

На правах рукописи



Фоминых Евгений Александрович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
КОНСТРУКЦИОННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ
ДЛЯ КРУПНЫХ ПОКОВОК**

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2007

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета и в ОАО «Челябинский металлургический комбинат».

Научный руководитель – действительный член РАЕН,
доктор технических наук,
профессор ТОКОВОЙ О.К..

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор ГУДИМ Ю.А.;
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
ШУМАКОВ А.М..

Ведущая организация – ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии».

Защита состоится «28» февраля 2007 г., в 14⁰⁰, на заседании диссертационного совета Д 212.298.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «26» января 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Мирзаев Д.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. За более чем столетний период своего существования проблема «водорода в стали» не потеряла своей актуальности и в наши дни. Хотя многие аспекты проблемы уже решены, тем не менее, остались вопросы, по которым у исследователей имеются спорные позиции. По-прежнему нет единого мнения по механизму образования флокенов, критической концентрации водорода для их образования. Продолжается дискуссия о роли природы и состава неметаллической фазы в зарождении флокенов. Отсутствует четкое обоснование инкубационного периода образования флокенов в крупных поковках и закономерностях выделения водорода при низких температурах, что крайне важно для разработки технологических рекомендаций.

Используемые в настоящее время режимы термической противоблоксной обработки на различных металлургических предприятиях имеют ограниченное применение или оказываются даже непригодными в борьбе с флокенами на других заводах, производственный цикл которых имеет существенные отличия, или на тех же предприятиях вследствие изменения технологических параметров или номенклатуры продукции.

Поэтому познание закономерностей образования флокенов и разработка надежных технологических приемов, предотвращающих образование этих дефектов в крупных сечениях, по-прежнему представляют собой актуальную задачу. Особенно остро это проблема стоит при производстве крупных поковок, имеющих на внутреннем и внешнем рынке постоянный и устойчивый спрос.

Цель работы. Целью работы является совершенствование технологии внепечной обработки жидкого металла в агрегате комплексной обработки стали (АКОС), вакууматоре порционного типа и термической противоблоксной обработки крупных кованных изделий. В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи.

1. Исследование строения поверхности флокенов, определение их зародышей и находящихся в них неметаллических включений в крупных поковках конструкционной легированной стали методом растровой электронной микроскопии.

2. Изучение морфологии сульфидов в стали 40ХГМ и их расположения в структуре металла.

3. Изучение влияния серы на коэффициент диффузии водорода в крупных поковках.

4. Исследование кинетических закономерностей выделения водорода при комнатной температуре и температуре противоблоксной термической обработки.

5. Изучение поведения водорода в конструкционной стали для крупных поковок в процессе ее внепечной обработки и вакуумирования.

6. Исследование механических свойств и структуры крупных поковок из легированной конструкционной стали 40ХГМ после различных режимов термической противоблоксной обработки.

7. Определение оптимальных технологических режимов внепечной вакуумной обработки жидкой стали и термической противоблоксной обработки

крупных поковок.

8. Создание информационной системы дифференцированного противоблоксного отжига крупных поковок в зависимости от содержания водорода в металле.

Научная новизна.

1. С использованием растровой электронной микроскопии определено строение поверхности флоконов и морфологические типы сульфида марганца в крупных поковках из стали 40ХГМ.

2. Оценено влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии водорода в легированных сталях.

3. Определен коэффициент диффузии водорода в стали 40ХГМ при комнатной температуре и температуре противоблоксной термической обработки, а также его зависимость от структуры металла.

4. Установлено влияние серы на коэффициент диффузии водорода в металле.

5. С использованием экспресс-анализатора водорода «Гидрис» фирмы «Электро-Найт» определено изменение содержания водорода в жидкой стали в процессе внепечной обработки и вакуумирования, а также установлены источники поступления водорода в металл.

6. Определены изменения в структуре и механических свойствах металла для поковок в процессе его противоблоксного отжига. Показано, что длительный диффузионный отжиг кроме удаления водорода усиливает механическое сопротивление росту флоконов.

Практическая значимость.

1. Разработана технология внепечной вакуумной обработки конструкционной легированной стали для крупных поковок, позволяющая существенно снизить содержание водорода в жидкой стали.

2. Разработана информационная система и режимы термической противоблоксной термической обработки крупных поковок из легированных сталей, позволяющие сократить длительность отжига и увеличить объем противоблоксной обработки поковок.

3. Годовой экономический эффект от внедрения результатов работы в ОАО ЧМК составил 10 млн. 800 тыс. руб.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей, получен патент Российской Федерации № 2252268. Материалы работы доложены и обсуждены на XII Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2004 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, библиографического списка из 144 наименований и 9 приложений, изложенных на 179 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены литературные данные по термодинамике и кинетике поведения водорода в стали, приведены сведения по диффузии водорода

в железе и сплавах, кратко рассмотрен механизм диффузии, и влияние водорода на механические свойства стали. Рассмотрены современные представления о механизме образования флокенов в сталях, а также влияние термической обработки на содержание и перераспределение водорода в стали. Выявлены спорные данные в сложном механизме образования этих дефектов. Проанализированы методы уменьшения вредного воздействия водорода на качество стальных изделий. Сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований механических свойств, морфологии сульфидов, а также строения поверхности центральной части флокенов в изломе поковок конструкционной стали.

Исследование было проведено на поковках промышленной стали 40ХГМ, охлажденных послековки на воздухе, либо прошедших в производственных условиях полный цикл предварительной термической обработки, включающей охлаждение на воздухе до 300 °С и отжиг при 680 °С в течение 40 часов для удаления водорода с последующим охлаждением в печи и затем на воздухе. Поковки имели различное содержание серы (0,005...0,023%) при практически одинаковой концентрации остальных легирующих элементов, %: С=0,38...0,41; Мn=0,83...0,87; Si=0,25...0,32; Мо=0,15...0,18; Cr=0,89...1,05.

Исследование морфологии сульфидов было проведено методами растровой электронной (на изломах и шлифах) и дифракционной микроскопии на просвет тонких фольг с использованием микроскопов: JEOL JSM-6460LV и JEM-733, а также JEM-200 CX.

Образцы, вырезанные из поковок послековки и охлаждения на воздухе, имели низкую ударную вязкость KCU: 16; 16 и 47 Дж/см² при содержании серы 0,023; 0,013 и 0,005%, соответственно. После проведения противфлокенового отжига ударная вязкость резко повышается до 160 и 80 Дж/см² для образцов, содержащих 0,023 и 0,005% серы, соответственно. Иначе говоря, для стали с 0,023% серы произошло десятикратное увеличение ударной вязкости, а для стали с 0,005% серы эффект меньший, но все равно весьма значительный.

Образцы, не подвергнутые длительному отжигу, независимо от концентрации серы характеризуются после разрушения смешанным хрупко-вязким изломом, причем участки хрупкого разрушения, состоящие из фасеток ручьи-стого излома, окаймлены оторочками вязкого ямочного излома.

Длительный отжиг при 680±10 °С, проводимый для удаления водорода, существенно изменяет структуру, характер излома и повышает ударную вязкость сталей. Перлитная структура, возникшая из γ-фазы в период медленного охлаждения послековки, подвергается в ходе отжига значительному тепловому воздействию. Цементитные пластины дробятся на части путем образования ферритных «мостиков» с последующей сфероидизацией и коагуляцией частиц деления. В α-фазе, расположенной на месте перлитной колонии, проходит полигонизация, приводящая к образованию субструктуры. Причем степени дробления пластин и сфероидизации для образцов с различной концентрацией серы оказываются не одинаковыми.

Наблюдавшиеся частицы сульфидов имеют различные формы: неправильную и продолговатую, стержнеобразную, форму многогранника (рис. 1). Размеры сульфидов: 3...20 мкм для $[S] = 0,023\%$; 2...14 мкм для $[S] = 0,013\%$ и 2...5 мкм для $[S] = 0,005\%$. Кроме того, при увеличении содержания серы количество сульфидных частиц заметно возрастает.

