

*Удалая*

**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»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва 2018

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Энергоэффективные и ресурсосберегающие промышленные технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

**Научный руководитель:**

д.т.н., профессор,  
эксперт кафедры «Энергоэффективные и  
ресурсосберегающие промышленные  
технологии»  
НИТУ «МИСиС»

**Беленький Анатолий Матвеевич.**

**Официальные оппоненты:**

д.т.н., генеральный директор  
ООО «Институт тепловых  
металлургических агрегатов и технологий  
«Стальпроект»

**Усачёв Александр Борисович,**

к.т.н., начальник отдела сплавов и качества  
ОК РУСАЛ

**Дрокин Александр Сергеевич.**

**Ведущая организация:**

**Обнинский институт атомной энергетики  
– филиал ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский ядерный университет  
«МИФИ».**

Защита диссертации состоится «31» мая 2018 г. в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на электронную почту: [misistlp@mail.ru](mailto:misistlp@mail.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.132.02,  
кандидат технических наук, доцент

А.В. Колтыгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Совершенствование технологических процессов выплавки и термообработки деформируемых и литейных алюминиевых сплавов и стали на достигнутом техническом уровне позволяет лишь уменьшить вероятность образования дефектов и поэтому при производстве изделий необходимо широко использовать методы и средства оперативного контроля качества материала и, в первую очередь, его химического состава и структуры. Учитывая необходимость тщательного контроля продукции, особая роль при этом отводится неразрушающим методам. В частности, обладая высокой чувствительностью к изменению химического состава сплава, его структурного состояния при существенно меньшей, чем у других методов, зависимости от формы и размеров изделия, для решения ряда задач экспресс-анализа: рассортировки сплавов и изделий по маркам, структуроскопии, толщинометрии покрытий и т.п. весьма эффективным является термоэлектрический метод.

Отечественные учёные А. В. Нифонтов, Н. А. Зайцев, С. В. Скориков, Г. В. Акимов; П.Д. Корж, А.П. Шадрунова, И. И. Гиниятуллин (МГТУ им. Г.И. Носова); О.М. Блинов, А.М. Беленький, В.Ф. Бердышев (НИТУ «МИСиС»); И.Ф. Селянин (СибГИУ); Е.Э. Дмитриева, Э.А. Шелковый; В.Ф. Сарычев, В.И. Михайловский (ММК); Е.А. Нечаев («Северсталь»); С.А. Циммерман (НЛМК), а также зарубежных учёных G. K. Burgess, H. Scott (США), W. Morgner, H.-W. Feuzke, E. Hesse, H. Zielinski (Германия), Л. И. Анатычук (Украина), А. А. Лухвич, В. И. Шарандо (Белоруссия), V. Massardier, C. Crussard (Франция), N. J. Luiggi (Венесуэла) и др. внесли существенный вклад в развитие метода термоЭДС для решения ряда практических и научных задач в чёрной металлургии и машиностроении. Ими разработан ряд методов экспресс-контроля состава стали и чугуна, контроля параметров работы термических агрегатов и т.п. В 1968 г. в МИСиС был разработан метод контроля содержания углерода в жидкой стали с помощью интегральной термоЭДС. В 1990 г. аналогичный метод был использован в Японии для определения содержания кремния в жидком чугуне.

Следует отметить, что влияние химического состава стали и алюминиевых сплавов при различных режимах термообработки на термоЭДС изучено недостаточно. Большой интерес представляет изучение возможности применения метода термоЭДС при охлаждении пробы, отобранной из расплава, т.к. разработка этого метода позволит прогнозировать химический состав и структуру сплава на этапе его выплавки в плавильном агрегате. Необходимо также отметить, что у ряда авторов имеются разногласия в оценке возможностей метода термоЭДС, а

достигнутые на базе теоретических и экспериментальных исследований технические и эксплуатационные характеристики ряда приборов – чувствительность, информативность, простота и удобство монтажа и обслуживания – не удовлетворяют в настоящее время возросшим требованиям промышленности.

### **Цели настоящей работы:**

1. Изучить температурную и концентрационную зависимость интегральной термоЭДС:

- первичного алюминия марок А99, А85, А7Е, А5Е;
- двойных алюминиевых сплавов Al-Sc, Al-Zr, Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg с содержанием второго компонента в пределах 0,3 – 1,5 %;
- алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, Cu в пределах 0 – 7 %;
- железоуглеродистых сплавов с содержанием C в пределах 0 – 0,7 %, Si в пределах 0 – 0,5 %, Mn в пределах 0,1 – 0,7 % от состава для создания экспресс метода определения содержания C, Si, Mn и Cu, а также разбраковки указанных марок первичного алюминия и двойных алюминиевых сплавов.

2. Изучить влияние отжига и закалки на интегральную термоЭДС и коэффициент Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, Cu в пределах 0 – 7 % для контроля состава и структуры этих сплавов.

### **Основные задачи исследования:**

1. Установить закономерности изменения интегральной термоЭДС марок первичного алюминия (А99, А85, А5Е, А7Е) от содержания примесей Si, Mn, Cu при различных температурах горячего электрода: 100, 120, 140, 160 и 180 °С.

2. Используя установленную закономерность, при помощи метода линейной регрессии, разработать статистическую методику определения Si, Mn, Cu в марках первичного алюминия А99, А85, А5Е, А7Е.

3. Сравнить интегральную термоЭДС двойных алюминиевых сплавов Al-Zr, Al-Sc, Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg для определения элемента, оказывающего наиболее высокое и наиболее низкое влияние на термоЭДС алюминия.

4. Установить закономерность изменения интегральной термоЭДС алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu в исходном состоянии от температуры горячего электрода: 80, 100, 120, 140, 160 и 180 °С.

5. Установить закономерность изменения интегральной термоЭДС и коэффициента Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu после трёхчасового отжига при температуре 540 °С от температуры горячего электрода (для

интегральной термоЭДС) и от температуры нагрева образца (для коэффициента Зеебека).

6. Выполнить комплексное изучение влияния содержания Cu в интервале от 0 до 7%, температуры отжига в интервале от 150 до 540 °С и закалки в воду от этих температур на термоЭДС и коэффициент Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu.

7. Используя установленные закономерности изменения интегральной термоЭДС и коэффициента Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu, разработать методику оценки структуры этих сплавов с помощью термоЭДС.

8. Используя метод линейной регрессии разработать статистическую модель определения Si, Mn, Cu в сплавах Al-Mn-Cu в литом состоянии и после отжига 540 °С с помощью термоЭДС.

9. Проанализировать интегральную термоЭДС железоуглеродистых сплавов Fe-C-Si-Mn для разработки экспресс-методики одновременного определения C, Si и Mn на базе измерения интегральной термоЭДС в процессе нагрева или охлаждения анализируемого твёрдого образца или пробы, отобранной из ванны агрегата.

#### **Научная новизна работы**

1. Установлена линейная закономерность изменения интегральной термоЭДС алюминиевого сплава Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, Cu в пределах 0 – 7 %, а также марок первичного алюминия А99, А85, А5Е, А7Е от температуры горячего электрода.

2. На основе линейных закономерностей изменения интегральной термоЭДС первичного алюминия и алюминиевого сплава Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, Cu в пределах 0 – 7 % от температуры горячего спая термопары разработана экспресс-методика контроля Si, Mn и Cu в литом состоянии и после термической обработки.

3. Определена закономерность изменения коэффициента Зеебека от содержания Cu в алюминиевых сплавах Al-Mn-Cu. Показано, что независимо от температуры измерения образца, коэффициент Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu меняет знак в зависимости от концентрации меди в пределах 0 – 7 %.

4. Разработана статистическая модель расчётного определения концентрации углерода, кремния и марганца в железоуглеродистых сплавах Fe-C-Si-Mn с использованием метода интегральной термоЭДС в интервале температур от 40 до 1450 °С на базе линейного регрессионного анализа.

#### **Практическая значимость работы**

1. Разработана экспресс-методика контроля содержания Si, Mn, Cu в первичном алюминии марок А99, А85, А7Е, А5Е.

