

УДК 53.072, 53.087.3
PACS 07.07.Df

Индуктивный метод измерения концентрации примеси в неферромагнитных металлах

Г. Л. Лосев*, А. Д. Мамыкин**

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

*email: Losev.G@icmm.ru

**email: mad@icmm.ru

В работе представлен метод электромагнитных измерений концентрации химических примесей в пробах цветных металлов. Описан принцип измерений, установлено влияние неточности геометрических размеров анализируемого объёма металла на погрешность измерений. Проведено тестирование предложенного метода измерений на модельных образцах из оловянно-свинцового сплава с примесью медных частиц различной массовой концентрации. Для выбранного сочетания анализируемого металла и примеси получена калибровочная кривая датчика в диапазоне концентраций от 0 до 10% примеси

Ключевые слова: измерение концентрации; индуктивные измерения; анализ металлов.

Поступила в редакцию 14.02.22; после рецензии 28.02.22; принята к опубликованию 28.02.22

An inductive method for monitoring impurities in non-ferromagnetic metals

G. L. Losev*, A. D. Mamykin**

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

*email: Losev.G@icmm.ru

**email: mad@icmm.ru

The paper presents a method for electromagnetic measurements of the chemical impurities' concentration in samples of non-ferrous metals. The principle of measurements is described and the influence of the inaccuracy in geometric dimensions of the analyzed metal volume on the measurement error is established. The proposed measurement method was tested on model samples of a tin-lead alloy with an admixture of copper particles of various mass concentrations. For the selected combination of the analyzed metal and impurities a calibration curve of the sensor was obtained in the concentration range from 0 to 10%.

Keywords: concentration measurement; inductive measurements; metal analysis.

Received 14.02.22; revised 28.02.22; accepted 28.02.22

doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-38-43

1. Введение

Задача контроля уровня химической чистоты металлов и полупроводников является важным технологическим вызовом промышленности и науки на протяжении практически всей истории соответствующих отраслей.

Высокие требования к химической чистоте полупроводников возникают при производстве современных процессоров и чипов на основе кремния и полуметаллов. Не теряющей актуальности задачей ядерной промышленности на протяжении почти полувека остается контроль загрязнения жидкометаллического теплоносителя (как правило, расплавов натрия или калия). Контроль концентрации примесей и очистка теплоносителя являются важной задачей при эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах (см., например, [1]). На станциях используются методы механической фильтрации в неоднородном поле температуры для очистки, а также дистилляции и забивания проходного отверстия для контроля примесей. Эти методы хорошо разработаны и внедрены, однако их реализация требует большого количества специального оборудования и трудозатрат. Поэтому актуальным является разработка методик контроля и очистки, основанных на других принципах, которые разрабатывались в металлургической промышленности. Не последнюю роль чистота цветных металлов играет в производстве высокопрочных конструктивных материалов для авиационной и космической отрасли, поскольку сверхчистые металлы обладают повышенными механико-прочностными характеристиками.

Традиционно контроль уровня загрязнения металлов проводится при помощи химических методов, требующих относительно существенных временных затрат и расхода реагентов и анализируемого материала. В настоящей работе мы предлагаем неразрушающий способ оценки уровня химической чистоты ферромагнитных электропроводящих сред.

Электропроводность металлов и полупроводников в значительной мере зависит от содержания примесей других элементов [2]. При наличии примеси решетка основного материала в некоторой степени теряет периодичность. При малом содержании возмущение, вносимое примесями, налагается на периодичность решетки в виде локальных флуктуации зарядовой плотности. На них и рассеиваются электроны аналогично тепловым колебаниям решетки [2, 3]. В свою очередь, проводимость металла может быть определена на основании электромагнитных измерений [4, 5, 6].

