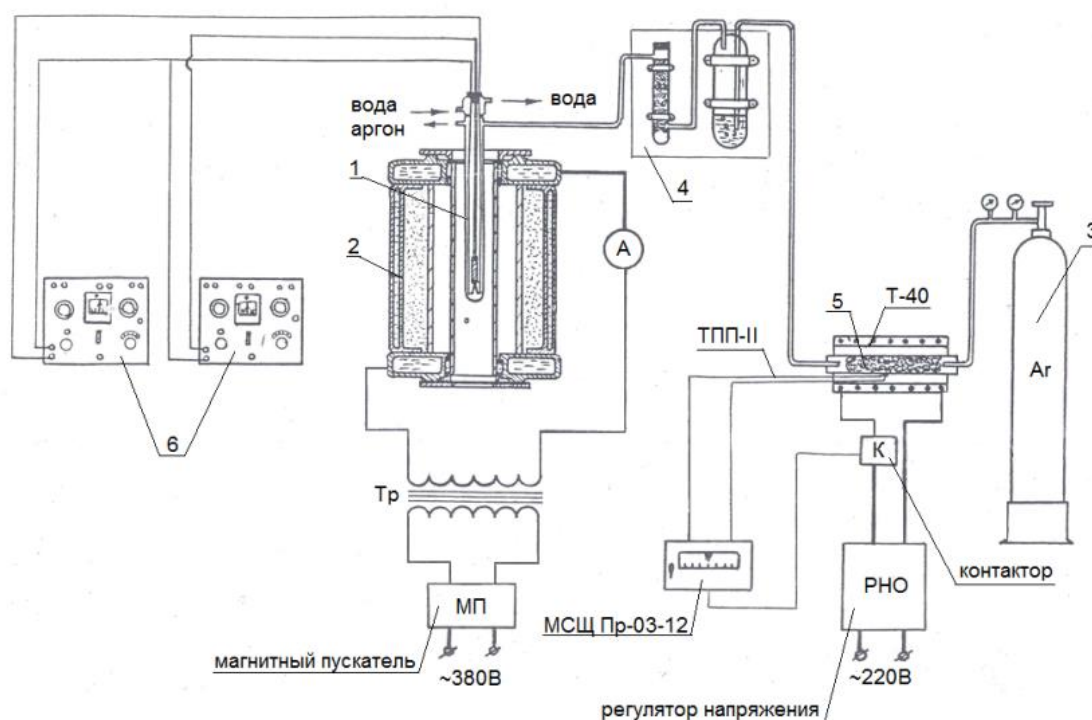


Рисунок 14. Схема установки для измерения интегральной термоэдс железоуглеродистых сплавов (1 – образец, 2 – печь Таммана, 3 – баллон с аргонном, 4 – сосуд Дьюара для охлаждения свободных концов термопары, 5 – очистка аргона, 6 – потенциометры типа ПП-63).

Изменение термоэдс пары исследуемый сплав железа – электрод сравнения и термоэдс термопары ВР-5/20, измеряющей температуру в месте контакта электрода ВР-20 и образца, в течение опыта производилось одновременно через 30 – 60 с с помощью двух потенциометров типа ПП-63 (класс 0,05). Время нагрева образцов до высоких температур выдерживалось в интервале 55÷70 мин. Результат измерения записывается в милливольтках.

Сведения об используемых приборах собраны в таблице 5

Таблица 5. Характеристики используемого оборудования

Тип прибора	ПККМ - 3	Ulvac Rico ZEM-3 M8	Flashline 3000
Выполняемые измерения	Измерение интегральной ТЭДС (определение C, Si, Mn в чугунах)	Коэффициент Зеебека, электросопротивление	Теплопроводность
Температурный интервал	Перепад температур между горячим и холодным электродами поддерживается автоматически в интервале от 20 до 200 °C	50 – 800 °C	- 150 – 900 °C
Источник энергии	Электродпечь сопротивления на горячем электроде	Электродпечь сопротивления, в которую помещается образец с термопарой.	Ксеноновая вспышка
Атмосфера	Воздух	Гелий, вакуум 10^{-5}	Гелий, вакуум 10^{-5}
Размеры образца	Диаметр 5 мм Высота 10 – 60 мм	Стержень площадью 2 - 4 мм ² и высотой 3 - 15 мм	Диаметр 5 мм Высота 3 – 4 мм
Точность контроля параметра	Интегральная ТЭДС $\pm 0,1$ %	Коэффициент Зеебека, электросопротивление ± 7 %	Теплопроводность ± 4 %

Методика экспериментов подобрана таким образом, чтобы максимально подробно изучить термоэлектродвижущую силу исследуемых цветных и

железоуглеродистых сплавов, выявить связь этого свойства с химическим составом, фазовыми превращениями и другими физическими и механическими свойствами. Для получения достоверных экспериментальных данных выдержано соответствие измерительным методик и точности расчёта имеющимся измерительным стандартам. Основные характеристики приборов ПККМ- 3, ZEM-3 M8 и Flashline 3000 представлены в таблице 5.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС АЛЮМИНИЯ И ЕГО ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Алюминий и его сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности. Для контроля качества алюминиевых полуфабрикатов и готовых изделий на производстве применяются различные технологии, в том числе методы неразрушающего контроля, например, такие, как метод измерения удельного электросопротивления. Но, несмотря на достоинства этого метода, применение метода термоэдс позволяет проводить исследование не только состава и структуры металла, но и его температуру. Более того, согласно источнику [70], метод термоэдс более эффективен для идентификации марок стали по составу по сравнению с методом удельного электросопротивления. Вызывает интерес вопрос о том, какой из методов является более чувствительным к изменению химического и фазового состава алюминиевых сплавов.

Несмотря на то, что в настоящее время алюминий не входит в число материалов, применяемых для создания термоэлектриков и не используется широко в электронике, исследования электронной структуры алюминиевых сплавов могут представлять интерес с научной точки зрения, а также в качестве возможной перспективы в будущем, когда откроются новые варианты и технологии использования этих сплавов. Информация о том, как изменяется коэффициент Зеебека в зависимости от состава сплава и рабочей температуры, создаст предпосылку для разработки новых материалов на основе алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления корпусов машин и механизмов. Преимуществом новых материалов будет способность заменить часть монтируемой в корпусе электроники за счёт регулирования электронной структуры материала и использования панелей из него в качестве проводника или термоэлектрика. Несмотря на многообещающие перспективы, данное направление нуждается в дальнейшем исследовании.

Ввиду вышеназванных причин автор изучает термоэдс алюминия и его сплавов для получения закономерностей изменения этого свойства от состава и температуры. Сравнивает аналогичные закономерности для электропроводности и

твёрдости алюминиевого сплава Al-Mn-Cu, для выявления наиболее чувствительного метода анализа состава и структуры.

Изучение коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления в низких температурах алюминиевого деформируемого сплава Al-Mn-Cu даёт представление об изменении электронной структуры сплава в зависимости от состава и температуры.

На основе экспериментальных исследований автор разрабатывает методику контроля состава алюминиевого деформируемого сплава Al-Mn-Cu методом термоэдс.

3.1 Первичный алюминий

Алюминий находится в третьей группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева под тринадцатым номером. Электронное строение атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. В виду незаполненности третьего р-подуровня алюминий обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью и образует сплавы почти со всеми металлами.

Согласно теории твёрдого тела термоэдс чистых металлов складывается из двух компонент – диффузионной термоэдс S_d , обусловленной диффузией электронов под действием градиента температуры вдоль проводника и фононного увлечения S_g , связанного со столкновением электронов с фононами, движущимися в обратном направлении. Результаты измерения термоэдс чистого алюминия при изменении состава представляют собой линейную зависимость. Примеси, растворённые в чистом металле, изменяют его полную термоэдс, влияя на величину диффузионной термоэдс S_d и на фононное увлечение S_g .

Изменение термоэдс чистого металла в результате рассеяния электронов на примесях позволяет определить количество примеси и идентифицировать сплав. Работы по исследованию термоэлектрических свойств простых металлов рассматривают особо чистые металлы с контролируемым добавлением одной или двух примесей. Но вызывает интерес применение метода термоэдс для идентификации марок чистого алюминия, которые по химическому составу

сильно отличаются от материалов, анализируемых для задач теоретической физики.

Для сравнения были взяты образцы следующих марок чистого алюминия: А99, А85, А7Е и А5Е (см. таблицу 1). На всех образцах была измерена интегральная термоэдс (см. рисунок 15).

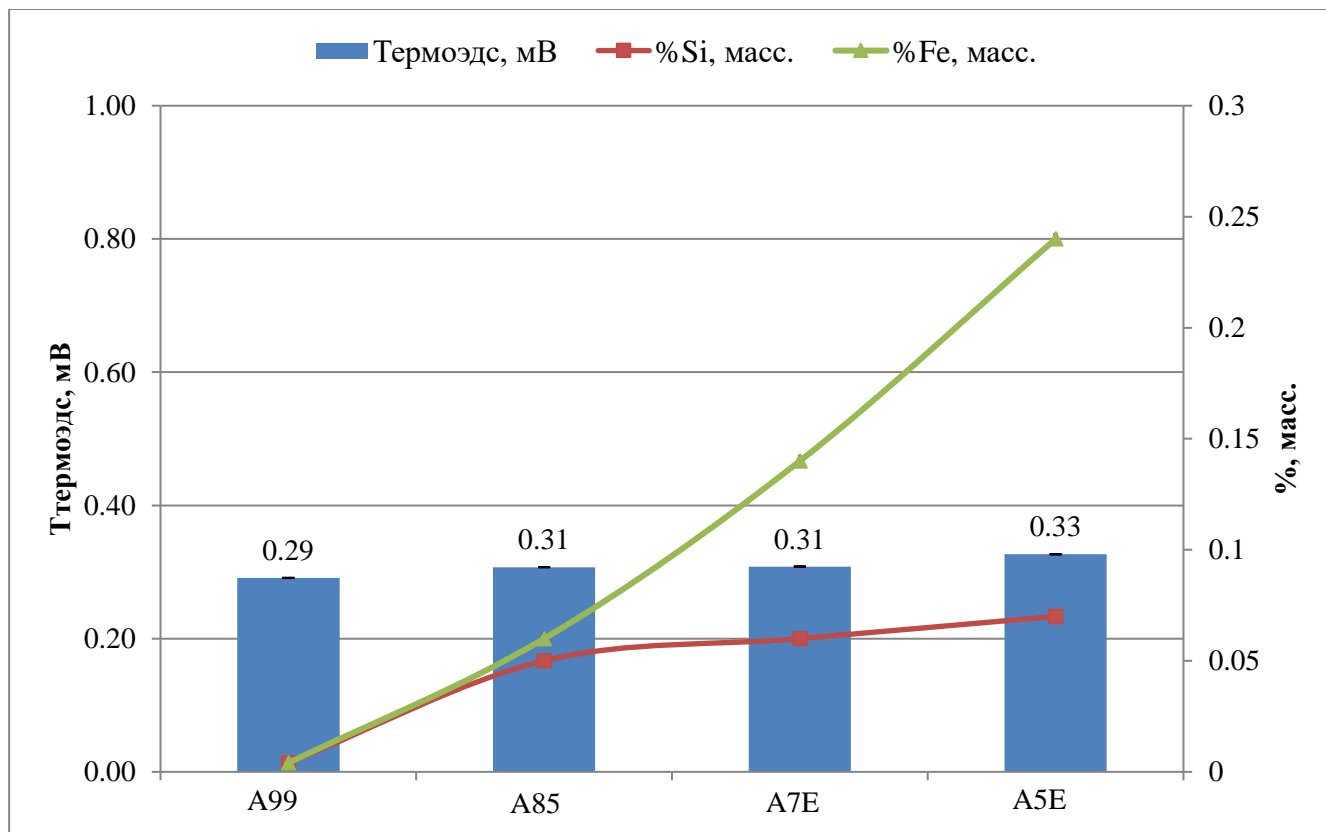


Рисунок 15 - Сравнение термоэдс различных марок чистого алюминия

На рисунке 15 сравниваются образцы марок А99, А85, А7Е и А5Е: синими столбиками обозначается термоэдс соответствующего сплава. На шкале слева нанесены значение термоэдс в милливольтках. Высота столбиков достигает в среднем 0,30 мВ. Над каждым столбиком нанесено измеренное значение термоэдс. Наименьшая величина термоэдс соответствует А99 – марке самой высокой чистоты. А85, А7Е и А5Е содержат более высокое количество таких примесей, как железо и кремний. Наиболее «загрязненным» является А5Е, которому соответствует самое высокое значение термоэдс. Несмотря на практически одинаковую термоэдс, исследуемые образцы значительно

отличаются содержанием кремния и железа. На шкале справа нанесены массовые проценты, а линиями зеленого и красного цвета показано изменение содержания соответственно железа и кремния каждым образце.

Можно видеть, что образцы значительно отличаются между собой по содержанию железа, и совсем немного – по содержанию кремния: красная линия показывает едва заметный рост по сравнению с резко увеличивающейся зеленой линией. Так, изменение термоэдс на 0,04 мВ соответствует увеличению концентрации кремния в образцах в 1,75 раза, а железа – в 6 раз. Это может означать, что при наличии одновременно двух примесей в металле, кремний в большей степени определяет результат термоэдс, чем железо.

В ходе исследования было также установлено, что методом термоэдс можно идентифицировать наиболее «чистую» марку А99 среди прочих, содержащих больше примесей, и наиболее «загрязненную» марку А5Е. Выявить различия между марками, в которых содержание кремния практически не изменяется, методом интегральной термоэдс не представляется возможным.

Влияния примесей на термоэдс алюминия объясняется электронным строением атомов железа и кремния: благодаря полупроводниковой структуре атомы кремния оказывают влияние на тип проводимости и концентрацию носителей электрического заряда. Железо, будучи переходным металлом, также обладает влиянием на энергетический спектр твердого раствора алюминия, но не вносит сопоставимых изменений.

3.2 Двойные сплавы алюминия

Алюминиевые сплавы, как правило, содержат в своем составе несколько элементов и примесей, которые обеспечивают влияние на различные элементы структуры: образование фаз-упрочнителей при старении, образование нерастворимых эвтектических фаз, образование первичных кристаллов, образование дисперсоидов при отжиге и т.д. Основными легирующими элементами в промышленных алюминиевых сплавах являются кремний, магний, медь, цинк, реже марганец, железо и никель. Первая и главная функция легирующих элементов – повысить прочность алюминия. Упрочнение

достигается за счет образования твёрдого раствора, и особенно путем дисперсионного твердения. С другой стороны от содержания легирующих элементов зависят литейные свойства сплавов, что в значительной мере определяет их технологичность и, как следствие этого, степень промышленного использования.

Эффект растворного упрочнения определяется рядом факторов, главным из которых является размерный. Относительная разница атомных радиусов алюминия и легирующего элемента $((R_{Al} - R_2)/R_{Al}) \cdot 100 \%$ максимальна в случае магния (+11,7 %) и меди (-10,5 %). Именно эти добавки обеспечивают максимальное растворное упрочнение. Сплавы системы Al-Mg являются мало жаропрочными и термически не упрочняемыми. Хотя их можно в принципе подвергать закалке и старению, но прирост прочности в результате старения невелик из-за малой плотности выделений, образующихся при распаде твердого раствора алюминия. Зато магний повышает коррозионную стойкость алюминия, слабо снижает его пластичность и в результате обеспечивает такой комплекс свойств магниевых сплавов, благодаря которому эти сплавы на основе двойной системы Al-Mg являются сегодня одними из самых широко используемых среди деформируемых алюминиевых сплавов.

Медь, помимо растворного упрочнения, обеспечивает возможность существенного дисперсионного твердения в результате старения после закалки, поскольку ее растворимость в твердом растворе алюминия с понижением температуры существенно снижается. Поэтому у сплавов Al-Cu можно достигнуть гораздо большей прочности (особенно пределов упругости и текучести) в более широком интервале температур, чем у магниевых сплавов. В то же время медь существенно снижает коррозионную стойкость алюминия и любых его сплавов. В этом отношении она является вредной добавкой и ее концентрацию нужно ограничивать. Как и магний, медь образует с алюминием широкоинтервальную фазовую диаграмму, и поэтому литейные свойства сплавов на базе системы Al-Cu очень низки.

Помимо основных легирующих элементов, которые обычно вводят в сплавы в количестве более 1 %, абсолютное большинство промышленных сплавов содержат еще один или несколько легирующих элементов, которые называют малыми добавками, так как их концентрация в большинстве случаев составляет доли процента. В качестве таких добавок особенно часто используют переходные и редкоземельные металлы (марганец, титан, цирконий, хром, ванадий, никель, железо, церий, скандий), а также бериллий, кадмий и бор.

Наиболее универсальной малой добавкой является марганец, который входит в состав многих промышленных сплавов в количестве 0,1...1 %. Основная цель введения марганца и таких переходных металлов, как титан, цирконий, хром и ванадий, состоит в дополнительном упрочнении сплавов. Это упрочнение достигается за счет образования твердых растворов, которые в условиях неравновесной кристаллизации слитков и отливок часто оказываются аномально пересыщенными. Эти растворы распадаются при последующих технологических нагревах, а образующиеся вторичные алюминиды переходных металлов сами по себе способствуют некоторому упрочнению, особенно при повышенных температурах.

Добавление циркония улучшает технологичность сплавов за счет измельчения зерна. Кроме того, добавки Zr повышают сопротивление различным видам коррозии.

В последние годы в качестве добавки – упрочнителя алюминиевых сплавов различных систем, в первую очередь магналиев, стал использоваться скандий. Как и другие переходные металлы, он образует пересыщенный алюминиевый твердый раствор при кристаллизации, который может распадаться при последующем нагреве выше 300 °С. При этом, в отличие от распада по марганцу, образуются очень дисперсные и когерентные матрице выделения стабильной фазы Al_3Sc , которые сами по себе обеспечивают существенный прирост прочностных свойств. Скандий, несмотря на малое количество (0,2...0,3 %), более корректно считать основным легирующим элементом, так как он может вносить

очень значительный вклад в упрочнение, соизмеримый с вкладом, например, нескольких процентов магния.

Последней группой элементов, входящих в состав сплавов, являются примеси, которые могут попадать как из шихтовых материалов, в частности из первичного алюминия технической чистоты, так и в процессе плавки (из тиглей, инструмента, случайных загрязнений). Особенно вредными являются железо и кремний (там, где они не являются легирующими элементами), главным образом из-за образования фаз кристаллизационного происхождения с неблагоприятной морфологией, существенно снижающих механические свойства, особенно пластичность, вязкость разрушения и сопротивление усталости [77].

Использование метода интегральной термоэдс для определения содержания примесей легирующих элементов представляет большой интерес для производства благодаря экономичности, простоты технологии и быстроты проведения анализа. Исследование термоэдс алюминиевых сплавов касаются в основном термообработки и старения, выделения различных фаз, но не затрагивают применения этого метода для обнаружения малых добавок.

Для установления закономерности изменения интегральной термоэдс от содержания легирующего элемента были измерены образцы сплавов Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-Sc, Al-Zr (см. таблицы 1, 2). В каждом сплаве исследуется группа образцов, в которых изменяется содержание легирующего компонента. На рисунке 16 представлено сравнение термоэдс всех сплавов между собой и с первичным алюминием А99 (крайний справа столбец). На шкале слева нанесена термоэдс, точные значения этого параметра для каждого образца нанесены над каждым столбцом. На шкале справа отображается концентрация легирующего элемента в массовых %. Линиями показано, как изменяется концентрация соответствующего элемента от образца к образцу.

Анализ приведенных данных показывает, что термоэдс сплавов Al-Cu, Al-Sc, Al-Zr, Al-Mg с различным содержанием легирующего компонента и термоэдс первичного алюминия А99 практически не отличаются между собой и

колеблются в интервале 0,25 – 0,35 мВ. Исключение составляют образцы Al-0,5Mn и Al-1,5Mn термоэдс которых достигает соответственно 0,61 и 0,77 мВ.

Если сравнить сплавы Al-0,2Zr, Al-0,4Zr между собой, то очевидно, что при помощи термоэдс идентифицировать их будет крайне трудно, так как разница в показаниях составляет 0,01 мВ. То же самое можно сказать о сплавах Al-0,2Sc и Al-0,3Sc: разница между ними составляет 0,02 мВ, что недостаточно для однозначной идентификации образца.

Термоэдс Al-0,2Zr, Al-0,4Zr больше, чем у сплавов Al-0,2Sc и Al-0,3Sc, но следует отметить, что содержание легирующих элементов в этих сплавах очень мало, поэтому вклад их в термоэдс сплава тоже мал. Особенно, если сравнить эти образцы с первичным алюминием А99 – 0,29 мВ. В том случае, если измерению подвергнется образец, с таким же количеством Zr или Sc, но содержащий больше кремния, то вклад «вредной» примеси может резко увеличить результирующую термоэдс сплава, что приведет к его неверной идентификации. Использовать метод термоэдс для различения первичного алюминия и сплавов с низким содержанием редкоземельных элементов можно только контролируя содержание кремния и железа в металле – используя соответствующие градуировки, разработанные с использованием стандартных образцов, выпускаемых на производстве.

Ближе к центру на рисунке 16 изображены столбцы, обозначающие термоэдс сплава Al-Cu. Зеленая линия показывает изменение концентрации меди от наименьшего к наибольшему. Содержание меди увеличивается в 10 раз, при этом термоэдс не изменяется: Al-0,5Cu соответствует 0,30 мВ, Al-1,5Cu также соответствует 0,30 мВ, сплав с максимальной концентрацией меди Al-5Cu достигает значения 0,31 мВ. Отличить Al-Cu от первичного алюминия при не представляется возможным ввиду низкого влияния меди на термоэдс твердого раствора алюминия. Малейшие колебания концентрации других примесных элементов привнесут вклад в термоэдс, превышающий вклад атомов меди, что приведет к неправильной идентификации образца.

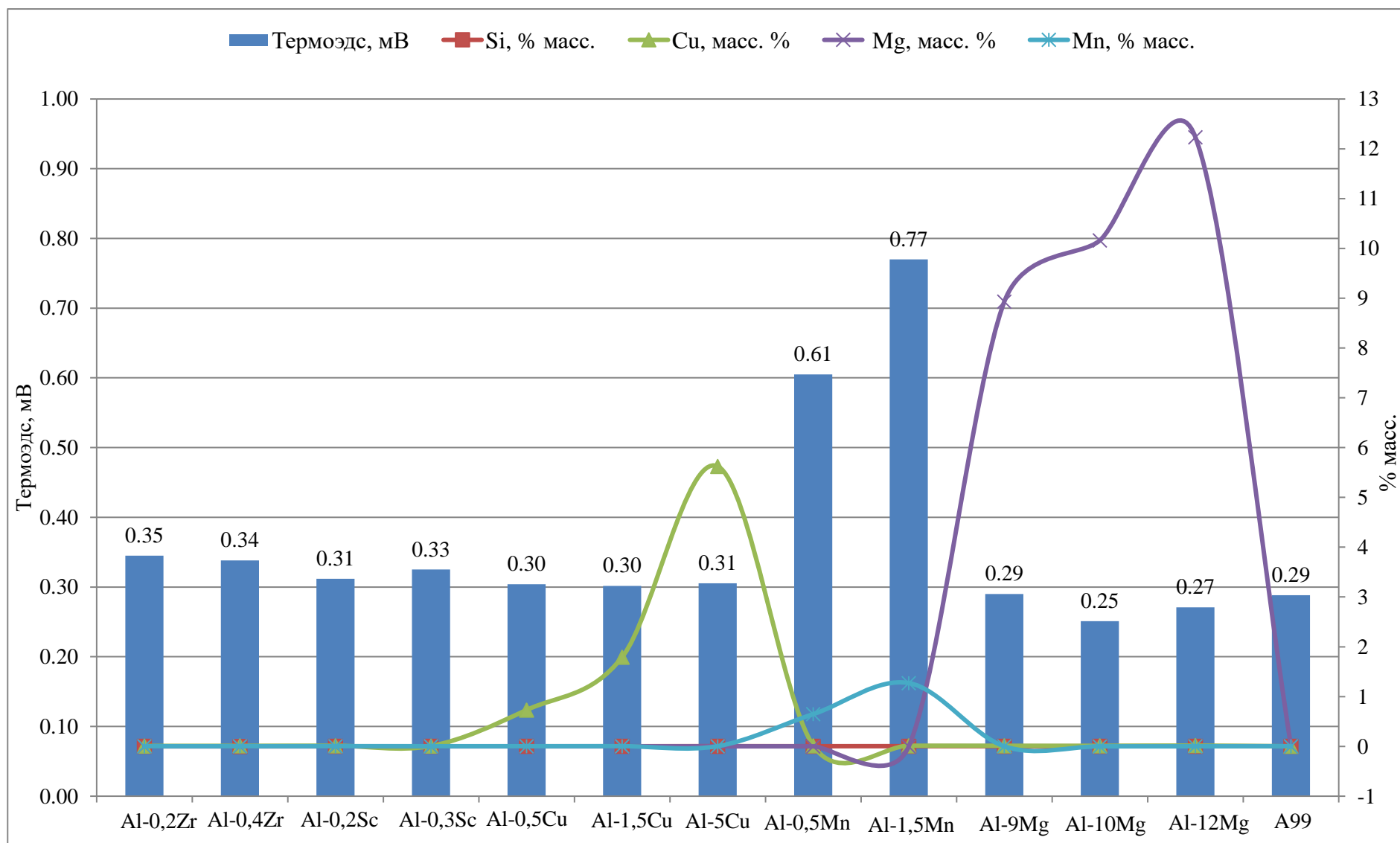


Рисунок 16 - Сравнение термоэдс различных сплавов алюминия

Отдельное внимание стоит уделить сплавам Al-0,5Mn, Al-1,5Mn. Различие в термоэдс между ними составляет 0,16 мВ, по сравнению с первичным алюминием – 0,32 и 0,48 мВ соответственно. При помощи метода термоэдс эти сплавы можно различать между собой, а также определять содержание марганца по отношению к «чистому» алюминию. Можно идентифицировать сплавы алюминия, содержащие медь и марганец, так как термоэдс образцов с одинаковой концентраций этих легирующих элементов отличается в 2 раза (Al-0,5Cu и Al-0,5Mn), и в 2,57 раза (Al-1,5Cu и Al-1,5Mn). Линия голубого цвета показывает, что изменение концентрации марганца в 3 раза приводит к увеличению термоэдс в 1,26 раз.

Сплавы Al-Mg обладают наиболее низкими значениями термоэдс среди всех представленных образцов. Сплав Al-9Mg характеризуется такой же величиной этого параметра, как и первичный алюминий: 0,29 мВ. Увеличение концентрации магния до 12 % приводит к уменьшению термоэдс до 0,27 мВ. При этом наиболее низким термоэдс характеризуется сплав со «средним» содержанием магния 10 %. Увеличение концентрации легирующего компонента не соответствует последовательному изменению термоэдс: фиолетовая линия показывает, как меняется концентрация магния в образцах группы Al-Mg.

Сравнение большого количества сплавов алюминия с различными легирующими добавками различной концентрации выявляет, что для большинства сплавов (кроме Al-Mn) в независимости от легирующего элемента и его количества термоэдс твердого раствора алюминия практически не меняется.

Объяснение этого факта лежит в различиях электронной энергетической структуры твердого раствора алюминия при добавлении легирующих примесей. Алюминий и магний являются простыми металлами: в формировании их электронно-энергетического спектра участвуют только внешние s и p электроны, предыдущие электронные слои заполнены. Находясь далеко от атомного ядра, S-зоны обладают широким энергетическим диапазоном и низкой электронной плотностью. Поэтому алюминий обладает низкой термоэдс. Введение магния в твердый раствор алюминия не приводит к увеличению термоэдс, так как при этом

заселенность зоны электронами не изменяется существенно (у магния всего два внешних электрона участвует в электронном взаимодействии). Понижение термоэдс Al-Mg относительно первичного алюминия может быть связано с образованием рассеивающих центров при введении большого количества магния (10 – 12 %) в твердый раствор алюминия. Магний обладает большей по размерам гексагональной решеткой, введение больших количеств этого металла (10 – 12 %) в твердый раствор алюминия приводит к возникновению дефектов структуры. Рассеяние электронов на дефектах атомной решетки твердого раствора Al-Mg приводит к снижению термоэдс.

Электронная структура переходных металлов с незаполненным d-слоем довольно сложна. Это связано с тем, что в формировании электронно-энергетического спектра переходных d-металлов участвуют не только внешние s-электроны, но и внутренние, более связанные с атомами d-электроны. Перекрывание волновых функций d-зон у соседних атомов оказывается достаточным для формирования так называемой nd-зоны (n – главное квантовое число), заполненной их общими d-электронами. Более того, в переходных металлах nd-зона находится очень близко к (n+1)-s-зоне, перекрывание этих зон приводит к резкому увеличению заселенности электронами, чему способствует тот факт, что nd-зоны относительно узки по энергии. В результате плотность электронных состояний на единичный интервал энергии $N(\epsilon)$ в зоне проводимости переходных металлов может оказаться очень высокой, иногда в 20 – 30 раз превышающей плотность состояний в s-зонах свободных электронов. Так все 24 металла при любых температурах имеют термоэдс примерно на порядок выше термоэлектродвижущей силы простых металлов [3].

Марганец, медь, скандий и цирконий являются переходными металлами. У атома марганца на последнем d-подуровне находится 5 электронов, оставшиеся 5 квантовых состояний свободны. В атоме меди d-подуровень полностью заполнен, на внешнем s-уровне находится 1 электрон. Различием электронной структуры этих элементов объясняется характер изменения термоэдс сплавов Al-Cu, Al-Mn.