2. Создана экспресс-методика контроля содержания Si, Mn, Cu в алюминиевых сплавах Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % в исходном состоянии и после трёхчасового отжига при 540 °С и закалки в воду.
3. Разработана методика оперативного одновременного контроля содержания кремния, углерода и марганца в железоуглеродистых сплавах Fe-C-Si-Mn с содержанием C в пределах 0 – 0,7 %, Si в пределах 0 – 0,5 %, Mn в пределах 0,1 – 0,7 % методом интегральной термоЭДС.
4. Показана возможность оперативного контроля состава и структуры многокомпонентных сплавов Fe и Al в промышленных металлургических технологиях выплавки, нагрева и термообработки получаемой продукции.

#### **Апробация работы.**

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»),
- 9<sup>th</sup> European NESY Winter-School & Symposium on Neutrons & Synchrotron Radiation, Altaussee, Austria, 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. Результаты диссертации отражены в 3 публикациях в журналах, входящих в перечень ВАК и в Scopus.

**Достоверность научных результатов** обеспечена использованием апробированных методик выполнения исследований и анализа экспериментальных данных, а также применением современных средств измерений необходимой точности, хорошей воспроизводимостью и согласуемостью результатов эксперимента, представительным объёмом экспериментов. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

#### **Личный вклад автора**

Непосредственное участие автора заключается: в постановке и формировании задачи исследования, в получении исходных данных и проведении

лабораторных экспериментов, обработке и интерпретации опытных данных, разработке математических регрессионных моделей, подготовке основных публикаций по работе.

### **Структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из 5 глав, общих выводов и 3 приложений. Работа изложена на 139 страницах формата А4, содержит 13 таблиц, 21 формулу, 44 рисунка. Библиографический список включает 88 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, формулируются цели, научная и практическая значимость исследования.

**В первой главе** проанализированы существующие методы анализа состава и структуры вещества, применяемые в науке и промышленности на сегодняшний день. К ним относятся методы химического анализа, в которых используются химические реакции взаимодействия металлов с различными реагентами; спектральные методы, основанные на измерении энергии эмиссии электронов. Отдельную нишу занимают косвенные методы, позволяющие судить о изменениях состояния в контролируемом материале 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 данных методов перед прямыми состоит в экономичности, возможности многократного использования образцов, возможности применения методов как в процессе управления печным агрегатом, так и для контроля готовых изделий. К косвенным методам относятся метод термоЭДС, метод «ликвидуса», удельного электрического сопротивления, метод измерения твёрдости, дилатометрия, магнитострикционный метод и т.д.

Метод термоЭДС является косвенным методом, позволяющим одновременно измерять температуру образца и его состав. Благодаря чувствительности к изменению электронной структуры образца метод термоЭДС применяется при анализе состава чугунов, сталей, исследовании термообработки сплавов, проверки качества сварных соединений, разбраковки металлов и сплавов и др.

ТермоЭДС является теплофизическим свойством, заключающимся в возникновении электрического тока в цепи разнородных проводников, спаи которых находятся при разных температурах. Коэффициент пропорциональности между возникающим напряжением в цепи и градиентом температур между спаями термопары называется коэффициентом Зеебека. Отдельное внимание

уделено описанию термоэлектрических явлений, в особенности – эффекту Зеебека и особенностям электронной структуры переходных металлов. В зависимости от условий измерения различают два вида термоЭДС: дифференциальную (которая также называется абсолютной термоЭДС, либо коэффициентом Зеебека) и интегральную термоЭДС.

При измерении коэффициента Зеебека создают минимальную разность температур между контактами электродов термопары и изменяют температуру образца. При этом температура контакта спаев термопары с образцом изменяется, сохраняя постоянное значение перепада температур. Таким образом, измеряется напряжённость, возникающая в образце, при изменении перепада температур на один градус.

Измерение интегральной термоЭДС образца представляет собой измерение потенциала между двумя спаями термопары, находящимися при разных температурах. Так как температура одной из термопары поддерживается все время постоянной, то разность потенциалов измеряют в зависимости от температуры второго спая. Температура «горячего» спая на несколько десятков градусов превышает температуру образца, поэтому при соприкосновении «горячего» спая с образцом в месте контакта из-за разницы температур возникает термоЭДС.

На сегодняшний день разработкой и производством приборов, измеряющих интегральную термоЭДС и контролирующих состав металлических изделий, занимаются различные зарубежные и российские предприятия, такие как TEVOTEST (Франция), «Техноцентрприбор», НПП «Авиастэк», Конструкторское бюро передовых технологий (Россия) и др. Измерительные установки обладают конструктивными различиями, но в основе устройства – измерительный блок и два электрода. В зависимости от производственной задачи оператор задаёт необходимый перепад температур между электродами и, соприкасаясь ими с образцом, регистрирует при помощи измерительного блока температуру и интегральную термоЭДС.

Полученный результат нужно соотнести с градуировочной зависимостью, построенной производителем прибора для определённой марки сплава. Некоторые производители предлагают таблицы, в которых необходимо найти число, совпадающее с полученным результатом, для того чтобы определить содержание элемента в сплаве.

Несмотря на большое количество экспериментальных данных о интегральной термоЭДС различных сплавов отсутствуют модели, позволяющие однозначно характеризовать результаты измерения интегральной термоЭДС с точки зрения определения состава сплава. Создание таких статистических моделей для наиболее используемых промышленных сплавов позволит повысить



точность метода термоЭДС и внедрить его в промышленность, обеспечивая контроль качества и снизив материальные затраты.

**Во второй главе** изложена методика проведения экспериментов. Измерения выполнялись в лаборатории «Теплотехнические измерения в металлургии» НИТУ «МИСиС» и лаборатории физики твёрдого тела Венского технического университета, Австрия. Экспериментальные сплавы готовили на основе алюминия разной чистоты (А99, А7Е, А5Е) с использованием двойных лигатур (Al – 20 % Cu, Al – 10 % Mn, Al – 3,5 % Zr и др.). Контроль химического состава сплавов проводился на эмиссионном спектрометре ARL 4460. Железоуглеродистые сплавы выплавлялись в индукционной печи, им придавалась форма прутков диаметром 0,006 м и длиной ~ 0,5 м. Состав сплавов планировался с содержанием исследуемых элементов в пределах 0,02 – 1,2%, таким образом, чтобы получить изменение в содержании одного компонента при неизменном содержании двух других.

Образцы алюминиевого сплава Al-Mn-Cu в исходном состоянии подвергались измерению термоЭДС интегральным методом. После этого помещались в нагревательную печь и выдерживались в течение трёх часов при температуре 150 °С. После отжига образцы закаливались в воду и вновь подвергались измерению интегральной термоЭДС. Далее, эти же образцы вновь помещались в печь и отжигались при температуре 180 °С. После закалки вновь измерялась интегральная термоЭДС. При каждом цикле температура отжига повышалась на 50 °С вплоть до верхнего предела 540 °С. Отжиг выполнялся в камерной электрической печи СНОЛ 8,2/1100 с точностью поддержания температуры  $\pm 1$  °С. Для контроля температуры алюминиевых образцов в один из них запечатывалась термопара хромель-алюмель с точностью определения температуры  $\pm 2$  °С.

Железоуглеродистые образцы подвергались полному отжигу – нагревались до температур выше  $AC_3$  по диаграмме Fe – С для каждого состава для получения равновесной структуры и снятия механических напряжений. Отжиг проводился в среде аргона в трубчатой электрической печи, охлаждение образцов также происходило в печи со скоростью 75 °С в час.

Измерения интегральной термоЭДС алюминиевых образцов проводились на установке «Техноцентрприбор» (см. рисунок 1).

Во время измерения образец 1 находится между двумя электродами, горячим и холодным, в которых помещены спаи двух платинородий-платиновых термопар (термопара выполнена из двух проводников – Pt и сплава 10%Rh/Pt). Один спай платинородий-платиновой термопары помещён в горячий электрод 4, температура которого задаётся оператором в диапазоне от 20 до 200 °С (холодный электрод 2). Другой спай платинородий-платиновой термопары помещён в

подложку, которая находится под образцом. Спаи в подложке находятся при постоянной комнатной температуре.