Отдельные измерительные схемы были теоретически предложены ещё в 60–70-е гг. XX в., тем не менее их практическая реализация оказалась весьма ограниченной в силу несовершенства изме-

рительной и вычислительной техники тех лет [7]. Среди сложностей моделирования и расчётов устройств важно отметить нелинейный характер взаимодействий проводящей среды и внешних электромагнитных полей. Множественные краевые эффекты на границах раздела фаз (проводник/диэлектрик) и взаимное влияние полей и проводника делают невозможным аналитическое решение задачи. В то же время современные вычислительные техники позволяют построить численные модели на основе прямого решения уравнений Максвелла, что обеспечивает возможность подробного анализа предложенных в прошлом веке схем. Развитие измерительной техники позволяет так же проводить высокоточные (вплоть до единицы мкВ) оперативные измерения, которые способны практически реализовать ранее недоступные схемы.

Целью работы является экспериментальная проверка возможности измерения концентрации примесей отличной химической природы в ферромагнитных металлах индуктивным методом, а также нахождение основных источников погрешностей и оценка их влияния на точность измерений.

2. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из трёх коаксиально расположенных катушек: генерирующей, измерительной и компенсационной. Катушки намотаны на непроводящий каркас. Внешний диаметр каркаса – 118 мм, внутренний диаметр – 73 мм. Высота центральной (генерирующей) катушки – 20 мм; высота измерительной и компенсационной катушек – 10 мм. Толщина намотки всех катушек – 20 мм. Генерирующая катушка содержит 250 витков, измерительная и компенсационная катушки – по 500 витков. Общий вид измерительной установки представлен на рис. 1.

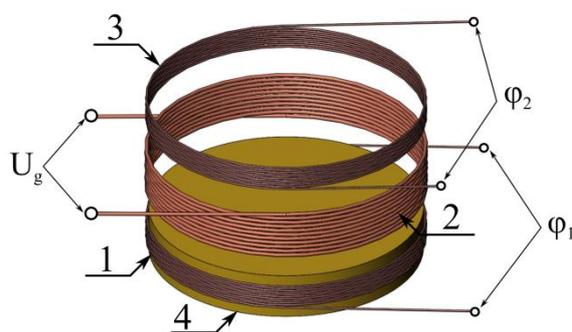


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – измерительная катушка; 2 – генерирующая катушка; 3 – компенсационная катушка; 4 – металлический образец

Внутри измерительной катушки размещается анализируемый образец ферромагнитного металла. Нижний край образца находится на том же

уровне, что и граница обмоток измерительной системы, оси симметрии образца и катушек совпадают. Для исследования неточности геометрических параметров системы в предварительных опытах проводилась вариация геометрических размеров образца.

Питание генерирующей катушки осуществляется от генератора ГЗ-109. Для измерения тока и напряжения используются платы сбора данных National Instruments NI9225 (отношение сигнал/шум $2 \text{ мВ}_{\text{rms}}$) и NI9227 (отношение сигнал/шум $400 \text{ мкА}_{\text{rms}}$ на 50 Гц).

3. Методы

При протекании переменного тока по генерирующей катушке её обмотка создает в окружающем пространстве переменное магнитное поле той же частоты. Это поле порождает ЭДС в расположенных поблизости измерительной и компенсационной катушках по закону Фарадея. В геометрически симметричной системе величины ЭДС в измерительной и компенсационной катушках будут равны по величине. При помещении электропроводной среды внутрь измерительной катушки ЭДС, наводимая в ней, будет отличаться от ЭДС компенсационной катушки за счет частичного поглощения энергии электромагнитного поля проводящей средой. Разница в ЭДС $\varepsilon = \varphi_1 - \varphi_2$, наводимой в двух катушках, будет тем больше, чем выше проводимость помещенного внутрь измерительной катушки образца.