Несмотря на то, что Mn и Cu являются d-элементами, они оказывают различное влияние на термоэдс алюминия. Введение меди практически не имеет никакого влияния, так как в результате образования объединенных nd-зон и их перекрытия с (n+1)s-зонами плотность электронных состояний вблизи границ энергетического потенциала становится настолько высокой, что сильно затрудняет перемещение электронов проводимости.

Наполовину свободный d-подуровень атомов марганца создает некое «пространство» в относительно узких nd- энергетических зонах твердого раствора Al-Mn, в результате изменение плотности электронных состояний на единичный интервал энергии резко возрастает.

Sc и Zr также обладают незаполненными d-подуровнями, но термоэдс сплавов с содержанием этих элементов почти не отличается от термоэдс первичного алюминия, а также между сплавами Al-Sc, Al-Zr. В виду очень низкой концентрации в рамках настоящего исследования трудно объяснить закономерность влияния Sc и Zr на термоэдс Al. Так как у атома скандия почти «пустая» d-подзона, а также то обстоятельство, что образцу Al-0,2Sc соответствует более высокая термоэдс, чем Al-0,3Sc указывает на возможность взаимосвязи между увеличением концентрации Sc и термоэдс образца.

Таким образом, подводя итог проведенному исследованию, можно сказать, что метод интегральной термоэдс можно использовать для определения легирующего компонента твёрдого раствора алюминия с минимальным содержанием примесей кремния и железа. Этим методом можно идентифицировать первичный алюминий, а также различить присутствие меди или марганца в сплаве. Можно проводить количественный анализ марганца в Al-Mn. Использование метода термоэдс для определения содержания циркония и скандия представляет интерес для дальнейшего изучения.

3.3 Выводы:

1. Интегральная термоэдс обладает низкой чувствительностью к примесным элементам в первичном алюминии. Различие интегральной термоэдс между марками А99, А85, А7Е и А5Е составляет приблизительно 0,04 мВ.

2. Среди примесей – кремния, марганца, меди и железа – наиболее сильное влияние на термоэдс алюминия оказывает присутствие атомов кремния. Это связано с полупроводниковой природой этого элемента. Повышение концентрации кремния вызывает увеличение термоэдс.

3. Метод термоэдс позволяет количественно определять содержание марганца в твёрдом растворе алюминия. Увеличение содержания марганца приводит к увеличению термоэдс.

4. Метод термоэдс позволяет различать сплавы с медью и марганцем

5. Термоэдс имеет низкую чувствительность к изменению концентрации меди и магния в твердом растворе алюминия, поэтому не является эффективным методом для их обнаружения.

6. Наличие циркония и скандия оказывает влияние на термоэдс алюминия, но в виду низкой концентрации этих легирующих элементов требуются дальнейшие исследования закономерности изменения термоэдс твёрдого раствора алюминия от содержания Sc и Zr.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕРМОЭДС СПЛАВА Al-Mn-Cu

4.1 Изучение закономерностей изменения интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu от содержания меди

Изучение микроструктуры слитков Al-Mn-Cu было выполнено на кафедре «Литейных технологий и художественной обработки металлов» НИТУ «МИСИС». При помощи сканирующей электронной микроскопии показано, что изменение концентрации меди в сплаве влияет на морфологию фаз, выделившихся из твёрдого раствора. Так, при содержании меди 1-2 % включения α - фазы обладают глобулярной формой. При увеличении концентрации меди формируются эвтектические колонии (Al)+Al₂Cu. Дальнейшее увеличение содержание меди (до 7 %) приводит к удлинению имеющихся колоний (см. рисунок 17 - 19)[62].

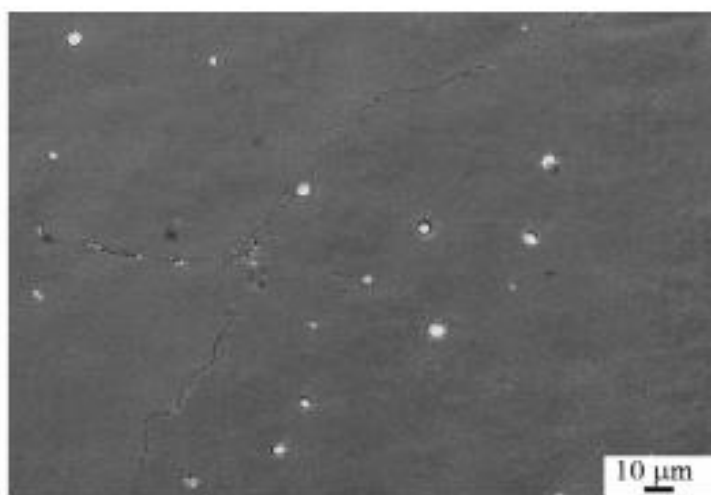


Рисунок 17 - Микроструктура слитка Al-Mn-1,5Cu в исходном состоянии [62]

Закономерность изменения термоэдс от содержания меди при различных температурах отжига носит убывающий характер (см. рисунок 17), сравнивая график и изображения микроструктуры можно судить об изменении формы эвтектических включений по изменению термоэдс. Интерес вызывает резкое понижение и увеличение термоэдс при содержании меди в сплаве 0,5 % [78]. Термоэдс трехкомпонентных сплавов Al-Mn-Cu при минимальных концентрациях

меди (до 1,5 %) претерпевает более сильные изменения, чем в диапазоне от 2 до 7 % меди.

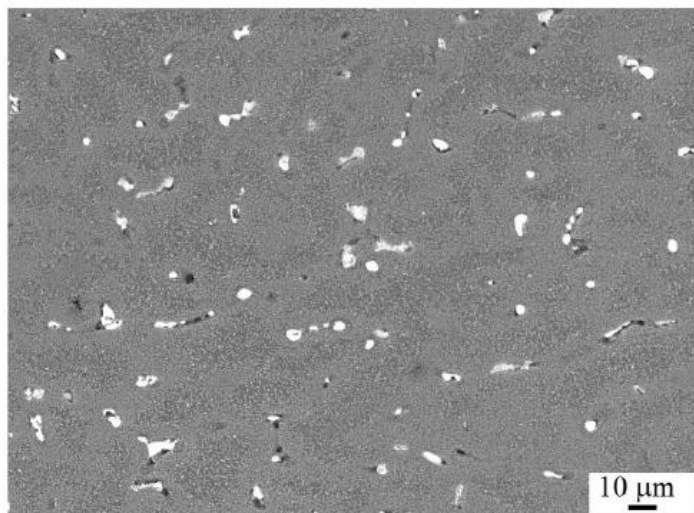


Рисунок 18 - Микроструктура слитка Al-Mn-4Cu в исходном состоянии [62]

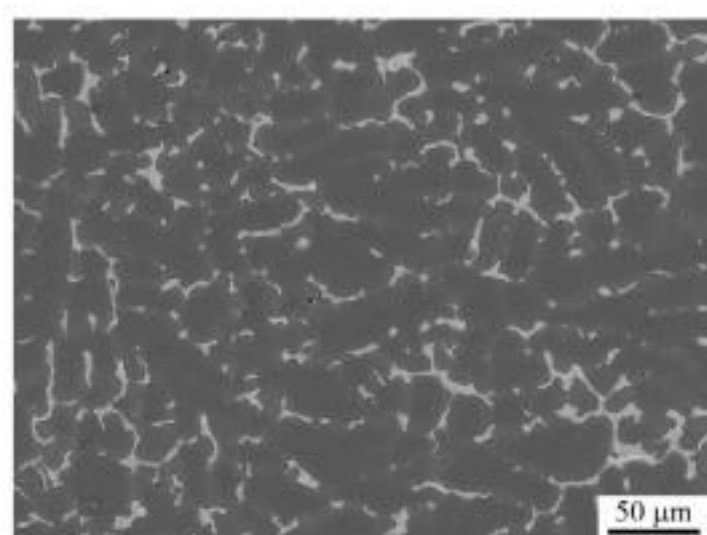


Рисунок 19 - Микроструктура слитка Al-Mn-7Cu в исходном состоянии [62]

Причиной резкого изменения термоэдс при содержании меди в сплаве 0,589% является высокая чувствительность данного параметра к изменению в электронном энергетическом спектре металла [4]. Согласно [2], уравнение диффузионной термоэдс для переходных металлов имеет вид

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln N_d(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (12)$$

где k_B - постоянная Больцмана;

T – температура; e - заряд электрона;

$N_d(\varepsilon)$ - плотность электронных состояний в d-подзоне, соответствующей энергии ε , ε_F - энергия Ферми.

Это означает, что величину и знак термоэдс определяет изменение количества электронов проводимости в d-подзоне вблизи уровня Ферми [70]. Согласно экспериментальным данным по зависимости S от T в интервале от 80 до 1000 К [79], в целом, термоэдс при наивысших температурах положительна для элементов III-VI групп и отрицательна для элементов группы VIII. Следовательно, положительная термоэдс при почти пустой d-зоне, по мере заполнения зоны становится более отрицательной. Добавление переходных элементов марганца и меди в твердый раствор алюминия меняет энергетический спектр твердого раствора. Для модели жесткой зоны $N_d(\varepsilon)$ не изменяется при образовании сплава и

$$N_d(\varepsilon)d\varepsilon = ZdC, \quad (13)$$

где C – атомная доля примеси; Z – разность зарядов ионов примеси и растворителя.

Фактор Z определяет изменение энергии Ферми при образовании сплава [2]. При добавлении меди к алюминию $Z = +1$, при добавлении марганца к алюминию фактор Z также равен $+1$, таким образом среднее число электронов в d-зоне увеличивается, и энергия Ферми, по сравнению с энергией для чистого алюминия, изменяется в большую сторону.

Удаление уровня Ферми от энергии с наиболее высокими плотностями состояний приводит к тому, что в процессе переноса принимает участие меньшее количество электронов проводимости [2]. Вследствие этого, добавление минимального количества меди в твердый раствор алюминия и марганца (см. таблицу 3), приводит к понижению термоэдс до 0,655 мВ.

Термоэдс зависит не только от концентрации электронов на поверхности Ферми, но и от скорости изменения площади поверхности Ферми с энергией, так как в описании термоэдс присутствует производная $dF/d\varepsilon_F$. То, что термоэдс учитывает изменение плотности электронных состояний в зависимости от

энергии вблизи уровня Ферми объясняет гораздо большую чувствительность к деталям электронной структуры металла по сравнению с электропроводностью [3].

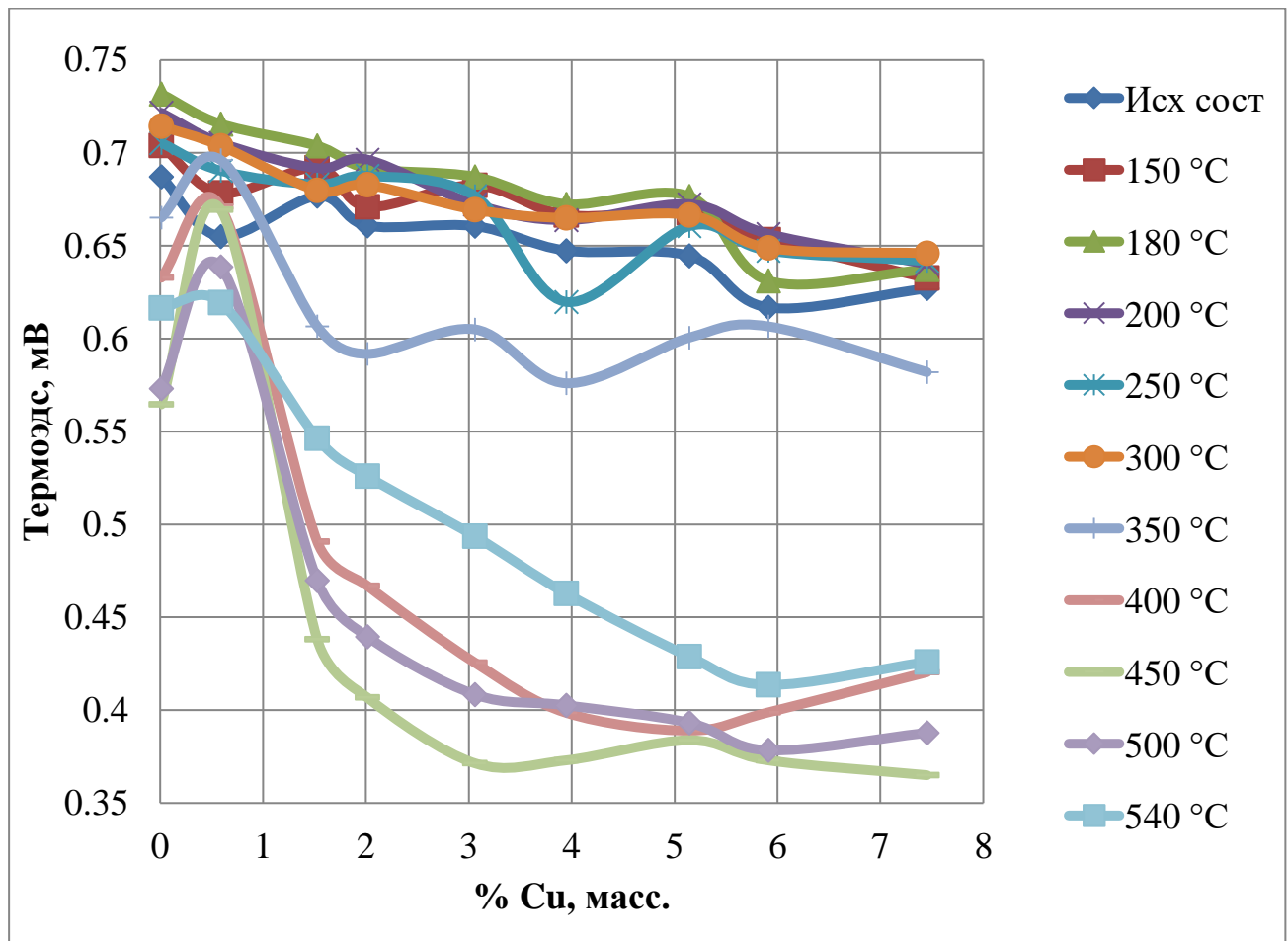


Рисунок 20 - Закономерности изменения термоэдс и электропроводности от содержания меди в исходном состоянии

Добавление меди в твёрдый раствор алюминия и марганца резко увеличивает количество электронов в d-зоне, которая является своеобразной ловушкой с высокой плотностью состояний, куда могут попадать при рассеянии s-электроны, переставая при этом участвовать в переносе тока [2]. Вследствие этого термоэдс резко уменьшается. Дальнейшее понижение термоэдс при увеличении концентрации меди объясняется выделением из твёрдого раствора эвтектической фазы Al_2Cu , при этом форма эвтектических частиц Al_2Cu изменяется в зависимости от содержания меди в сплаве [62].

Образование новой фазы приводит к изменению электронной структуры твёрдого раствора, так как частицы Al_2Cu обладают собственной плотностью спиновых состояний [80]. В результате перераспределения концентрации электронов вблизи поверхности Ферми, вызванного флуктуациями состава, возрастает член $d \ln N_d(\varepsilon)/d\varepsilon$, что приводит к увеличению термоэдс.

Увеличение количества меди в твердом растворе приводит к изменению формы частиц Al_2Cu – в начале они увеличиваются в размерах, а после достижения концентрации меди 7 % изменения формы или роста частиц больше не происходит. Поэтому на закономерности электропроводности от содержания меди можно наблюдать обратно пропорциональную зависимость, так как согласно предыдущей формуле, с увеличением % Cu уменьшается член λ .

Падение электропроводности из-за возникновения новых центров рассеяния является причиной линейного уменьшения термоэдс – согласно [3, 78] диффузионную термоэдс, то есть термоэдс, связанную с электронами, взаимодействующими с беспорядочно распределенными рассеивающими центрами, можно выразить следующей формулой

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (14).$$

Эта формула выводится при помощи решения уравнений электропереноса для электропроводности и термоэлектродвижущей силы для случая, когда электрон-фононное рассеяние становится совсем слабым и над ним начинают преобладать процессы релаксации, связанные с упругим рассеянием на примесях.

Исходя из этой формулы, уменьшение производной $\left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]$ приводит к уменьшению термоэдс, что и можно видеть на рисунке 20.

Присутствие меди в сплаве в концентрации 5,8 – 6,8 % значительно превышает растворимость этого элемента в твердом растворе. В результате неравновесной эвтектической реакции образуется большое количество фазы Al_2Cu . При этом, чем больше меди в сплаве, тем больше массовая доля эвтектики

(Al) + Al_2Cu и эвтектической фазы Al_2Cu . Например, содержание меди ~ 6 % вес. соответствует 8 % эвтектической фазы Al_2Cu [62].

Исходный сплав (без меди) представляет собой однородную структуру, в которой весь марганец находится в твердом растворе. Добавление меди приводит к выделению эвтектической фазы, при этом морфология эвтектической фазы зависит от количества меди в сплаве. Так, 1 - 2 % Cu образуют включения α – фазы глобулярной формы. По мере увеличения меди до 2,5 % из твёрдого раствора выделяется эвтектическая фаза и количество глобул увеличивается, они начинают расти, превращаясь в дендриты. Распределение меди по дендритной ячейке неравномерно: в центре минимальная концентрация, на периферии достигает максимума. Чем больше содержание меди в сплаве, тем сильнее неоднородность концентраций в центре и по краям дендритов.

Резкое падение термоэдс при содержании меди в сплаве 5,9 % можно объяснить превышением растворимости в твёрдом растворе и образованием эвтектики. До достижения предела растворимости эвтектическая фаза начинает формироваться при низких температурах, поэтому при высокой скорости охлаждения успевало сформироваться малое количество фазы. При достижении предела растворимости меди в (Al) эвтектика начинает выделяться сразу же [78].

Выделяющаяся эвтектическая фаза представляет собой дефект структуры, который приводит к снижению электропроводности и термоэдс за счет рассеяния электронов. В виду значительного присутствия меди при достижении предела растворимости ее в (Al) концентрация электронов проводимости резко увеличивается, что может приводить к резкому падению термоэдс в виду высокой электронной плотности и ее неравномерного распределения в сплаве. Дальнейшее повышение термоэдс при 7,5 % ведёт к увеличению количества эвтектики, а также повышению неоднородности распределения меди по дендритам. Обедненные медью центральные части дендрита являются участками с более низкой электронной плотностью, поэтому повышение концентрации меди до 7,5 % ведет к повышению термоэдс.

Подытожив вышесказанное, отметим следующее:

1. Экспериментально показано, что термоэдс более чувствительна к изменению структуры сплавов Al-Mn-Cu при добавлении меди, чем электропроводность.
2. В исходном состоянии (без отжига и закалки) метод термоэдс позволяет обнаружить присутствие меди в сплаве уже при содержании 0,5%.
3. Появление эвтектической фазы Al_2Cu снижает термоэдс и электропроводность сплава.
4. Различие закономерностей изменения термоэдс и электропроводности в диапазоне концентраций от 0 до 2% Cu объясняется различием физической природы этих свойств: термоэдс более чувствительна к изменению концентрации электронов проводимости при добавлении малых количеств меди в твёрдый раствор и выделению частиц фазы Al_2Cu . Электропроводность понижается без резких перепадов за счёт рассеяния электронов на частицах фазы Al_2Cu .
5. Термоэдс чувствительна к изменению растворимости элемента в твёрдом растворе (даже в том случае, если это не приводит к возникновению дефектов структуры).

4.2 Изучение изменения интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu от температуры отжига

Результаты измерения интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu после отжига могут быть интерпретированы следующим образом. На рисунке 21 представлена закономерность изменения интегральной термоэдс от температуры отжига. Все образцы подвергались отжигу и закалке, далее - измерению термоэдс. После измерения эти же образцы снова подвергались отжигу и закалке при более высокой температуре.

Поведение кривых имеет сложный, но аналогичный характер. Можно выделить три участка: плавное повышение и небольшой пик от комнатной температуры до 200 °C, далее на участке от 200 до 300 °C кривая термоэдс ведёт себя несколько хаотично, а после 300 °C начинается резкое падение до минимума при 450 °C, а затем следует достаточно резкое возрастание кривой. Стоит

отметить интересную особенность термоэдс на данном участке: кривые сплавов 1,5 % Cu, 2 % Cu, 3 % Cu имеют параболический вид с минимумом при 450 °С. Для кривых с более высоким содержанием меди минимум «размывается», приобретая всё более пологую форму. Исключение из этой картины составляют сплавы с содержанием меди 0 и 0,5 % Cu [78].

Указанные концентрации меди не являются точными (см. таблицу 5), но приводятся для сокращения наименования сплава. В случае с 0 % Cu характер поведения кривой аналогичен большинству, за исключением «параболического» этапа: снижение термоэдс после 300 °С происходит не так значительно и не достигает такого минимума, как для предыдущих сплавов. Добавление 0,5 % Cu приводит к полному исчезновению минимума, термоэдс линейно понижается на участке от 300 до 550 °С. Понимание данной картины, а также знание количественных характеристик термоэдс на каждом температурном интервале, позволит составить алгоритм разбраковки сплавов данной системы в соответствии с температурой закалки и/или количеством меди. Для этого рассмотрим по отдельности группы сплавов: 0 – 0,5 % Cu; 1,5 – 3 % Cu; 4 – 7 % Cu (см. рисунки 22, 23, 24).

При минимальных концентрациях меди наблюдаются самые высокие значения термоэдс: при 200 °С термоэдс достигает 0,71 – 0,73 мВ. Добавление примесей снижает термоэдс твёрдого раствора исследуемой системы сплавов. Твёрдый раствор алюминия (Al) обладает наибольшей термоэдс при минимальных температурах закалки, когда атомы легирующего компонента упорядочиваются внутри твёрдого раствора.

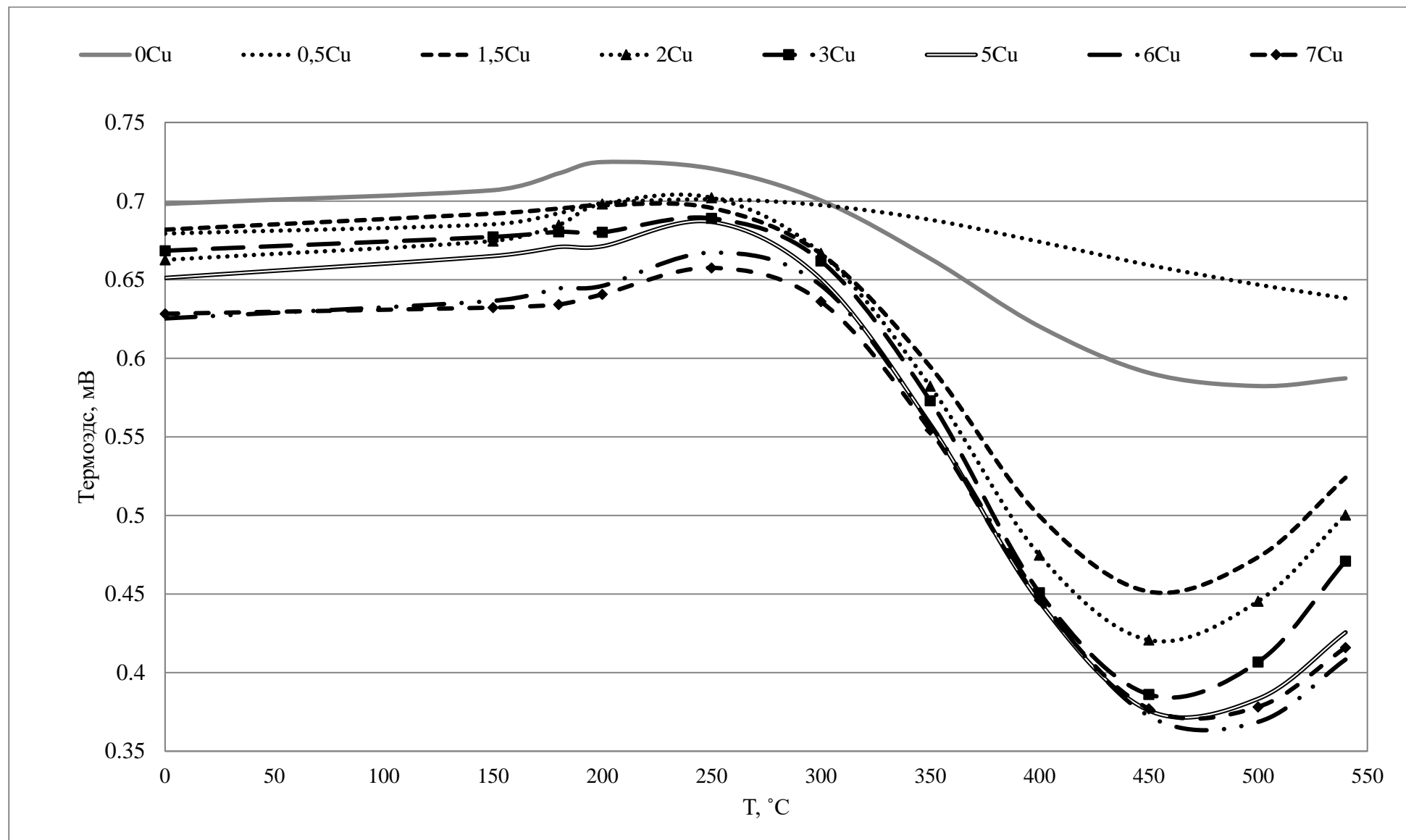


Рисунок 21 - Зависимость интегральной термоэдс от температуры закалки [78].

Несмотря на минимальное содержание меди (0,01 и 0,589 % масс.) в данных сплавах в (Al) до температур закалки 300 °C протекают те же процессы, что в сплавах с гораздо большим содержанием меди (более 2 % Cu масс.), о чём можно судить по одинаковым изгибам термоэдс всех сплавов с различными концентрациями меди. Однако, при увеличении температур закалки с этими сплавами, содержащими минимум меди, происходят фазовые изменения, отличающиеся от других сплавов этой серии, что выражается в поведении кривых (например, отсутствия минимума на кривой сплава 0,5 % Cu) и более высоких значениях термоэдс (см. рисунок 22).

Интересная особенность состоит в том, что первый минимум термоэдс появляется при измерении сплава, где меди практически нет (0,01 % Cu), а при повышении концентрации легирующего компонента до 0,589 % минимум исчезает совсем, превращаясь в плавно понижающуюся кривую. Наблюдая результаты измерений других сплавов, можно отчётливо видеть, что при высоких температурах закалки глубокие минимумы термоэдс появляются вновь (см. рисунки 23, 24). Анализ диаграммы состояния систем Al-Mn, Al-Cu и полученных данных интегральной термоэдс, позволяет сделать предположение, что в случае, если меди совсем мало, она упорядочивается в решетке (Al) и, начиная с отжига 350 °C, начинает выделяться из (Al) в виде эвтектических частиц Al_2Cu . Это отражается на термоэдс в виде её понижения с 0,71 до 0,63 мВ. Дальнейшее понижение термоэдс может объясняться выделением кристаллов Al_6Mn . При 540 °C вся медь переходит обратно в твёрдый раствор, однако фаза Al_6Mn остаётся, о чём можно предположить по асимметрии минимума термоэдс относительно температуры закалки 450 °C, так как «подъём» термоэдс не такой крутой.

Вероятно, что меньшие значения термоэдс при более высоких температурах закалки говорят о том, что не все атомы легирующих компонентов перешли обратно в (Al). Любопытно, что при 540 °C сплавы 0 % Cu, 0,5 % Cu характеризуются одинаковой термоэдс 0,62 мВ. Скорее всего, это характеризует количество меди, перешедшей обратно в твёрдый раствор, либо ещё находящейся в растворе.