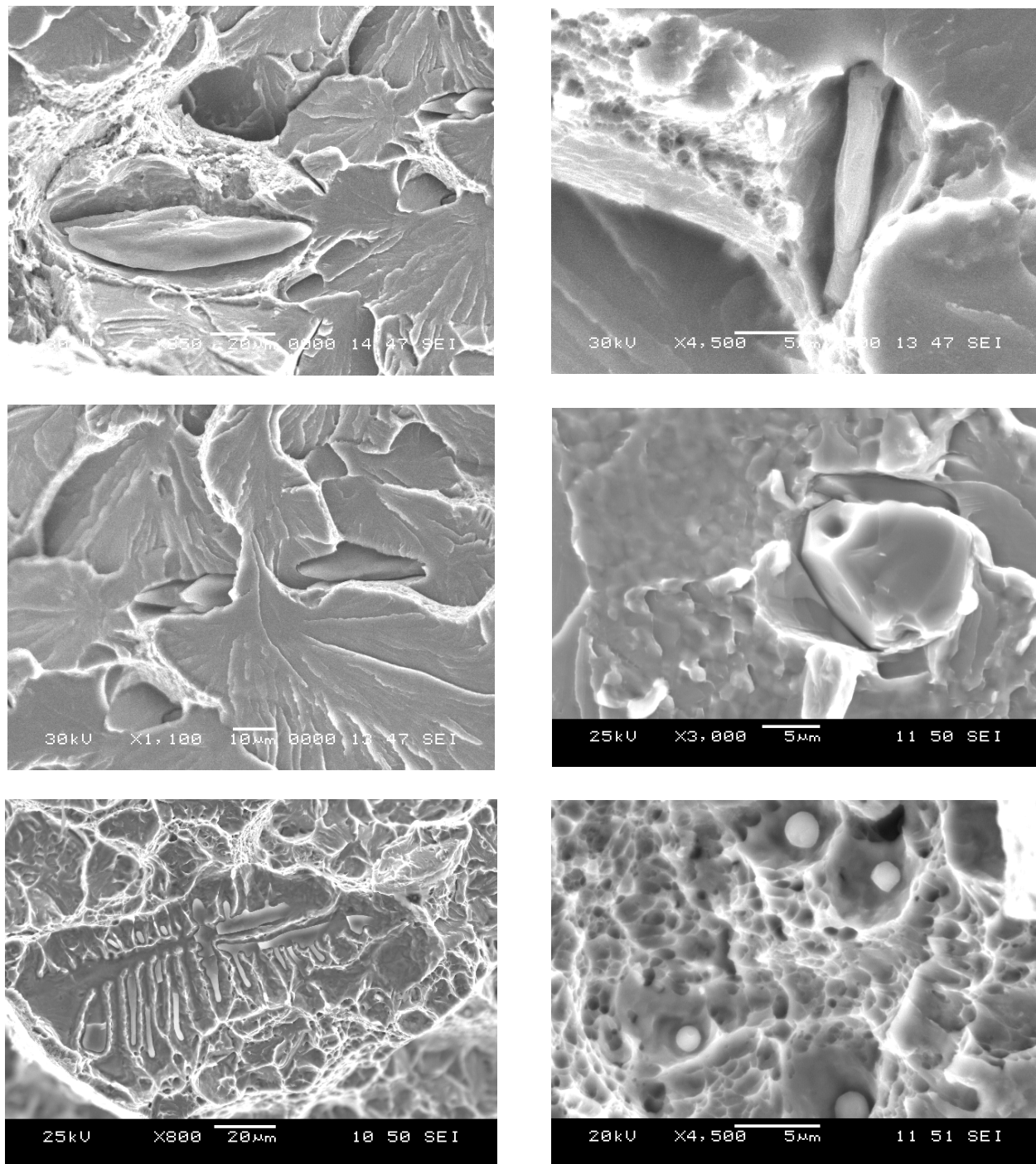


Рис. 1. Различные морфологические типы включений сульфида марганца

В изломах стали 40ХГМ с 0,005% серы соединения сульфидов и оксидов наблюдались редко. При исследовании сульфидов на нетравленном шлифе установлено, что примерно в половине случаев сульфиды возникают на оксидных

частицах. Следует отметить, что на некоторых участках шлифа обнаруживаются в достаточно заметном количестве частицы нитрида титана.

При увеличении концентрации серы в стали 40ХГМ до 0,023% возрастает число сульфидов. На шлифе появляется много вытянутых частиц, а в изломе видны стержнеобразные образования. Сульфидная эвтектика реализуется в стержневой форме, напоминающей при большой концентрации серы скелетообразные формы.

В работе выполнено исследование строения центральной зоны поверхности флокенов методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JSM-6460LV.

Образцы стали 40ХГМ для исследования были двух типов: а) образцы промышленных поковок, в которых в ОАО ЧМК методом ультразвуковой дефектоскопии, а затем оптической микроскопии были обнаружены флокены; б) образцы промышленных катаных заготовок, в которых флокены были спровоцированы в лабораторных условиях. Химический состав сталей был приблизительно одинаков и отличался лишь тем, что в плавках, предназначенных под ковку, в металл присаживали ферротитан ФТи 70 в количестве 1...2 кг/т для предотвращения образования продольных панельных трещин при кристаллизации. В последнем случае была использована следующая методика. Из центральной зоны промышленных катаных заготовок в круге диаметром 180 мм на расстоянии $\frac{2}{3}$ радиуса были вырезаны пробы, из которых затем были выточены цилиндрические образцы диаметром 25 мм и длиной 90 мм. Эти заготовки прошли ультразвуковую дефектоскопию и никаких дефектов в них обнаружено не было. В этих образцах было спровоцировано образование флокенов путем насыщения водородом в специальной установке при 1000 °С в течение трех часов.

Следует отметить, что строение поверхности флокенов, выращенных искусственно в лабораторных условиях, практически ничем не отличается от строения флокенов в промышленных крупногабаритных поковках.

Резюмируя можно сказать, что флокен промышленной поковки из стали 40ХГМ, как правило, может быть разделен на три зоны: центр, окаймляющая центр зона хрупкого разрушения и периферия, характеризующаяся хрупковязким изломом (рис. 2). В центре флокена обычно содержатся неметаллические включения. В подавляющем большинстве случаев они представляют собой сульфиды марганца. В центре флокена наблюдается большое количество трещин, видимо, расположенных по границам зерна.

Вместе с тем, в работе были обнаружены флокены, в центре которых состав неметаллической фазы состоял из нитрида титана и корунда. Однако при большом увеличении, в расположенной в центре флокена плите нитрида титана наблюдали параллельно расположенные трещинки с вкраплениями сульфидов марганца, которых много и по краям пластины. Можно полагать, что они окаймляют нитрид. В центре другого флокена также обнаружено большое скопление неметаллических включений, состав которых на основании спектрального анализа можно трактовать как оксиды алюминия. Известно, что глинозем не создает сильной окклюзии водорода, но в данном случае возникла почти плотная укладка

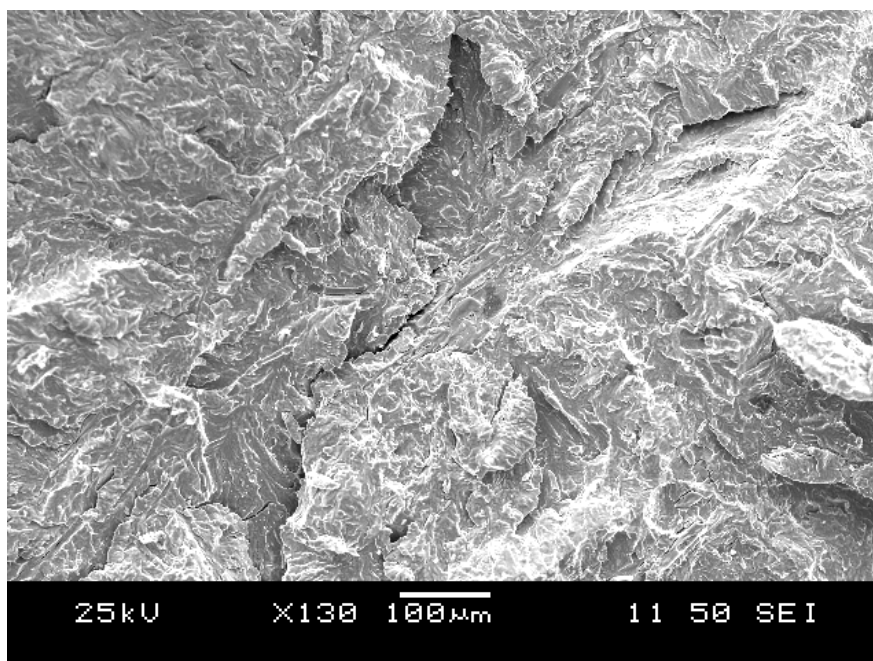


Рис. 2. Обзорный снимок центральной зоны флокена

множества частиц оксидов, между которыми неизбежно должны были возникнуть пустоты или трещины, являющиеся центром накопления водорода. Возможно, что растрескивание крупных включений корунда возникло в процессе горячей деформации изделия.