Строго говоря, разность ЭДС на концах измерительной и компенсационной катушек пропорциональна интегральной проводимости объема, охватываемого магнитным полем генерирующей катушки в полупространстве измерительной катушки (рис. 2). В проводящем объеме внешнее переменное во времени электромагнитное поле генерирует вихревые токи, которые, в свою очередь, порождают вторичное магнитное поле. В соответствии с принципом суперпозиции, итоговое электромагнитное поле, порождающее ЭДС в измерительной и компенсационной катушках, представляет собой векторную сумму внешнего и вторичного (наведенного проводящей средой) полей. В силу быстрого затухания потока магнитного поля при удалении от генерирующей катушки наибольшее влияние на разность ЭДС будет оказывать проводимость внутреннего объема катушки. Таким образом, проводящее тело, расположенное вблизи (либо внутри) измерительной катушки, будет в значительной мере искажать поле вокруг себя и заметно изменять ЭДС измерительной катушки, но оказывать незначительное влияние на поле внутри компенсационной катушки и, соответственно, её ЭДС.

При постоянстве геометрических размеров и формы проводящего тела, разность ЭДС катушек будет определяться исключительно электрической проводимостью тела. Это позволяет использовать метод для измерения электропроводности проводящих сред, например, цветных металлов.

Особый интерес представляет задача определения электропроводности композитного сплава, содержащего частицы отличной от несущей среды электропроводности. В данной постановке методика потенциально позволяет опосредованно определять концентрацию примесных частиц, что может быть важно как само по себе, так и для изучения равномерности распределения примеси в объеме изделия.

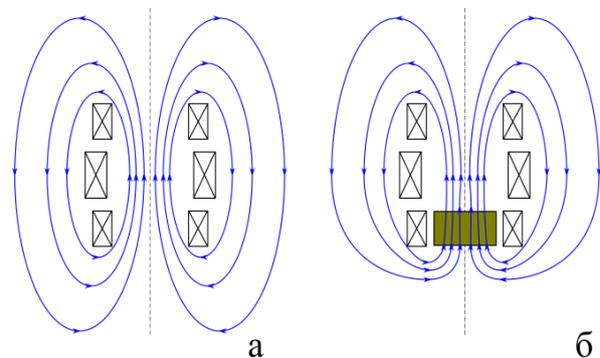


Рис. 2. Схематическое представление магнитного поля генерирующей катушки в отсутствие (а) и при наличии (б) проводящего сердечника измерительной катушки

4. Влияние геометрических размеров

Изменение размеров металлического образца, помещенного в измерительную катушку, эквивалентно изменению эффективной проводимости материала. Потому чрезвычайно важно контролировать геометрические размеры анализируемого объема металла. Для оценки влияния неточности геометрических размеров сердечника измерительной катушки были проведены измерения разности ЭДС в зависимости от радиуса и высоты цилиндрического образца из электротехнической меди. Высокая проводимость меди позволяет провести оценку точности метода измерений в силу высокого отклика измерительной системы. В ходе всех измерений образцы были центрированы в измерительной катушке по радиусу.

Влияние изменения высоты сердечника H на изменение разности ЭДС ε тождественно изменению проводимости среды. На рис. 3 показаны кривые зависимости разности ЭДС от частоты магнитного поля генерирующей катушки для различных высот H сердечника радиусом $R = 36 \text{ мм}$.

Для оценки влияния погрешности определения высоты металлического сердечника на выходную

разность ЭДС измерительной системы было рассмотрено изменение разности ЭДС ε в зависимости от высоты H металлического образца при фиксированной частоте магнитного поля генерирующей катушки 1000 Гц. Соответствующая кривая приведена на рис. 4. Как видно, зависимость существенно $\varepsilon(H)$ нелинейна. Для выбранной геометрии системы линейный участок зависимости лежит в диапазоне высот сердечника от 2 до 10 мм (т.е. в пределах размеров измерительной катушки). В диапазоне высот от 18 до 20 мм наблюдается участок плато, на котором изменение размеров образца относительно слабо сказывается на разности ЭДС измерительной и компенсационной катушек.