Нагреватель греется до определённой температуры, температура подложки равна 20°C: из-за возникновения перепада температур в цепи возникает термоЭДС, величина которой зависит от перепада температур и состава образца.

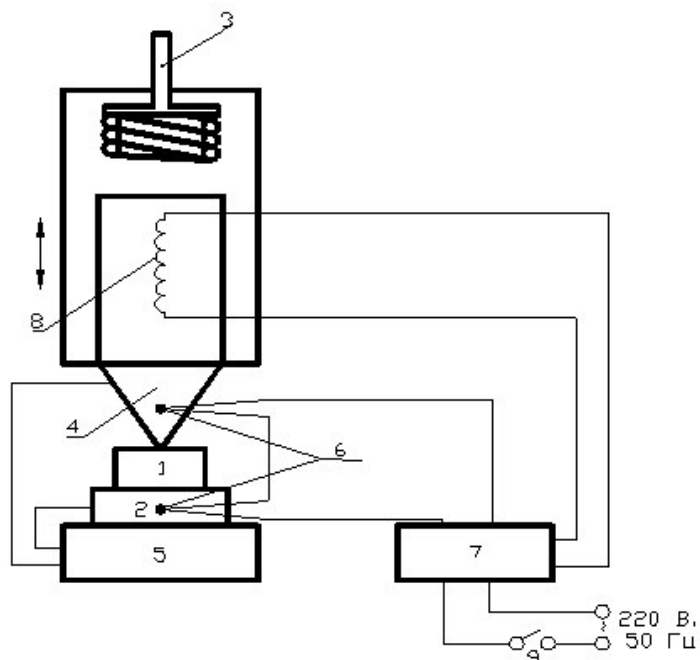


Рисунок 1– Прибор для измерения интегральной термоЭДС ПККМ – 3м («Техноцентрприбор»). Схема устройства:

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

Контролируемый образец из первичного алюминия или алюминиевого сплава Al-Mn-Cu соприкасается с электродами, в которых находятся спаи платино-родиевоплатиновых термопар. В местах контакта электродов с образцом возникают естественные спаи Pt-Al. Из-за того, что естественные спаи находятся при разных температурах, между ними возникает термоЭДС, которая измеряется прибором 5.

Этот прибор автоматически переводит значение измеренной термоЭДС в градусы Цельсия. Для того, чтобы провести обратную операцию – перевести градусы Цельсия в милливольты – необходимо воспользоваться ГОСТ Р 8.585-2001 «Термопары. Номинальные статистические характеристики преобразования».

Температура одного из электродов в процессе измерений была постоянной и равна комнатной, в данном случае, 20 °C, а термоЭДС измеряли в зависимости

от температуры горячего электрода. В данной работе интегральную термоЭДС измеряли для нескольких температур горячего электрода: 80, 100, 120, 140, 160 и 180 °С. В этом случае термоЭДС, возникающая в цепи, равна по определению интегралу напряжённости поля  $E$  вдоль цепи, т.е.

$$U = \int_2^1 E_B dx + \int_1^2 E_A dx = \int_2^1 S_B \frac{dT}{dx} dx + \int_1^2 S_A \frac{dT}{dx} dx = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT,$$

где  $E_{A,B}$  – напряжённость поля вдоль проводников А и В,  $S_{A,B}$  – коэффициент абсолютной дифференциальной термоэлектродвижущей силы металлов А и В,  $T_{1,2}$  – температуры спаев проводников А и В.

Такая термоЭДС называется интегральной термоЭДС, размерность – милливольты. Данный параметр каждого образца измеряли пять раз, полученные результаты усредняли. Погрешность каждого измерения составляла 0,1 %.

При измерении термоЭДС дифференциальным методом между спаями создаётся постоянная разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  измеряется  $U_{AB}$  и от средней температуры  $(T_2 + T_1)/2$  строится зависимость

$$S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T) = \frac{U_{AB}}{\Delta T},$$

где  $U_{AB}$  – напряжение между проводниками А и В.

Перепад температур, создаваемый между спаями термопар в дифференциальном методе должен быть минимальным – 3, 7 °С – чтобы величины  $S_A$  и  $S_B$  значительно не изменялись или их зависимость от температуры можно было измерить с необходимой точностью. Для вычисления абсолютной термоЭДС (или коэффициента Зеебека) необходимо, чтобы  $\Delta T$  было равно единице, но так как технологически достигнуть такого перепада температур очень сложно, то коэффициентом Зеебека называется термоЭДС, измеренная дифференциальным методом, отнесённая к перепаду температур  $\Delta T$  равному 1°С.

Измерения коэффициента Зеебека выполнены на приборе Ulvac Rico ZEM 3 в лаборатории Физики твёрдого тела в Венском техническом университете, Австрия (см. рисунок 2).

Подготовленный образец устанавливается между лапками держателя. При помощи компьютерной программы задается перепад температур вдоль образца, который обеспечивается при помощи нагревателей (см. рисунок 2, цифры 1,2). Перепад температур вдоль образца между термопарами составляет 3 - 5 °С (см. рисунок 2). К одной из граней образца подводятся обе термопары 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 располагается в вакуумной камере в нагревательной печи. Далее в течение нескольких часов в камере создается высокий вакуум.

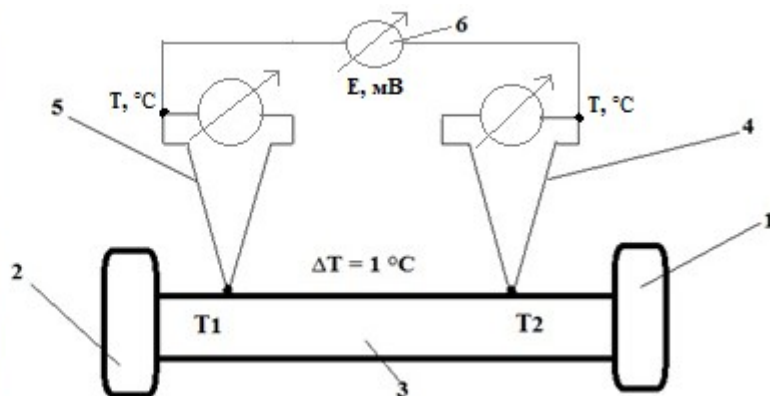


Рисунок 2– Прибор для измерения дифференциальной термоЭДС Ulvac Rico ZEM3. Схема устройства: 1,2 – нагреватели, 3 – измеряемый образец, 4,5 – платиноводий-платиновые термопары, 6 – вычислительное устройство

При установлении минимальной  $\Delta T$  автоматически происходит измерение термоЭДС в течение трёх раз. Прибор измеряет термоЭДС в местах контактов термопар с образцом и вычисляет коэффициент Зеебека как разность между измеренными термоЭДС, отнесённую к  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученные результаты усредняются. Далее образец нагревается до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после установления вдоль образца перепада температур  $3 - 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  вновь происходит измерение коэффициента Зеебека. Таким образом, при повышении температуры образца на каждые  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит измерение физических величин до достижения максимума  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Окончательный результат записывался в мкВ/К. Точность определения составляла  $\pm 7\%$ .

Измерения интегральной термоЭДС железоуглеродистых сплавов производилось на установке в НИТУ «МИСиС». Железоуглеродистые образцы помещались в кварцевую газоплотную колбу, которая помещалась в печь Таммана, где производился нагрев до  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Через колбу непрерывно продувался аргон, предварительно осушенный и прошедший очистку от остаточного кислорода. В образец заделывалась вольфрам-рениевая термопара ВР-5/20. Электродом сравнения являлся термоэлектрод ВР-20. Свободные концы термопары выводились наружу и помещались в сосуд Дьюара. 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  $30 - 60\text{ с}$  с помощью двух потенциометров типа ПП-63 (класс  $0,05$ ).

Время нагрева образцов до высоких температур выдерживалось в интервале  $55 \div 70$  мин. Результат измерения записывался в милливольтках.