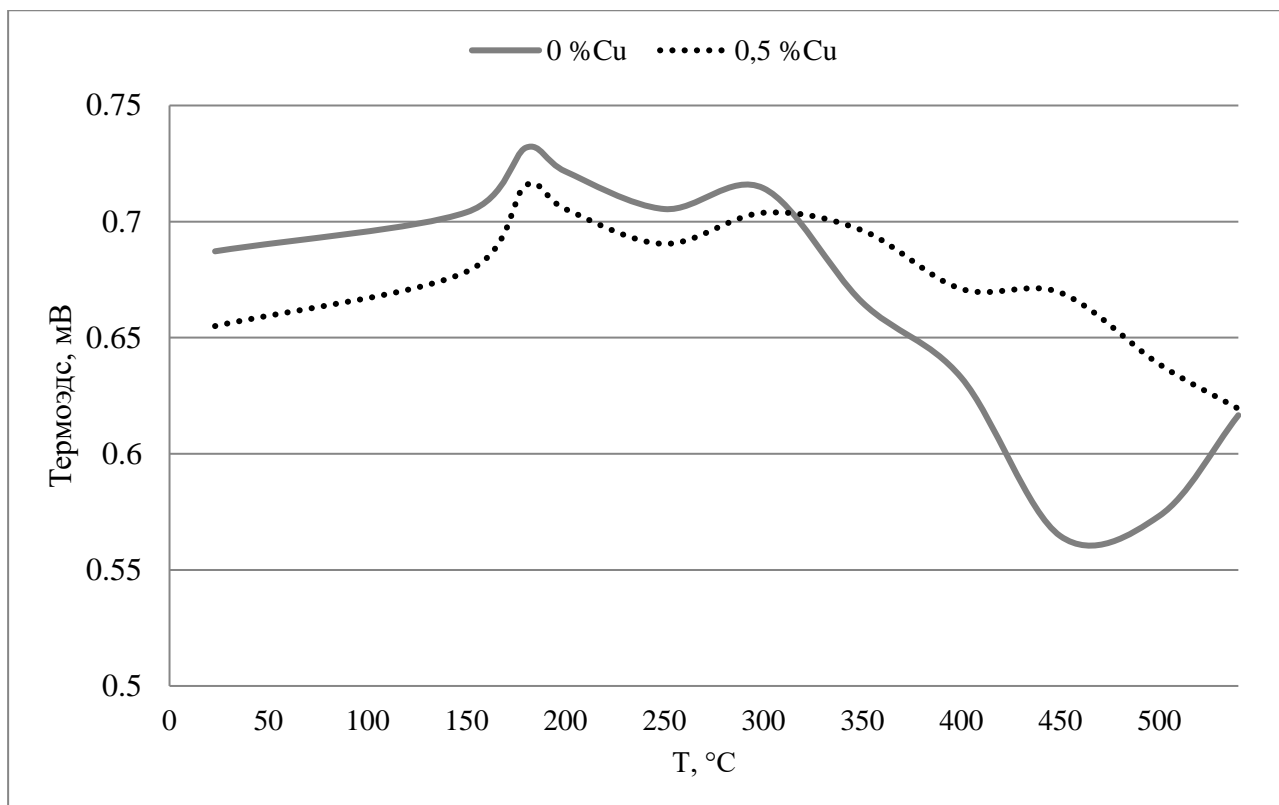


Рисунок 22 - Изменение термоэдс сплавов 0 Cu, 0,5 Cu от температуры отжига

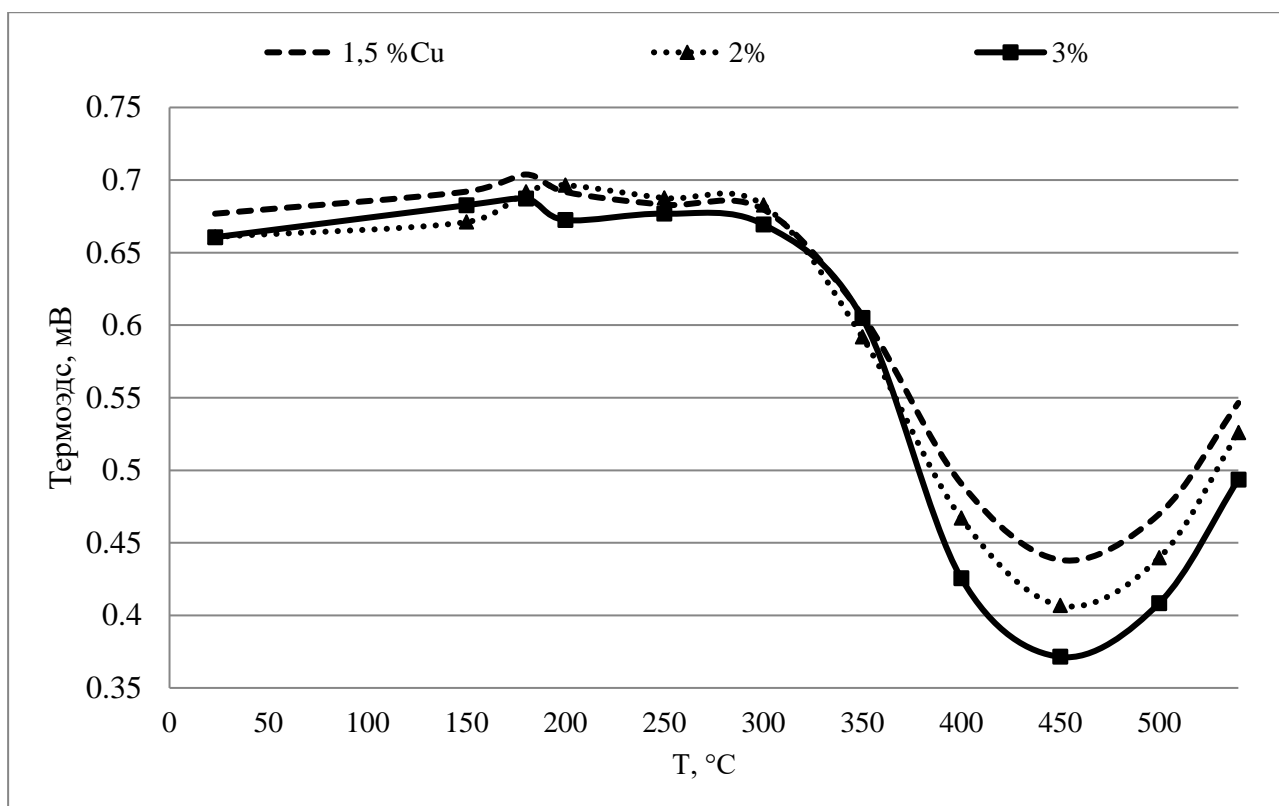


Рисунок 23 - Изменение термоэдс сплавов 1,5Cu, 2Cu, 3Cu от температуры отжига

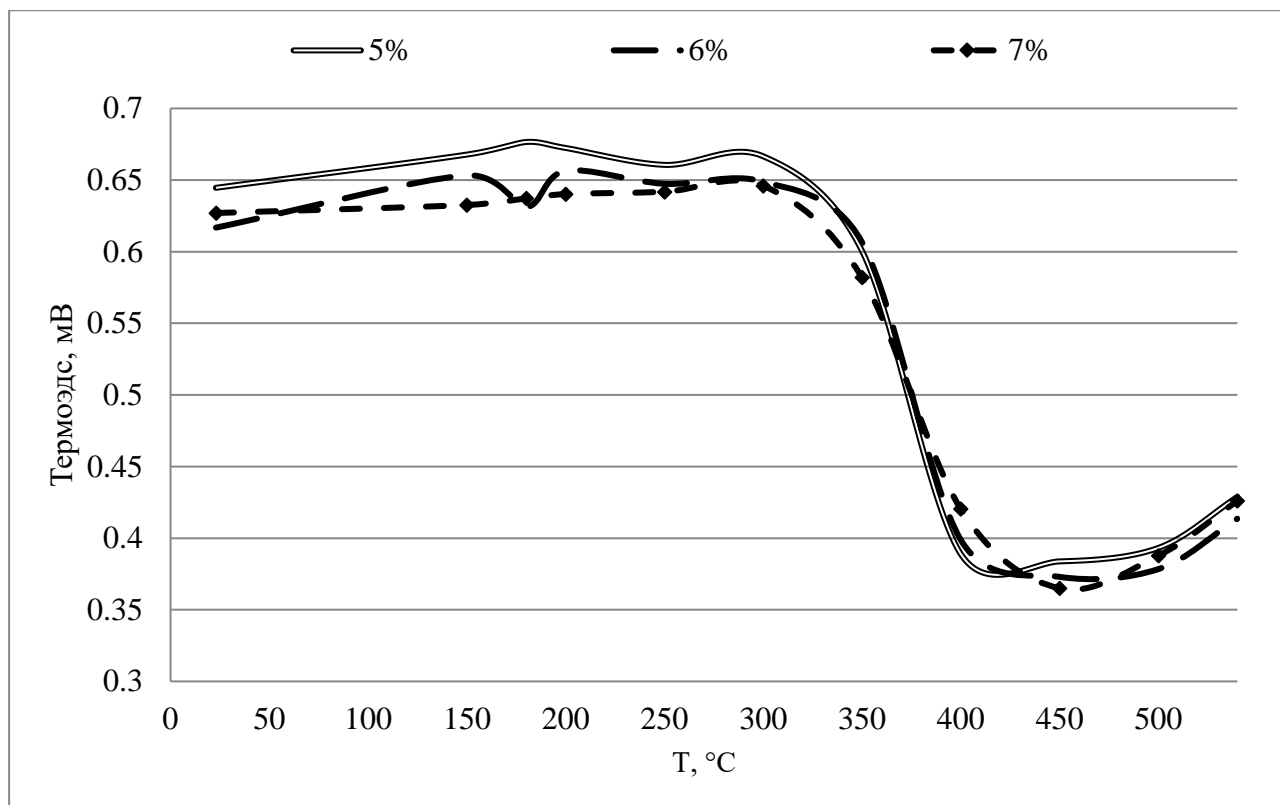


Рисунок 24 - Изменение термоэдс сплавов 5Cu, 6Cu, 7Cu от температуры отжига

Имеются в виду фазовые превращения сплава 0,5 % Cu при постепенном увеличении закалки. Резко отличающееся поведение этого сплава может быть объяснено выделением из (Al) фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$. Так как медь находится в составе марганец - содержащих дисперсоидов, она не может вернуться в твёрдый раствор даже при высоких температурах закалки. Также, в виду необходимости высоких температур для выделения марганца из Al, фаза $Al_{20}Cu_2Mn_3$ выделяется постепенно, что обуславливает плавное понижение термоэдс в интервале температур закалки от 300 до 540 °C. При повышении концентрации меди до 1,5 – 3 % также сохраняется флуктуации термоэдс до 300 °C, при повышении температуры закалки наряду с частицами Al_2Cu выделяются марганец – содержащие дисперсоиды. В виду значительно большего количества меди формирование новых фаз оказывает существенное влияние на термоэдс. При этом формирование равновесного состава (Al) при 450 °C для каждого сплава характеризуются определенной термоэдс с шагом 0,05 мВ. Более высокое

содержание меди в сплаве соответствует более низкому значению термоэдс при высоких температурах закалки.

При больших концентрациях меди (4 – 7 %) термоэдс колеблется до температуры 300 °С, что связано с зарождением новых фаз, когда часть атомов скапливается в зоны ГП, а другая часть остаётся в твёрдом растворе, тем самым повышая термоэдс. Пологий характер кривых при высоких температурах объясняется повышением растворимости меди в Al до 5,5 % при 540 °С (см. рисунок 24).

4.3. Сравнение интегральной термоэдс сплава Al-Mn-Cu с измерениями электропроводности и твёрдости

Микроструктура деформируемых сплавов зависит от температуры отжига и закалки [81, 82 83]. Для изучения закономерности изменения термоэдс, электропроводности и твёрдости от содержания меди при различных температурах отжига вышеуказанные образцы были подвергнуты отжигу и закалке в воду при температурах от 150 до 540 °С. Образцы измеряли сразу после закалки, далее эти же образцы снова подвергали отжигу при более высокой температуре. Результаты измерений термоэдс и электропроводности представлены на рисунках 25 - 27 [84].

Можно видеть, что при температурах отжига 150, 180 и 200 °С характер изменения электропроводности практически не меняется: плавное убывание при содержании меди от 0 до 1,5 %, далее – маленький участок, на котором электропроводность постоянна (от 1,5 до 2 %). Когда концентрация меди достигает 2 %, электропроводность снова падает до постоянного значения в диапазоне от 3 до 4 %. При дальнейшем увеличении содержания меди наблюдается незначительное снижение до постоянной величины (см. рисунок 22).

Такую закономерность при низких температурах отжига можно объяснить образованием зон ГП, которые являются центрами рассеяния электронов и приводят к понижению электропроводности. При переохлаждении матричного раствора ниже 200 °С достигается сольвус зон ГП [85].

Согласно [86] при переохлаждении матричного раствора ниже 200 °С в сплаве образуются зоны ГП, которые находятся в метастабильном состоянии с матричным раствором, но отличаются строением границы раздела с матрицей. Из-за различия в атомных размерах алюминия и меди скопление легирующего элемента вызывает местное изменение межплоскостных расстояний, что приводит к образованиям точечных дефектов. Число точечных дефектов растет с повышением температуры [3], а при закалке концентрация дефектов становится больше равновесной и в металле образуются преимущественно вакансии и их комплексы.

Понижение электропроводности может быть результатом двух явлений: либо стока вакансий, либо их собирания в скопления [86].

Резкое понижение электропроводности на участке от 0 до 1,5 % может быть вызвано резким возрастанием концентрации вакансий при появлении первых рекристаллизованных зерен. После того, как концентрация вакансий достигает определённого значения, электропроводность устанавливается постоянной, пока увеличение концентрации меди в твердом растворе вновь приводит к образованию новых фаз [86].

Предполагается, что 0 – 1,5 % Cu соответствует формированию зон ГП I, ГП II, 2 – 3 % - выделение фаз θ , θ' . Дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению уже имеющихся фаз, что также может являться причиной увеличения количества вакансий. Превышение предела растворимости меди в твердом растворе алюминия не приводит к изменению электропроводности, потому что не происходит изменений в твердом растворе – излишки меди выделяются в виде фазы Al_2Cu . В статье [67] сказано, что при достижении зон ГП диаметра более 2 нм, сопротивление металла практически не зависит от объёмной доли зон.

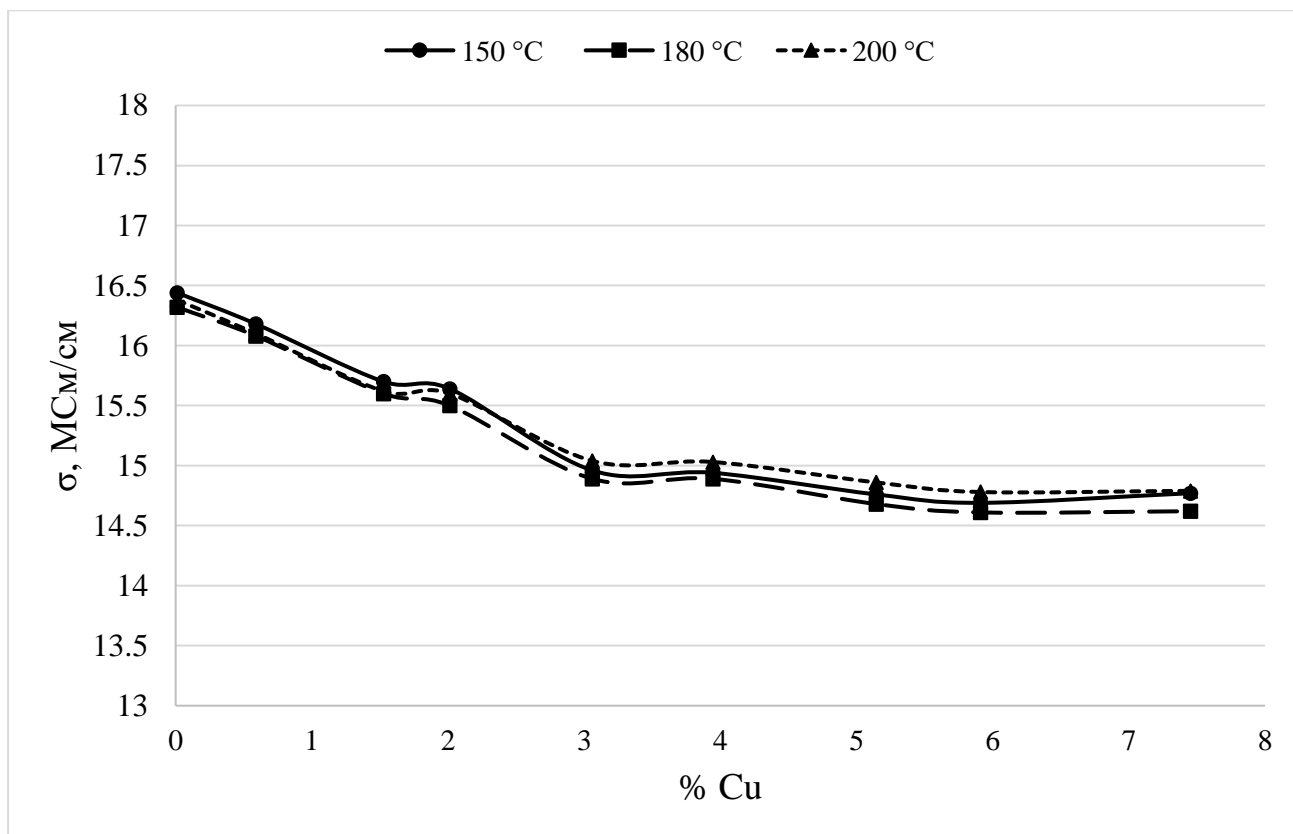


Рисунок 25 - Зависимость электропроводности от концентрации меди

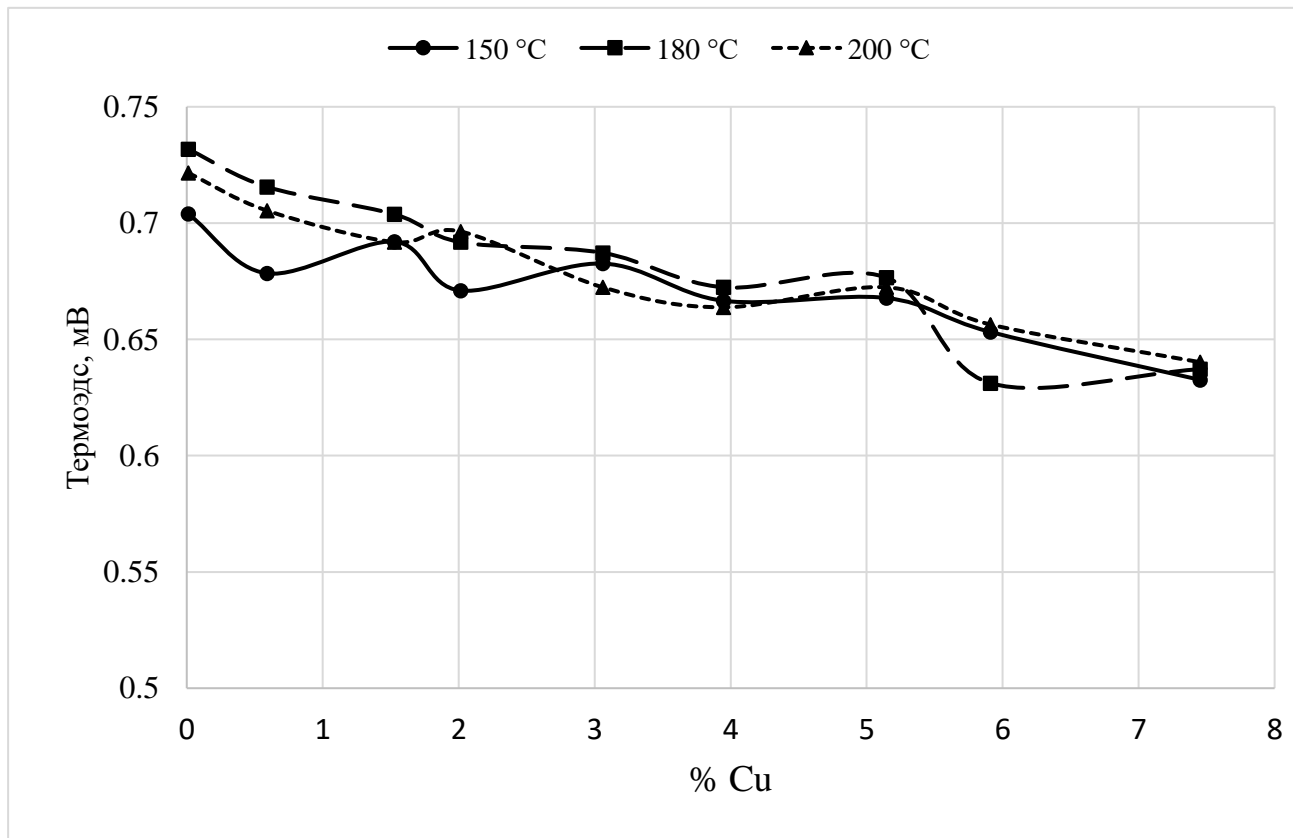


Рисунок 26 - Зависимость термоэдс от концентрации меди

Закономерность изменения термоэдс при повышении концентрации меди в сплаве имеет сложный характер. Налицо убывающая зависимость, связанная с заполнением зон проводимости электронами меди. Флуктуации термоэдс на протяжении всего диапазона концентраций меди могут быть объяснены образованием локальных центров рассеяния (см. рисунок 27).

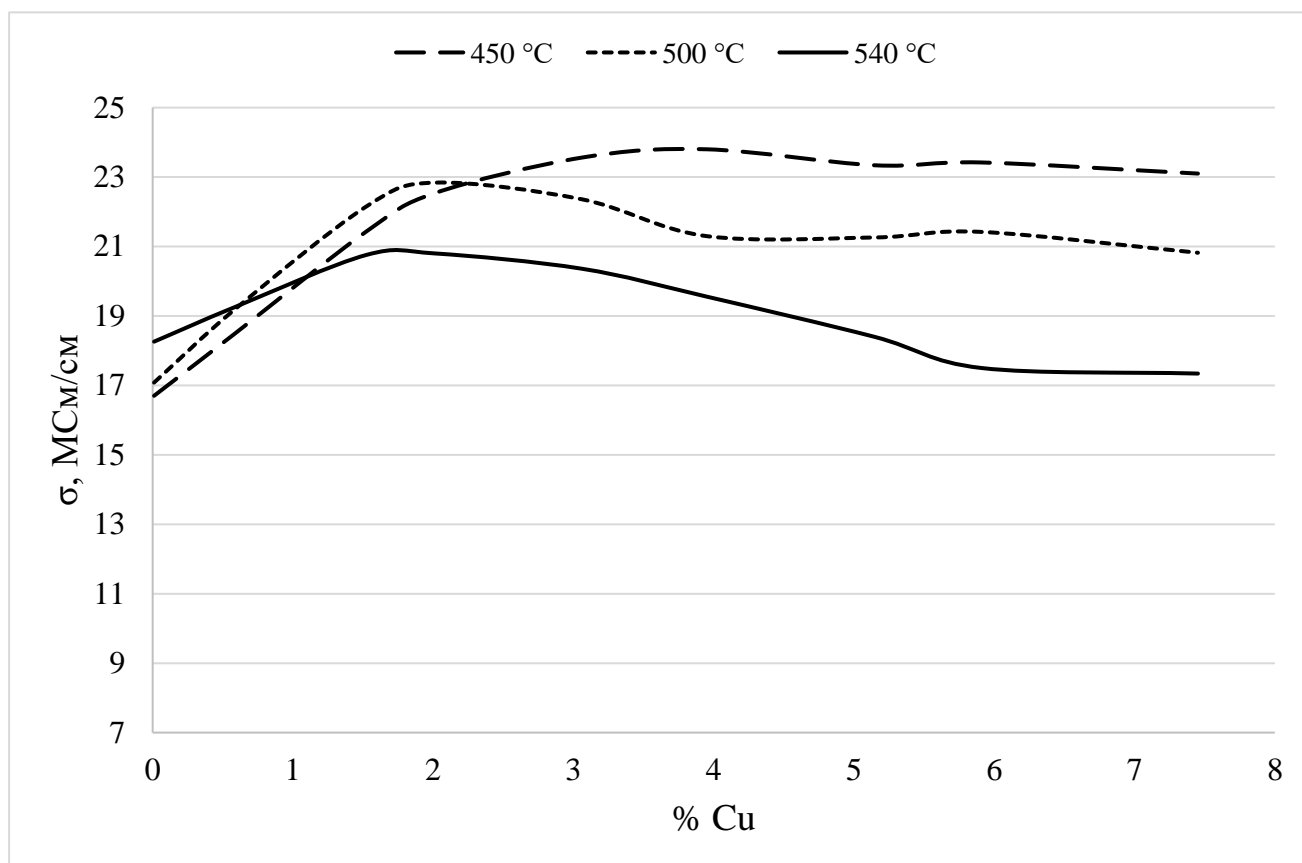


Рисунок 27 - Зависимость электропроводности от содержания меди

При разных температурах отжига электропроводность сплава Al-Mn-Cu ведёт себя иначе. Значения электропроводности выше, чем при низкотемпературном отжиге. До достижения концентрации меди 2 % электропроводность растёт и достигает постоянной величины. При температурах отжига 450 и 500 °C вслед за повышением электропроводности в диапазоне от 0 до 2% Cu следует плавное понижение с последующим достижением постоянного значения.

Отжиг и закалка от температур выше сольвуса приводит к фиксации однофазного состояния. Отсутствие включений другой фазы и увеличение числа

электронов проводимости является причиной повышения электропроводности. Когда концентрация меди в сплаве превышает 2 % отжиг при температурах 450 – 540 °С приходится ниже температуры сольвуса, что приводит к выделению зерен Al_2Cu . Увеличение числа частиц выделившейся фазы, а затем – их рост, объясняют характер закономерности изменения электропроводности от концентрации меди в сплаве (см. рисунок 28).

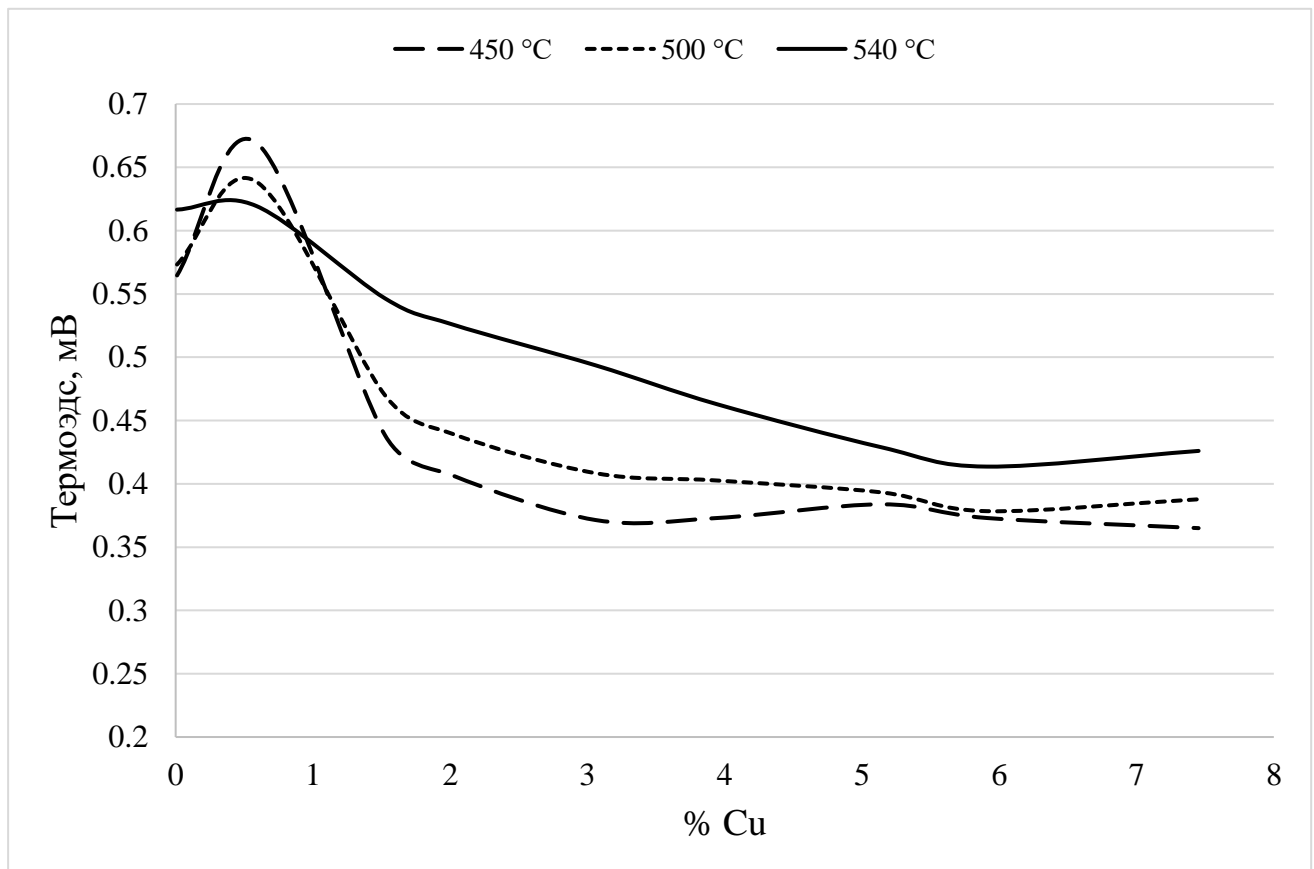


Рисунок 28 - Изменение термоэдс от содержания меди при высоких температурах отжига

Закономерность изменения термоэдс при высоких температурах отжига является отличается от аналогичной закономерности электропроводности. Из-за чувствительности термоэдс к изменению энергетического спектра можно видеть максимум при достижении минимальной концентрации меди 0,5 %. Плотность электронных состояний растет с увеличением концентрации меди, что приводит к падению термоэдс. Но при пересечении линии сольвуса энергетический спектр металла практически не претерпевает изменений. Исключение составляет

изменение термоэдс при 540 °С: из-за близости к эвтектике максимум термоэдс при минимальной концентрации меди «смазан» в виду присутствия частиц α -фазы (см. рисунок 28).

Наиболее чувствительным методом к изменению содержания меди оказался метод измерения твердости. На рисунке 29 показана закономерность изменения твердости от содержания меди в сплаве. Выделение новой фазы приводит к увеличению твердости металла до достижения постоянной величины, Чем выше температура отжига, тем выше твердость, при этом данный параметр повышается в три раза.. В диапазоне концентрации меди от 0 до 4 % кривые закономерностей при каждой температуре неразличимы, небольшой «разброс» между кривыми наблюдается когда меди в сплаве более 5 %.