В третьей главе выполнена оценка влияния легирующих элементов на коэффициент диффузии водорода в α -фазе в изделиях из сплавов железа, а также проведены экспериментальные исследования динамики выделения водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре и температуре противоблокенной обработки.

При анализе экспериментальных результатов исходили из подкрепленного многочисленными опытами предположения, что коэффициент диффузии D имеет экспоненциальную зависимость от температуры

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

причем состав сплава влияет на оба параметра: D_0 (предэкспоненциальный множитель) и E (энергия активации). Точность определения этих параметров на основе построения линейной зависимости $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и ее обработки не велика. Поэтому опубликованные зависимости D_0 и E от состава не являются плавными, а характеризуются скачкообразными отклонениями.

Зависимость самого коэффициента диффузии от состава сплавов при $T = \text{const}$ более плавная, так что анализ концентрационной зависимости удобно проводить именно для D , тем более что интерес представляет область небольших концентраций легирующего элемента.

Разложив функцию $D(p) = D_0(p) \cdot \exp\left(-\frac{E(p)}{RT}\right)$ для тройного сплава Fe-Ме-Н в ряд Тейлора по малому параметру p

$$D(p) = D_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) + \left[\frac{\partial D_0}{\partial p} \cdot e^{-E(p)/RT} - D_0 \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial E(p)}{\partial p} \cdot e^{-E(p)/RT} \right]_{p=0} \cdot p + \dots \quad (2)$$

и ограничившись двумя членами ряда и обозначив

$$\lambda = \frac{1}{D_0^0} \cdot \frac{\partial D_0}{\partial p}; \quad \mu = \frac{1}{E_0} \cdot \frac{\partial E}{\partial p} \quad (3)$$

запишем выражение (2) в виде:

$$D_H^\alpha(p) = D_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \left[1 - \left(\frac{E_0}{RT} \mu - \lambda \right) \cdot p \right], \quad (4)$$

где p – концентрация легирующего элемента (в мас. %), D_0^0 – предэкспоненциальный множитель, а E_0 – энергия активации диффузии водорода в чистом железе. Используя данные Гельда и Рябова, по которым $\frac{E_0}{R} = 1359$, а $D_0^0 = 9,4 \cdot 10^{-4}$ перепишем уравнение (4) для тройного сплава Fe-Ме-Н в виде

$$D_H^\alpha(p) = 9,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1359}{T}\right) \left[1 - \left(\frac{1359}{T} \mu - \lambda \right) \cdot p \right]. \quad (5)$$

Если сплав многокомпонентный, то в предположении независимого воздействия каждого (i -го) легирующего элемента

$$D_H^\alpha(p) = 9,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1359}{T}\right) \left[1 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1359}{T} \mu_i - \lambda_i \right) \cdot p_i \right], \quad (6)$$

где n – количество легирующих элементов в стали, μ_i и λ_i определяют воздействие i -го легирующего элемента на D_0 и энергию активации E :

$$\lambda_i = \frac{1}{D_0^0} \cdot \frac{\partial D_0}{\partial p_i}; \quad \mu_i = \frac{1}{E_0} \cdot \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad (7)$$

где p_i – концентрация легирующего элемента в мас. %.

Оценка коэффициентов λ_i и μ_i производилась на основе экспериментальных данных о коэффициентах диффузии водорода для двух температур 680 °С и 390 °С в сплавах Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-C.

Отметим, прежде всего, роль углерода. При температурах выше 300 °С углерод сталей связан в карбид железа Fe_3C – цементит. В зависимости от характера распада аустенита, то есть от термической обработки, цементит имеет либо пластинчатую форму (перлитные структуры), либо сферическую, зернистую, характерную для отпущенной стали. Пластины цементита представляют преграду для диффузионного потока водорода, а потому резко уменьшают коэффициент диффузии. Р.А. Рябов для сталей с 0,4...1,2% С приводит уравнение:

$$D_H^{Fe-C} = D_H^{Fe} \cdot \exp(-1,05 \cdot p_C), \quad (8)$$

отражающее влияние концентрации углерода в стали на коэффициент диффузии водорода. Иная ситуация наблюдается при сферической форме карбидов, образующихся в закаленных и отпущенных сталях или перлитных сталях после сфероидизирующего отжига. У подобных сталей коэффициент диффузии значительно выше. Обработка экспериментальных данных приводит к выражению

$$D_{\text{H}}^{\text{Fe-C}} = D_{\text{H}}^{\text{Fe}} \cdot \exp(-0,16 \cdot p_{\text{C}}) \quad (9)$$

справедливому для сталей со сферическими частицами цементита. Отметим, что уравнения (8) и (9) требуют уточнения, поскольку в них не входят размеры частиц или толщины пластин.

Таким образом, при расчетах коэффициента диффузии водорода в легированной стали в уравнении (6) вместо коэффициента диффузии водорода в чистом железе следует использовать коэффициент диффузии $D_{\text{H}}^{\text{Fe-C}}$, величина которого зависит как от концентрации углерода, так и от формы частиц цементита

$$D_{\text{H}} = D_{\text{H}}^{\text{Fe-C}} \left[1 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1359}{T} \mu_i - \lambda_i \right) \cdot p_i \right]. \quad (10)$$

Оценка по уравнению (10) коэффициента диффузии водорода в поковках из стали 40ХГМ, в которых после охлаждения и нагрева до 680 °С частицы цементита имеют сферическую форму, дает значения коэффициента диффузии водорода при 680 °С $2,04 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коэффициент диффузии водорода в образцах стали 40ХГМ с различным содержанием серы изучали методом определения десорбции газа из металлического образца при постоянной температуре. Образцы металла вырезали из крупных поковок массой 13 т, диаметром до 600 мм и длиной до 6 м. Схема вырезки проб из поковки в месте, соответствующем верхней части слитка, показана на рис. 3.