Измерения теплопроводности алюминиевых сплавов проводились на приборе Flash 3000 (см. рисунок 3) методом лазерной вспышки. Точность измерения теплопроводности составляет  $\pm 4\%$ .

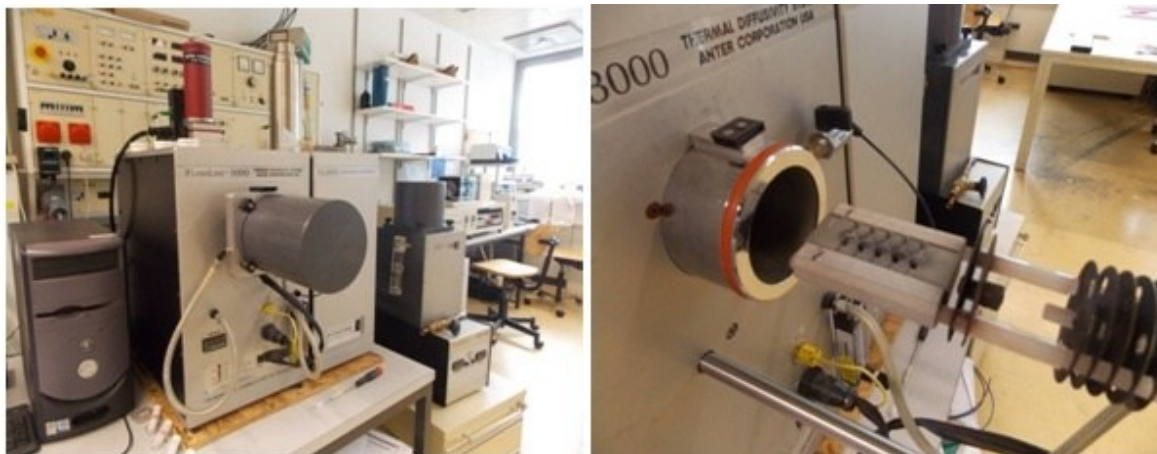


Рисунок 3—Прибор Flash 3000: слева - измерительный блок, справа - прободержатель

**Третья глава** посвящена выяснению возможности применения термоЭДС для различения марок первичного алюминия и его двойных сплавов. Для сравнения были взяты образцы следующих марок чистого алюминия: А99, А85, А7Е и А5Е (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Химический состав марок первичного алюминия, % масс и интегральная термоЭДС, мВ

Марка	%, масс.			$\Delta T$ , °C							
	Si	Mn	Cu	40	60	80	100	120	140	160	180
A99	0,0040	0,0039	0,0021	-0,021	0,0498	0,0844	0,1170	0,1590	0,2046	0,2476	0,2912
A85	0,0500	0,0250	0,0350	-0,021	0,053	0,088	0,1278	0,1662	0,2164	0,2618	0,3072
A7E	0,0600	0,0390	0,0440	-0,021	0,052	0,0916	0,1302	0,1698	0,2222	0,2618	0,3082
A5E	0,0700	0,0440	0,0530	-0,021	0,0552	0,0952	0,135	0,183	0,2284	0,2784	0,3266

Очевидно, что увеличение температуры горячего спая приводит к повышению термоЭДС, при этом прослеживается линейная зависимость.

Можно видеть, что при температурах горячего электрода от 40 до 100 °C интегральная термоЭДС исследуемых марок первичного алюминия практически неразличимы. Начиная с  $\Delta T = 120$  °C термоЭДС марки А5Е имеет наиболее высокие значения, чем термоЭДС остальных марок. Марка А99 показывает самые низкие значения термоЭДС. Марки А85 и А7Е не удаётся различить даже при самых высоких  $\Delta T = 160, 180$  °C. Линейную зависимость интегральной термоЭДС от температуры можно математически описать с помощью уравнений линейной регрессии. Такой расчёт позволит составить методику определения содержания примесей кремния, марганца и меди в первичном алюминии указанных марок по интегральной термоЭДС. На базе регрессионного анализа статистически

исследуется влияние одной или нескольких независимых переменных  $X_1, X_2 \dots X_N$  на переменную  $Y$ , наилучшим способом приближающей искомую кривую:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_NX_N,$$

где  $b$  – коэффициенты регрессии,  $X$  – параметры модели,  $k = 1, 2 \dots N$  – количество факторов модели.

Коэффициенты линейной регрессии показывают влияние зависимой переменной по данному фактору при фиксированных остальных факторах (в линейной модели эта скорость постоянна). Параметр  $b_0$  называют константой, значением функций при нулевом значении всех факторов. В нашей задаче нужно определить влияние примесей кремния, марганца и меди на термоЭДС алюминия. Уравнение линейной регрессии в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$E = b_0 + b_1X_{Si} + b_2X_{Mn} + b_3X_{Cu}.$$

Опираясь на экспериментальные данные о химическом составе алюминия и его термоЭДС при температурах от 40 до 180 °С, составлялись уравнения линейной регрессии при помощи функции «ЛИНЕЙН» в программе Microsoft Excel. Коэффициенты линейной регрессии, рассчитанные для измеренных образцов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты линейной регрессии для марок первичного алюминия А99, А85, А7Е, А5Е

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$b_0, \text{мВ}$	$b_1(\text{Cu}), \text{мВ}/\%$	$b_2(\text{Mn}), \text{мВ}/\%$	$b_3(\text{Si}), \text{мВ}/\%$	$E, \text{мВ}$	Коэффициент множ. корреляции $r^2$
60	0,0502	-0,6386	-0,4667	1,3244	0,0498	0,9374
80	0,0834	-0,8502	0,0000	1,3447	0,0844	0,9452
100	0,1165	-0,5331	-0,2667	1,2738	0,1170	0,9756
120	0,1584	-3,3833	-1,0667	5,8184	0,1590	0,9832
140	0,2031	-0,9551	-0,0444	1,7747	0,2046	0,9878
160	0,2483	-3,6709	-1,8444	6,9479	0,2476	0,9889
180	0,2916	-4,0736	-1,9333	7,6448	0,2912	0,9888

Рассчитанные по этим уравнениям концентрации показывают хорошее совпадение с экспериментальными, что обеспечивает возможность выполнять экспресс-анализ химического состава алюминия марок А99, А85, А7Е, А5Е (см. таблицу 3). Для этого достаточно измерить на приборе ПККМ-3м термоЭДС при температурах 140, 160 и 180 °С, подставить полученные значения в уравнения линейной регрессии и получить соответствующие этой марке алюминия значения примесей.

Чтобы выяснить возможность различения двойных алюминиевых сплавов методом термоЭДС были измерены образцы Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-Sc, Al-Zr. В каждом сплаве исследуется группа образцов, в которых изменяется содержание легирующего компонента.

Таблица 3 – Сравнение результатов расчёта с химическим составом марок первичного алюминия

№	Марка	Экспериментальные			Расчетные значения					
		Mn, %	Cu, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	Si, %	$\Delta$ Mn, %	$\Delta$ Cu, %	$\Delta$ Si, %
1	A99	0,0039	0,0021	0,0040	0,0043	0,0018	0,0035	0,0004	0,0003	0,0005
2	A85	0,0250	0,0350	0,0500	0,0256	0,0342	0,0507	0,0006	0,0008	0,0007
3	A7E	0,0390	0,0440	0,0600	0,0391	0,0445	0,0609	0,0001	0,0005	0,0009
4	A5E	0,0440	0,0530	0,0700	0,0435	0,0532	0,0709	0,0005	0,0002	0,0009

На рисунке 4 представлено сравнение термоЭДС всех сплавов между собой и с первичным алюминием A99 (крайний справа столбец). На шкале слева нанесена термоЭДС, точные значения этого параметра для каждого образца расположены 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 A99 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.

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 A99 – 0,29 мВ. Ближе к центру на рисунке 4 изображены столбцы, обозначающие термоЭДС сплава Al-Cu. Линия с треугольным маркером показывает изменение концентрации меди от наименьшей к наибольшей.