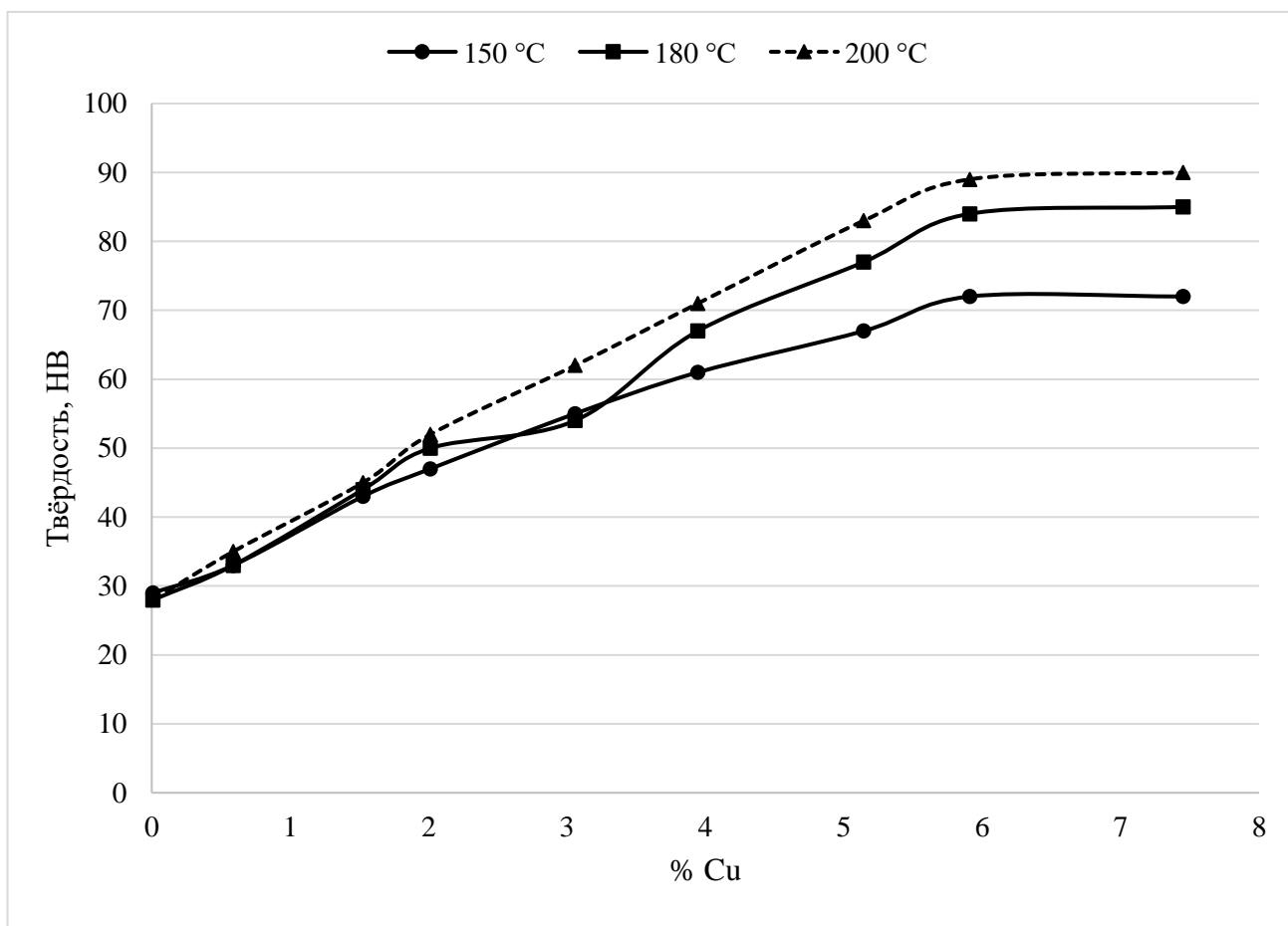


Рисунок 29 - Изменение твёрдости от содержания меди в сплаве при низких температурах отжига

При высоких температурах отжига твёрдость металла также увеличивается с повышением содержания меди, но линейный характер закономерности пропадает. Невозможно различить изменения твёрдости при различных температурах отжига, исключение составляет 540 °С в диапазоне концентрации 5 – 6 %. При высоких температурах отжига твердость сплава растет с увеличением концентрации меди быстрее, чем при низких температурах. Это можно объяснить появлением эвтектической фазы и ростом её частиц до достижения определенного размера, что отражается на характере поведения кривых (см. рисунок 30). При температурах отжига 450 и 500 °С твердость приобретает постоянное значение уже при достижении концентрации 3 %. При температуре 540 °С твёрдость линейно возрастает и плавно понижается после достижения 6 %.

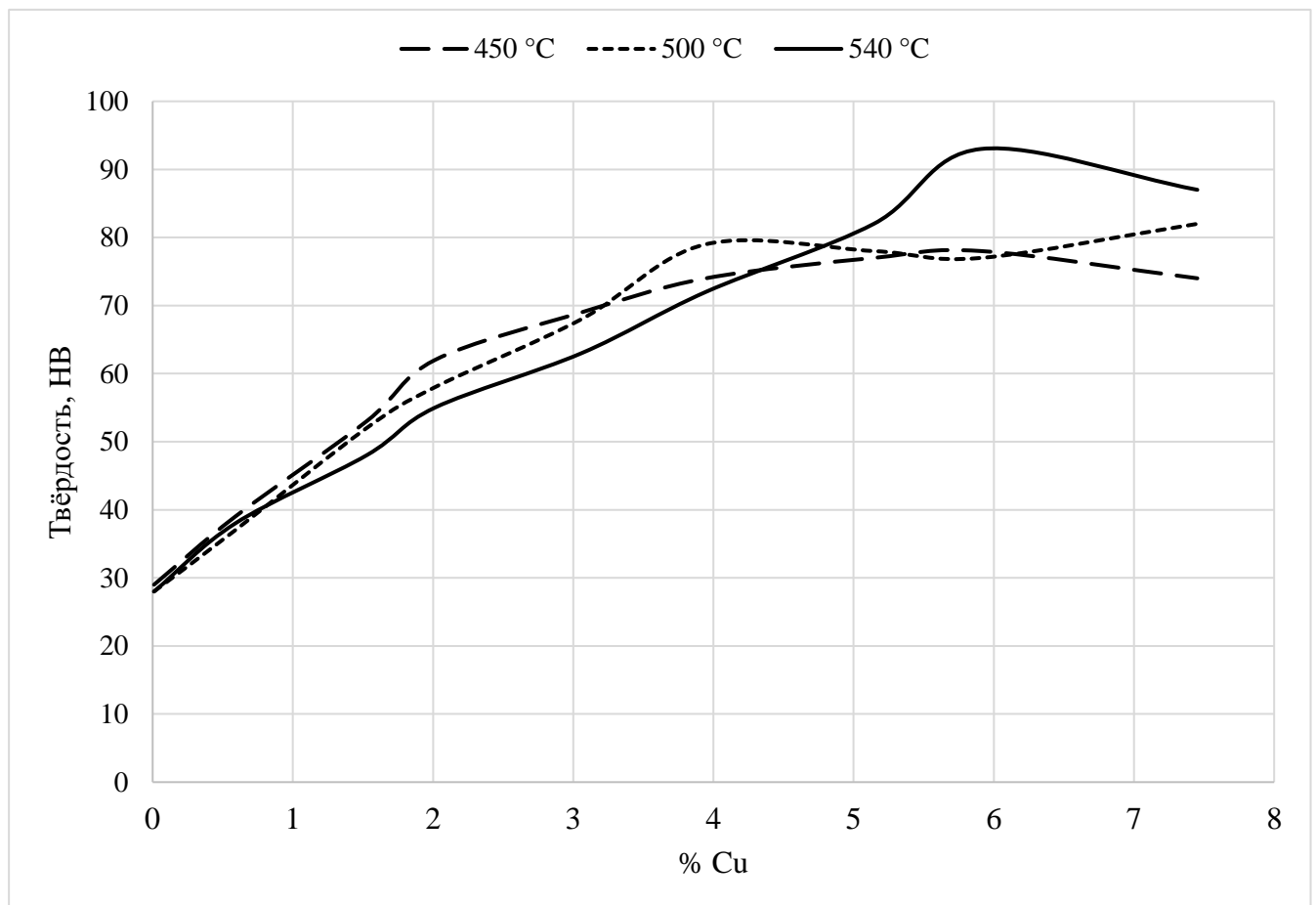


Рисунок 30 - Изменение твердости от концентрации меди при высоких температурах отжига

Возникновение эвтектических колоний приводит к возникновению и увеличению числа дислокаций, тем самым увеличивая твёрдость. Но поскольку термоэдс весьма чувствительна к изменению плотности электронных состояний по сравнению с электропроводностью и твёрдостью, закономерность изменения термоэдс от содержания меди более чувствительна к появлению новых фаз, чем электропроводность. Сравнивая твёрдость и термоэдс в исходном состоянии, можно отметить, что твёрдость прямо пропорционально растёт с увеличением концентрации меди, в то время как термоэдс обладает более сложной зависимостью. Твёрдость возрастает на всем интервале концентрации меди примерно в 2,3 раза (см. рисунок 31).

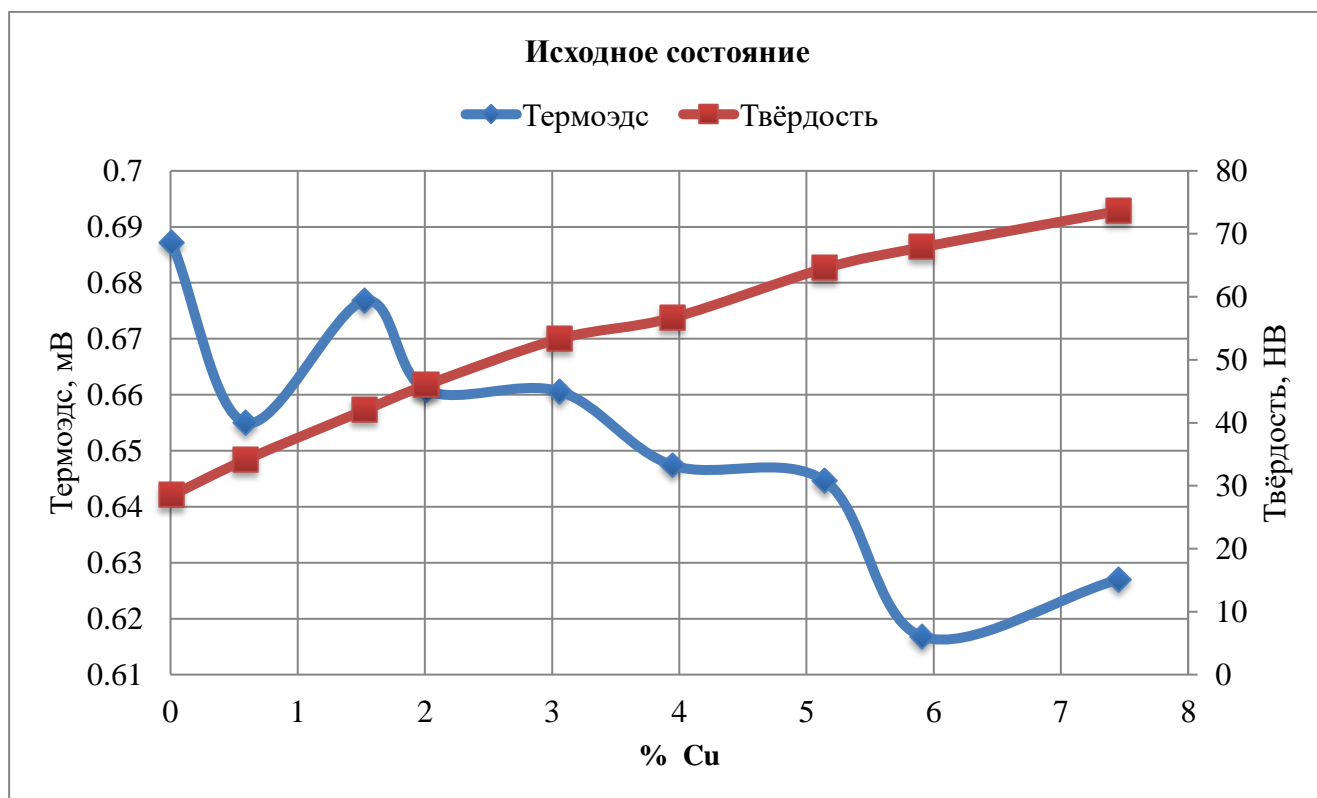


Рисунок 31 - Изменение термоэдс и твёрдости от содержания меди [84]

Если посмотреть на закономерность изменения электропроводности от содержания меди (см. рисунок 32), то можно увидеть, что с увеличением меди в сплаве электропроводность плавно падает до некоей постоянной величины. В отличие от электропроводности термоэдс после понижения при концентрации

меди 0,589 % возрастает и продолжает линейно понижаться. Электропроводность падает, приближаясь к некоему постоянному значению, твёрдость постоянно повышается. Как было сказано выше, эвтектические включения являются дефектами структуры, на которых рассеиваются электроны. Достижение определённого числа центров рассеяния приводит к снижению электропроводности до некоей постоянной величины [84].

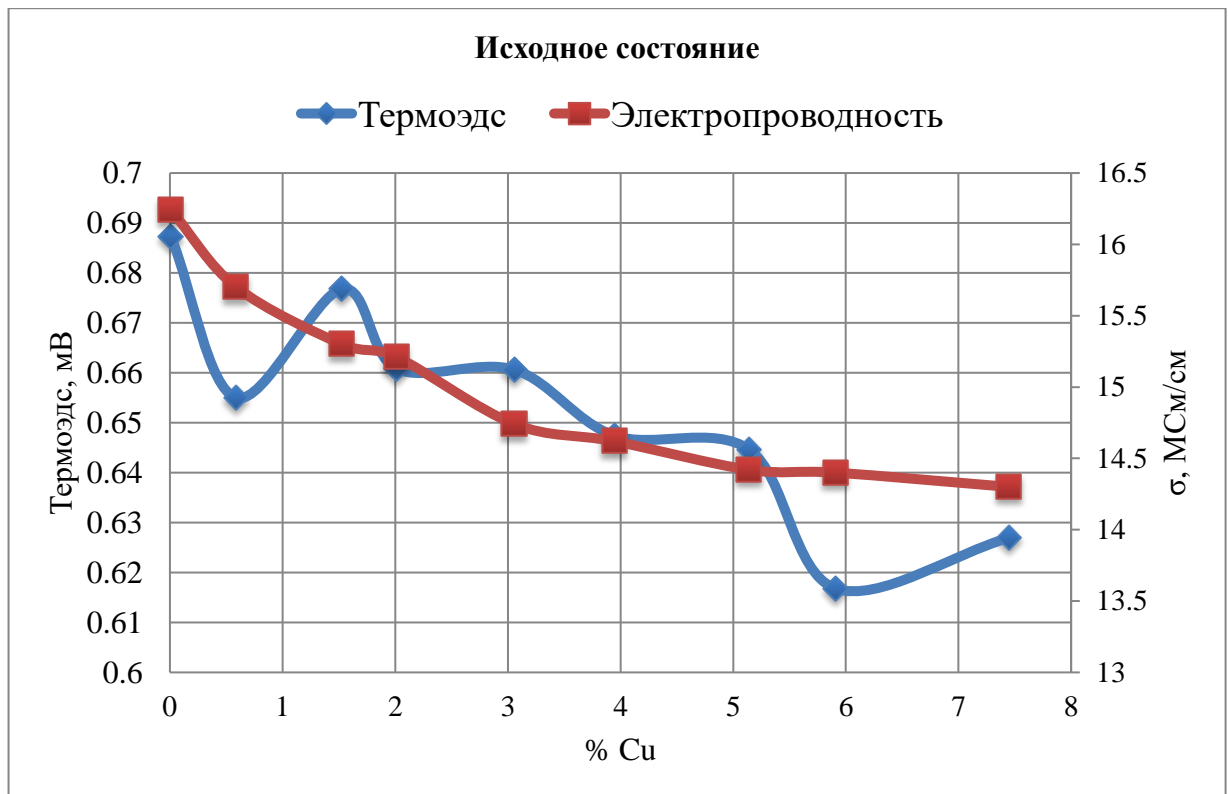


Рисунок 32 Изменение термоэдс и электропроводности от содержания меди[84]

Причина различий в поведении термоэдс и электропроводности может объясняться в различиях этих физических свойств. Электропроводность металла может непосредственно зависеть (помимо других факторов) от площади поверхности Ферми [2]. Согласно [3], электропроводность можно выразить следующей формулой

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int \lambda dF, \quad (15)$$

где F – площадь поверхности Ферми (в модели свободных электронов $F = 4\pi R^2 = 4\pi(3\pi^2 n)^{3/2}$, где n – плотность состояний);

λ – длина свободного пробега электронов, усредненная по поверхности Ферми ($\lambda = \tau v$, где τ – время релаксации электронов, v – скорость электрона).

Но почему на графике закономерности изменения электропроводности нет такого же перегиба? На скорость электрона влияет количество центров рассеяния

$$\lambda = \tau v = \frac{1}{N_i Q}, \quad (16)$$

где N_i – концентрация рассеивающих центров; Q – их эффективное сечение рассеяния.

Поверхность Ферми тоже может меняться в зависимости от потенциала решётки. Примесные атомы являются центрами рассеяния электронов, от их количества и сечения зависит электропроводность.

Заполнение d-оболочек при введении в твёрдый раствор Al-Mn 0,5 % меди понизило электропроводность по той же причине, что и термоэдс – все вакантные электронные состояния заполнены. Но образование кластеров и выделение из твёрдого раствора частиц Al_2Cu не приводит к резкому повышению электропроводности. Как уже было сказано, электропроводность не зависит от изменения электронной структуры вблизи поверхности Ферми, но на вновь образованных частицах электроны рассеиваются, тем самым снижая σ в металле.

Если сравнить полученную закономерность изменения термоэдс от температуры отжига с закономерностями изменения электропроводности (см. рисунок 26), то можно сделать следующие выводы:

1. В отличие от электропроводности и твёрдости термоэдс является более чувствительной к образованию зон ГП, что можно заметить по отсутствию флуктуаций на графиках электропроводности в диапазоне температур от 150 до 250 °С. Твёрдость при этих температурах закалки достигает максимума (см. рисунок 29). Термоэдс реагирует не только на появление новых центров рассеяния, но и на количество проводников электрического тока и их плотность вблизи энергетического максимума.

2. Повышение температуры отжига приводит к повышению растворимости меди в твёрдом растворе алюминия. Несвязанные электроны меди увеличивают количество проводников электрического тока, повышая электропроводность. Но как только концентрация меди становится слишком большой, атомы меди покидают твёрдый раствор в виде соединений, нарушающими когерентность решетки, и электропроводность падает. Повышение температуры отжига влияет на термоэдс обратным образом – из-за повышения электронной плотности термоэдс падает. После достижения определенной температуры отжига, выделяющиеся из твёрдого раствора соединения увлекают часть электронов, тем самым понижая плотность переносчиков электрического тока и повышая термоэдс.

3. По виду закономерностей изменения термоэдс от температуры отжига можно сделать предположение об изменении концентрации переносчиков тока, а также об изменении энергетического потенциала. Скорее всего резкое понижение термоэдс говорит об увеличении электронов проводимости, при этом энергетический потенциал твердого раствора остается постоянным. После достижения определенной температуры закалки образцы с высоким содержанием меди имеют закономерности с более пологими формами, чем образцы, в которых содержание меди не превышает 4 %. Если термоэдс остается постоянной, а количество электронов проводимости в образце растет, то вполне возможно, что максимальная энергия твёрдого раствора тоже растет. Зона проводимости при меньшем количестве электронов становится шире, что приводит к стабилизации термоэдс. Повышение термоэдс может быть связано либо с уменьшением электронов проводимости, либо с отодвиганием потенциала. Оба фактора одновременно могут влиять на термоэдс.

4. Все три физических метода – термоэдс, электропроводности и твёрдости - показали свою эффективность при проведении качественного анализа образцов сплава Al-Mn-Cu. При этом, метод термоэдс позволяет определять содержание меди в образце в интервале концентраций от 2 до 6 % в исходном

состоянии, и от 1,5 до 5 % - в отожженном состоянии. По виду кривой термоэдс можно судить о появлении зон ГП и эвтектики.

5. Выполненное исследование показывает, что с помощью термоэдс возможно достаточно хорошо охарактеризовать фазовые превращения, происходящие в сплаве. Например, при проведении отжига и закалки сплава, содержащего 2 % меди, по величине термоэдс можно определить, не был ли перегрет образец. Для того, чтобы различить неизвестные образцы, содержащие, например, 2 и 7 % меди, достаточно измерить термоэдс – более высокое значение будет соответствовать сплаву с 2 % меди. Используя термоэдс, легко определить температуру, при которой данный образец был отожжен. Возможности термоэдс позволяют проводить экспресс-контроль состава, контролировать соответствие металла заявленным требованиям, проводить контроль бракованной продукции. Но вышеприведенные исследования носят качественный характер, поэтому для количественной оценки вклада каждого легирующего компонента (медь, марганец, кремний) в термоэдс сплава было решено использовать регрессионный анализ.

4.4 Статистический анализ термоэдс алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu

На начальном этапе работы были получены зависимости термоэдс от градиента температур между горячим и холодным электродами, носящие линейный характер (см. рисунок 33). Используя линейную закономерность изменения термоэдс, можно исследовать влияние компонентов сплава на термоэдс при помощи метода линейной регрессии [87].

Для этого составили систему из трёх уравнений, соответствующих каждому перепаду температур при измерении термоэдс – 140, 160, 180 °C:

$$\begin{aligned} E_{140^{\circ}\text{C}} &= a_0 + a_1\text{Si} + a_2\text{Mn} + a_3\text{Cu}, \\ E_{160^{\circ}\text{C}} &= a_0 + a_1\text{Si} + a_2\text{Mn} + a_3\text{Cu}, \\ E_{180^{\circ}\text{C}} &= a_0 + a_1\text{Si} + a_2\text{Mn} + a_3\text{Cu}, \end{aligned} \quad (17)$$

где $E_{140^{\circ}\text{C}}$, $E_{160^{\circ}\text{C}}$, $E_{180^{\circ}\text{C}}$ – интегральная термоэдс, измеренная при соответствующей температуре;

a_0 , a_1 , a_2 , a_3 – коэффициенты линейной регрессии;

Si, Mn, Cu – концентрации легирующих элементов.

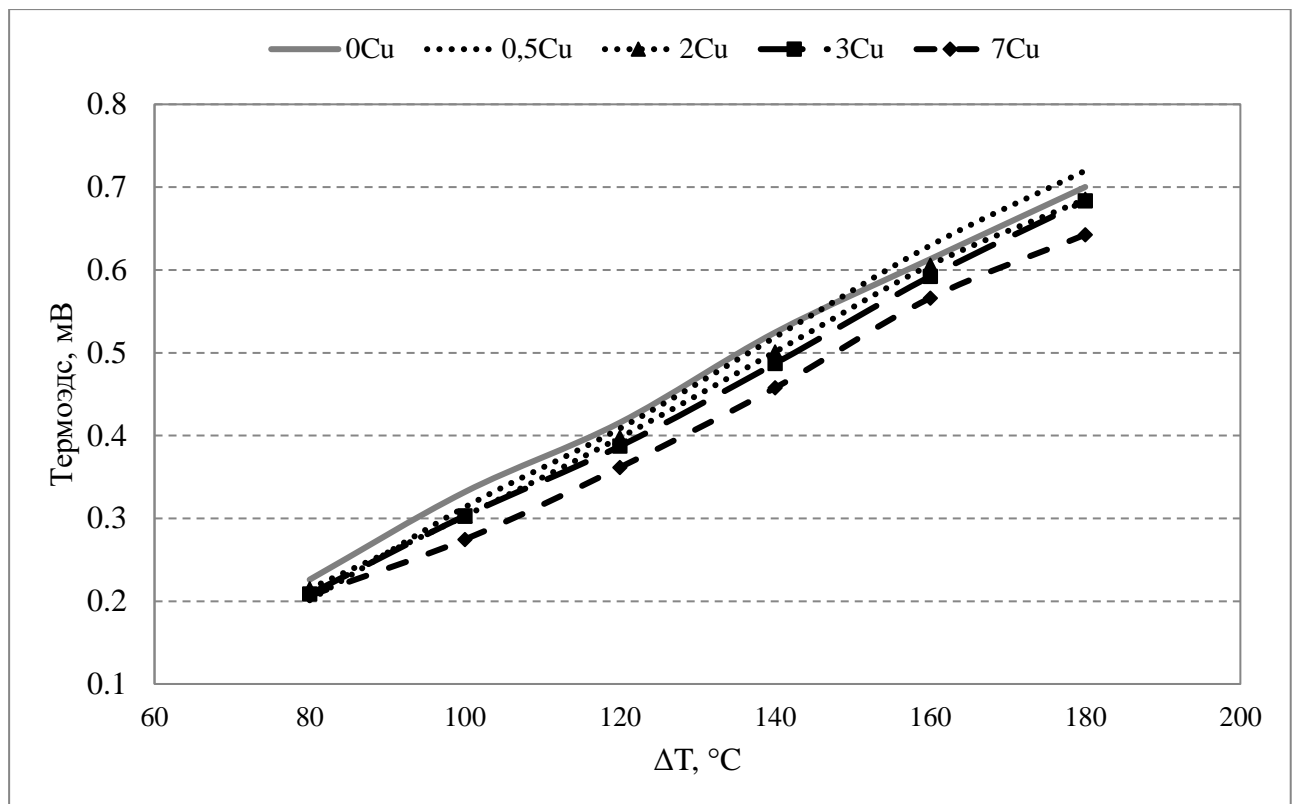


Рисунок 33 - Закономерность изменения интегральной термоэдс от градиента температур между горячим и холодным электродом

Связь между термоэдс и содержанием меди, марганца и кремния позволяет применить регрессионный анализ для определения вклада каждого легирующего компонента на термоэдс. На основании массива данных о результатах измерения термоэдс системы сплавов Al-Mn-Cu, при помощи соответствующих операторов программы excel, были выведены коэффициенты линейной регрессии для каждого сплава (расчёт приведен в Приложении 1 для сплава Al-Mn-Cu в исходном состоянии, в Приложении 2 для сплава Al-Mn-Cu в отожжённом состоянии). Решением уравнений линейной регрессии стали концентрации Mn, Cu и Si для каждого из сплавов. Как показал расчет, наиболее точными расчеты оказываются при использовании высоких градиентов температур (140, 160, 180 °C).

В таблице 5 представлены данные о точном процентном содержании компонентов каждого сплава и термоэдс при изменении температурного градиента от 80 до 180 °С.

Таблица 5 - Термоэдс сплавов Al-Mn-Cu при различных градиентах температур

Линейная регрессия				ΔT , °С		
Название сплава	Cu, % масс.	Mn, % масс.	Si, % масс.	140	160	180
Al-1Mn-0Cu	0,010	1,127	0,006	0,524	0,613	0,700
Al-1Mn-0,5Cu	0,589	1,028	0,014	0,519	0,629	0,720
Al-1Mn-1,5Cu	1,526	1,089	0,017	0,501	0,606	0,685
Al-1Mn-2Cu	2,013	0,996	0,019	0,501	0,606	0,685
Al-1Mn-3Cu	3,059	1,075	0,013	0,487	0,592	0,684
Al-1Mn-4Cu	3,946	0,979	0,024	0,488	0,589	0,664
Al-1Mn-5Cu	5,144	0,972	0,017	0,479	0,576	0,646
Al-1Mn-6Cu	5,910	0,963	0,020	0,460	0,566	0,566
Al-1Mn-7Cu	7,452	1,009	0,008	0,458	0,566	0,643

При расчёте коэффициентов уравнений линейной регрессии (см. Приложение 1) были получены следующие значения (см. таблицу 6).

Очевидно, что по сравнению с другими легирующими компонентами кремний сильнее всего влияет на термоэдс. Влияние данного элемента может достигать, в зависимости от градиента температуры, 2,1869 мВ/%, в то время как влияние меди во всём интервале температур не превышает 0,0148 мВ/%.

Возникает вопрос, почему, несмотря на влияние концентрации меди на термоэдс данной системы сплавов, при математическом расчёте вклада каждого компонента, кремний оказывается наиболее влияющим фактором.

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо различать условия анализа полученных результатов. Увеличение градиента температур вызывает увеличение потенциала в замкнутой цепи и приводит к повышению термоэдс. Данная закономерность будет наблюдаться для большинства металлов, так как

коэффициент абсолютной термоэдс прямо пропорционален температуре. Для того, чтобы проанализировать влияние примесей на термоэдс твёрдого раствора в данном случае, нужно обратиться к изучению электронной структуры металла, изменению плотности электронных состояний с температурой и составом сплавов.

Таблица 6 - Коэффициенты уравнений линейной регрессии для сплавов Al-Mn-Cu.

Коэффициенты линейной регрессии					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$b_0, \text{мВ}$	$b_1(\text{Cu}), \text{мВ}/\%$	$b_2(\text{Mn}), \text{мВ}/\%$	$b_3(\text{Si}), \text{мВ}/\%$	r^2
100	0,3058	-0,0060	0,0187	-0,3987	0,9025
120	0,4648	-0,0074	-0,0463	-0,1761	0,9577
140	0,6368	-0,0102	-0,0972	-0,8164	0,9730
160	0,7690	-0,0100	-0,1276	-0,7497	0,9362
180	0,8417	-0,0148	-0,0913	-2,1869	0,9792

В скобках, рядом с параметрами b_n указан элемент, для которого произведён расчет, r^2 – коэффициент множественной корреляции.