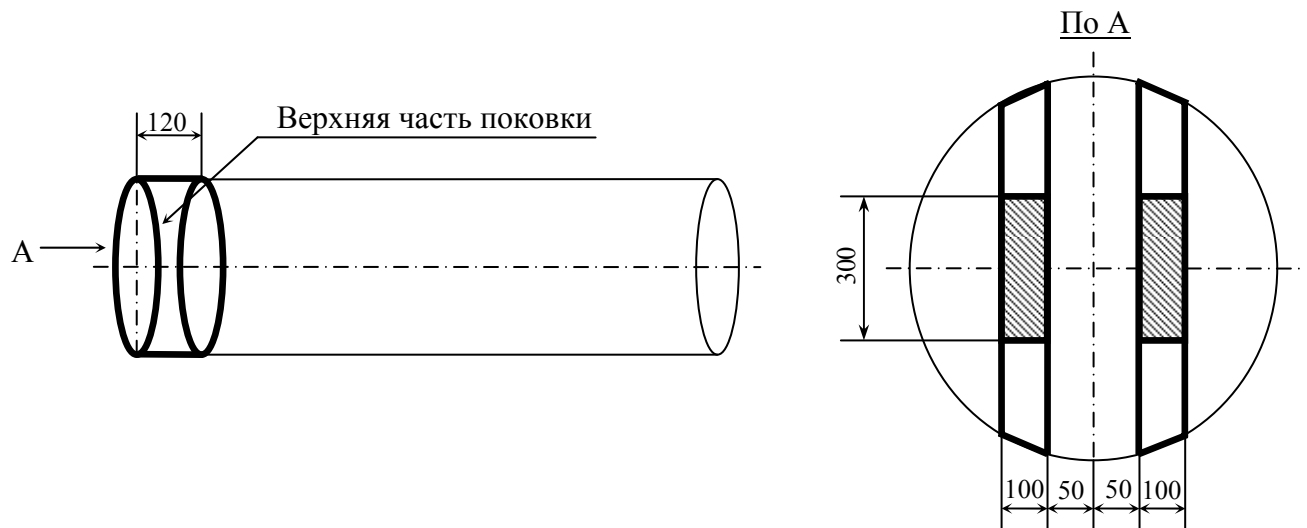


Рис. 3. Схема вырезки проб из поковок

Решение уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (11)$$

для диффузионного выделения водорода из цилиндрического образца длиной l и радиусом r , может быть представлено в виде бесконечного ряда функций, зависящих от переменных r и τ . После интегрирования по r при вычислении средней по объему концентрации водорода зависимость от r исчезает, но сохраняется ряд по функциям времени типа $A_n \cdot \exp\left[\left(-\frac{\pi^2}{l^2} - \frac{\mu_n^2}{r_0^2}\right)D\tau\right]$ где μ_n – корни функции Бесселя нулевого порядка: $J_0(\mu_n) = 0$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Если $\mu_1 = 2,405$, то второй и третий корни $\mu_2 = 5,520$; $\mu_3 = 8,654$, поэтому через относительно небольшой промежуток времени все члены ряда, кроме первого, становятся пренебрежимо малыми, а решение приобретает вид:

$$C_0 - C = (C_0 - C_1) \left[1 - \frac{32}{\pi^2 \mu_1^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} - \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right) D\tau \right], \quad (12)$$

где C_0 – исходное содержание газа в металле; C – средняя по объему концентрация газа в металле к моменту τ ; C_1 – равновесная с газовой фазой концентрация водорода в образце; D – коэффициент диффузии водорода; τ – время выдержки образца.

Разность $(C_0 - C)$ пропорциональна Q – объему газа, выделившегося из образца за время τ , а $(C_0 - C_1)$ пропорциональна Q_0 – начальному объему газа в образце, так как при вакуумировании $C_1 \rightarrow 0$.

После дифференцирования выражения (11) по времени

$$\frac{dQ}{d\tau} = Q_0 \frac{32}{\pi^2 \mu_1^2} \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2} \right) D \cdot \exp\left[\left(-\frac{\pi^2}{l^2} - \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D\tau\right] \quad (13)$$

и логарифмирования, получили линейное соотношение между логарифмом скорости выделения водорода и временем

$$\ln\left(\frac{dQ}{d\tau}\right) = A - B\tau, \quad (14)$$

где $B = \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D$ представляет тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс

в координатах $\ln\frac{dQ}{d\tau}$ и τ , что позволяет вычислить коэффициент диффузии на основе данных о выделении водорода при $T = \text{const}$.

Экспериментальную часть работы проводили на двух установках, первая из которых позволяла производить насыщение образца водородом, а вторая – последующую его дегазацию при фиксированной температуре. Образцы стали цилиндрической формы длиной 10 и диаметром 6 мм насыщали в трубчатой печи в течение 1 часа при температуре 1000 °С в атмосфере водорода. Концентрация водорода в образце после насыщения составляла в среднем $3,6 \cdot 10^{-4}\%$. Затем образец помещали в жидкий азот и передавали на вторую установку для изучения кинетики выделения водорода из металла.

Установка для изучения кинетики выделения водорода из образца металла (рис. 4) представляла собой модернизированный эксхалограф фирмы Бальцерс ЕА-1.

В этих опытах предварительно наводороженные образцы помещали в холодную часть изогнутой Г-образной трубки (рис. 4, п. 10), а после создания необходимого разрежения магнитом перемещали в изотермическую зону печи 5 (рис. 4, п. 6) нагретую до заданной температуры. Предварительными опытами с помощью второй термопары, спай которой помещали внутрь образца, было установлено время прогрева такого образца до температуры 400 и 680 °С, которое составило 4 и 2 мин, соответственно. Поэтому при обработке опытных данных учитывали результаты, полученные после 2...4 мин эксперимента. Кинетику выделения водорода из металла записывали на диаграммную ленту самописца. Обработка этих данных при известной скорости протяжки диаграммной ленты позволила их использовать для расчета коэффициента диффузии водорода.

Для сокращения числа опытов был использован метод планирования эксперимента. В основу планирования был положен полный факторный эксперимент для двух параметров – содержания серы в металле $X_1 = [S]$ и обратной температуры $X_2 = 1/T$. Необходимое число опытов составило $2^2=4$.

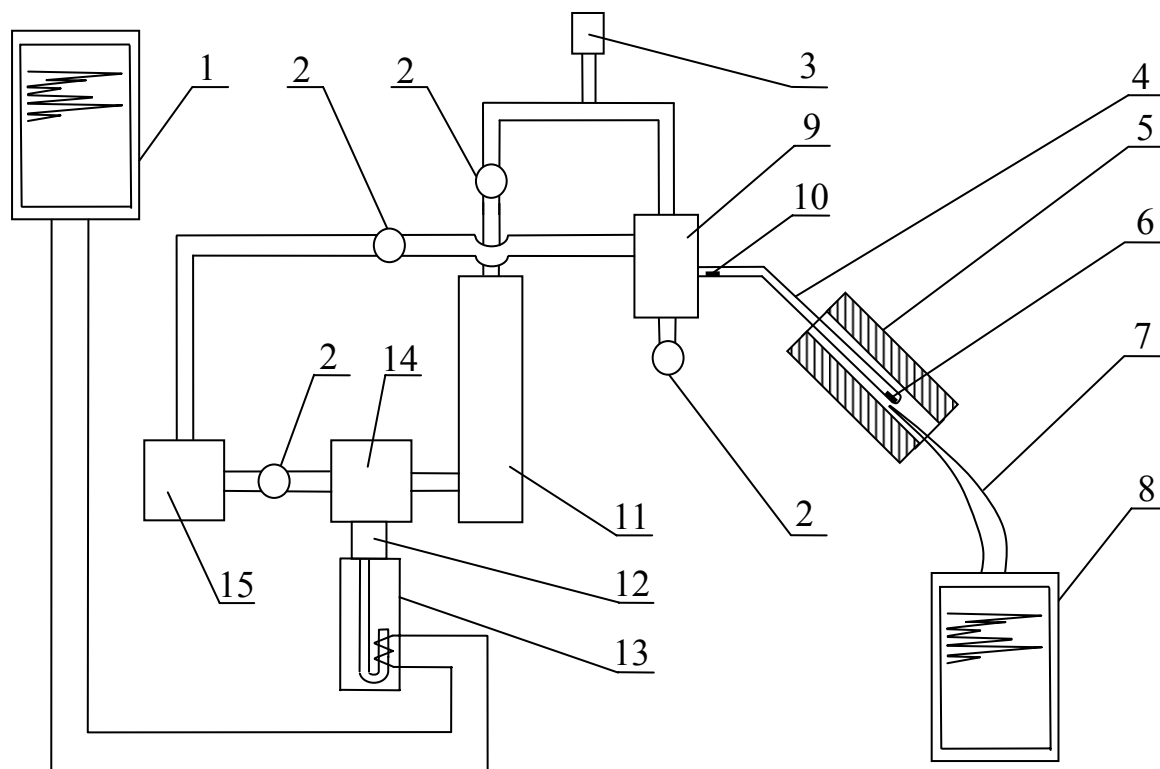


Рис. 4. Схема установки для изучения кинетики выделения водорода из образца стали:

- 1 – самописец; 2 – электромагнитный клапан; 3 – вакуумметр; 4 – реакционная трубка;
- 5 – трубчатая печь сопротивления; 6 – образец, положение 2; 7 – термопара; 8 – потенциометр;
- 9 – соединительный узел; 10 – образец, положение 1; 11 – диффузионный паромасляный насос;
- 12 – калиброванный объем; 13 – измерительная ячейка; 14 – собирающий насос;
- 15 – форвакуумный насос

При обработке опытные данные $Y = \ln D$ представляли в виде функции от безразмерных параметров X_1 и X_2

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (15)$$

коэффициенты $b_0 \dots b_{12}$ в котором находили методом наименьших квадратов (способ Гаусса)

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m Y_k; \quad b_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m X_{ik} Y_k; \quad b_{12} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m X_{1k} X_{2k} Y_k, \quad (16)$$

где k – номер опыта, а m – число опытов.