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. Наибольшие значения термоЭДС соответствуют сплавам Al-0,5Mn и Al-1,5Mn, 0,61 и 0,77 мВ соответственно. Стоит отметить, что термоЭДС сплавов Al-Zr, Al-Sc, Al-Cu, Al-Mg, а также термоЭДС первичного алюминия марки A99 колеблется между 0,25 и 0,35 мВ.

Таким образом, при помощи метода термоЭДС среди вышеуказанных сплавов, можно различить только сплавы Al-0,5Mn и Al-1,5Mn. Для определения других сплавов алюминия этот метод не подходит.



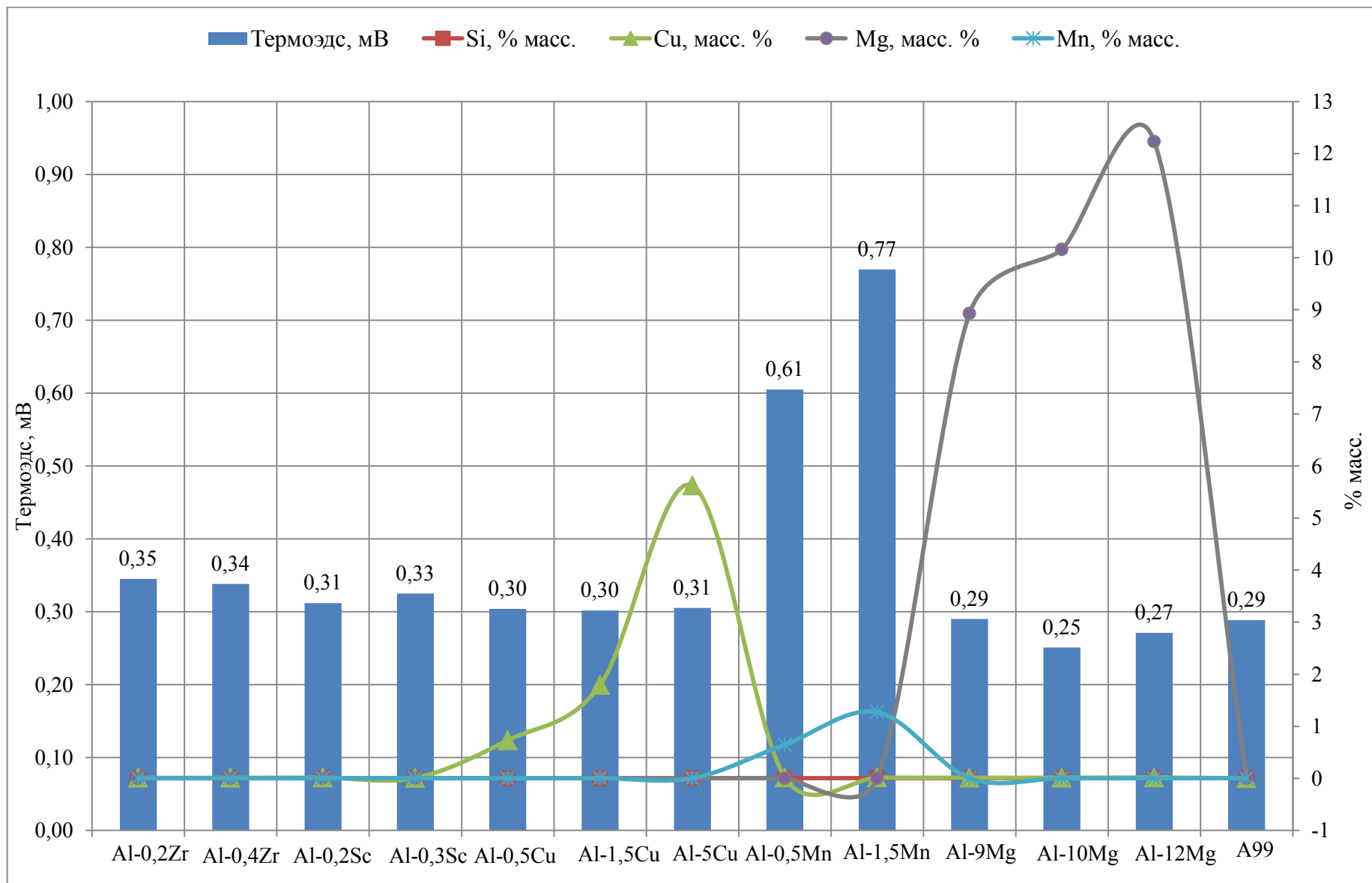


Рисунок 4— Сравнение интегральной термоЭДС различных сплавов алюминия



**Четвёртая глава** посвящена изучению закономерностей изменения интегральной термоЭДС сплава Al-Mn-Cu от содержания меди и температуры отжига, а также разработке статистической модели определения содержания кремния, марганца и меди в этих сплавах. В таблице 4 приведён состав исследуемых трёхкомпонентных сплавов.

На рисунке 5 показана зависимость интегральной термоЭДС от температуры отжига и состава образцов. Можно видеть, что в интервале температур от 0 до 300 °С термоЭДС практически не изменяется. Сплавы Al-Mn-0Cu, Al-Mn-0,5Cu, Al-Mn-1,5Cu обладают наиболее высокими значениями термоЭДС, Al-Mn-6Cu, Al-Mn-7Cu – наиболее низкими. При этом изменение термоЭДС в этом интервале температур отжига колеблется от 0,63 до 0,7 мВ.

Таблица 4 – Химический состав трёхкомпонентных 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

Резкое понижение начинается после отжига при 350 °С. При этом для сплавов с содержанием меди более 0,5 % характер поведения кривых аналогичен. Более того, значения термоЭДС сплавов Al-Mn-3Cu, Al-Mn-4Cu, Al-Mn-5Cu, Al-Mn-6Cu и Al-Mn-7Cu находятся очень близко относительно друг друга, поэтому кривые этих сплавов не представляется возможным различить. Для группы указанных сплавов термоЭДС изменяется от 0,65 до 0,37 мВ. Отдельно можно рассмотреть кривые сплавов Al-Mn-1,5Cu и Al-Mn-2Cu. Они обладают более высокими значениями термоЭДС, по сравнению со сплавами, содержащими высокое количество меди.

Кривые сплавов, содержащих до 0,5 % Cu, демонстрируют иной характер поведения по сравнению с другими сплавами: после отжига при 350 °С отсутствует резкое понижение термоЭДС. Можно видеть плавное понижение этого параметра до определённой величины. При этом стоит отметить, что до достижения температуры отжига 300 °С сплав Al-Mn-0Cu обладал наибольшим значением термоЭДС по сравнению со сплавом Al-Mn-0,5Cu.

Начиная с температуры отжига 350 °С, более высокие значения измеряемого параметра отвечают сплаву Al-Mn-0,5Cu и достигают величины 0,69 мВ.