Для того, чтобы проанализировать влияние примесей на термоэдс твёрдого раствора в данном случае, нужно обратиться к изучению электронной структуры металла, изменению плотности электронных состояний с температурой и составом сплавов.

В том случае, если в замкнутом контуре поддерживается постоянный градиент температур, то изменение термоэдс зависит не от изменения электронной структуры, а от кристаллического строения вещества. Поэтому, выбрав для измерений определённый температурный градиент, полученные результаты будут являться следствием не изменением деталей электронной структуры, а фазовыми превращениями внутри металла, зависящими от термической обработки и химического состава сплава.

Как уже было показано выше, зависимость термоэдс исследуемой системы сплавов имеет сложный характер. Математически описать закономерности

изменений термоэдс от температуры закалки не представляется возможным, так как в указанном интервале концентраций меди нет однозначной зависимости параметров друг от друга. Кроме того, в работе изучаются не химические соединения со строгой стехиометрией, а сплавы, в которых возможны нарушения гомогенности по площади сечения, что также является причиной разброса значений термоэдс при одной и той же величине того или иного параметра. В виду этого, для разработки методики контроля сплавов Al-Mn-Cu характеристические значения термоэдс выбирались опытным путём для температур закалки, при которых происходят фазовые превращения, и концентрации меди на основании проделанных измерений. Собранные данные приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Термоэдс сплавов Al-Mn-Cu при различных температурах отжига, мВ

$T_{\text{отжига}}$ %Cu	литое	180 °C	300 °C	450 °C	540 °C
0,010	0,700	0,738	0,715	0,573	0,610
0,589	0,662	0,723	0,708	0,685	0,610
1,526	0,677	0,715	0,655	0,438	0,637
2,013	0,670	0,693	0,685	0,417	0,516
3,059	0,670	0,685	0,677	0,376	0,487
3,946	0,655	0,677	0,677	0,376	0,459
5,144	0,647	0,685	0,670	0,376	0,424
5,910	0,618	0,632	0,647	0,376	0,424
7,452	0,610	0,640	0,647	0,363	0,417

Использование данных таблицы является более эффективным при разбраковке проб по температурам отжига. Сопоставляя термоэдс сплавов по концентрациям меди, выборку сделать трудно, а при температуре, например, 450 °C – вообще невозможно, так как сплавы, содержащие 3 – 6 % Cu, обладают одинаковыми термоэдс при этой температуре закалки. Сравнивая термоэдс в ряду

концентраций и в ряду температур, можно видеть, что изменениям больше подвержен ряд температур, так как разность значений между максимальным и минимальным достигает от 0,119 до 0,301 мВ. Можно сказать, что различить всю гамму образцов, заранее не обладая сведениями о химическом составе и термообработке, не представляется возможным. Однако, метод термоэдс является косвенным методом контроля и не предполагает точности измерений, подобной спектральным методам. Использование метода термоэдс при анализе данной системы сплавов будет очень полезным в следующих случаях:

1. Проверить качество детали (соответствие проведенного отжига требуемому по нормативным документам)
2. Когда известен состав, но нужно определить, в каком состоянии находится медь: в твёрдом растворе, либо в выделившейся фазе. Данный анализ также пригоден для определения состояния проб: исходного (литого) или отожжённого.

Кратко резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что метод термоэдс является эффективным сопутствующим методом для анализа структуры и содержания примесей.

4.5 Методика определения концентрации меди в сплаве Al-Mn-Cu

На основе проведенного статистического анализа автор предлагает методику определения состава сплава Al-Mn-Cu при измерении интегральной термоэдс с помощью устройства ПККМ – 3м и специальной компьютерной программы.

Условия применения методики:

1. Методика оперативного определения состава сплавов Al-Mn-Cu в исходном состоянии (без термообработки)
2. Методика оперативного определения состава сплавов Al-Mn-Cu после отжига 540 °С и закалки.
3. Интервал определения меди для сплава в исходном состоянии составляет 0 – 7 %.

4. Интервал определения меди для сплава в отожжённом состоянии составляет 2 – 5 %.
5. Определяется интегральная термоэдс при градиентах температур 140 °С, 160 °С и 180 °С.
6. Время анализа одного образца составляет от 3 до 5 минут.
7. Погрешность составляет 0,1 %.

Последовательность операций при выполнении методики контроля:

1. Подготовка образцов.
2. Подготовка измерительного устройства.
3. Измерение термоэдс при температурах 140 °С, 160 °С и 180 °С.
4. Составление систем уравнений линейной регрессии.
5. Расчёт концентраций кремния, марганца и меди.

Составление систем уравнений линейной регрессии и расчёт концентраций кремния, марганца и меди производится при помощи специально разработанной компьютерной программы.

4.6 Исследование коэффициента Зеебека сплава Al-Mn-Cu

В отличие от интегрального метода измерения термоэдс, при измерении коэффициента Зеебека между контактами термопар, подведённых к образцу, создается минимальный градиент температур. В ходе измерения образец нагревается или охлаждается до указанных оператором температур. Когда температура образца достигает определенной величины, измеряется термоэдс между контактами. Измерение термоэдс при каждой температуре происходит три раза, для расчёта берется среднее значение.

Закономерность изменения коэффициента Зеебека от температуры нагрева образца показывает изменение электронной структуры металла. Увеличение содержания меди в образцах, а также повышение температуры нагрева меняет количество носителей заряда и число рассеивающих центров.

Результат измерений коэффициента Зеебека показан на рисунке 34 [78].

Можно видеть, что термоэдс меняется циклически в зависимости от количества меди в образце и температуры нагрева. Изменение содержания меди в образце приводит к смене знака термоэдс.

Знак термоэдс является важной характеристикой, так как отражает характер зависимости того или иного электронного параметра от энергии вблизи энергии Ферми. Увеличение содержания меди приводит к изменению направления движения электронов. Термоэдс считается положительной, если отрицательный заряд накапливается на более нагретом конце проводника [3].

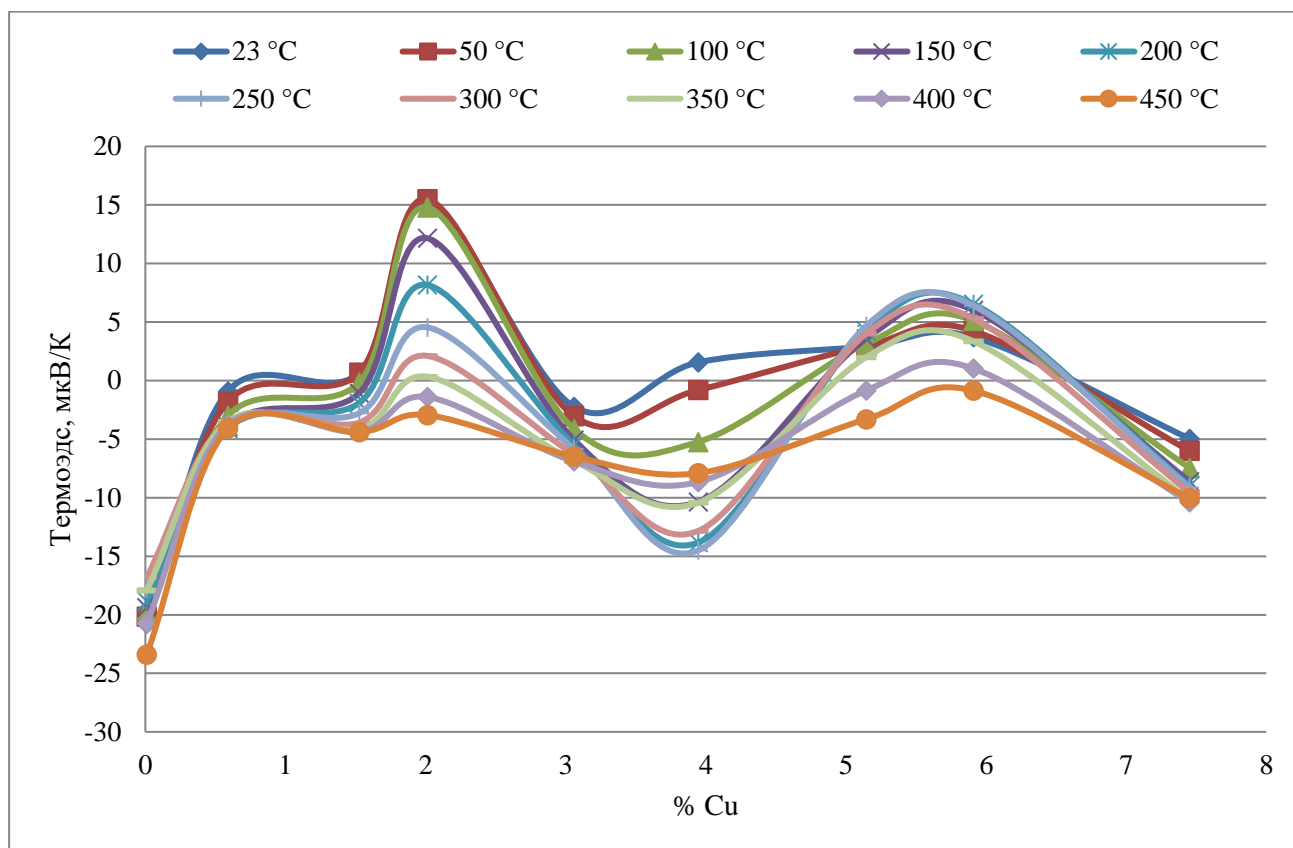


Рисунок 34 - Изменение дифференциальной термоэдс от содержания меди в образце

При увеличении количества меди увеличивается количество электронов проводимости в металле. При отсутствии меди (см. рисунок 34) отрицательный заряд накапливается на более холодном конце проводника. Переизбыток электронов на одном конце проводника приводит к тому, что они начинают перетекать в противоположную сторону, что приводит к смене знака термоэдс.

Видно, что с увеличением температуры нагрева перегибы уплощаются. Так происходит из-за того, что сложнее поддерживать градиент температур между двумя фронтальными термопарами. При больших концентрациях меди из-за высокой концентрации электронов термоэдс меньше, но можно видеть смену направления движения носителей заряда [78].

На смену знака термоэдс оказывает влияние перегиб функции плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Согласно Блатту и Шрёдеру [2] термоэдс переходного металла выражается формулой:

$$S_d = \frac{\pi^2 T^2 k^2}{3|e|} \left(\frac{1}{N_d(\varepsilon)} \frac{dN_d(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) \quad (18)$$

где $N_d(\varepsilon)$ - плотность энергетической зоны, заполненной d-электронами. В зависимости от изменения производной $\frac{\partial N(E)}{\partial E}$, выражение термоэдс может иметь как положительный, так и отрицательный знак. На рисунке 35 показана закономерность изменения термоэдс от температуры нагрева образца.

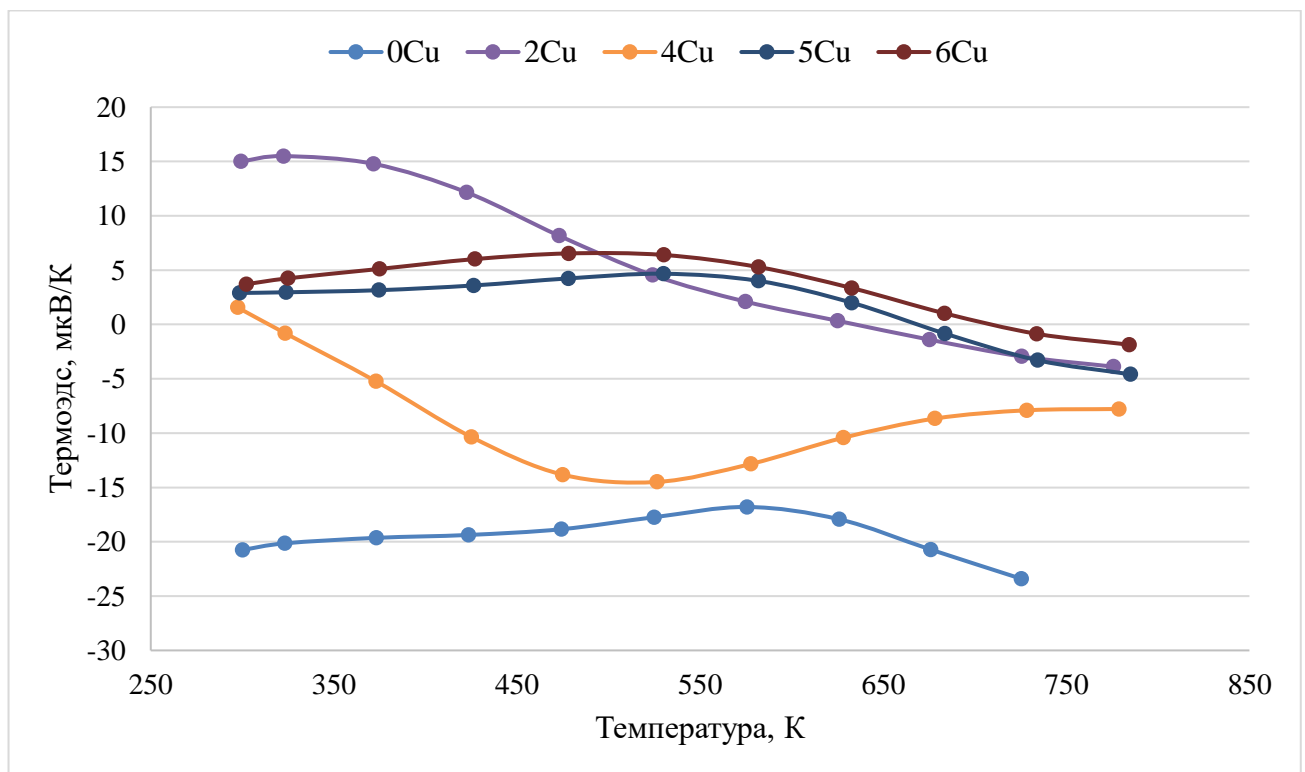


Рисунок 35 - Изменение коэффициента Зеебека от температуры нагрева образца [78]

Термоэдс образцов 2Cu, 4Cu, 5Cu и 6Cu меняет свой знак с увеличением температуры нагрева образца. Если мы вернемся к рисунку 34, то можно видеть, что на кривых термоэдс присутствует перегиб при тех же значениях содержания меди.

Таким образом, причиной изменения дифференциальной термоэдс сплава Al-Mn-Cu, является в большей степени изменение температуры нагрева образца, чем повышение содержания меди. Это связано с тем, что при нагреве образца до 600 °С, сложнее поддерживать градиент температур между электродами, а также с тем, что увеличение содержания меди в сплаве приводит не к увеличению плотности электронных состояний (при непродолжительном нагреве не происходит выделения новых фаз из твердого раствора алюминия, что могло бы вызвать сильные изменения в энергетическом спектре), а к накоплению электронов на разных концах проводника и смене направления термоэлектродвижущей силы.

4.7 Теплопроводность сплава Al-Mn-Cu

Измерение теплопроводности исследуемых сплавов в диапазоне температур от 200 до 400 °С подтверждает известный факт, что легирование вносит искажение в кристаллические решетки твердых растворов и понижает теплопроводность по сравнению с чистым металлом – основой сплава. Теплопроводность алюминия составляет 203,5 Вт/м·К. Легирование твердого раствора алюминия марганцем и медью привело к снижению теплопроводности до 90 – 150 Вт/м·К [78]. На рисунке 36 показана закономерность изменения теплопроводности от температуры. Ожидаемо с увеличением температуры теплопроводность растёт, но при общей тенденции повышения есть периодические понижения. Если отдельно рассматривать сплавы с разным содержанием меди, то самыми низкими значениями теплопроводности обладает сплав с 2 % меди. Увеличение содержания меди в сплавах не приводит к соответствующему последовательному увеличению их теплопроводности. Самыми высокими значениями данного параметра обладает сплав, содержащий 4 % меди.

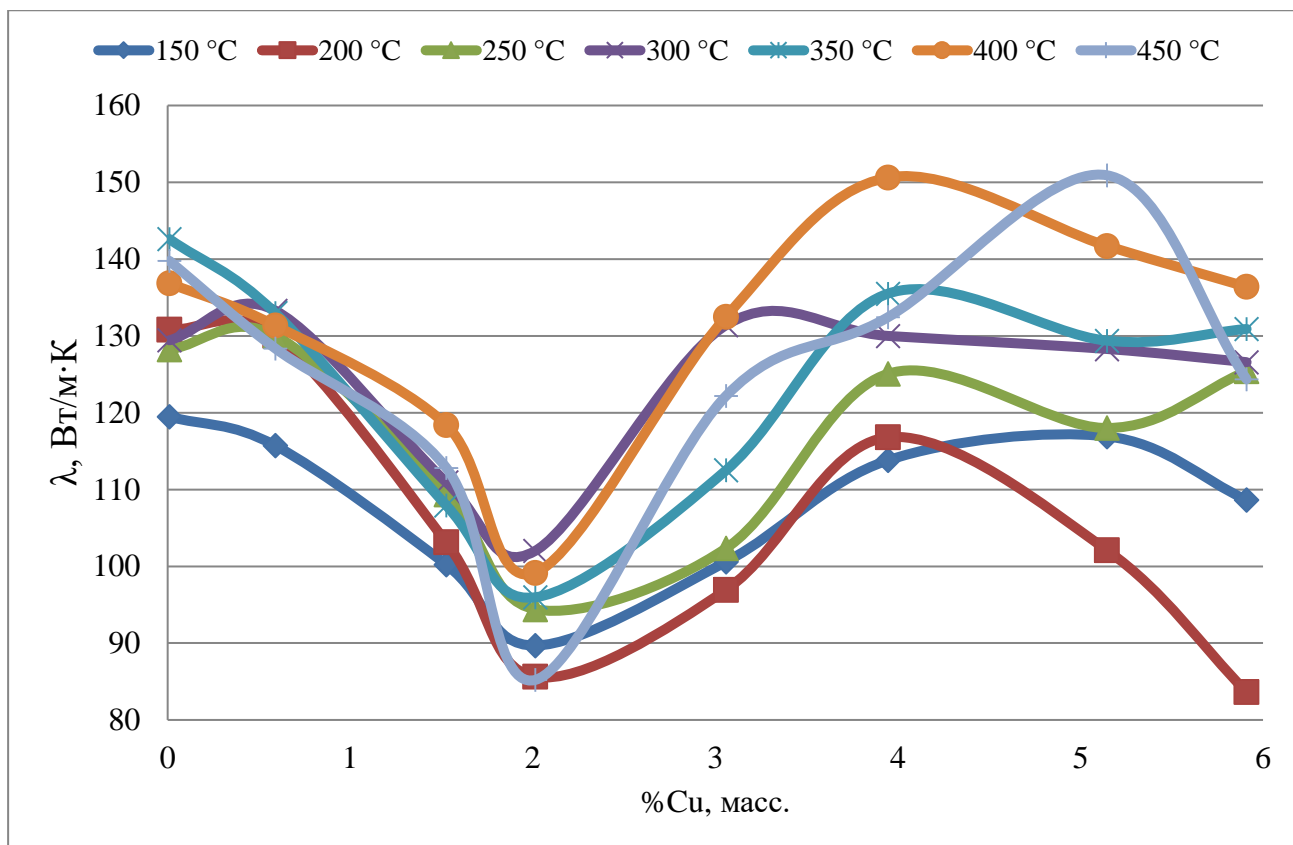


Рис. 36 - Изменение теплопроводности сплавов Al-Mn-Cu в зависимости от температуры нагрева образца

Причина такого поведения теплопроводности рассматриваемого алюминиевого сплава может лежать в появлении новых фаз: отдельные выделения включений Al_2Cu из твёрдого раствора алюминия сильно искажают кристаллическую решётку, затрудняя теплопередачу. Растворение этих включений или поглощение их выделяющейся равномерно эвтектикой приводит к повышению теплопроводности при достижении содержания меди в сплаве 4%.

Установленные закономерности изменения термоэДС от содержания меди или фазового состава можно использовать не только для оперативного контроля качества металла – лома или готового изделия, но и для контроля температурного режима в нагревательных печах при термообработке.

Изменение теплопроводности алюминиевого деформируемого сплава Al-Mn-Cu зависит от фазового состава: равномерное появление эвтектики по всему объёму металла увеличивает теплопроводность по сравнению с одиночными

включениями фазы Al_2Cu , из-за появления которой указанный физический параметр резко падает.

Таблица 8 - Теплопроводность системы сплавов Al-Mn-Cu в зависимости от температуры, Вт/м·К

Температура Сплав	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
Al-1Mn-0Cu	119,48	130,83	128,25	129,43	142,61	136,86	139,77
Al-1Mn-0,5Cu	115,73	130,05	128,22	133,30	133,00	131,35	128,38
Al-1Mn-1,5Cu	100,22	103,13	109,37	110,96	107,94	118,41	112,84
Al-1Mn-2Cu	89,69	85,63	94,41	102,01	95,97	99,16	85,21
Al-1Mn-3Cu	100,60	96,95	102,36	131,41	112,51	132,51	122,20
Al-1Mn-4Cu	113,81	116,80	125,07	130,00	135,51	150,62	132,44
Al-1Mn-5Cu	116,92	102,11	118,01	128,30	129,38	141,72	150,92
Al-1Mn-6Cu	108,64	83,64	125,40	126,58	130,90	136,39	124,35

Данные теплопроводности могут быть использованы при разработке процесса прессования изделий из сплавов алюминия.

4.8 Выводы

1. Экспериментально показано, что термоэдс более чувствительна к изменению содержания меди в сплаве Al-Mn-Cu, чем электропроводность.
2. В исходном состоянии (без отжига и закалки) метод термоэдс позволяет обнаружить присутствие меди в сплаве уже при содержании 0,5%.
3. Различие закономерностей изменения термоэдс и электропроводности в диапазоне концентраций от 0 до 2% Cu объясняется различием физической природы этих свойств: термоэдс более чувствительна к изменению концентрации электронов проводимости при добавлении малых количеств меди в твёрдый раствор и выделению частиц фазы Al_2Cu . Электропроводность понижается без резких перепадов за счёт рассеяния электронов на частицах фазы Al_2Cu .

4. Термоэдс чувствительна к изменению растворимости элемента в твёрдом растворе (даже в том случае, если это не приводит к возникновению дефектов структуры).

5. Все три физических метода – термоэдс, электропроводности и твёрдости - показали свою эффективность при проведении качественного анализа образцов сплава Al-Mn-Cu. При этом, метод термоэдс позволяет определять содержание меди в образце в интервале концентраций от 2 до 6 % в исходном состоянии, и от 1,5 до 5 % - в отожженном состоянии. По виду кривой термоэдс можно судить о появлении зон ГП и эвтектики.

6. Возможности термоэдс позволяют проводить экспресс-контроль состава, контролировать соответствие металла заявленным требованиям, проводить контроль бракованной продукции.

7. На основе экспериментальных данных и регрессионной модели была разработана методика расчета концентраций Cu, Mn и Si для отожженных сплавов.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

5.1 Исследование влияния углерода, марганца и кремния на термоэдс сплавов железа

На металлургических, метизных и машиностроительных заводах часто возникает необходимость оперативного определения состава или марки стали, или чугуна. Применение традиционных химических методов достаточно трудоёмко, требует значительных затрат времени для отбора и специальной подготовки образца, выполнения конкретных операций для проведения анализа. Неразрушающие физические методы контроля позволяют определить марку изделия или его состав при минимуме затрат времени и средств.

Целью исследования является разработка методики, позволяющей определять одновременно содержание трёх элементов для установления марки стали.

Для решения задачи нужно оценить влияние трех элементов – углерода, кремния и марганца - на величину термоэдс опытным путем – измерением интегральной термоэдс в образцах стали, при помощи математического алгоритма рассчитать влияние каждого элемента и при помощи регрессионного анализа выработать методику определения содержания углерода, кремния, марганца в стали и применить полученную методику в условиях действующего производства.

По результатам опытного измерения были получены следующие зависимости величины термоэдс от температуры (см. рисунки 37, 38) [21].

Термоэдс сплавов измерялась при двух состояниях образцов: сразу же после механической обработки и после полного отжига, которому были подвергнуты все целые образцы, в количестве 27 штук (2 образца № 3 и № 11 были сломаны в процессе изготовления).

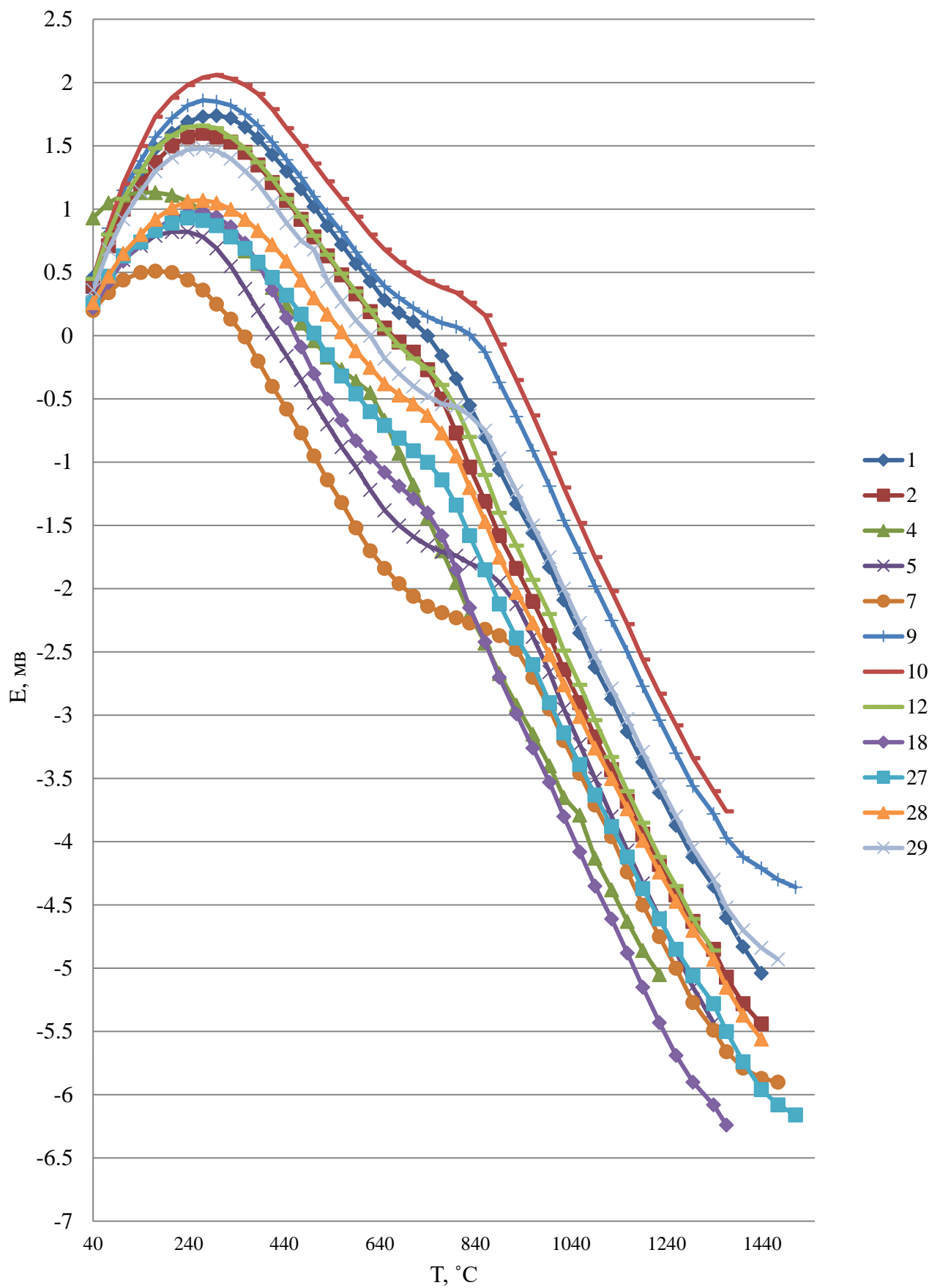


Рисунок 37 - Термоэдс сплавов Fe-C-Si-Mn (% Si < 0,55 %)

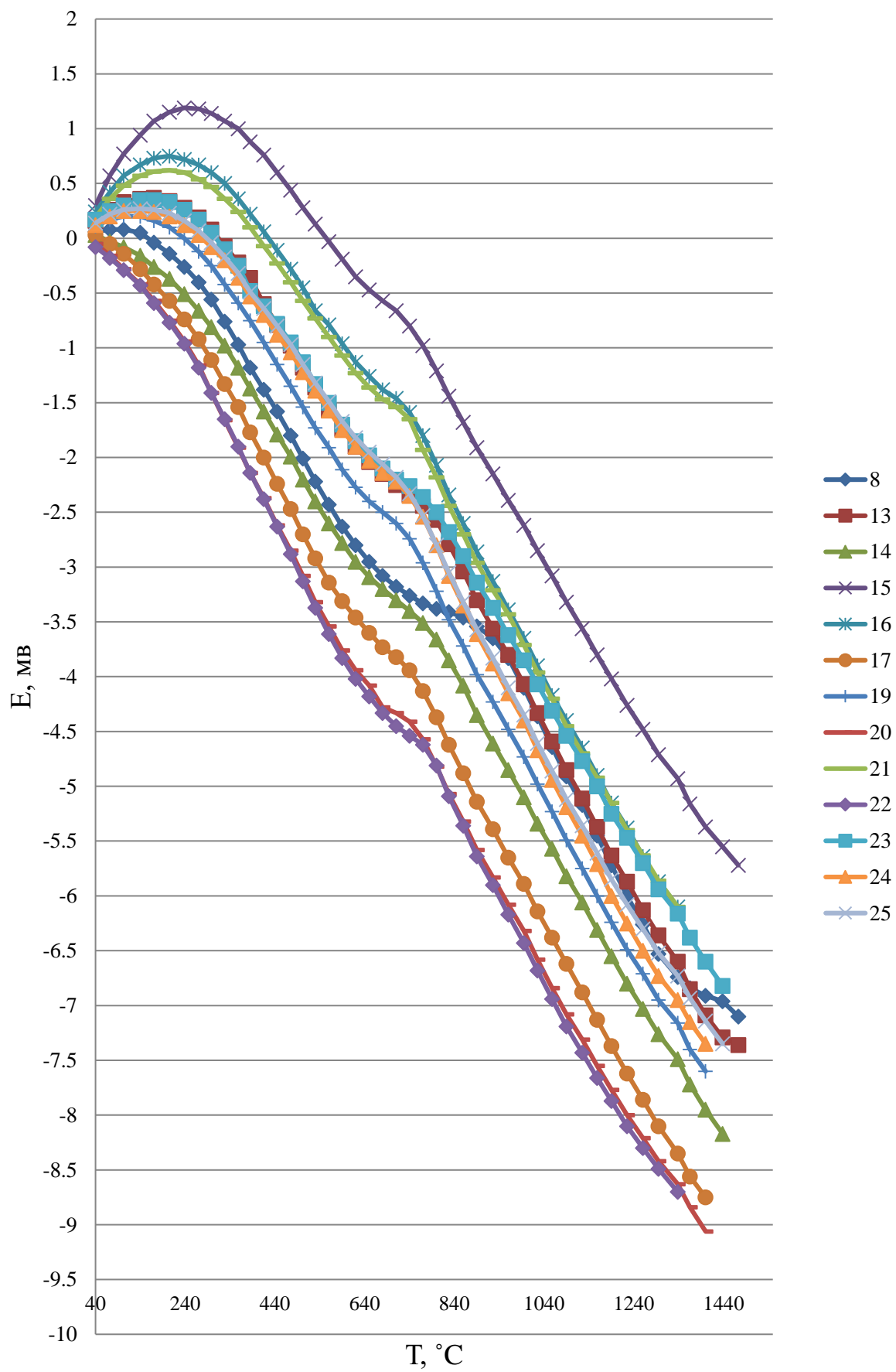


Рисунок 38 - Термоэдс сплавов Fe-C-Si-Mn (% Si < 0,55 %)

Экспериментальные кривые зависимости термоэдс пары сплав железа – сплав ВР-20-Е₁ от температуры – Е₂ для образцов в отожженном состоянии представлены на рисунках 37 и 38.