Результаты измерений коэффициента диффузии водорода сведены в табл. 1.
Таблица 1

Коэффициент диффузии водорода в стали 40ХГМ
с различным содержанием серы

| № п/п | [S], % | Температура | | | Коэффициент диффузии | |
|----------|--------|---------------------|---------------|------------------------------|---|--------------------|
| | | $T, ^\circ\text{C}$ | T, K | $\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$ | $D_{\text{H}} \cdot 10^4, \text{cm}^2/\text{c}$ | $\ln D_{\text{H}}$ |
| 1 | 0,005 | 400 | 673 | 0,001486 | 1,19 | -9,0364 |
| 2 | 0,005 | 680 | 953 | 0,001050 | 2,23 | -8,4083 |
| 3 | 0,023 | 400 | 673 | 0,001456 | 1,15 | -9,0706 |
| 4 | 0,023 | 680 | 953 | 0,001050 | 2,11 | -8,4637 |

Используя опытные данные и матрицу полного факторного эксперимента по уравнениям (16) рассчитали коэффициенты полинома (15)

$$Y = -8,75 - 0,02 X_1 - 0,31 X_2 + 0,01 X_1 X_2. \quad (17)$$

Полином (17) позволяет качественно оценить влияние изученных факторов (содержания серы, температуры) на величину коэффициента диффузии водорода. Как видно, в изученном интервале увеличение содержания серы в металле уменьшает, а увеличение температуры увеличивает коэффициент диффузии водорода.

Представляя полином (17) в виде $\ln D = \ln D_0 \pm \Delta \ln D_0$, можно полагать, что $\ln D_0 = -8,75$ и $D_0 = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{c}$ есть коэффициент диффузии водорода в образцах нулевого уровня ($T = 788 \text{ K}$; $[S] = 0,014\%$). Записав безразмерные параметры в виде

$$X_1 = \frac{[S, \%] - 0,014\%}{0,009\%}; \quad X_2 = \frac{1/T - 0,001268}{0,000218},$$

после подстановки в полином (17) получим зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры и концентрации серы в исследованном интервале:

$$\ln D_{\text{H}} = -6,83 - 8,65 \cdot [S] - \frac{1493}{T} + \frac{5102}{T} \cdot [S], \quad (18)$$

или после преобразований

$$D_{\text{H}} = 1,08 \cdot 10^{-3} (1 - 8,65 \cdot [S]) \exp\left(-\left[\frac{1493(1 - 3,42[S])}{T}\right]\right), \text{ cm}^2/\text{c}. \quad (19)$$

Для $[S] = 0$ имеем

$$D_H = 1,08 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{1493}{T}\right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (20)$$

Энергия активации диффузии $E = 1493 \cdot R = 12413$ Дж/моль совпадает с литературными данными для железа и низкоконцентрированных сплавов.

Значение коэффициента диффузии водорода при 680°C , полученное экспериментально ($2,23 \cdot 10^{-4}$ см²/с) (табл. 1) и расчетом ($2,04 \cdot 10^{-4}$ см²/с), с учетом влияния легирующих элементов хорошо совпадают. Расхождение не превышает 9%.

Вследствие низкой общей концентрации серы в стали и очень малой растворимости в α -железе влияние серы на коэффициент диффузии следует связывать с пористостью (усадкой), которая возникает при кристаллизации сульфида марганца в последних порциях жидкого металла, а также в ходе охлаждения из-за более сильного термического сжатия по сравнению с твердым раствором.

Для исследования динамики выделения водорода из образцов стали при температуре 30°C были отобраны пробы после двух способов деформации: от крупной поковки сечением 550 мм и от катаной заготовки диаметром 180 мм. Место, а также схема отбора проб показаны на рис. 3. Исследуемые образцы диаметром 24 мм и длиной 90 мм насыщали водородом при температуре 1000°C в течение 3 часов. Затем образцы извлекали из печи и охлаждали водой из спрейера.

Кинетику выделения водорода из образцов стали при температуре 30°C изучали в установке, показанной на рис. 5.

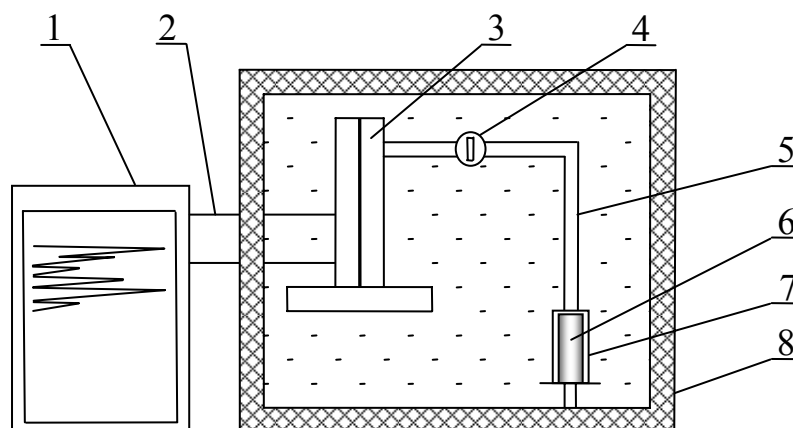


Рис. 5. Схема установки для определения давления выделившегося водорода: 1 – самописец; 2 – токоподвод; 3 – датчик давления «Метран»; 4 – кран; 5 – резиновый шланг; 6 – образец металла; 7 – стеклянный реактор; 8 – термостат

После полного охлаждения образца его помещали в емкость с водой для нагрева до температуры исследования. Предварительно все элементы установки термостатировали. Затем образец помещали в стеклянный реактор (7), уравнивали давление в измерительной системе, приближая его к атмосферному, соединяли систему с датчиком давления (3) и включали самописец. Одновременно с записью давления в системе по барометру фиксировали изменение атмосферного давления для последующей корректировки данных. Опыты продолжались до тех пор, пока не прекращалось увеличение давления в системе.

В уравнении (12) разность $(C_0 - C)$ представляет собой количество водорода, выделившегося из образца. Она пропорциональна P – давлению водорода в системе. После выделения всего водорода давление достигнет предельного значения $P^{\text{пред}}$. Из уравнения (12) следует выражение

$$-\ln\left(1 - \frac{P}{P^{\text{пред}}}\right) = -\ln\frac{32}{\pi^2\mu_1^2} + \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D\tau, \quad (21)$$

которое позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в металле при температуре 30 °С, так как в координатах $-\ln\left(1 - \frac{P}{P^{\text{пред}}}\right)$ и τ величина

$\left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)D$ представляет собой тангенс угла β наклона прямой к оси абсцисс.