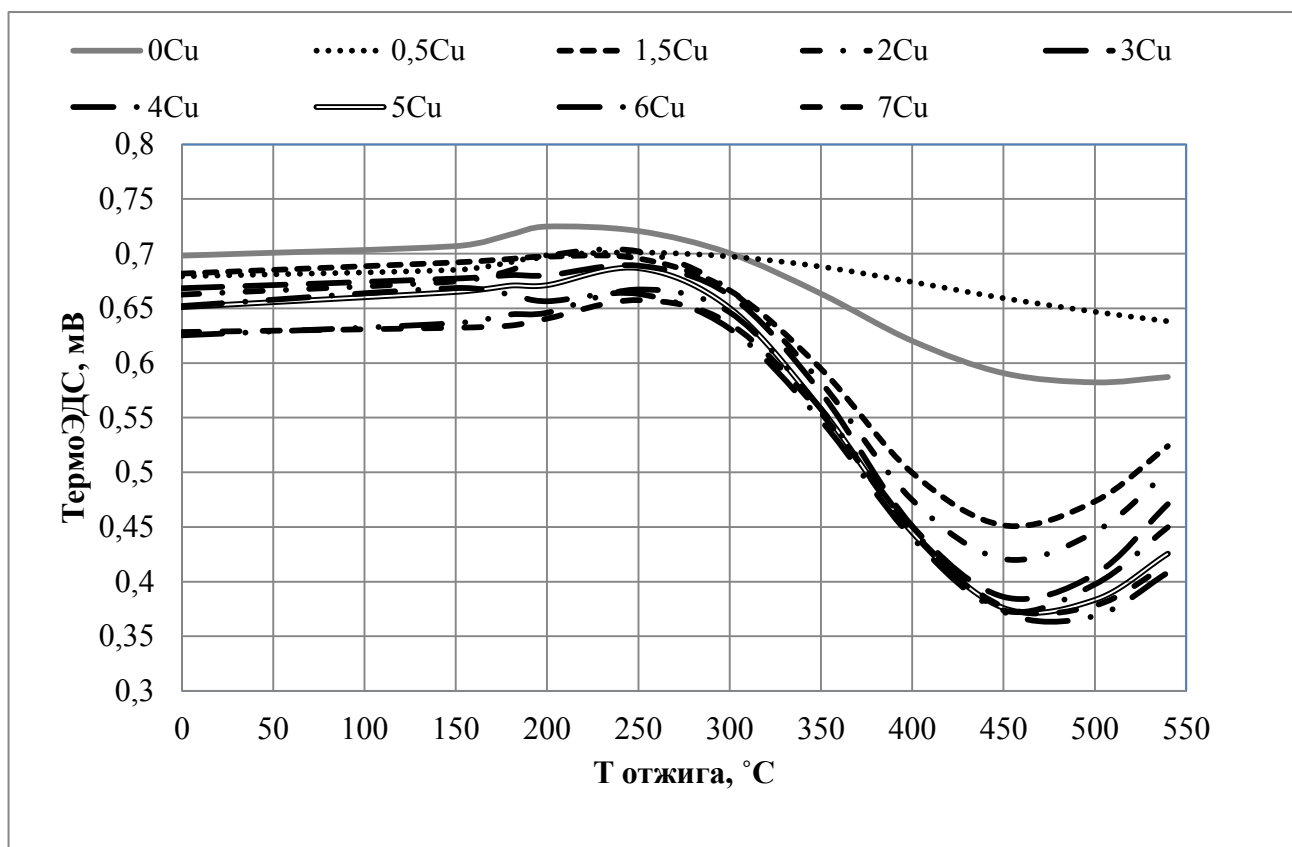


Рисунок 5 – Зависимость интегральной термоЭДС сплавов Al-Mn-Cu от температуры отжига и состава сплава

ТермоЭДС зависит от температуры отжига и содержания меди в виду изменения структуры исследуемых сплавов. Наличие эвтектики и зон Гинье-Престона понижает исследуемое физическое свойство сплавов Al-Mn-Cu. На рисунке 6 представлена линейная зависимость интегральной термоЭДС от перепада температуры между электродами установки.

Для определения влияния содержания Si, Mn и Cu на термоЭДС алюминиевого сплава Al-Mn-Cu был применён метод линейной регрессии.

При расчёте коэффициентов уравнений линейной регрессии были получены следующие значения (см. таблицу 5). 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/%.

Рассчитанные по этим уравнениям концентрации совпадают с экспериментальными, что даёт возможность выполнять экспресс-анализ химического состава алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu. Для этого достаточно измерить на приборе ПКМ-3м термоЭДС при температурах 140, 160 и 180 °C, подставить полученные значения в уравнения линейной регрессии и получить соответствующие этой марке алюминия значения примесей.

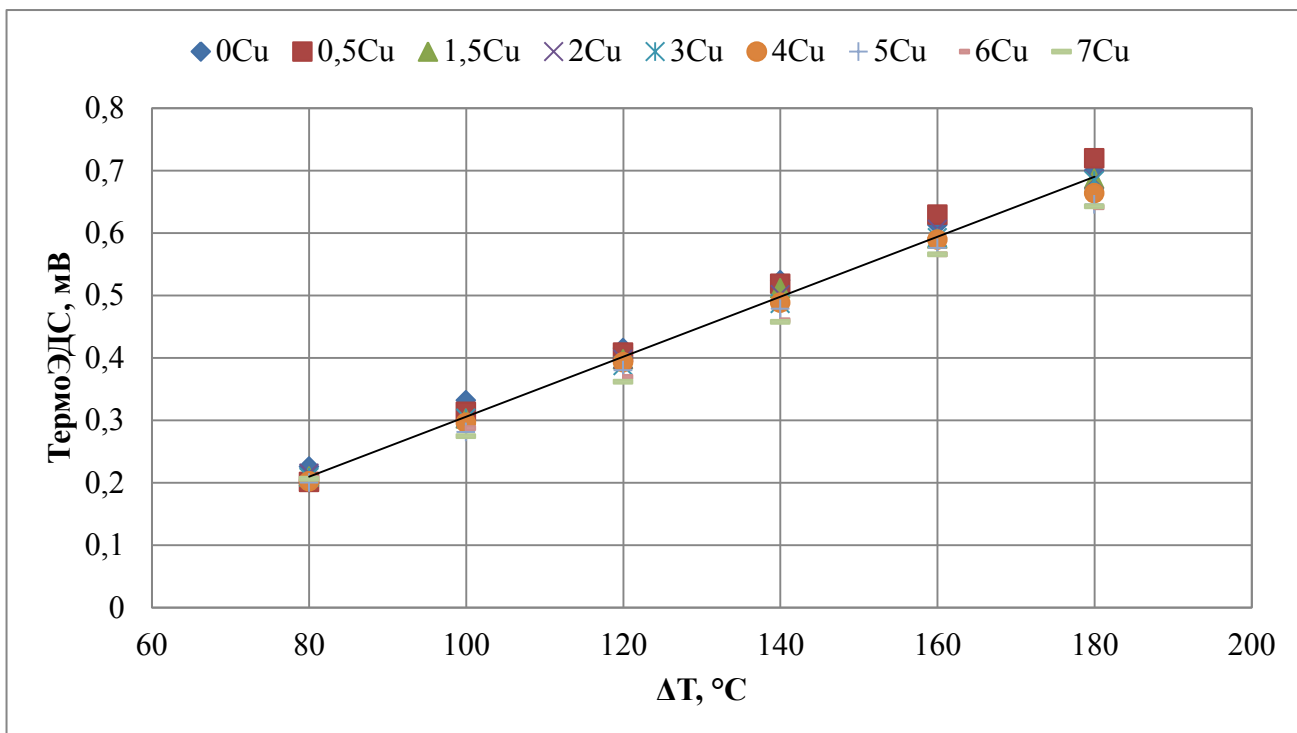


Рисунок 6 – Зависимость интегральной термоЭДС сплавов Al-Mn-Cu от температуры горячего электрода установки

Таблица 5–Коэффициенты уравнений линейной регрессии для сплавов Al-Mn-Cu.

Коэффициенты линейной регрессии					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$b_0, \text{мВ}$	$b_1(\text{Cu}), \text{мВ}/\%$	$b_2(\text{Mn}), \text{мВ}/\%$	$b_3(\text{Si}), \text{мВ}/\%$	Коэффициент множ. корреляции $r^2$
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.

### 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.

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  $540^\circ\text{C}$  и закалки в воду.

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, 160 и 180 °С.
6. Время анализа одного образца составляет от 2 до 3 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.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека ( $S$ , мкВ/К) имеют максимумы и минимумы и понижаются почти для всех сплавов с увеличением температуры. Для большинства изученных сплавов значения коэффициента Зеебека изменяются плавно в области от 15 до -24 мкВ/К (см. рисунок 7). Максимальный  $S$  составляет 15 мкВ/К для сплава Al-Mn-2Cu при комнатной температуре, а минимальный  $S$ : -23 мкВ/К для сплава Al-Mn-0Cu при 450 °С.