На рисунке 39 изображена градуировочная кривая термопары ВР-5/20, показывающая изменение температуры в °С от термоэдс. На рисунке 37 изображены кривые для образцов с содержанием кремния менее 0,55 %, а на рисунке 38 – более 0,55 %. Кривые двадцати семи сплавов имеют сложный характер поведения.

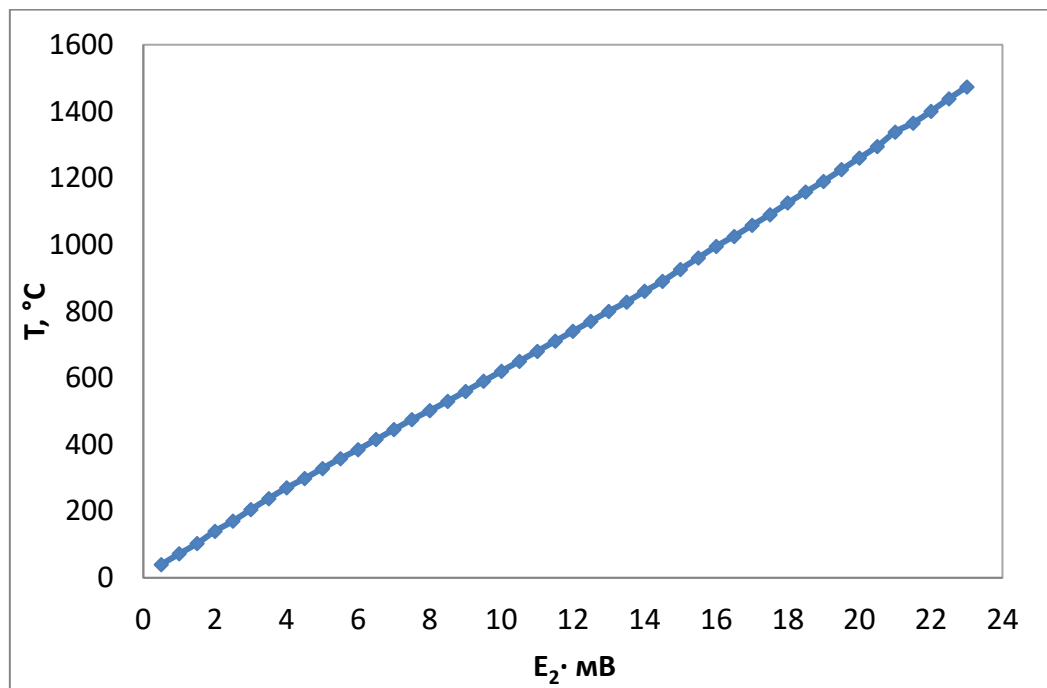


Рисунок 39 - Градуировочная кривая термопары ВР -5/20

Вначале они не линейны и большинство из них (за исключением кривых №№ 14, 17, 20, 22) имеет ярко выраженный максимум в области положительных значений E_1 . Максимальное значение $E_1 = 2,05 \cdot \text{мВ}$ при перепаде температур 300 °С имеет сплав № 10 (C = 0,02 %, Si = 0,10 %, Mn = 0,35 %). После максимума с увеличением перепада температур значения термоэдс сплавов уменьшаются, кривые имеют линейный участок, затем пересекают ось абсцисс и переходят в область отрицательных значений E_1 . При дальнейшем увеличении перепада температур для всех кривых характерно наличие перегиба, после которого зависимость термоэдс сплава от температуры снова имеет линейный характер.

Для кривых №№ 5,6,7,8,9,10,29 характерно наличие довольно продолжительного и плавного перехода от первого линейного участка ко второму. Во всех этих сплавах содержание углерода не превышает 0,052 %, содержание марганца изменяется в довольно узких пределах от 0,081 до 0,35 %, в то же время содержание кремния колеблется значительно – от 0,085 до 0,81 %. Наклон прямых участков у кривых после точек перегиба различный. Ряд кривых при высоких перепадах температур 1230 °С снова имеет нелинейный характер зависимости термоэдс от температуры (№№ 1, 2, 6, 7, 8, 9, 13, 15, 17, 18, 19, 24 ÷ 29). Наибольшие значения термоэдс имеют сплавы №9 и 10 (на графике они занимают крайне правое положение). Для этих сплавов характерно одинаково низкое содержание углерода (0,02 %) и кремния (0,085 – 0,10 %) и значительно изменяющееся содержание марганца – в сплаве № 9 – 0,17%, а в № 10 – 0,35%. Кривые, не имеющие максимума в положительной области значений термоэдс, имеют большое содержание углерода и кремния. Кривые сплавов №20 и 22 находятся наиболее низко: содержание углерода и кремния в них составляет – в сплаве № 20 соответственно 0,71 и 1,22 %, в сплаве №22 – 1,18 и 1,16 %. Сплав №9, содержание примесей в котором невелико: углерода – 0,02%, кремния – 0,085% и марганца – 0,17 %, использовался в работе как эталонный, с его помощью изучалось влияние примесей на термоэдс железа. На рисунке. 40 приведена кривая температурной зависимости термоэдс данного сплава.

Необходимо отметить, что точность определения координат характерных точек различна: с большей точностью определяются точки Г, А и Д и с значительно меньшей – Б, В, Е и Ж, что происходит вследствие плавного характера кривых интегральных термоэдс изучаемых сплавов. Из рисунков 33, 34 видно, что значения координат претерпевают значительные изменения с изменением состава сплавов. Наибольшие перемещения имеет точка пересечения кривой с осью абсцисс – точка Г: максимальное значение E_2 составляет 14,4·мВ (сплав № 10), а минимальное – 0,6·мВ (сплав № 17), т.е. $\Delta E_2^Г = 13,8 \cdot \text{мВ}$.

Для других точек это изменение значительно меньше: $\Delta E_2^А = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, $\Delta E_2^Б = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, $\Delta E_2^В = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, $\Delta E_2^Д = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, $\Delta E_2^Е = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, $\Delta E_2^Ж = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ В}$.

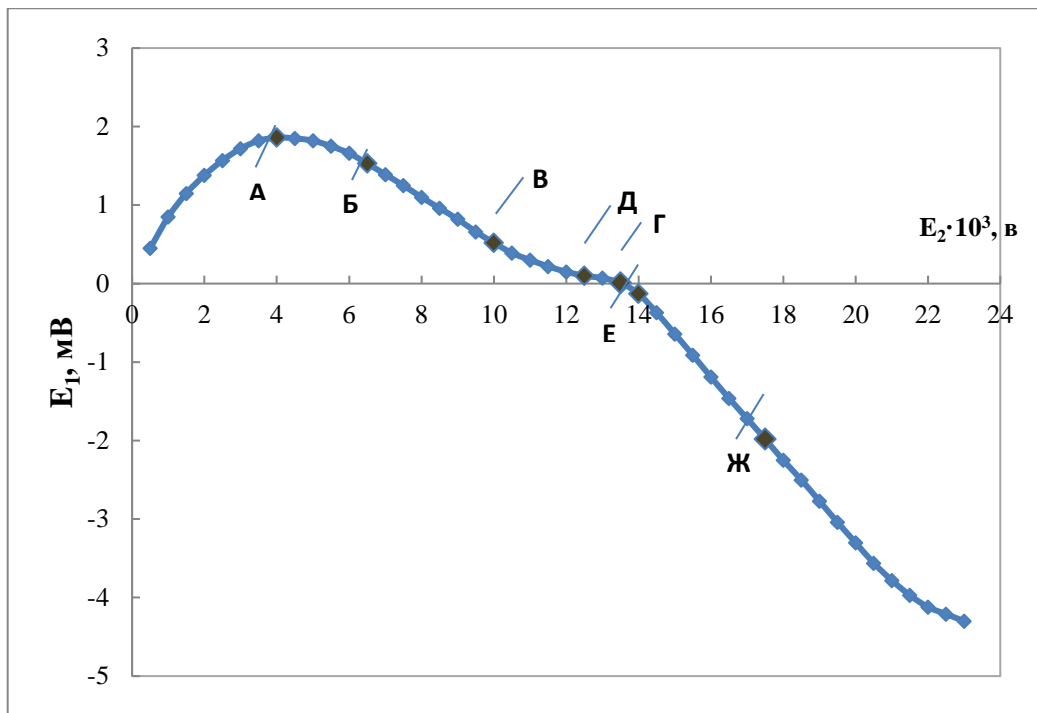


Рисунок 40 - Кривая температурной зависимости термоэдс сплава №9

Если из рассматриваемых сплавов выделить следующие 7: 5,7,8,9,10,29, т.е. такие, у которых содержание углерода не превышает 0,09%, а содержание кремния и марганца лежит соответственно в следующих интервалах: $0,085 \div 0,81\%$ и $0,081 - 0,35\%$, то значения ΔE_1 уменьшаются для всех точек, значения ΔE_2 для точек А,Б,В,Ж сохраняются, а для точек Г,Д,Е уменьшаются, причем для последних двух значительно и составят: $\Delta E_2^Д = 1,0 \cdot \text{мВ}$ и $\Delta E_2^Е = 1,6 \text{ мВ}$.

Таким образом для остальных сплавов, содержание углерода в которых изменяется от 0,18 до 1,18%, точка перегиба кривых термоэдс лежит в довольно узком интервале перепадов температур – 695°C ($11,2 \cdot 10^{-3}\text{В}$) \div 750°C ($12,2 \cdot 10^{-3}\text{В}$), а с учётом температуры свободных концов термопары эти температуры будут соответственно равны 715°C (988 К) и 770°C (1043 К).

На рисунке 41 а - в приведены кривые сплавов, с помощью которых изучалось влияние изменения содержания углерода на термоэдс железа, т.е. состав их подобран таким образом, что при изменении содержания углерода содержание марганца и кремния не изменяется совсем, или изменяется незначительно. Это сплавы № 1,2,4,9,14,17,18,19,21,22,23. Содержание углерода в них изменяется в пределах от 0,02 до 1,18 %. Из графиков видно, что на

поведение кривых большое влияние оказывает уровень содержания кремния в сплавах. Сплавы №№ 1,2,4,9 содержат кремний в пределах 0,09 – 0,18%, №№15, 18,21 – 0,31-0,36%, №№ 19,23 – 0,67÷0,70%, №№14,17,22 – 1,03÷1,16%. На рисунке 37 а представлены кривые 1,2,4,9, которые характеризуют влияние добавления углерода к железу при низком содержании кремния.

При увеличении содержания углерода с 0,02 до 1,11% максимальное значение термоэдс E_1 уменьшается с 1,85·мВ до 1,18·мВ, причем перепад температур, соответствующий максимальному значению термоэдс, смещается в область более низких значений с 293 °С (4,4·мВ) для сплава №1 до 255°С (3,8·мВ) для сплава №4. Точка пересечения кривых с осью абсцисс для сплава №9 будет равна 840 °С (13,5·мВ), для сплава №2 - 670°С (10,7·мВ) и для сплава №4 – 590 °С (9,40·мВ). Из совместного рассмотрения кривых 1 и 4 видно следующее. При добавлении углерода в сплав железа его термоэдс уменьшается и с ростом перепада температур это различие увеличивается, достигая максимального значения $\Delta E_1^{1-4}=0,76\cdot\text{мВ}$ при $E_2 = 5,0\cdot\text{мВ}$ (330°С), или в пересчёте на 1%С – 0,83·мВ. Затем ΔE_1^{1-4} стабилизируется на уровне (0,62 – 0,64)·мВ и остаётся постоянной до $E_2 = 10,0\cdot\text{мВ}$ (625°С), далее несколько уменьшается и снова начинает расти, достигая максимального значения 0,9·мВ при $E_2 = 14,0\cdot\text{мВ}$ (870°С), что в пересчёте на 1%С составит 0,98·мВ.

При дальнейшем повышении температуры, ΔE_1^{1-4} уменьшается, принимая значение 0,7·мВ при $E_2 = 21,0\cdot\text{мВ}$ (1330 °С). Рассмотрим кривые 1 и 9. Если до температуры $E_2 = 11,0\cdot\text{мВ}$ (790 °С) изменение термоэдс, вызванное изменением содержания углерода на 0,17 %,составит около 0,55·мВ/%, то выше температуры $E_2 = 14,0\cdot\text{мВ}$ (870 °С) оно будет уже равно 3,40 – 3,50·мВ, т.е. резко увеличится. Для сплавов № 2 и 9 эти приращения термоэдс будут соответственно равны – 0,75·и 2,5 – 2,6·мВ/%, а для сплавов №4 и 9 – 0,65·и 1,3 – 1,4·мВ/%. Таким образом, влияние углерода увеличивается при высоких температурах, причем при более низком его содержании это влияние сильнее.

На рисунке 41 б представлена зависимость термоэдс от углерода при более высоком содержании кремния в сравниваемых сплавах (0,31 – 0,36 %).

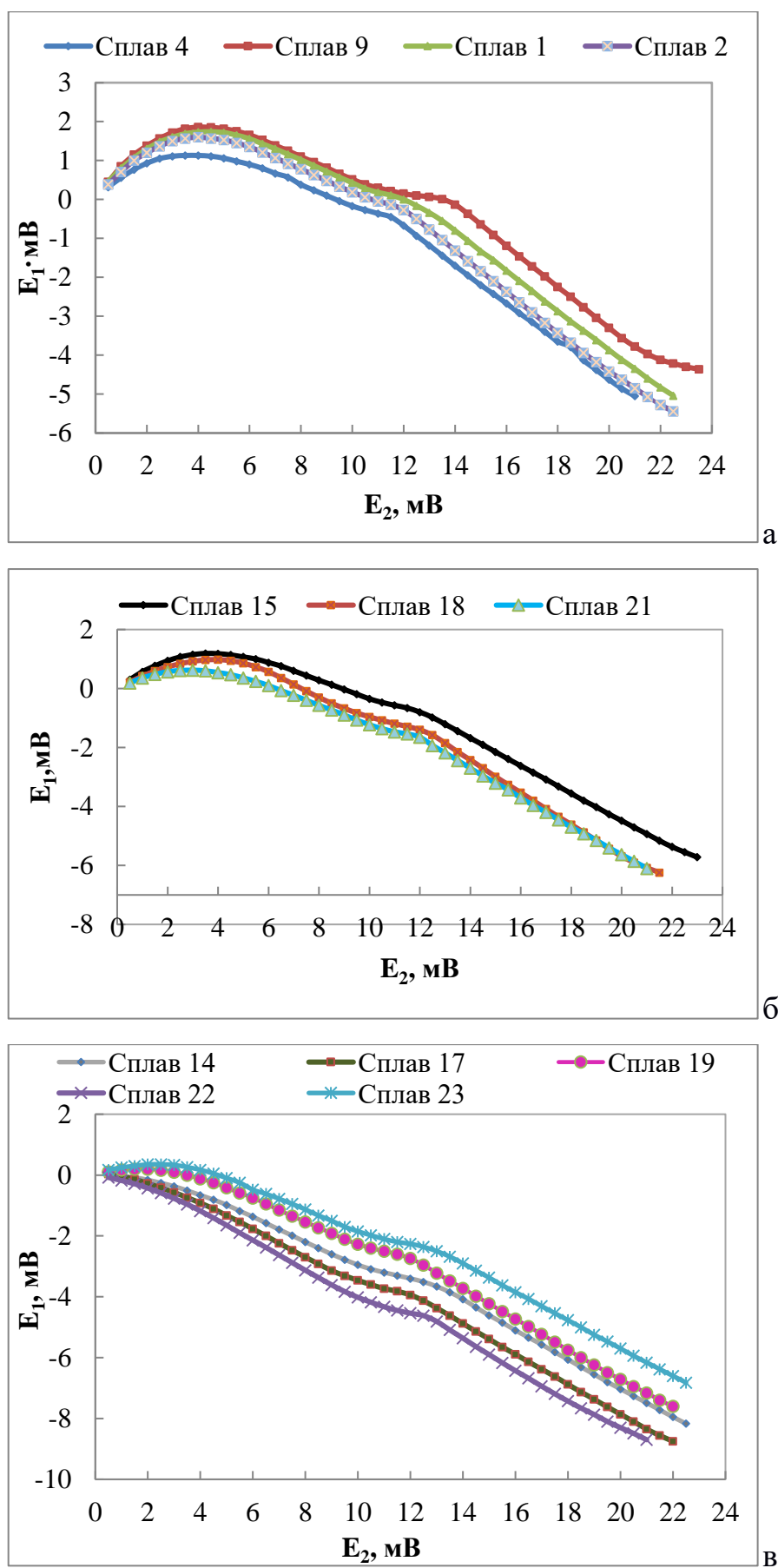


Рисунок 41 - Влияние изменения содержания углерода на термоэдс

Характер влияния углерода сохраняется: при увеличении его содержания в сплаве термоэдс уменьшается, т.е. кривая смещается вниз. Рассмотрим сплавы №15 и 21. Различие в содержании углерода для них составит 0,66 %. Изменение термоэдс ΔE_1^{15-21} с ростом температуры увеличивается до температуры $E_2 = 7,0 \cdot \text{мВ}$ (450°C) и сохраняется на уровне $1,3 \cdot \text{мВ}$ до температуры $E_2 = 11,0 \cdot \text{мВ}$ (690°C). При температурах выше $E_2 = 14,0 \cdot \text{мВ}$ (870°C) ΔE_1^{15-21} увеличивается и составляет $(1,7 - 1,75) \cdot \text{мВ}/\%$. Характер поведения кривой №18 подтверждает ранее сделанный вывод о том, что при более низких содержаниях углерода их влияние при температурах выше $E_2 = 14,0 \cdot \text{мВ}$ (870°C) увеличивается более сильно.

На рисунке 41 в представлены кривые сплавов, которые характеризуются ещё более высоким содержанием кремния: для № 19 и 23 – 0,67-0,70% и для №№14, 17 и 22 – 0,98-1,16%. Кривые с большим содержанием кремния сдвигаются вниз и влево, причем №14, 17 и 22 практически целиком находятся в области отрицательных значений термоэдс. Характер влияния углерода и при этих двух уровнях содержания кремния остаётся прежним: при увеличении его содержания термоэдс сплава уменьшается и кривая смещается вниз и влево.

Рассмотрим сплавы №19 и 23. ΔE_1^{23-19} изменяется следующим образом (в пересчёте на 1%): при увеличении температуры – растёт, достигая значения $0,8 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 8,0 \cdot \text{мВ}$ (510°C), затем стабилизируется на этом уровне до температуры $E_2 = 11,5 \cdot \text{мВ}$ (710°C), после которой снова увеличивается, принимая значения при $E_2 = 14,0 \cdot \text{мВ}$ (870°C) – $1,6 \cdot \text{мВ}/\%$ и при $E_2 = 20,5 \cdot \text{мВ}$ (1295°C) – $2,0 \cdot \text{мВ}/\%$. При рассмотрении трёх других сплавов, нужно отметить, что сплав №22 содержит в своём составе несколько большее количество кремния: на 0,18% больше, чем в №14 и на 0,13% - чем в №17. Характер влияния углерода на термоэдс железа и при высоком содержании кремния сохраняется.

Вышерассмотренные графики дают возможность сделать следующие выводы:

- а) добавление углерода к сплаву снижает его термоэдс;
- б) влияние углерода различно при различных температурах;

в) при различных уровнях содержания кремния (до 1,2 %) качественный характер влияния углерода на термоэдс сохраняется [88].

На рисунках 42 а - б представлены кривые температурной зависимости термоэдс сплавов №№ 1, 10, 19, 25, 26, 27, 28, характеризующие влияние изменения содержания марганца на термоэдс сплавов железа. Из 27 сплавов таблицы 2 можно выбрать 7 сплавов, рассматривая которые, можно установить непосредственное влияние на термоэдс изменений в содержании марганца.

Рассмотрим сплавы №27 и 28. Они характеризуются следующим составом: углерод – 0,18 и 0,21%, кремний – 0,36 и 0,35 % и марганец – 0,47 и 0,72%, т.е. содержание углерода и кремния в них практически одинаково, а в сплаве №28 марганца на 0,25% больше, чем в сплаве №27. Кривые имеют одинаковый характер поведения. Максимальное значение $E_1^{28} = 1,07 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 4,0 \cdot \text{мВ}$ (270°C), а $E_1^{27} = 0,93 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 3,6 \cdot \text{мВ}$ (240°C). Кривые пересекают ось абсцисс в следующих точках: №28 в точке $E_2 = 9,1 \cdot \text{мВ}$ (575°C), №27 – $E_2 = 8,0 \cdot \text{мВ}$ (510°C). При низких температурах до $E_2 = 1,2 \cdot \text{мВ}$ (85°C) увеличение содержания марганца не вызывает изменение термоэдс сплава. При более высоких температурах проявляется влияние марганца: оно увеличивается с ростом температур и достигает значения $1,52 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2 = 16,0 \cdot \text{мВ}$ (990°C) и стабилизируется на этом уровне.

Сплавы №№ 9 и 10 характеризуются более низкими по сравнению со сплавами №27 и 28 содержаниями углерода и кремния: соответственно – 0,02 и 0,02% и 0,085 и 0,10%. Кривые этих сплавов смещены вверх и вправо. В сплаве №10 на 0,18% марганца больше, чем в сплаве №9. Характер поведения этих кривых одинаковый. Максимальное значение термоэдс для сплава №10 – $E_1^{10} = 2,06 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 4,4 \cdot \text{мВ}$ (290°C), для сплава №9 – $E_1^9 = 1,85 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 4,3 \cdot \text{мВ}$ (285°C). При низких значениях температур до $E_2 = 1,1 \cdot \text{мВ}$ (80°C) увеличение содержания марганца на 0,18% не вызывает изменения в значении термоэдс ($\Delta E_1^{9-10} = 0$). Затем выше этой температуры ΔE_1^{9-10} становится больше нуля и увеличивается с увеличением температуры, достигая значения $1,44 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2 = 6,5 \cdot \text{мВ}$ (425°C) и максимального значения $1,67 \cdot \text{мВ}$ при $E_2 = 14,5 \cdot \text{мВ}$ (900°C).

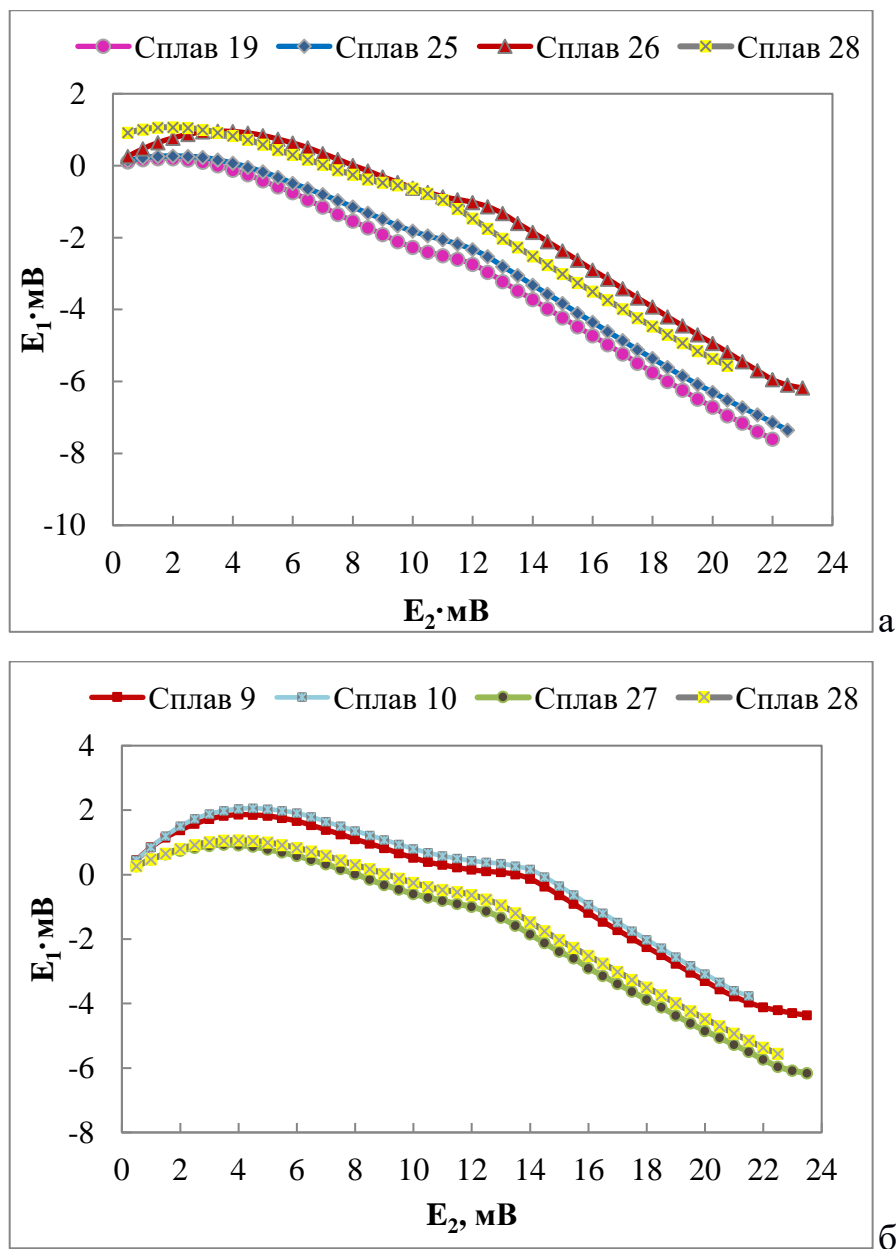


Рисунок 42 - Влияние изменения содержания марганца на термоэдс

Состав сплава №26 незначительно отличается от сплава №27, поэтому он имеет температурную кривую термоэдс, мало отличающуюся от кривой сплава №27. Сравнительная оценка влияния марганца на термоэдс совпадает с уже приведённым выше сравнением сплавов №27 и 28.

Сплавы №19 и 25 имеют более высокое содержание углерода и кремния и более значительное различие в содержании марганца, которое составляет 0,4%. Видимо, этим и объясняется тот факт, что для этой пары сплавов и при низких температурах наблюдается различие в значениях термоэдс. В то же время в

остальном характер влияния марганца остаётся таким же, как и в уже рассмотренных случаях. При увеличении температур приращение термоэдс, вызванное увеличением содержания марганца в сплаве, ΔE_1^{25-19} увеличивается, достигает своего максимального значения $11,3 \cdot \text{мВ}$ (685°C), затем несколько снижается и после температуры $E_2 = 13,0 \cdot \text{мВ}$ (810°C) сохраняется почти постоянным и равным $1,0 \cdot \text{мВ}$.

О влиянии марганца можно сделать следующие выводы:

- а) увеличение содержания марганца увеличивает термоэдс сплава, т.е. марганец оказывает обратное действие по отношению к влиянию углерода;
- б) при малых изменениях содержания (до 0,2 %) при низких температурах марганец практически не влияет на термоэдс сплава;
- в) влияние марганца изменяется с увеличением температуры [88].