Тогда

$$D_{\text{H}} = \frac{\text{tg}\beta}{\left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)}. \quad (22)$$

Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета коэффициента диффузии водорода (см²/с)
в стали 40ХГМ при температуре 30 °С

| Способ деформации металла | Номер образца | | | Средние данные |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | |
| Ковка | $5,85 \cdot 10^{-5}$ | $5,77 \cdot 10^{-5}$ | $5,98 \cdot 10^{-5}$ | $5,87 \cdot 10^{-5}$ |
| Прокатка | $3,48 \cdot 10^{-5}$ | $3,76 \cdot 10^{-5}$ | $1,81 \cdot 10^{-5}$ | $3,02 \cdot 10^{-5}$ |

Различие в подвижности водорода в ковном и катаном металле и более высокие значения по сравнению с литературными данными может быть связано со структурой образцов промышленного металла. В структуре кованых образцов наблюдаются каналы, в которых имеются вытянутые вдоль направления деформации длинные частицы сульфидов марганца.

Полагая, что вырезанные образцы (диаметр 24 мм, длина 90 мм) являются моделью поковки диаметром 550 мм в масштабе 1:23 с целью обеспечения условий подобия модели оригиналу использовали следующий подход.

Для определения времени выделения водорода из поковки совокупность величин, характеризующих физическую систему оригинала и модели, представляли в виде

$$\tau = \psi(D, \rho, l_1, \dots, l_i) \quad (23)$$

где D – коэффициент диффузии водорода; ρ – плотность поковки; l_1, \dots, l_i – геометрические размеры. Приведя совокупность (23) к безразмерному виду

$$\frac{\tau D}{l^2} = F\left(\frac{l_i}{l}\right) \quad (24)$$

и приняв константу геометрического подобия $l'/l = 1/23$, вычислили значение основных параметров модели

$$\frac{\tau D}{l^2} = \frac{\tau' D'}{(l')^2}. \quad (25)$$

Тогда

$$\tau = \tau' \frac{D'}{D} \left(\frac{l}{l'} \right)^2 = \tau' \left(\frac{l}{l'} \right)^2 = \tau' \left(\frac{23}{1} \right)^2 = 529 \tau'. \quad (26)$$

В уравнениях (25) и (26) штрихами помечены параметры, относящиеся к модели. Уравнение (26) позволяет произвести пересчет времени выделения водорода из поковки, с модели на оригинал.

Согласно опытам в течение первых 30...60 минут нарастание давления происходило линейно с максимальной скоростью, а затем постепенно уменьшалось и через 5...6 часов стабилизировалось на постоянном уровне. Полагая, что в это время происходило максимальное увеличение давления и в микропустотах внутри заготовки, вызывающее при определенных условиях растрескивание металла и образование флокенов, оценили этот период для больших промышленных поковок в $\tau = 529 \cdot (0,5...1) = 265...529$ часа или 11...22 суток. Таким образом, можно полагать, что инкубационный период образования флокенов в поковках диаметром 500...600 мм составляет от 11 до 22 суток.

В четвертой главе рассмотрено поведение водорода в процессе выплавки легированных сталей, а также совершенствование режимов термической противоблокенной обработки крупных поковок на базе информации о содержании водорода в жидкой стали. Для оперативного контроля содержания водорода в процессе внепечной обработки жидкой стали электросталеплавильный цех № 2 (ЭСЦ-2) ОАО ЧМК был оборудован экспресс-анализатором водорода «Гидрис» фирмы «Электро-Найт». Принцип действия системы «Гидрис» основан на определении содержания водорода в несущем газе (азоте) по изменению теплопроводности газовой смеси.

Металл выплавляли в 100-тонной дуговой электросталеплавильной печи (ДСП) с трансформатором 60 МВА. После доводки металла по температуре и химическому составу в агрегате комплексной обработки стали (АКОС), жидкий металл вакуумировали в порционном вакууматоре фирмы «Вакметалл» при остаточном давлении в камере не более 0,2 кПа. В процессе обработки в АКОС в ковше наводили рафинировочный шлак с расходом 10...12 кг/т извести и 3,0...4,0 кг/т плавикового шпата и проводили доводку плавки по химическому составу. В процессе обработки в АКОС металл продували аргоном через донные фурмы, а для науглероживания – порошками в установке фирмы «Штайн», при этом ряд плавков выплавляли с присадкой науглероживателя через тракт сыпучих материалов «на пятно».

Измерения содержания водорода в металле производили в сталеразливочном ковше после слива плавки из ДСП, в ковше после обработки стали в АКОС и в процессе вакуумирования в порционном вакууматоре (рис. 6а). Ре-

зультаты измерений представлены на рис. 7 (кривая 1). После слива стали из печи в ковш с присадкой 800...1000 кг ферросплавов содержание водорода составляет в среднем $2,5 \cdot 10^{-4}\%$. Обработка стали в АКОС ведет к существенному увеличению в ней водорода (максимум до $6,6 \cdot 10^{-4}\%$). В среднем же это увеличение составляет около $3,0 \cdot 10^{-4}\%$.

Важнейшей задачей исследования было определение источников поступления водорода в металл. В работе установлено, что использование при сливе стали из ДСП в ковш 8...10 кг/т непрокаленных ферросплавов вносит в металл дополнительно $(0,2...0,3) \cdot 10^{-4}\%$ водорода.

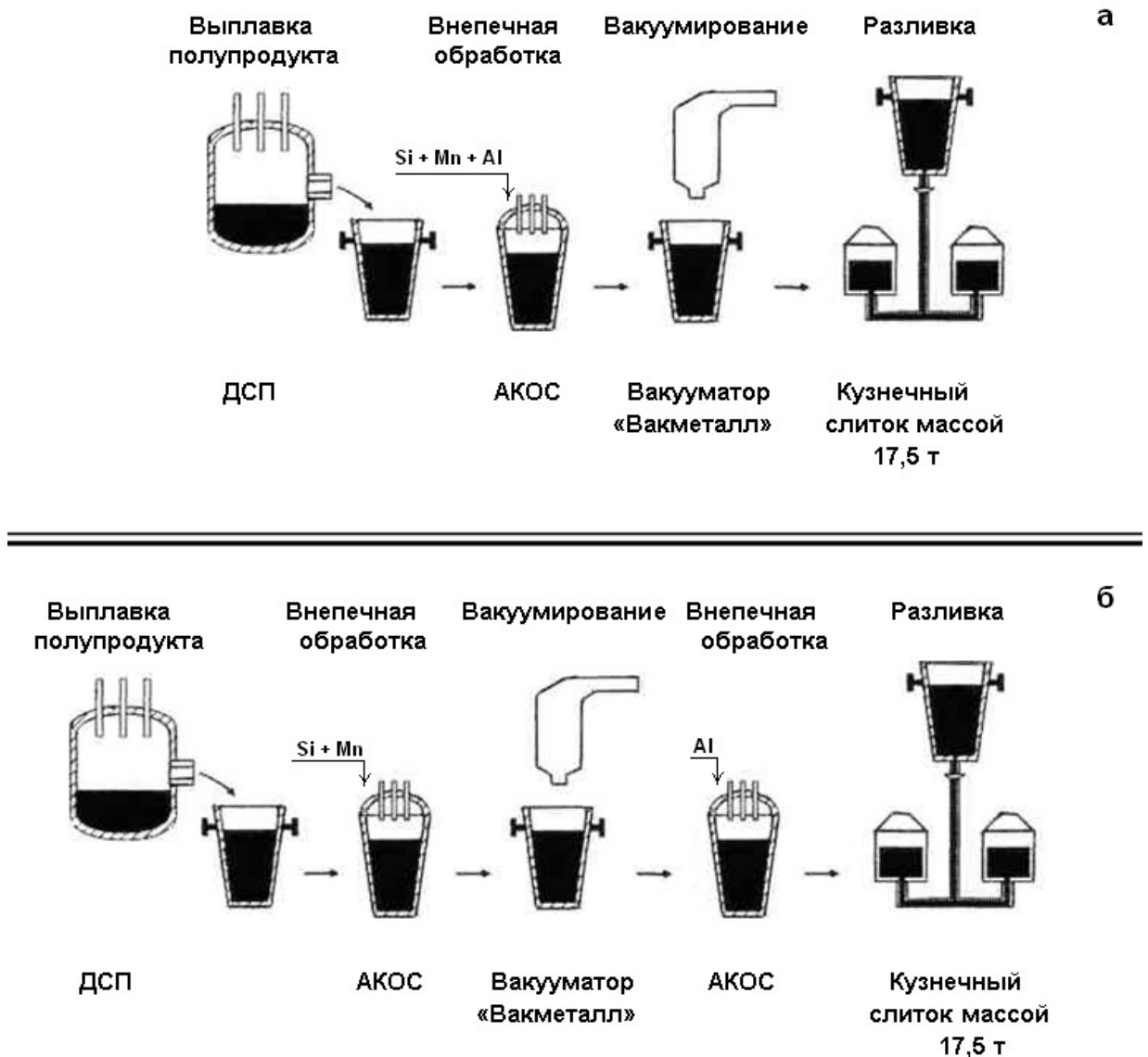


Рис. 6. Технологическая схема выплавки и внепечной обработки стали для крупных поковок:

- а – с использованием ранее применявшейся технологии;
- б – с технологией вакуумирования полностью раскисленного металла

Введение в металл науглероживателя, содержащего около 1% влаги и 1,8% летучих веществ, повышает содержание водорода в стали при расходе 2,5 кг/т в среднем на $1,5 \cdot 10^{-4}\%$.