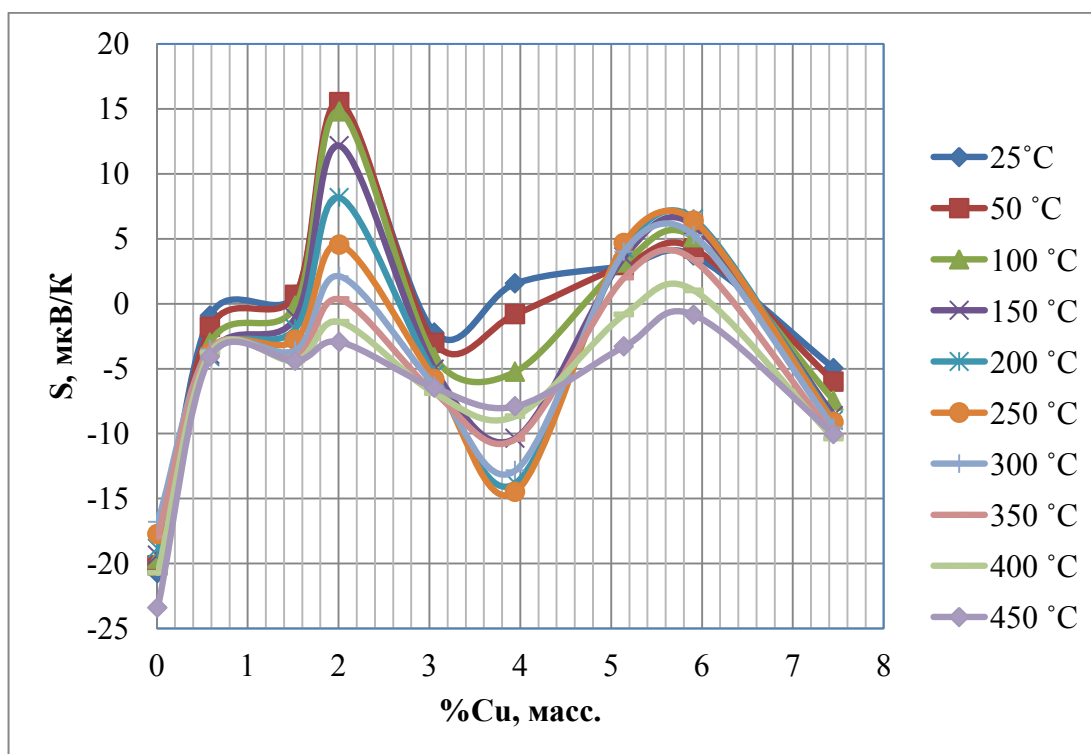


Рисунок 7 – Изменение коэффициента Зеебека от содержания меди в образце и температуры

Это явление можно объяснить изменением плотности электронных состояний с изменением состава сплава и температуры. Изменение знака здесь связано с изменением плотности электронных состояний с температурой.

Исследования термоэлектрических свойств сплавов алюминия позволяет сделать вывод о возможности использования данного способа в качестве метода экспресс-анализа при контроле состава ванны электролизёров, процессов термообработки различных сплавов Al в нагревательных и термических печах металлургической и машиностроительной промышленности.

**В пятой главе** приводятся результаты исследования влияния углерода, марганца и кремния на термоЭДС сплавов железа. Для решения задачи оценки влияния трёх элементов – углерода, кремния и марганца – на величину термоЭДС опытным путем – измерением интегральной термоЭДС в образцах железоуглеродистых сплавов Fe-C-Si-Mn (см. состав в таблице 6), при помощи математического алгоритма рассчитать влияние каждого элемента и на основе регрессионного анализа выработать методику определения содержания углерода, кремния, марганца в стали и её использования в условиях действующего производства.

Таблица 6 – 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
9	0,0200	0,0900	0,1700
10	0,0200	0,1000	0,3500
12	0,1800	0,1400	0,1100
18	0,7300	0,3600	0,2700
27	0,1800	0,3600	0,4700
28	0,2100	0,3500	0,7200
29	0,0500	0,2200	0,1600

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 8 приведена характеристическая кривая температурной зависимости термоЭДС данного сплава.

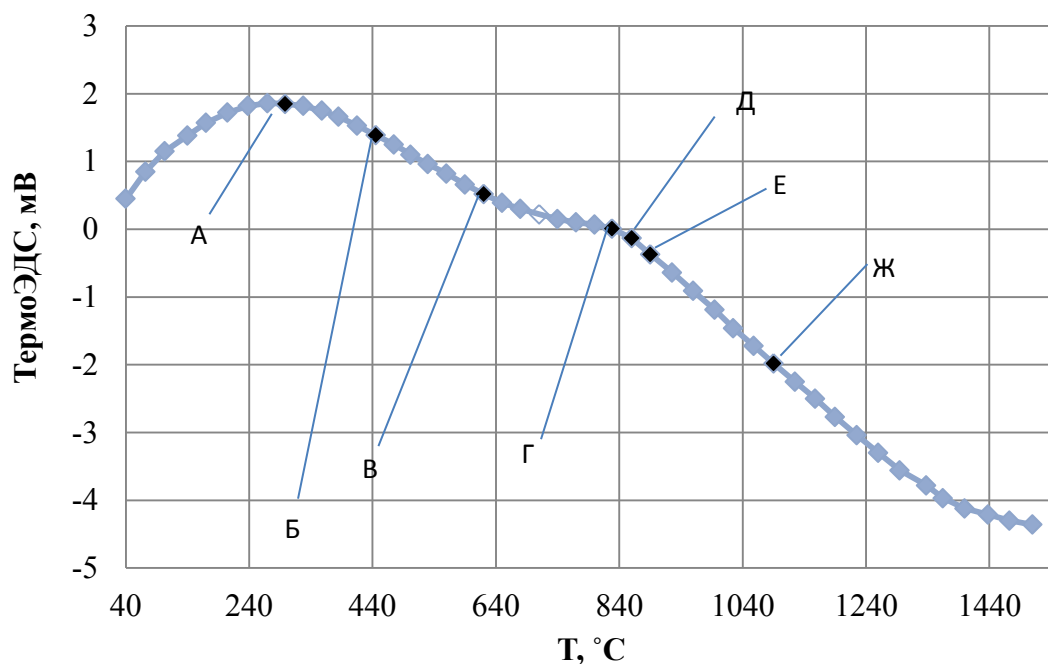


Рисунок 8—Характеристическая кривая температурной зависимости термоЭДС сплава №9

Необходимо отметить, что точность определения координат характерных точек различна: с большей точностью определяются координаты точек Г, А и Д и со значительно меньшей — Б, В, Е и Ж, что происходит вследствие плавного характера кривых интегральных термоЭДС изучаемых сплавов. Из рисунка 9 видно, что значения координат претерпевают значительные изменения с изменением состава сплавов. По результатам опытного измерения были получены следующие зависимости величины термоЭДС от температуры (см. рисунок 9). Использование уравнений линейной регрессии для расчёта 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 характерные точки максимума и минимума кривых интегральной 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 достаточно линейно зависит от температуры и состава, при этом кривые зависимостей термоЭДС для исследуемых сплавов не должны накладываться друг на друга. Для расчёта влияния примесей использован регрессионный анализ.