На рисунках 43 а – в приведены кривые температурной зависимости термоэдс тех сплавов, с помощью которых изучалось влияние изменения содержания кремния на термоэдс железа. Рассмотрим характер этого влияния, разбив сплавы на группы по содержанию в них углерода.

На рисунке 43 а даны кривые сплавов №№ 7,8,9, которые характеризуются низким содержанием углерода – $0,02 \div 0,033\%$. Следует отметить довольно значительное колебание содержания марганца в этих сплавах: от 0,081 до 0,22 %. Добавление кремния значительно уменьшает термоэдс сплавов: кривые сплавов, более богатых кремнием, расположены на графике левее и ниже.

При увеличении содержания кремния с 0,085 до 0,81% максимальное значение термоэдс E_1 уменьшается с $1,85 \cdot \text{мВ}$ до $1,85 \cdot \text{мВ}$ до $0,1 \cdot \text{мВ}$, причем перепад температур, соответствующий этому значению, значительно смещается в область низких температур с $E_2 = 4,3 \cdot \text{мВ}$ (285°C) для сплава №9 до $E_2 = 1,3 \cdot \text{мВ}$ (90°C) для сплава №8. Точка пересечения кривой с осью абсцисс так же сильно смещается влево.

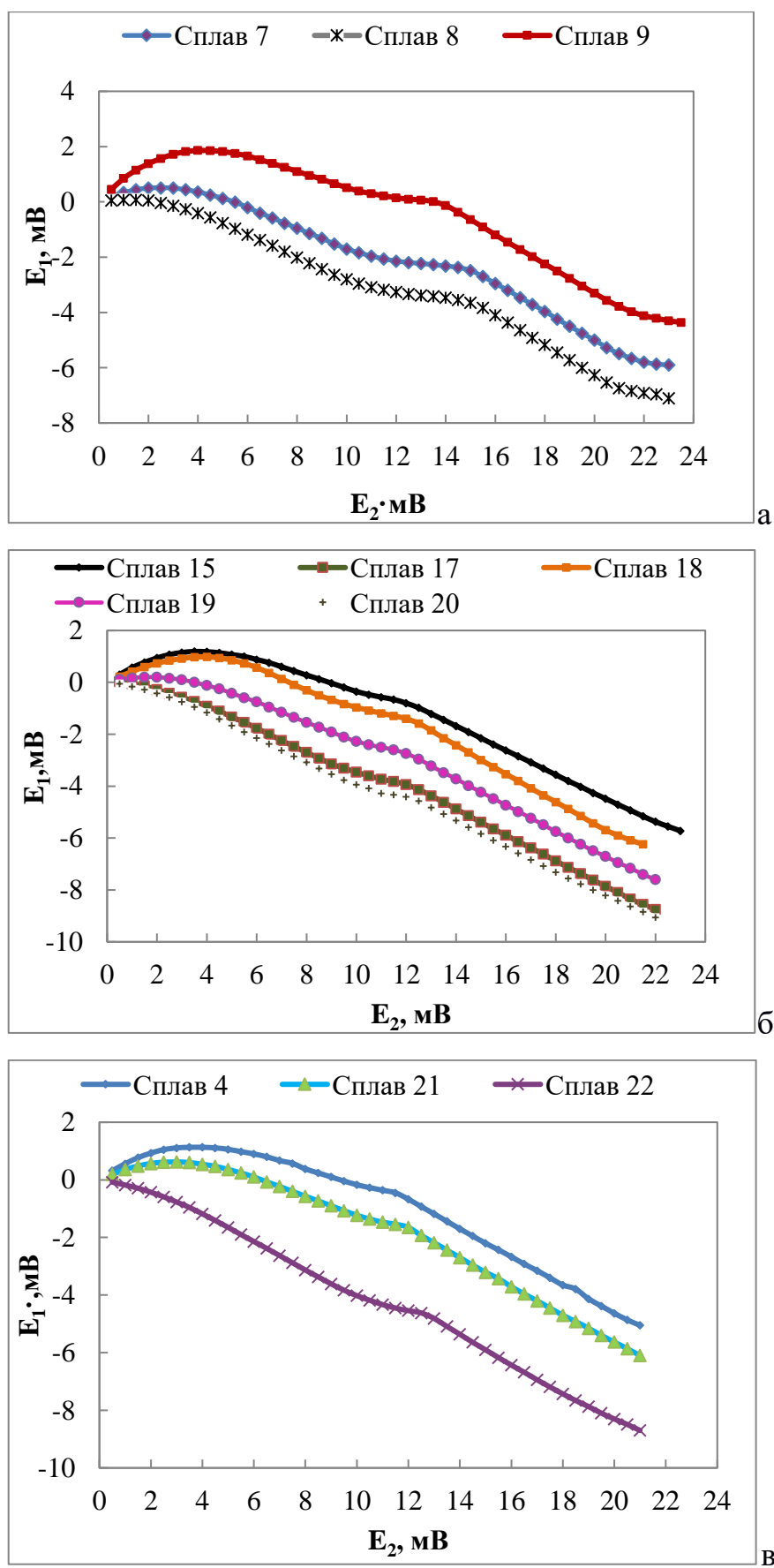


Рисунок 43 - Влияние изменения содержания кремния на термоэдс

Приращение термоэдс при прибавлении в сплав кремния для кривых №8 и 9 (ΔE_1^{8-9}) с ростом температуры значительно изменяется: вначале очень резко растёт, потом этот рост замедляется и ΔE_1^{8-9} достигает своего максимального значения $4,75 \cdot \text{мВ} / \%$ при $E_2 = 13,0 \cdot \text{мВ}$ (810°C), затем следует падение до величины $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ мВ} / \%$ при $E_2 = 15,5 \cdot \text{мВ}$ (960°C), после чего изменение величины приращения термоэдс при изменении термоэдс практически не происходит. Если из этих сплавов составить другие пары и сосчитать изменение термоэдс при увеличении содержания кремния (в расчете на 1%), то характер поведения ΔE_1 для них будет аналогичен, причем разброс максимальных значений при $E_2 = 13,0 \cdot \text{мВ}$ (810°C) составит $1,2 \cdot \text{мВ}$, а после $E_2 = 15,5 \cdot \text{мВ}$ (960°C), где разброс уменьшается до $0,3 \cdot \text{мВ}$, разброс значений около $E_1 = 4,0 \cdot \text{мВ}$ укладывается в область $(0,4 \cdot \text{мВ}) \div (-0,3 \cdot \text{мВ})$. Принимая во внимание значительное расхождение по содержанию в сплавах марганца и возможные ошибки при анализе и измерении, можно считать, что при малых содержаниях углерода характер влияния кремния не зависит от его содержания (в пределах до 0,81%).

На рисунке 43 б приведены кривые сплавов для изучения влияния кремния при двух различных уровнях содержания углерода: 0,41 – 0,44% (№15 и 17) и $0,70 \div 0,73\%$ (№№ 18,19,20). Характер влияния кремния при этих содержаниях углерода сохраняется: он уменьшает термоэдс сплавов, сдвигая кривые влево и вниз, причем влияние углерода так же сохраняется (см. №15 и 17, №15 и 18). Рассмотрим сплавы №15 и 17. Различие в содержании кремния для них составит 0,72%. Изменение величины приращения термоэдс (ΔE_1^{15-17}) при увеличении будет следующим: сначала резкий рост до значения $4,3 \cdot \text{мВ} / \%$ при $E_2 = 9,0 \cdot \text{мВ}$ (570°C), а затем медленное увеличение до значения $4,7 \cdot \text{мВ} / \%$ при $E_2 = 22,0 \cdot \text{мВ}$ (1400°C).

Из совместного рассмотрения сплавов №18 и 20 также видно, что увеличение содержания кремния значительно уменьшает термоэдс. Влияние кремния увеличивается с ростом температуры, достигая максимального значения $\Delta E_1^{18-20} = 3,55 \cdot \text{мВ} / \%$ при $E_2 = 11,0 \cdot \text{мВ}$ (685°C). С дальнейшим ростом температуры

влияние кремния медленно падает до величины $3,0 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2=21,5 \cdot \text{мВ}$ (1365°C).

Рассмотрим группу сплавов с высоким содержанием углерода ($1,10 - 1,18\%$), в которой содержание кремния изменяется от $0,18$ до $1,16\%$ (рисунок 37). Кривые двух сплавов №4 и 21 с меньшим содержанием кремния лежат как в области положительных значений термоэдс (E_1), так и в области отрицательных значений. Кривая сплава №22 ($1,16\%$ кремния) целиком лежит в области отрицательных значений термоэдс. Качественный характер влияния кремния на термоэдс таким образом сохраняется и при высоком содержании углерода в сплаве. С ростом температуры влияние кремния увеличивается $\Delta E_1^{18-20}=3,55 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2=11,0 \cdot \text{мВ}$ (685°C). С дальнейшим ростом температуры влияние кремния медленно падает до величины $3,0 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2=21,5 \cdot \text{мВ}$ (1365°C).

Рассмотрим группу сплавов с высоким содержанием углерода ($1,10-1,18\%$), в которой содержание кремния изменяется от $0,18$ до $1,16\%$ (рисунок 39 в). Кривые двух сплавов №4 и 21 с меньшим содержанием кремния лежат как в области положительных значений термоэдс (E_1), так и в области отрицательных значений. Кривая сплава №22 ($1,16\%$ кремния) целиком лежит в области отрицательных значений термоэдс. Качественный характер влияния кремния на термоэдс таким образом сохраняется и при высоком содержании углерода в сплаве. С ростом температуры влияние кремния увеличивается (ΔE_1^{4-22}), достигая максимального значения $4,1 \cdot \text{мВ}/\%$ при $E_2=12,0 \cdot \text{мВ}$ (745°C), затем несколько снижается и при дальнейшем увеличении температуры практически остаётся неизменным - $\Delta E_1^{4-22}=3,75 \cdot \text{мВ}/\%$.

Из вышеизложенного следует, что:

- а) кремний является примесью, наиболее сильно влияющей на термоэдс сплавов железа;
- б) добавление кремния, так же как и углерода, снижает термоэдс сплава;
- в) влияние кремния увеличивается с ростом температуры, сохраняя высокий уровень влияния во всем исследованном интервале температур;

г) при различных уровнях содержания углерода (до 1,2%) качественный характер влияния кремния на термоэдс сохраняется [88].

5.2 Статистический анализ термоэдс сплавов железа

Термоэдс является аддитивным свойством: для точного расчета термоэдс сплава необходимо учесть влияние каждого элемента, входящего в состав сплава. Математическим инструментом, позволяющим количественно оценить влияние большинства примесей на термоэдс стали, является линейная регрессия.

Уравнение линейной регрессии записывается следующим образом:

$$f(x, b) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k, \quad (20)$$

где b_j - коэффициенты регрессии; x_j - факторы модели; k - количество факторов модели.

Использование уравнений линейной регрессии для расчета коэффициентов влияния элементов на термоэдс железа предполагается при наличии измеренных опытным путем зависимостей термоэдс от температуры для сталей с известным химическим составом. По графикам зависимостей выбирались точки максимума и минимума термоэдс. Минимумом считается точка, пересекающая ось абсцисс. Для вышеописанных сплавов железа точка максимума соответствует точке А - для расчёта берётся значение абсциссы и ординаты. Минимум соответствует точке Г - используется значение при нулевой температуре. Указанные координаты были подобраны таким образом, чтобы выбрать определенную область, в которой термоэдс линейно зависит от температуры, при этом кривые зависимостей термоэдс для исследуемых сплавов не должны накладываться друг на друга (см. таблицу 9). Для расчёта влияния примесей использован регрессионный анализ. Для каждого сплава составили систему из трёх уравнений линейной регрессии:

$$\begin{aligned} E_{X=A} &= a_0 + a_1Si + a_2Mn + a_3C, \\ E_{Y=A} &= a_0 + a_1Si + a_2Mn + a_3C, \\ E_{X=\Gamma} &= a_0 + a_1Si + a_2Mn + a_3C, \end{aligned} \quad (20)$$

Математический анализ показал, что вычисление концентраций на основе массива данных, включающего все сплавы, приводит к большой погрешности в определении углерода и марганца – 0,59% и 0,26%, соответственно [88].

Таблица 9 - Координаты характеристических точек сплавов

№ сплава	А		Г		№ сплава	А		Г
	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^Г , мВ			X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^Г , мВ
1	5,00	1,72	12,00		17	-	-	0,60
2	4,50	1,57	10,70		18	4,00	0,98	7,30
4	4,00	1,27	9,40		19	2,50	0,17	3,40
5	3,50	0,82	6,60		20	-	-1,04	-
7	2,50	0,52	5,50		21	3,00	0,63	6,30
8	1,50	0,10	2,20		22	-	-1,17	-
9	4,50	1,85	13,50		23	2,50	0,38	4,80
10	4,50	2,06	14,40		24	2,00	0,25	4,20
12	4,00	1,67	10,70		25	2,00	0,27	4,30
13	2,50	0,36	4,80		26	3,50	0,97	8,00
14	0,50	0,03	1,00		27	3,50	0,93	8,00
15	4,00	1,17	8,80		28	4,00	1,07	9,10
16	3,00	0,73	6,70		29	4,00	1,50	9,80

Но позволяет определять кремний с точностью 0,08% во всем интервале концентраций изученных сплавов. Для того чтобы математическая модель с максимальной точностью рассчитывала химический состав одновременно по трём примесям, необходимо чтобы содержание одной из них изменялось минимально, при этом смещение характеристических точек от сплава к сплава должно быть плавное и последовательное, в узком интервале значений. Исходя из этих ограничений выбрано три группы сплавов: первая группа – сплавы №№ 1,2,10,12 (примерно 0,10% Si); вторая - №№ 7,18,27,28 (0,35% Si); третья - №№ 19,23,24,25 (0,65% Si)[82]. В табл. 10 приведены коэффициенты линейной регрессии для каждой группы сплавов (расчёт приведён в Приложении 3).

Таблица 10 - Коэффициенты уравнений линейной регрессии

	Группа 1			Группа 2			Группа 3		
	№№ 1, 2, 10, 12			№№ 7, 18, 27, 28			№№ 19, 23, 24, 25		
	X ^A	Y ^A	X ^Г	X ^A	Y ^A	X ^Г	X ^A	Y ^A	X ^Г
a ₀ , мВ	11,54	1,10	11,45	2,70	1,09	8,18	-3,72	-1,09	-1,41
a ₁ , мВ/%	-3,10	-0,49	-5,28	1,56	0,27	0,23	0,43	-0,22	-1,77
a ₂ , мВ/%	-44,11	3,22	-6,98	-0,88	-1,19	-6,00	9,05	1,96	7,89
a ₃ , мВ/%	-7,33	1,84	10,74	1,78	0,48	4,13	-0,52	0,37	2,62

Решив систему уравнений для каждой характеристической кривой, получили расчётные концентрации примесей, которые полностью совпали с содержанием углерода, кремния и марганца в изучаемых сплавах. По коэффициентам линейной регрессии видно, что сильнее всего на термоэдс железа влияет кремний, менее всего – углерод.

Полученные результаты позволили предложить оперативный метод контроля сталей, который заключается в измерении динамической интегральной термоэдс либо охлаждением пробы, отобранной из жидкой ванны, либо нагревом твёрдой пробы до температуры температурах горячего электрода, не превышающей 900 °С [88].

Для того, чтобы проверить, возможно ли использовать метод термоэдс в промышленных условиях, и одновременно определять содержание углерода, кремния и марганца при помощи уравнений линейной регрессии была измерена серия образцов доэвтектоидной стали Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ). Образцы отбирались на участке внепечной обработки стали вакуумным пробоотборником. В образцах АЭМЗ измерение перепада температур между горячим и холодным электродом осуществлялся при помощи платиновой термопары типа R. Зависимость термоэдс от температуры в интервале от 60 до 180 °С для образцов АЭМЗ имеет следующий вид (см. рисунок 44).

Химический состав образцов определен рентгеновским спектрометром Ariel (см. таблицу 11).

Таблица 5 – Химический состав образцов АЭМЗ, % масс.

№ сплава	C	Si	Mn
5	0,18	0,16	0,60
6	0,26	0,16	0,57
7	0,16	0,15	0,58

Для расчета коэффициентов линейной регрессии брались координаты точек минимума и максимума. Полученные на их основе уравнения линейной регрессии имеют вид:

$$\begin{cases} -0,103 = 0,013[C] + 0,771[Si] - 0,399[Mn] \\ -0,144 = 0,106[C] + 0,968[Si] - 0,569[Mn] \\ -0,203 = 0,130[C] + 1,649[Si] - 0,872[Mn] \end{cases}$$

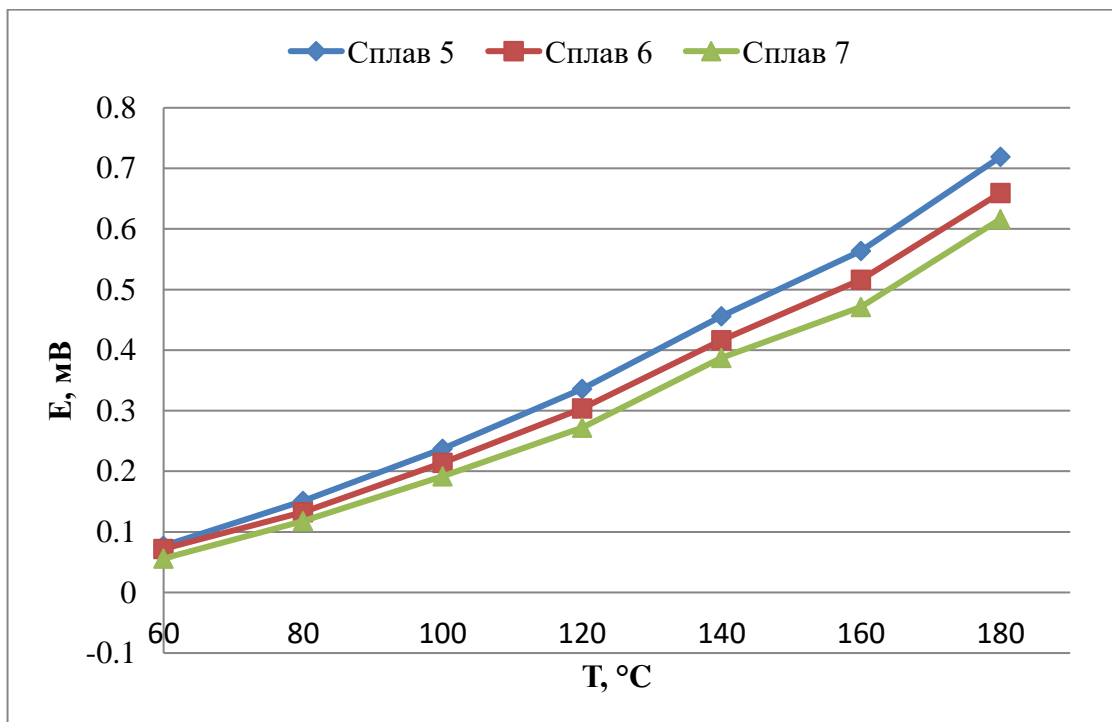


Рисунок 44 - Зависимость термоэдс от температуры образцов АЭМЗ

Расчёт концентраций углерода, кремния и марганца показал следующие результаты (см. таблицу 11). Абсолютная ошибка составила не более 0,04%, что является хорошим показателем.

Таблица 11 – Сравнение расчётных концентраций образцов с химическим составом

№ сплава	Химический состав, % масс.			Расчётные концентрации, % масс.			Δ		
	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn
5	0,18	0,16	0,60	0,19	0,16	0,62	0,01	0,00	0,02
6	0,26	0,16	0,57	0,24	0,15	0,53	0,02	0,01	0,04
7	0,16	0,15	0,58	0,16	0,15	0,55	0,00	0,00	0,03

Таким образом, метод измерения термоэдс позволяет одновременно определять концентрации углерода, кремния и марганца в доэвтектоидной стали в промышленных условиях.

Для того, чтобы пользоваться этим методом в условиях другого производства или для анализа стали другого состава, необходимо следовать следующей методике измерения.

5.3 Методика определения содержания C , Si, Mn, в стали

Методика основана на определении зависимости термоэдс образца от химического состава. Измерения проводятся при постоянной температуре «холодного» электрода.

Подготовка образцов к измерению состоит в построении калибровочной зависимости термоэдс от температуры, очистке поверхности образца от загрязнений шлифовальной бумагой.

Калибровочная зависимость термоэдс от температуры строится по заранее подготовленным стандартным образцам известного химического состава.

Данные стандартные образцы будут являться эталонами, в сравнении с которыми будет производиться анализ последующих проб. Стандартные образцы выбирают

таким образом, чтобы их химический состав соответствовал марочному содержанию элементов выпускаемой стали.

При подготовке исследования стандартные образцы были получены путем выплавки в индукционной печи. Расплав был отлит в изложницы с последующей механической обработкой поверхности. Для исключения структурных изменений охлаждение образцов осуществлялось на воздухе. Тем самым была получена однородная микроструктура.

Контроль химического состава каждого образца производился на фотоэмиссионном спектрометре.

Для создания калибровки одной марки было подготовлено три стандартных образца. Для каждого была измерена термоэдс в диапазоне температур от 60 до 180 °С. Зависимость термоэдс от температуры должна быть линейной. Выбор температур измерения стандартных образцов будет определять рабочие температуры измерения термоэдс лабораторных проб.

Для определения концентраций элементов необходимо составить систему уравнений линейной регрессии. Для их построения берутся результаты измерений термоэдс при минимальной и максимальной температуре.

Измерения термоэдс должны быть проведены не менее, чем для трёх температур в вышеуказанном диапазоне с произвольным шагом.

5.4 Выводы

1. Влияние изучаемых примесей на термоэдс сплавов железа различно по величине и знаку и претерпевает значительные изменения при увеличении перепада температур.

2. Наиболее сильно, во всём интервале исследованных температур на термоэдс влияет кремний, значительно слабее – углерод и марганец. Так при перепадах температур 100 и 200°С увеличение содержания кремния в сплаве на

0,72% вызывает изменение термоэдс соответственно на 1,17·и 1,86·мВ, а увеличение содержания углерода на 1,1% - соответственно на 0,36 и 0,6·мВ.

3. Знак влияния углерода и кремния совпадает. Влияние марганца противоположно по своему знаку влиянию других примесей.

4. При различных уровнях содержания кремния (до 1,2%) качественный характер влияния углерода на термоэдс сохраняется.

5. При малых изменениях содержания в сплавах (до 0,2%) до перепада температур 100°C марганец практически не влияет на термоэдс.

6. При различных уровнях содержания углерода (до 1,2%) качественный характер влияния кремния на термоэдс сохраняется.

7. Регрессионная модель расчёта исследованных сплавов позволяет определять содержание кремния с ошибкой 0,04%.

8. Расчёт концентраций для сталей с прогнозируемым содержанием примесей в исследованных сплавах в следующих диапазонах: углерод - 0,20–0,70%, кремний – 0,10–0,70%, марганец – 0,12–0,72% позволяет одновременно определять при анализе одного образца все три компонента.

9. Полученные результаты позволяют предложить оперативный метод контроля сталей путём измерения динамической интегральной термоэдс либо охлаждением пробы, отобранной из жидкой ванны, либо нагревом твёрдой пробы до температуры горячего электрода, не превышающей 900 °С.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ развития термоэлектрического метода показывает, что он имеет ряд существенных достоинств, а особенно для оперативной оценки состава и структуры металлургического сырья и готовой продукции. Опубликовано много работ о применении данного метода в чёрной металлургии.

2. Впервые получены экспериментальные данные об изменении интегральной термоэдс алюминиевого деформируемого сплава Al-Mn-Cu при различном содержании меди и при различных температурах отжига.

3. Впервые на базе исследования интегральной термоэдс показана более высокая чувствительность данного параметра к изменению химического состава и температуры отжига сплава Al-Mn-Cu по сравнению с электропроводностью и твёрдостью.

4. Термоэдс является эффективным средством измерения содержания меди в сплаве Al-Mn-Cu: экспериментально подтверждено, что термоэдс является более чувствительной к минимальному количеству меди (менее 0,5%) по сравнению с методами измерения электропроводности и твердости.

5. Разработанная регрессионная модель позволяет выполнить расчёт концентраций примесей для сплавов железа с прогнозируемым содержанием примесей в следующих диапазонах: углерод – 0,20 – 0,70 %, марганец – 0,12 – 0,72 %, кремний – 0,10 – 0,70 % позволяет с точностью 0,04 % одновременно определять три компонента при анализе одного образца.

6. Полученные результаты позволили предложить оперативный метод контроля сталей путём измерения динамической интегральной термоэдс либо охлаждением пробы, отобранной из жидкой ванны, либо нагревом твёрдой пробы до температуры горячего электрода, около 900 °С.

7. Определено, что закономерности изменения термоэдс от температуры отжига и состава сплава отражают информацию об электронной структуре металла: электронной плотности вблизи энергетического максимума.

8. Исследование закономерности изменения термоэдс от перепада температур поможет дополнить имеющуюся картину о деталях электронной структуры низколегированной стали.

9. Показано, что, используя метод интегральной термоэдс можно оперативно определять содержание меди, марганца и кремния в алюминиевом сплаве Al-Mn-Cu.

10. Создана и обоснована возможность экспресс-контроля основных компонентов стали – углерода, кремния и марганца – которая позволяет при помощи измерения термоэдс образца и математического расчёта одновременно определять содержание C, Si, Mn с погрешностью 0,1%.

11. Разработка методики оперативного контроля углерода, марганца и кремния в железоуглеродистых сталях позволит повысить производительность производства и сократить расходы на контроль состава изделия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали: справочник [Текст] / В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования. / М. Л. Бернштейн, А.Г. Рахштадт – М. : Металлургия, 1983. – 352,[1] с. : ил.
2. Блатт Ф. Дж. Термоэлектродвижущая сила металлов [Текст] / Ф. Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д.М. Грейг. – М.: Металлургия, 1980. – 248 с.
3. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твёрдых телах [Текст] / Дж. Займан. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 488 с.
4. Лухвич А. А. Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль [Текст] / А. А. Лухвич, А. С. Каролик, В. И. Шарандо – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 192 с.
5. Бурков А. Т., Федотов А. И., Касьянов А. А., Пантелеев Р. И., Накама Т.. Методы и устройства измерения термоэдс и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах [Текст] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 173 – 195.
6. Журавлёв Л.Г., Филатов В.И. Физические методы исследования металлов и сплавов [Текст]: учебное пособие для студентов металлургических специальностей / Л.Г. Журавлёв, В.И. Филатов – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 157 с.
7. Дмитриева Е.Э., Шелковый Э.А., Дмитриева А.С. Контрольные приборы для литейного и металлургического производств [Текст] // V научн.-практ. конф. «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов» : сб. трудов. – М.: НИТУ «МИСиС», 2010. С.78-81.
8. Введенский В.Ю. Экспериментальные методы физического материаловедения : моногр. [Текст] / В.Ю. Введенский, А.С. Лилеев, А.С. Перминов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 310 с.

9. Нифонтов А.В. Определение глубины обезуглероженного слоя [Текст] // Качественная сталь. – 1934. – №1.
10. Зайцев Н.А. Термоэлектрический метод определения марок стали [Текст] // Авиапромышленность. – 1937. – №10. – С. 45.
11. Галлибург М. Использование т.э.д.с. для распознавания некоторых сталей [Текст] // Заводская лаборатория. – 1932. – Т.1, №5 - 6.
12. Борелиус Г.З. Физические свойства металлов и сплавов: энциклопедия [Текст] / Г.З. Борелиус. – М.: ГОНТИ. – 1937.
13. Акимов Г.В., Певзнер Л.Э. Контроль состава методом термоэдс [Текст] // Заводская лаборатория. – 1938. – №13.
14. Сыпкова Е.А., Гиниятулин И.Н., Шадрунова А.П., Трахтенгерц М.Л. Определение содержания серы в стали термоэлектрическим методом [Текст] // Металлург. – 1974. - №1 – С. 23 – 26.
15. Morgner W. Kristallisation. Gemeinschafts conference, Berlin, 1968. Vortr.6 [Текст] / W. Morgner. – Leipzig. – 1969. – P.130-143.
16. Корж П.Д. Термоэлектрический метод контроля и разделения легированных сталей по маркам [Текст] // Заводская лаборатория. – 1943. – Т.17, № 10. – С. 43 – 45.
17. Корж П.Д. Термоэлектрический метод определения углерода в углеродистых сталях [Текст] // Труды МГМИ. – 1961. – № 23. – С. 996 – 998.
18. Иванов Л.А., Шадрунова А.П. Экспрессный термоэлектрический метод анализа состава стали на углерод и кремний по ходу кислородной плавки [Текст] // Сборник научных трудов МГМИ. – 1973. – № 112. – С. 5 – 10.
19. Хамагути Таканобу. Простые методы анализа металлических материалов [Текст] // Киндзоку, Metalls. – 1966. – Т.36, № 12. – С.68 – 71.
20. Kapus I. Termoelektrická metoda za hitro določevanje silicija v ferokromu-suražine [Текст] // Automatika. – 1970. – № 1. – P. 28 – 30.
21. Беленький А.М. Исследование термоэлектрического способа контроля состава стали [Текст] : дис. канд. техн. наук: - 1969. – 98 с.