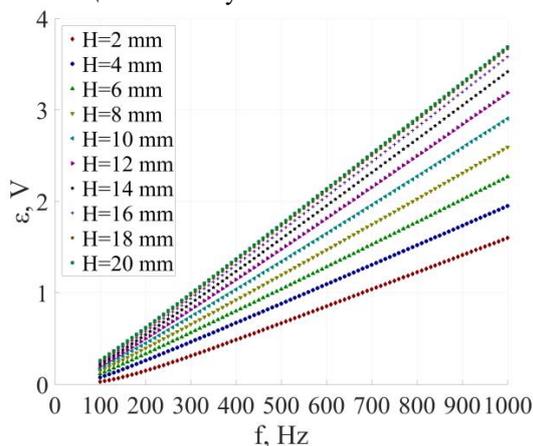


Рис. 3. Зависимость разности ЭДС, наводимой в измерительных катушках, от высоты металлического сердечника

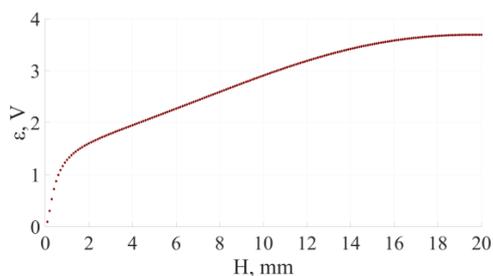


Рис. 4. Зависимость наводимой ЭДС от высоты металлического образца при фиксированной частоте генерирующего ЭДС магнитного поля

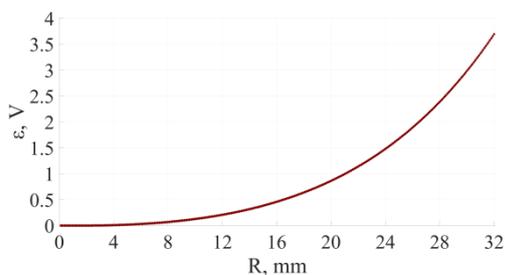


Рис. 5. Зависимость наводимой ЭДС от радиуса металлического образца при фиксированной частоте генерирующего ЭДС магнитного поля

Изменение радиального размера сердечника измерительной катушки также влияет на эффективную электропроводность её внутреннего объема. На рис. 5 представлена зависимость разности ЭДС катушек измерительной системы от радиуса образца из меди постоянной высоты 20 мм при выбранной частоте магнитного поля генерирующей катушки 1000 Гц. Изменение разности ЭДС ε пропорционально кубу радиуса цилиндрического образца.

В силу существенно нелинейных зависимостей $\varepsilon(H)$ и $\varepsilon(R)$ погрешность задания геометрических размеров сердечника существенно влияет на выходной сигнал измерительной системы. Относительные погрешности δH и δR являются функциями высоты H и радиуса R сердечника соответственно. Для обеспечения заданной желаемой точности измерений 1% необходимо обеспечить максимальную абсолютную погрешность задания размеров образца $\Delta H \leq 1.0$ мм, $\Delta R \leq 0.5$ мм.

5. Измерение концентрации примеси

Исследование практической возможности измерения концентрации примеси было проведено на образцах из оловянно-свинцового сплава $Pb_{50}Sn_{50}$ (вес. %) и примесью в виде мелкодисперсного медного порошка (размер частиц преобладающей фракции 0.5 мкм). Выбор веществ обусловлен удобством работы в лабораторных условиях.

Сплав $Pb_{50}Sn_{50}$ (вес. %) имеет температуру плавления 209 °С и электропроводность 6.7 МСм/м. Измерения электропроводности, проведенные на образцах сплава без примеси, подтвердили табличное значение. Электропроводность примесных частиц из электротехнической меди – 58.0 МСм/м. Частицы вносились в расплав оловянно-свинцового сплава с использованием флюса (ортофосфорной кислоты), после чего получившаяся смесь подвергалась интенсивному механическому перемешиванию в течение 3–4 мин для гомогенизации распределения примесей в объеме металла.

После перемешивания полученный сплав разливался в цилиндрическую изложницу и подвергался быстрой кристаллизации за счёт водяного охлаждения изложницы. За счёт того, что металл переходил в кристаллическую фазу за короткое время (3–5 с), взвешенная в сплаве примесь не успевала осесть. Это гарантировало равномерное распределение примеси и в твёрдом образце. После отливки образцы подвергались токарной обработке для обеспечения требуемой точности геометрических размеров.