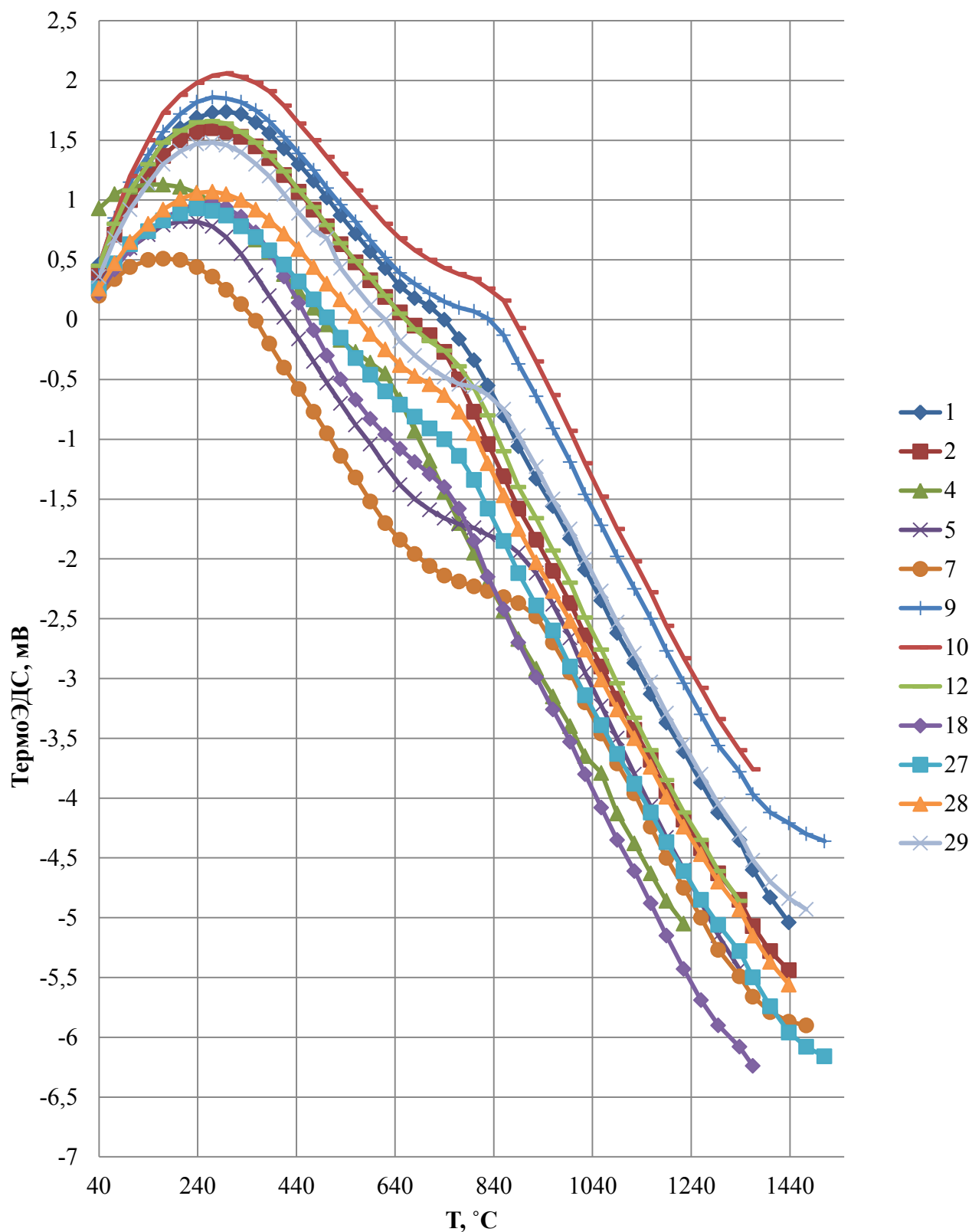


Рисунок 9—Интегральная термоЭДС сплавов Fe-C-Si-Mn в зависимости от температуры горячего спая образца

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 (см. таблицу 7).



Таблица 7– Коэффициенты уравнений линейной регрессии

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

Полученные результаты позволили предложить оперативный метод контроля сталей, который заключается в измерении интегральной термоЭДС, либо охлаждением пробы, отобранной из жидкой ванны, например, миксера, конвертера, дуговой или индукционной плавильной печи. При нагреве твёрдой пробы до температуры горячего электрода 900 °С и непрерывной фиксации измеренного значения интегральной термоЭДС можно обеспечить оперативный контроль состава и структуры в агрегатах термообработки включая печи отжига, нормализации и агрегаты закалки. Предлагаемый метод может быть использован в системах автоматического контроля и управления различными установками в металлургии машиностроения.

#### Основные выводы

1. Показано, что интегральная термоЭДС марок первичного алюминия А99, А85, А7Е, А5Е линейно зависит от температуры горячего спая термопары. Это позволило использовать интегральную термоЭДС для разбраковки первичного алюминия и создать экспресс-методику контроля Si, Mn и Cu.

2. Установлено, что интегральная термоЭДС двойных алюминиевых сплавов Al-Sc, Al-Zr, Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg с содержанием второго компонента в пределах 0,3 – 1,5 % сплавов позволяет выделить только сплав Al-Mn с содержанием Mn 0,5 и 1,5 %. Значения интегральной термоЭДС сплавов Al-Sc, Al-Zr, Al-Cu и Al-Mg колеблются в пределах 0,25 – 0,33 мВ и не подлежат различению этим методом.

3. Установлено, что интегральная термоЭДС алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % линейно зависит от температуры горячего спая термопары как в исходном, так и в отожжённом состоянии. Это позволило использовать интегральную термоЭДС для создания экспресс-методики контроля Si, Mn и Cu для образцов алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % как в литом, так и в отожжённом состоянии.

4. Показана закономерность изменения интегральной термоЭДС алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % от температуры отжига в интервале от 150 до



540 °С и заковки в воду от этих температур. Аналогичные изменения интегральной термоЭДС изученных сплавов в зависимости от температуры отжига объясняются изменением структуры.

5. Показана закономерность изменения коэффициента Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % от концентрации меди и температуры образца. Периодическое изменение знака коэффициента Зеебека при повышении концентрации меди объясняется как структурными изменениями, так и изменениями электронной плотности.

6. Установлено, что по результатам измерения интегральной термоЭДС и коэффициента Зеебека алюминиевых сплавов Al-Mn-Cu с содержанием Mn в пределах 1 – 1,2 %, содержанием Cu в пределах 0 – 7 % нельзя оценить структуру этих сплавов, так как одни и те же значения интегральной термоЭДС и коэффициента Зеебека могут соответствовать сплавам с различной концентрацией меди и отожжённым при различных температурах.

7. Разработана экспресс-методика определения C, Si и Mn в железоуглеродистых сплавах Fe-C-Si-Mn при помощи интегральной термоЭДС концентрациями C в пределах 0 – 0,7 %, Si в пределах 0 – 0,5 %, Mn в пределах 0,1 – 0,7 %.

8. Выполненное исследование показывает, что метод термоЭДС может быть эффективно использован в чёрной и цветной металлургии, а также в машиностроении, для оперативного определения состава и структуры сплавов при их выплавке, нагреве и термообработке в печных агрегатах

### **Публикации**

1. Удалая К.Р., Беленький А.М., Алабин А.Н. Контроль изменения микроструктуры и содержания меди в сплавах системы Al-Mn-Cu методом термоэдс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – №3. Т.81 – С. 26-31;

2. 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 // Цветные металлы. – 2015. – №10. – С. 48-53;

3. Удалая К.Р., Беленький А.М., Чибизова С.И. Определение содержания углерода, кремния и марганца в стали методом термоэдс // Чёрные металлы.– 2018. – №2. – С. 44-47;

4. Булгакова (Удалая) К.Р., Беленький А.М., Чибизова С.И. Изучение термоэлектрических свойств сплавов Fe-C-Si-Mn // 8-ая Международная научно-практическая конференция «Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии в промышленности», 10-12 октября 2016, Москва (НИТУ «МИСиС»), С. 391 – 401;

5. Булгакова (Удалая) К.Р., Бауэр Э., Беленький А.М. Определение теплофизических свойств сплавов системы Al-Mn-Cu // 7-ая Международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 15 – 17 октября 2014, Москва (НИТУ «МИСИС»), С. 103-111;

6. Булгакова (Удалая) К.Р., Беленький А.М., Юрченко В.В. Определение качественного состава промышленных сплавов методом ТЭДС // 6-ая Международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 15-20 октября 2012, Москва (НИТУ «МИСиС»), С. 60 – 63;

7. Bulgakova (Udalaya) K.R., Bauer E., Belenky A.M. Thermoelectric properties of iron alloys in solid state // 9<sup>th</sup> European NESY Winter-School & Symposium on Neutrons & Synchrotron Radiation, Altaussee, Austria, 9 – 13 марта 2015, С.48-49.