Другим важнейшим источником поступления водорода в сталь являются шлакообразующие компоненты (известь, плавиковый шпат). Так как для наводки шлака в АКЭС используется свежееобожженная известь вращающихся печей, то основным поставщиком водорода является плавиковый шпат (среднее содержание влаги в нем составляло 5,14%). Несмотря на соответствие материала требованиям ГОСТ 29220-91 (массовая доля влаги во флюоритовом концентрате ФК-65 не должна превышать 7%), среднее поступление водорода в металл по опытным данным составило $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ при средней присадке в ковш 2,73 кг/т материала.

Если учесть количество водорода $(0,1 \dots 0,2) \cdot 10^{-4}\%$ вносимого в АКЭС ферросплавами (в среднем 4,2 кг/т), то общее количество вводимого в сталь водорода составит в среднем $3,0 \cdot 10^{-4}\%$, что хорошо согласуется с опытными данными (рис. 7, кривая 1).

Для устранения наводороживания металла науглероживателем и шпатом на комбинате были разработаны технические мероприятия, включающие использование брикетированного флюоритового концентрата марок ФФ-95А, ФФ-95Б по ГОСТ 29219-91 с содержанием влаги не более 1% и прокаливания науглероживателя, позволяющее уменьшить в нем содержание влаги и летучих соединений до 0,5% и 0,17%, соответственно.

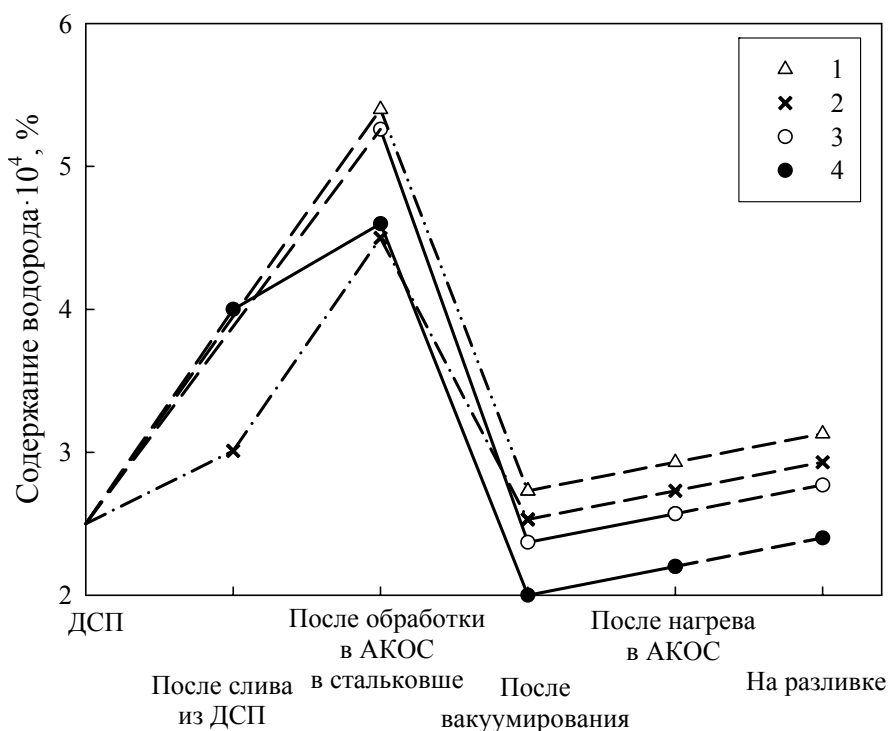


Рис. 7. Изменение содержания водорода в процессе выплавки и внепечной обработки жидкой стали:

вакуумирование глубокораскисленного металла: 1 – с использованием непрокаленных материалов; 2 – с использованием прокаленных материалов;
 вакуумирование металла с вакуумным обезуглероживанием: 3 – средние данные промышленных плавов; 4 – опытная серия плавов

Проведенное исследование показало, что прокаленные материалы вносят в металл водорода практически в два раза меньше ($1,5 \cdot 10^{-4}$ вместо $3,0 \cdot 10^{-4}\%$).

Опытная серия из 10 плавов показала (рис. 7, кривая 2), что при использовании материалов с низким содержанием влаги (плавиковый шпат) и летучих компонентов (науглероживатель) в металле после 70...80 циклов вакуумирования гарантировано обеспечивается не более $3,0 \cdot 10^{-4}\%$ водорода при среднем содержании в серии $2,53 \cdot 10^{-4}\%$.

Для интенсификации процессов удаления водорода при порционном вакуумировании была проведена серия опытов по вакуумной обработке неп полностью раскисленного металла. Для этого технологию выпечной обработки изменили таким образом, что в процессе первой обработки в АКЭС сталь в ковше доводили по всем элементам кроме алюминия и титана и раскисляли кремнием и марганцем. Затем металл вакуумировали в порционном вакууматоре, после чего ковш вновь возвращали в АКЭС, где проводили окончательное раскисление стали алюминием, технологическую присадку ферротитана и корректировку температуры расплава (рис. 6б).

Измерение содержания водорода в металле производили: в сталеразливочном ковше после слива стали из ДСП, после первой обработки в АКЭС и после завершения вакуумирования металла. На трех плавках этой серии измеряли содержание водорода в стали после второй обработки в АКЭС.

Результаты опытных плавов представлены на рис. 7 (кривые 3, 4). Здесь сплошной линией обозначены усредненные данные плавов с вакуумной обработкой недораскисленного металла, а для сравнения приведены данные по плавкам, обработанным по ранее использованной технологии с вакуумированием глубоко раскисленного металла и различного качества материалов.

В связи с тем, что при использовании технологии с вакуумированием недораскисленного металла при сливе из печи присаживаются кремний- и марганецсодержащие ферросплавы, то содержание водорода в металле после слива из ДСП на $(0,5...0,7) \cdot 10^{-4}\%$ выше (рис. 7, кривая 2), однако это полностью компенсируется в дальнейшем при вакуумировании стали (содержание водорода после вакуумирования составляет соответственно $2,0 \cdot 10^{-4}$ и $2,37 \cdot 10^{-4}\%$, для опытной и промышленной серии плавов, соответственно). Кроме того, такая технология обеспечивает бóльшую стабильность процесса удаления водорода из стали.

Решив дифференциальное уравнение диффузии в цилиндрических координатах относительно времени выделения водорода из поковок

$$\tau = 0,186 \cdot \frac{R^2}{D} \ln \left(1,596 \cdot \frac{C_H^0}{C_H^k} \right), \quad (27)$$

рассчитали продолжительность противофлокеной обработки крупных поковок в зависимости от содержания водорода в металле (C_H^0). Здесь C_H^k – критическая концентрация водорода, при которой флокены не обнаруживаются ($C_H^k \approx 2,0 \cdot 10^{-4}$ мас. %). На базе этого расчета, на комбинате внедрена и используется информационная система дифференцированного противофлокеного отжига крупных поковок, которая наряду с усовершенствованной технологией противофлокеной обработки позволила сократить длительность термической обработки на 25...33%.