Для получения калибровочных кривых с целью восстановления концентрации примесей в анализируемых образцах были записаны выходные сигналы датчика для образцов из сплава $Pb_{50}Sn_{50}$ (вес. %) с концентрациями меди 0, 0.25,

0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 7.0, 10.0%. На рис. 6 приведены соответствующие кривые зависимости выходного напряжения датчика от частоты питающего тока для образцов с вышеперечисленной концентрацией примесей. Для удобства визуального восприятия величина выходного сигнала была нормирована вычитанием сигнала чистого образца (образца с нулевой концентрацией примеси).

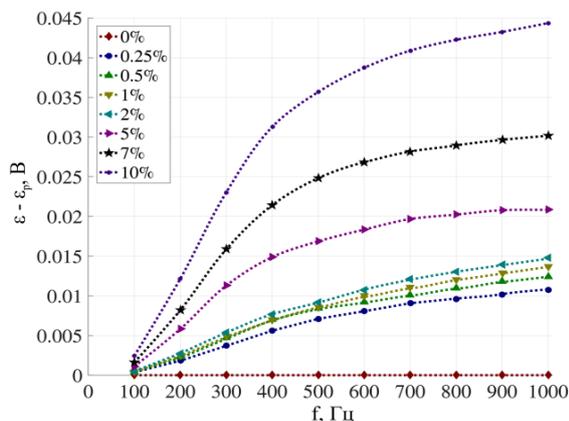


Рис. 6. Зависимости разности выходной ЭДС датчика при измерении образцов с различной концентрацией модельной примеси и ЭДС эталонного образца без примесей от частоты питающего датчик тока

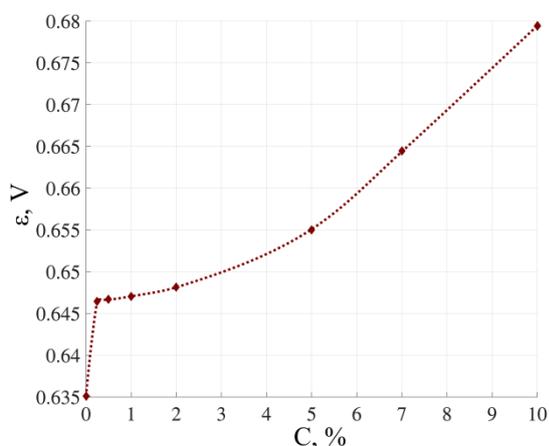


Рис. 7. Зависимость амплитудного значения выходного напряжения датчика от концентрации примеси в металлических образцах

Амплитудная зависимость выходного сигнала датчика от концентрации близка к линейной в диапазоне концентраций от 5 до 10%. В диапазоне концентраций примесей от 0.25 до 10% амплитудная зависимость выходной ЭДС датчика описывается квадратичным законом (рис. 7). Существенная нелинейность наблюдается в области крайне малых концентраций примесей (в диапазоне от 0 до 0.25%).

Полученные данные позволяют провести интерполяцию и создать таблицу значений чистоты металла для рассматриваемого сплава в диапазоне

концентраций примесей от 0.25%. Меньшие концентрации примесей оказываются сложно измеримыми в силу высокой нелинейности зависимости выходного сигнала от уровня химического загрязнения.

6. Заключение

Экспериментально показана возможность измерения концентрации примесей отличной химической природы в неферромагнитных металлах индуктивным способом. Найдены основные источники погрешностей метода и оценено их влияние на точность измерений.

Предложенная измерительная техника была успешно применена для анализа образцов из ПОС 50 с примесью медных частиц. На основании измерений получена калибровочная функция для датчика.

Работа выполнена при поддержке Гранта президента МК-5936.2021.1.2.