- 22.А.с. СССР №238828. Устройство для измерения т.э.д.с. металлических расплавов [Текст] / Каганов В.Ю., О.М.Блинов, А.М.Беленький (СССР). - № ; заявл. ; опубл. 1969, Бюл. №. 10 – 5 с. : ил.
- 23.Прибор экспресс-контроля кремния, марганца, углерода в чугунах ПЭКМ-3м [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.tcpribor.ru (05.02.2018).
- 24.А.с. СССР №252714. Датчик для определения содержания примеси в расплаве [Текст] / Каганов В.Ю., О.М. Блинов, А.М. Беленький (СССР). - № ; заявл. ; опубл. 1970, Бюл. № 29 – 4 с. : ил.
- 25.А. с. 345205 СССР, М. Кл. С 21с 5/00. Устройство для определения содержания примесей в металле [Текст] / А.М. Беленький, В.Ю. Каганов, О.М. Блинов (СССР), Х. Цилинский (ГДР). – №345205 ; заявл. ; опубл. 18.04.1972, Бюл. №. – 3 с. : ил.
- 26.А.с. 442401 СССР, М. Кл. G 01n 25/30. Устройство для контроля состава сплавов методом термо-э.д.с. [Текст] / А. М. Беленький, В.Ю. Каганов, О.М. Блинов, Р.А. Гусева (СССР). – №442401 ; заявл. ; опубл. 14.05.1974, Бюл. №. – 4 с. : ил.
- 27.Каганов В.Ю., Блинов О.М., Супин М.С., Беленький А.М., Бердышев В.Ф., Островский Л.А. К вопросу о контроле содержания углерода в стали методом термоэдс [Текст] // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1980. – №7. – С. 180 – 184.
- 28.Ogura T., Matsuoka M., Fujiwara R. Development of silicon sensor for hot metal using thermal electromotive force method [Текст] // Solid State Ionics. – 1990. – №40/41. – P. 779 – 781.
- 29.Термоэлектрический анализатор металлов и сплавов ТАМИС [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.kbtech.ru (05.02.2018).
- 30.Приборы металлиста ПМ-641 и ПМ-642 [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.aviastek.ru (05.02.2018).
- 31.TEVOTEST. Portable device and easy use for alloy control by comparative method [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.ccde.biz (05.02.2018).

- 32.Шадрунова А.П. Применение метода термоэлектродвижущей силы для изучения отпускной хрупкости стали [Текст] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1963. – №10. – С. 109 – 111.
- 33.Merlin J., Merle P., Garnier S., Bouzekri M., Soler M. Experimental determination of the carbon solubility limit in ferritic steels [Текст] // Metallurgical and materials transactions A. – 2004. – Vol. 35A. – P. 1655 – 1661.
- 34.Tkalcec I., Mari D., Benoit W. Correlation between internal friction background and the concentration of carbon in solid solution in a martensitic steel [Текст] // Materials science and engineering: A. – 2006. – Vol. 442, № 1 – 2. – P. 471 – 475.
- 35.Guetaz V., Massardier V., Merlin J., Ravaine D., Soler M. Determination of aluminum nitride or free nitrogen in low carbon steel [Текст] // Steel research. – 2001. – Vol. 7, № 7. – P. 245 – 249.
- 36.Massardier V., Merlin J., Le Patezour E., Soler M. Mn-C interaction in Fe-C-Mn steels: study by thermoelectric power and internal friction [Текст] // Metallurgical and materials transactions A. – 2005. – Vol. 36, № 7. – P. 1745 – 1755.
- 37.Tkalcec I., Azcoitia S., Crevoiserat S., Mari D. Tempering effects on a martensitic high carbon steel [Текст] // Materials science and engineering: A. – 2005. – Vol. 387 – 389. – P. 352 – 356.
- 38.Noemi O.L., Ruiz R., Rubio C., Ambriz R.R. Nondestructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power [Текст] // NDT&E International. – 2011. – Vol. 44, № 5. – P. 463 – 468.
- 39.Kawaguchi Y., Yamanaka S. Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging [Текст] // Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 336, № 1 – 2. – P. 301 – 314.
- 40.Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling [Текст] // Journal of nuclear materials. – 2002. – Vol. 307 – 311, № 1. – P. 479 – 483.

41. Carreon H., Barriuso S., Barrerra G. Assessment of blasting induced effects on medical 316 LVM stainless steel by contacting and non-contacting thermoelectric power techniques [Текст] // Surface and coatings technology. – 2012. – Vol. 206, № 11 – 12. – P. 2941 – 2946.
42. Стеклова Е.О., Соловьев С.Д., Ким С.Л. Применение метода термоэдс в исследовании химического состава и структурного состояния сварных соединений [Текст] // Сварка и диагностика. – 2011. – №2. – С. 10 – 11.
43. Стеклова Е.О., Ефименко Л.А. Оценка структурного состояния и неоднородности сварных соединений трубных сталей методом термоэдс [Текст] // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2007. – №4. – С. 34 – 39.
44. Smirnov M.G., Emelin D.M., Smirnov G.A. Thermoelectric power of commercial steels and alloys [Текст] // Metal Science and Heat Treatment. – 2014. – Vol. 56, № 3 – 4. – P. 224 – 226.
45. Massardier V., Epicier T., Merle P. Correlation between the microstructural evolution of A 6061 aluminium alloy and the evolution of its thermoelectric power [Текст] // Acta materialia. – 2000. – № 48. – P. 2911 – 2924.
46. Snir Y., Pinkas M., Gelbstein Y. Applying TEP measurement to assess the aging stage of maraging 250 steel [Текст] // AIP Conference proceedings. – 2008. – № 1148.
47. Perez M., Sidoroff C., Vincent A., Esnouf C. Microstructural evolution of martensitic 100Cr6 bearing steel during tempering from thermoelectric power measurements to the prediction of dimensional changes [Текст] // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57, №11. – P. 3170 – 3181.
48. Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling [Текст] // Journal of nuclear materials. – 2002. – Vol. 307 – 311, № 1. – P. 479 – 483.
49. Rana R., Massardier V., Singh S.B., Mohandy O.N. Effect of the pre-treatment on copper-alloyed interstitial free steel studied by thermoelectric power measurement [Текст] // Metallurgical and materials transactions A. – 2013. – Vol. 44, № 6. – P. 186 – 200.

- 50.Ortiz N., Curiel F.F., Lopez V.H. Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements [Текст] // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 69. – P. 236 – 244.
- 51.Ito T., Yotsuji J., Nagamune A. Development of pig iron and molten slag level measurement technique for blast furnace [Текст] // ISU International. – 2014. – Vol. 54, № 11. – P. 2618 – 2622.
- 52.Сергеев А.С., Зайцева Н.Г., Плотников А.Л. Математическая модель формирования шероховатости поверхности при точении сталей на основе оперативного сигнала термоэдс [Текст] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – №3. – С. 20 – 23.
- 53.Плотников А.Л., Сергеев А.С., Зайцева Н.Г. Использование сигнала термоэдс пробного прохода в автоматизированном расчете высоты микронеровности при точении коррозионностойких сталей [Текст] // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2014. – №1. – С. 83 – 89.
- 54.Солнцев А.Ю. Анализ возможности модернизации исследовательской установки по измерению термо-эдс [Текст] // Моделирование и развитие процессов ОМД. – 2011. – № 1. – С. 218 – 220.
- 55.Кочкин Ю.П., Солнцев А.Ю. Характер изменений термоэдс при малой упругой деформации углеродистой стали [Текст] // Обработка металлов давлением. – 2016. – № 1 (18). – С. 54 – 56.
- 56.Lavaire N., Massardier V., Merlin J. Quantitative evaluation of the interstitial content (C and/or N) in solid solution in extra-mild steels by thermoelectric power measurements [Текст] // Scripta Materialia. – 2004. – № 50. – P. 131 – 135.
- 57.Rana R., Singh S.B., Mohanty O.N. Thermoelectric power studies of copper precipitation in a new interstitial-free steel [Текст] // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 55, N 12. – P. 1107 – 1110.
- 58.Рудницкий А.А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов [Текст] / А.А. Рудницкий – М.: Изд-во АН СССР, 1956. –147 с.

59. Fulkerson W., Moore J.P., McElroy D. L. Comparison of the thermal conductivity, electrical resistivity and seebeck coefficient of a high-purity iron and an Armco iron to 1000 °C [Текст] // Journal of applied physics. – 1966. – № 37. – P. 2639.
60. Eskin D.G. Massardier V., Merle P. A study of high-temperature precipitation in Al-Mg-Si alloys with an excess of silicon [Текст] // Journal of material science. – 1999. – Vol. 34, № 4. – P. 811 – 820.
61. Luigi N.J. Characterization by thermoelectric power of a commercial aluminum-iron-silicon alloy (8011) during isothermal precipitation [Текст] // Metallurgical and materials transactions A. – 1998. – Vol. 29, № 11. – P. 2669 – 2677.
62. 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 [Текст] // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Vol. 583. – P. 206 – 213.
63. Abdala M. R. W. S., Garcia de Blas J. C., Barbosa C., Acselrad O. Thermoelectrical power analysis of precipitation in 6013 aluminum alloy [Текст] // Materials characterization. – 2008. – Vol. 59. – P. 271 – 277.
64. Luigi N.J., Valera M., Rodriguez J.P., Prin. J. Experimental Study of the Interaction between Recrystallization and Precipitation processes of an AA8011 commercial alloy [Текст] // Journal of metallurgy. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1 – 17.
65. Luigi N.J. Isothermal precipitation of commercial 3003 Al alloys studied by thermoelectric power [Текст] // Metallurgical and materials transactions B. – 1997. – Vol. 28, № 1. – P. 125 – 133.
66. Sun D., Sun X.-c., Northwood D.O., Sokolowski J. H. Thermoelectric Power Characterization of a 2024 Aluminum Alloy During Solution Treatment and Aging [Текст] // Materials characterization. – 1996. – Vol. 36. – P. 83 – 92.
67. Osamura K., Otsuka N., Murakami Y. Resistivity maximum during Guinier-Preston zone formation in an Al-4 wt% Cu alloy [Текст] // Philosophical Magazine B. – 1982. – Vol. 45, № 6. – P. 583 – 599.

68. Tendeloo G.V., Singh A., Ranganathan S. Quasicrystals and their crystalline homologues in the Al-Mn-Cu ternary alloys [Текст] // Philosophical magazine A. – 1991. – Vol. 64, № 2. – P. 413 – 427.
69. Bigot A., Danoix F., Auger P., Blavette D. 3D reconstruction and analysis of GP zones in Al-1.7Cu (at%): a tomographic atom probe investigation [Текст] // Applied Surface Science. – 1996. – № 94/95. – p. 261 – 266.
70. Кашубский А.Н. Крушенко Г.Г. Идентификация марок сплавов с использованием методов неразрушающего контроля [Текст] // Известия вузов. – Приборостроение. – 2011. – Т. 54, № 4. – С. 33 – 35.
71. Крушенко Г.Г. Применение неразрушающего контроля с целью идентификации марок сплавов в производственных условиях [Текст] // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – №2. – С. 305 – 308.
72. Ben Abdellah A., Grosdidier B., Osman S.M., Rahman M. Spin-state dependence of electrical resistivity and thermoelectric power of molten Al-Mn alloys: experiment and study [Текст] // Journal of alloys and compounds. – 2016. – № 658. – P. 1010 – 1019.
73. Huebener R.P. Thermoelectric power of aluminum and dilute aluminum alloys [Текст] // Physical review. – 1968. – Vol. 171, № 3. – P. 634 – 641.
74. Bourassa R. R., Lazarus D., Blackburn D. A. Effect of High Pressure on the Thermoelectric Power and Electrical Resistance of Aluminum and Gold [Текст] // Physical review. – 1968. – Vol. 165, № 3 – P. 853 – 864.
75. Garland J. C., Van Harlingen D. J. Low-temperature electrical and thermal transport properties of pure aluminium [Текст] // J. Phys. F: Metal Phys. – 1978. – Vol. 8, № 1. – P. 117 – 124.
76. Bourguine H., Ausloos M. Highly sensitive method for simultaneous measurements of thermal conductivity and thermoelectric power: Fe and Al examples [Текст] // Review of scientific instruments. – 1995. – Vol. 66, № 1. – P. 199 – 206.
77. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов [Текст] / Н.А. Белов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 511 с.

- 78.Удалая К.Р., Беленький А.М., Короткова Н.О., Деев В.Б. Сравнение физических методов оперативного контроля химического состава и микроструктуры алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu [Текст] // Цветные металлы. – 2015, № 10. – С. 48 - 53.**
- 79.Vedernikov M.V., Burkov A.T., Dvunitkin V.G., Morova N.I. Thethermoelectricpower, electrical resistivity and Hall constant of rare earth metals in the temperature range 80 – 1000 K [Текст] // J.Less-CommonMet. – 1977. – Vol. 52, № 221.
80. Zhang J., Huang Y. N., Mao C., Peng P. Structural, elastic and electronic properties of θ (Al_2Cu) and S (Al_2CuMg) strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: first-principles calculations [Текст] // Solid State Communications. – 2012. – Vol. 152, № 23 – P. 2100 – 2104.
- 81.Sjölander E., Seifeddine S. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys [Текст] // Journal of Material processing technology. – 2010. – Vol. 210, № 10 – P. 1249 – 1259.
82. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys [Текст] // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58, № 1 – P. 248 – 260.
- 83.Zeren M. Effect of copper and silicon content on mechanical properties in Al-Cu-Si-Mg alloys [Текст] // Journal of materials processing technology. – 2005. – Vol. 169, № 2 – P. 292 – 298.
- 84.Удалая К.Р., Беленький А.М., Алабин А.Н. Контроль изменения микроструктуры и содержания меди в сплавах системы Al-Mn-Cu методом термоэдс [Текст] // Заводская лаборатория. – 2015. – № 3, Т. 81 - С. 26 - 31.**
- 85.Новиков И.И. Теория термической обработки металлов [Текст] / И. И. Новиков – М. : Металлургия, 1986. – 480 с.
- 86.Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов [Текст] / С. С. Горелик – М. : Металлургия, 1978. – 568 с.
- 87.Кулаичев А.П. Методы и средства комплексного анализа данных [Текст] / А.П. Кулаичев – М. :ФОРУМ: ИНФРА – М, 2006. – 512 с.**

88.Удалая К.Р., Беленький А.М., Чибизова С.И. Определение содержания углерода, кремния и марганца в стали методом термоздс [Текст] // Чёрные металлы. – 2018, №1.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Расчет влияния примесей марганца, меди и кремния в сплавах системы Al-Mn-Cu.

Термоздс сплавов системы Al-Mn-Cu при температурах от 80 до 180 °C в неотожженном состоянии.

№	Сплав	Mn,%	Cu,%	Si,%	ΔT		
					80 °C	100 °C	120 °C
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	0,4285	0,3142	0,3770
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	0,7261	0,4713	0,5655
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	1,1266	0,7519	0,9022
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	1,4057	0,8868	1,0642
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	1,8293	1,1951	1,4342
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	2,1899	1,4279	1,7135
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	2,6266	1,7519	2,1023
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	2,9787	1,9745	2,3694
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	3,4936	2,3923	2,8708

№	Сплав	Mn,%	Cu,%	Si,%	140 °C	160 °C	180 °C
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	0,2271	0,2250	0,2239
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	0,4731	0,3554	-1,9391
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	0,8648	0,5596	1,7561
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	1,0777	0,6751	0,6713
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	1,5060	0,8942	0,8917
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	1,8603	1,0711	1,0663
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	2,3283	1,2995	0,2917
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	2,6505	1,4685	2,2689
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	3,2432	1,7528	1,7513

Уравнения линейной регрессии

$$E_{T1}=b_0+b_1Mn+b_2Cu+b_3Si$$

$$E_{T2}=b_0+b_1Mn+b_2Cu+b_3Si$$

$$E_{T3}=b_0+b_1Mn+b_2Cu+b_3Si$$

Коэффициенты линейной регрессии

T, °C	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	r ²
80	0,2453	0,1307	0,4118	8,6452	0,9989
100	0,0491	0,2261	0,2824	0,2261	0,9999
120	0,0589	0,2714	0,3388	0,0589	0,9999
140	0,0707	0,1256	0,4066	2,7778	0,9999
160	0,0848	0,1508	0,2879	3,3334	0,9997
180	0,1017	0,1809	0,3455	3,8001	0,9997

Решение уравнений методом обратной матрицы

$$b_1Mn+b_2Cu+b_3Si=E_{T1}-b_0$$

$$b_1Mn+b_2Cu+b_3Si=E_{T2}-b_0$$

$$b_1Mn+b_2Cu+b_3Si=E_{T3}-b_0$$

Приложение 1

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для Al-1Mn

-5,022	243,168	-196,536	*	0,1832	=	1,022	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		0,2651		0,120	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		0,3182		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	0,1565	=	1,090	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		0,1857		0,010	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		0,2217		0,006	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-0,5Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	0,4807	=	0,678	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		0,4222		0,952	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		0,5066		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	0,4025	=	0,989	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		0,3652		0,589	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		0,4355		0,014	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-1,5Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	0,8812	=	0,881	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		0,7028		0,703	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		0,8434		0,843	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	0,7942	=	0,794	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		0,6478		0,648	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		0,7739		0,774	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-2Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	1,1603	=	0,3085	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		0,8377		2,7198	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		1,0053		0,0000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	1,0071	=	1,0866	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		0,8058		2,0133	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		0,9632		0,0187	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-3Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	1,5840	=	0,4394	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		1,1461		3,7070	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		1,3753		0,0000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	1,4354	=	1,2464	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		1,1107		3,0590	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		1,3303		0,0126	%Si	180 °C

Приложение 1

Расчет концентраций Mn, Cu, Si по уравнениям линейной регрессии для Al-1Mn-4Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	1,945	=	0,333	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		1,379		4,616	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		1,655		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	1,790	=	0,939	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		1,358		3,946	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		1,625		0,024	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-5Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	2,381	=	0,513	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		1,703		5,620	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		2,043		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	2,258	=	0,953	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		1,680		5,144	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		2,013		0,017	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-6Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	2,733	=	0,375	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		1,925		6,519	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		2,310		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	2,580	=	0,963	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		1,914		5,910	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		2,293		0,020	%Si	180 °C

Расчет концентраций Mn, Cu и Si по уравнениям линейной регрессии для сплава

Al-1Mn-7Cu

-5,022	243,168	-196,536	*	3,248	=	0,850	%Mn	80 °C
4,022	-195,730	161,171		2,343		7,618	%Cu	100 °C
0,000	5,647	-4,706		2,812		0,000	%Si	120 °C

-11,458	-116,477	110,549	*	3,173	=	0,970	%Mn	140 °C
6,000	-5,000	0,000		2,317		7,452	%Cu	160 °C
0,000	6,000	-5,000		2,779		0,008	%Si	180 °C

Приложение 1

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций Mn, Cu и Si в системе Al-Mn-Cu

Измерения при $\Delta T = 80, 100, 120$ °C

№	Сплав	Экспериментальные			Расчетные			Δ	
		Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	1,022	0,120	0,000	0,22	-0,23
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	0,678	0,952	0,000	Si, %	
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	0,722	1,911	0,000	0,01	
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	0,308	2,720	0,000		
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	0,439	3,707	0,000		
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,333	4,616	0,000		
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,513	5,620	0,000		
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	0,375	6,519	0,000		
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	0,850	7,618	0,000		

Измерения при $\Delta T = 140, 160, 180$ °C

№	Сплав	Экспериментальные			Расчетные			Δ	
		Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	1,090	0,010	0,006	0,00	0,00
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	0,989	0,589	0,014	Si, %	
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	1,002	1,526	0,017	0,00	
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	1,087	2,013	0,019		
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	1,246	3,059	0,013		
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,939	3,946	0,024		
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,953	5,144	0,017		
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	0,963	5,910	0,020		
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	0,970	7,452	0,008		

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций марганца, меди и кремния, рассчитанных при использовании величин градиентов 80, 100, 120 °C и 140, 160 и 180 °C, показала, что модель расчета по уравнениям линейной регрессии обеспечивает более высокую точность при выборе градиентов температур 140, 160 и 180 °C

Приложение №2

Расчет концентраций Mn, Cu и Si в сплавах системы Al-Mn-Cu после отжига и закалки при 540 °С по характеристическим точкам.

$\Delta T = 180^\circ \text{C}$

№	Сплав	Mn, %	Cu, %	Si, %	А	Б	В
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	0,720	0,633	0,56
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	0,704	0,671	0,67
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	0,680	0,49	0,438
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	0,682	0,467	0,407
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	0,670	0,426	0,37
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,665	0,4	0,371
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,667	0,389	0,384
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	0,650	0,399	0,372
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	0,648	0,372	0,363

Коэффициенты линейной регрессии

Точки	b_1	b_2	b_3	b_0	r^2
А	-0,154	-0,010	-1,865	0,897	0,961
Б	-1,044	-0,050	-10,552	1,867	0,882
В	-1,496	-0,050	-12,605	2,329	0,774

Термоздс в характеристических точках А, Б, В

№	Е, мВ			Е- b_0		
	А	Б	В	А	Б	В
1	0,720	0,633	0,560	-0,177	-1,234	-1,769
2	0,704	0,671	0,670	-0,193	-1,196	-1,659
3	0,680	0,490	0,438	-0,217	-1,377	-1,891
4	0,682	0,467	0,407	-0,215	-1,400	-1,922
5	0,670	0,426	0,370	-0,227	-1,441	-1,959
6	0,665	0,400	0,371	-0,232	-1,467	-1,958
7	0,667	0,389	0,384	-0,230	-1,478	-1,945
8	0,650	0,399	0,372	-0,247	-1,468	-1,957
9	0,648	0,372	0,363	-0,249	-1,495	-1,966

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn

$$\begin{bmatrix} -69,812 & 27,498 & -12,689 \\ -1918,438 & 623,629 & -238,171 \\ 15,936 & -5,750 & 2,376 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -0,177 \\ -1,234 \\ -1,769 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,843 \\ -9,459 \\ 0,078 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{А} \\ \text{Б} \\ \text{В} \end{matrix}$$

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-0,5Cu

$$\begin{bmatrix} -69,812 & 27,498 & -12,689 \\ -1918,438 & 623,629 & -238,171 \\ 15,936 & -5,750 & 2,376 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -0,193 \\ -1,196 \\ -1,659 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1,609 \\ 18,735 \\ -0,134 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{А} \\ \text{Б} \\ \text{В} \end{matrix}$$

Приложение №2

Расчет концентраций Mn, Cu и Si в сплавах системы Al-Mn-Cu после отжига и закалки при 540 °С по характеристическим точкам.

$\Delta T = 180^\circ \text{C}$

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-1,5Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,217	1,251	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,377	7,156	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,891	-0,027	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-2Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,215	0,872	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,400	-3,641	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,922	0,064	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-3Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,227	1,052	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,441	2,624	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,959	0,020	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-4Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,232	0,673	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,467	-4,236	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,958	0,092	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-5Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,230	0,066	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,478	-18,029	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,945	0,218	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-6Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,247	1,680	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,468	23,679	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,957	-0,139	В

Расчет концентраций Mn, Cu и Si методом обратной матрицы в Al-1Mn-7Cu

-69,812	27,498	-12,689	-0,249	1,192	А
-1918,438	623,629	-238,171	-1,495	12,821	Б
15,936	-5,750	2,376	-1,966	-0,037	В

Приложение №2

Расчет концентраций Mn, Cu и Si в сплавах системы Al-Mn-Cu после отжига и закалки при 540 °С по характеристическим точкам.

$\Delta T = 180$ °С

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций Mn, Cu и Si по характеристическим точкам

№	Сплав	Экспериментальные			Расчетные			Δ		
		Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %
1	Al-1Mn	1,127	0,010	0,006	0,843	-9,459	0,078	2E-15	-9E-14	2E-15
2	Al-1Mn-0,5Cu	1,028	0,589	0,014	1,609	18,735	-0,134			
3	Al-1Mn-1,5Cu	1,089	1,526	0,017	1,251	7,156	-0,027			
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	0,872	-3,641	0,064			
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	1,052	2,624	0,020			
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,673	-4,236	0,092			
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,066	-18,029	0,218			
8	Al-1Mn-6Cu	0,963	5,910	0,020	1,680	23,679	-0,139			
9	Al-1Mn-7Cu	1,009	7,452	0,008	1,192	12,821	-0,037			

Концентрации, полученные расчетным путем, сильно отличаются от экспериментальных, расчет для сплавов, температурные зависимости которых имеют аналогичную форму и находятся в узком интервале температур показывает лучшую сходимость.

№	Сплав	Mn, %	Cu, %	Si, %	А	Б	В
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	0,682	0,467	0,407
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	0,670	0,426	0,370
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,665	0,400	0,371
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,667	0,389	0,384

Коэффициенты линейной регрессии

b_1	b_2	b_3	b_0	r^2
-0,156	-0,007	-1,203	0,874	1,000
-0,356	-0,030	-2,921	0,936	1,000
-0,554	-0,014	-3,430	1,051	1,000

ТермоэДС в характеристических точках А, Б, В

№	Е, мВ			Е- b_0		
	А	Б	В	А	Б	В
4	0,682	0,467	0,407	-0,192	-0,469	-0,644
5	0,670	0,426	0,370	-0,204	-0,510	-0,681
6	0,665	0,400	0,371	-0,209	-0,536	-0,680
7	0,667	0,389	0,384	-0,207	-0,547	-0,667

Приложение №2

Расчет концентраций Mn, Cu и Si в сплавах системы Al-Mn-Cu после отжига и закалки при 540 °С по характеристическим точкам.

$\Delta T = 180$ °С

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций Mn, Cu и Si по характеристическим точкам для сплавов №4 - №7

№	Сплав	Экспериментальные			Расчетные значения			Δ		
		Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %
4	Al-1Mn-2Cu	0,996	2,013	0,019	0,996	2,013	0,019	0,000	0,000	0,000
5	Al-1Mn-3Cu	1,075	3,059	0,013	1,075	3,059	0,013			
6	Al-1Mn-4Cu	0,979	3,946	0,024	0,979	3,946	0,024			
7	Al-1Mn-5Cu	0,972	5,144	0,017	0,972	5,144	0,017			

Приложение 3

Расчет концентраций C, Mn, Si в сталях по характеристическим точкам А, Б.

Расчет производится по двум характеристическим точкам, для координаты максимума (точка А) берутся значения X и Y.

В виду различного поведения температурных кривых изучаемых сталей расчет концентраций выполнен для трех групп сталей (группы подбирались по содержанию кремния) для достижения максимально сходимости между экспериментальными и расчетными концентрациями C, Mn, Si.

1-ая группа

Сплавы с содержанием кремния $\leq 0,10\%$

№	C, %	Si, %	Mn, %	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ
1	0,19	0,10	0,21	5,00	1,72	12,00
2	0,47	0,09	0,22	4,50	1,57	10,70
10	0,02	0,10	0,35	4,50	2,06	14,40
12	0,18	0,14	0,11	4,00	1,67	10,70

2-ая группа

Сплавы с содержанием кремния $\approx 0,35\%$

№	C, %	Si, %	Mn, %	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ
7	0,03	0,53	0,12	2,50	0,52	5,50
18	0,73	0,36	0,27	4,00	0,98	7,30
27	0,18	0,36	0,47	3,50	0,93	8,00
28	0,21	0,35	0,72	4,00	1,07	9,10

3-я группа

Сплавы с содержанием кремния $\approx 0,67\%$

№	C, %	Si, %	Mn, %	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ
19	0,70	0,67	0,29	2,50	0,17	3,40
23	0,19	0,70	0,39	2,50	0,38	4,80
24	0,41	0,64	0,49	2,00	0,25	4,20
25	0,65	0,64	0,69	2,00	0,27	4,30

Коэфф-ты линейной регрессии	Группа 1			Группа 2			Группа 3		
	№№ 1, 2, 10, 12			№№ 7, 18, 27, 28			№№ 19, 23, 24, 25		
	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ	X ^A , мВ	Y ^A , мВ	X ^B , мВ
a0, мВ	11,54	1,10	11,45	2,70	1,09	8,18	-3,72	-1,09	-1,41
a1, мВ/%	-3,10	-0,49	-5,28	1,56	0,27	0,23	0,43	-0,22	-1,77
a2, мВ/%	-44,11	3,22	-6,98	-0,88	-1,19	-6,00	9,05	1,96	7,89
a3, мВ/%	-7,33	1,84	10,74	1,78	0,48	4,13	-0,52	0,37	2,62

r ²	Группа 1	Группа 2	Группа 3
	1,00	1,00	1,00

Приложение 3

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций C, Mn и Si

1-ая группа

Сплавы с содержанием кремния $\leq 0,10$ %

Экспериментальные				Расчетные		
№	C, %	Si, %	Mn, %	C, %	Si, %	Mn, %
1	0,19	0,10	0,21	0,19	0,10	0,21
2	0,47	0,09	0,22	0,47	0,09	0,22
10	0,02	0,10	0,35	0,02	0,10	0,35
12	0,18	0,14	0,11	0,18	0,14	0,11

2-ая группа

Сплавы с содержанием кремния $\approx 0,35$ %

Экспериментальные				Расчетные		
№	C, %	Si, %	Mn, %	C, %	Si, %	Mn, %
7	0,03	0,53	0,12	0,03	0,53	0,12
18	0,73	0,36	0,27	0,73	0,36	0,27
27	0,18	0,36	0,47	0,18	0,36	0,47
28	0,21	0,35	0,72	0,21	0,35	0,72

3-я группа

Сплавы с содержанием кремния $\approx 0,67$ %

Экспериментальные				Расчетные		
№	C, %	Si, %	Mn, %	C, %	Si, %	Mn, %
19	0,70	0,67	0,29	0,7	0,67	0,29
23	0,19	0,70	0,39	0,19	0,7	0,39
24	0,41	0,64	0,49	0,41	0,64	0,49
25	0,65	0,64	0,69	0,65	0,64	0,69