Выводы

1. Изучены сульфидные включения в поковках стали 40ХГМ, содержащей 0,005...0,023% серы. Установлено, что форма сульфидных включений зависит от концентрации серы в металле. Глобулярные сульфиды существуют во всем изученном интервале концентраций серы в металле. Они расположены совместно с частицами оксидов алюминия, магния, кремния, либо нитридов и карбонитридов титана, которые выполняют роль подложек при кристаллизации сульфидов. При низкой концентрации серы в поковках образуются сульфиды марганца неправильной формы, не связанные с оксидами или нитридами. Сульфиды глобулярной и неправильной формы равномерно распределены внутри зерна. В интервале концентрации серы до 0,013...0,023% сульфиды имеют преимущественно вытянутую форму и располагаются вблизи или на границах первичных зерен.

2. Методом растровой электронной микроскопии изучено строение поверхности флокенов в поковках из легированной среднеуглеродистой стали 40ХГМ. Выявлены различные варианты зарождения флокенов (на границе неметаллических включений, по границам зерна). Установлено, что решающая роль в зарождении флокенов принадлежит неметаллической фазе, чаще всего сульфидам марганца. Показано, что неметаллические включения стимулируют зарождение флокенов по границам зерна и механизм этого явления можно отнести к смешанному типу.

3. Используя экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры и ее разложение в ряд Тейлора, получили уравнение для оценки влияния легирующих элементов на коэффициент диффузии водорода в α -фазе легированных сталей. Полученное уравнение позволяет рассчитать коэффициент диффузии водорода в стальных изделиях, содержащих кремний, марганец, хром, никель, молибден и ванадий. Используя полученное выражение, выполнили расчеты коэффициента диффузии водорода в поковках из стали 40ХГМ. Расхождение в определении коэффициента диффузии водорода экспериментальным и расчетным методом не превышает 9%.

4. Методом десорбции газа из металлического образца стали 40ХГМ при постоянной температуре определены коэффициенты диффузии водорода при температуре 30 °С и в интервале температур 400...680 °С. Установлено, что в изученном интервале температур и концентраций (0,005...0,023%) сера уменьшает скорость выделения водорода из металла и рассчитанный по этим данным коэффициент диффузии водорода. С использованием метода планирования эксперимента получено уравнение для расчета коэффициента диффузии водорода в зависимости от температуры и содержания серы в металле. Установлена зависимость коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре от метода деформации и неоднородности структуры образца. Среднее значение этой величины в ковальной и катаной заготовке составляет, соответственно, $5,87 \cdot 10^{-5}$ и $3,02 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

5. Используя элементы теории подобия, на модели поковки определили характер и время выделения водорода с поверхности образца. Рассчитанный по этим данным инкубационный период образования флокенов в поковках диаметром 500...600 мм составляет от 11 до 22 суток.

6. Изучено изменение содержания водорода в глубоко раскисленной жидкой стали с использованием экспресс-анализатора «Гидрис» в процессе внепечной обработки металла для крупных поковок. Установлены основные источники поступления водорода в процессе внепечной обработки металла и реализованы меры их устранения. Разработана технология вакуумной обработки недораскисленной легированной стали, предназначенной для производства крупных поковок. Технология обеспечивает большую стабильность результатов вакуумной обработки легированной стали при среднем содержании водорода в ковшевой пробе не более $2,0 \cdot 10^{-4}\%$, гарантирующим отсутствие флокенов в поковках.

7. Используя решение дифференциального уравнения диффузии в цилиндрических координатах, получили уравнения, позволяющие рассчитать длительность противоблокенной термической обработки крупных поковок. На основе этих расчетов разработана и внедрена в производство информационная система дифференцированного противоблокенного отжига крупных поковок в зависимости от содержания водорода в исходном металле.

8. Длительный отжиг, используемый для удаления водорода, оказывает существенное влияние на структуру, характер излома и ударную вязкость стали. Он стимулирует дробление цементитных пластин перлита с последующей сфероидизацией частиц и вызывает полигонизацию феррита. Благодаря структурным изменениям ударная вязкость образцов после отжига повышается при содержании серы 0,005% в два раза, а при содержании 0,023% – в десять раз. Полученные данные дают основание предполагать, что длительный диффузионный отжиг помимо удаления водорода усиливает механическое сопротивление росту флокена.

9. Разработаны режимы противоблокенной обработки крупных поковок из углеродистых, средне- и высоколегированных сталей. По разработанным режимам обработаны поковки от 144 плавков. Все поковки прошли ультразвуковой и металлографический контроль. Флокенов в металле не обнаружено.

10. Разработанный режим термической обработки поковок из средне- и высоколегированных сталей позволил сократить продолжительность обработки на 25...33% и высвободить 6075 часов печного времени для термической обработки другого металла. Способ термической обработки крупных поковок защищен патентом Российской Федерации № 2252268 и внедрен в производство с общим экономическим эффектом 108,2 млн. руб. в год. Доля данной разработки составляет 10,8 млн. руб. в год.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Совершенствование режима термической противоблокенной обработки крупных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, О.К. Токовой и др. // Сталь. – 2005. – № 10. – С. 89-92.

2. К вопросу об удалении водорода при термической обработке крупных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, О.К. Токовой и др. // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 44-47.

3. Исследование влияния технологии внепечной обработки на содержание водорода в металле крупных поковок / Н.И. Воробьев, О.К. Токовой, Д.В. Шабуров, и др. // *Электрометаллургия*. – 2005. – № 2. – С. 35.
4. Пат. 2252268 Российская Федерация, МПК⁷ С 21 D 3/06. Способ термической противофлокеной обработки поковок / Н.И. Воробьев, Д.А. Лившиц, А.Л. Подкорытов и др. – № 2004116703/02; заявл. 01.06.04; опубл. 20.05.05, Бюл. № 14 (III ч.). – 1 с.
5. Оценка влияния легирующих элементов на коэффициент диффузии водорода в сплавах железа / Д.А. Мирзаев, О.К. Токовой, Н.И. Воробьев и др. // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2006. – № 3. – С. 3-5.
6. Сульфиды в поковках конструкционной стали 40ХГМ / Н.И. Воробьев, Д.А. Мирзаев, О.К. Токовой и др. // *Металлы*. – 2006. – № 2. – С. 28-35.
7. Влияние серы на кинетику выделения водорода из стали 40ХГМ / Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Н.И. Воробьев и др. // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2006. – № 10. – С. 3-7.
8. Порционная вакуумная обработка недораскисленной легированной стали для производства крупных поковок / Д.В. Шабуров, О.К. Токовой, А.И. Зорин и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – Вып. 6. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ. – 2005. – № 10 (50). – С. 45-47.
9. Выделение водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре / Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.А. Мирзаев и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – Вып. 6. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ. – 2005. – № 10 (50). – С. 94-98.
10. Влияние длительного отжига при противофлокеной обработке на структуру и ударную вязкость стали 40ХГМ / Д.А. Мирзаев, О.К. Токовой, Н.И. Воробьев и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 2006. – Т. 101. – № 3. – С. 301-305.
11. Влияние термической обработки γ -фазы на ударную вязкость закаленной стали 40ХГМ для ответственных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, И.Л. Яковлева и др. // *Известия Челяб. науч. центра*. – 2006. – № 2 (32). – С. 37-41.
12. О растворимости серы в аустените легированных сталей / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, И.Л. Яковлева и др. // *Известия Челяб. науч. центра*. – 2006. – № 3 (33). – С. 6-8.
13. Фрактография изломов стали 40ХГМ после высокотемпературной термической обработки / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, И.Л. Яковлева и др. // *Известия Челяб. науч. центра*. – 2006. – № 3 (33). – С. 9-11.
14. Электронно-микроскопическое исследование характера выделения сульфидов в стали 40ХГМ после высокотемпературной термической обработки / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, И.Л. Яковлева и др. // *Известия Челяб. науч. центра*. – 2006. – № 3 (33). – С. 12-15.