Список литературы

1. Козлов Ф. А., Волчков Л. Г., Кузнецов Э. К., Матюхин В. В. Жидкометаллические теплоносители ЯЭУ: Очистка от примесей и их контроль. М.: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.
2. Арнольдов М. Н., Ивановский М. Н., Субботин В. И., Шматко Б. А. Влияние диссоциирующих и термически прочных газовых примесей на электросопротивление щелочных металлов // Теплофизика высоких температур. 1967. Т. 5. № 5. С. 812–816.
3. Шпильрайн Э. Э., Савченко В. А. Влияние щелочных добавок на электросопротивление лития // Теплофизика высоких температур. 1965. Т. 3. № 1. С. 70–74.
4. Шерклиф Дж. Теория электромагнитного измерения расхода. М.: Мир, 1965. 268 с.
5. Субботин В. И., Кирилов П. Л., Козлов Ф. А. Очистка натрия от кислорода. Контроль за содержанием кислорода в натрии // Теплофизика высоких температур. 1965. Т. 3. № 1. С. 154–163.
6. Побережский Л. П. Измерение скорости и электропроводности потоков ионизированного газа // Журнал технической физики. 1963. Т. 33. № 12. С. 1464–1469.
7. Субботин В. И., Ивановский М. Н., Арнольдов М. Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат. 1970. 296 с.

References

1. Kozlov F. A., Volchkov L. G., Kuznetsov E. K., Matyukhin V. V. *Zhidkometallicheskiye teplonositeli YaEU: Ochistka ot primesey i ikh control* (Liq-

- uid-metal coolants of nuclear power plants: Purification from impurities and their control). Moscow: Energoatomizdat, 1983. 128 p. (In Russian).
2. Arnoldov M. N., Ivanovskiy M. N., Subbotin V. I., Shmatko B. A. Vliyaniye dissotsiiruyushchikh i termicheski prochnykh gazovykh primesey na elektrosoprotivleniye shchelochnykh metallov (Influence of dissociating and thermally stable gaseous impurities on the electrical resistance of alkali metals). *High Temperature*, 1967, vol. 5, no. 5, pp. 812–816 (In Russian).
 3. Shpilrayn E. E., Savchenko V. A. Vliyaniye shchelochnykh dobavok na elektrosoprotivleniye litiya (Influence of alkali additives on the electrical resistance of lithium). *High Temperature*, 1965, vol. 3, no. 1, pp. 70–74 (In Russian).
 4. Shercliff J. A. *The theory of electromagnetic flow measurement*. Cambridge: Cambridge University Press, 1987. 164 p.
 5. Subbotin V. I., Kirilov P. L., Kozlov F. A. Ochistka natriya ot kisloroda. Kontrol za sodержaniyem kisloroda v natrii (Purification of sodium from oxygen. Control over the content of oxygen in sodium.). *High Temperature*, 1965, vol. 3, no. 1, pp. 154–163.
 6. Poberezhskiy L. P. Izmereniye skorosti i elektroprovodnosti potokov ionizirovannogo gaza (Measurement of velocity and electrical conductivity of ionized gas flows). *Technical Physics*, 1963, vol. 33, no. 12, pp. 1464–1469 (In Russian).
 7. Subbotin V. I., Ivanovskiy M. N., Arnoldov M. N. *Fiziko-khimicheskiye osnovy primeneniya zhidkometallicheskih teplonositeley* (Physical and chemical bases of application of liquid-metal coolants). Moscow: Atomizdat, 1970. 296 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Лосев Г. Л., Мамыкин А. Д. Индуктивный метод измерения концентрации примеси в неферромагнитных металлах // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 1. С. 38–43. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-38-43

Please cite this article in English as:

Losev G. L., Mamukin A. D. An inductive method for monitoring impurities in non-ferromagnetic. Bulletin of Perm University. Physics, 2022, no. 1, pp. 38–43. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-38-43

Сведения об авторах

1. Геннадий Леонидович Лосев, м.н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева 1, 614068, г. Пермь
2. Андрей Дмитриевич Мамыкин, к.ф.-м.н., н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева 1, 614068, г. Пермь

Author information

1. Gennadii L. Losev, Junior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614068 Perm, Russia
2. Andrey D. Mamukin, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614068 Perm, Russia