

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Амежнова Андрея Владимировича

на диссертационную работу Парменовой Ольги Николаевны
«Стойкость к питтинговой и щелевой коррозии
нержавеющих сталей аустенитного класса в морской воде»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Актуальность диссертационной работы определяется потребностью судостроения в коррозионностойких материалах, в т.ч. в нержавеющих сталях. Для изготовления судовой трубопроводной арматуры, применяемой для транспортировки морской воды, насосов и оборудования, палубных и антенных конструкций необходим рациональный выбор нержавеющих сталей, обеспечивающих высокую сопротивляемость локальной коррозии. При этом требуется учитывать, что стойкость к питтинговой и щелевой коррозии зависит не только от химического состава стали, но и от структурно-фазового состояния, обусловленного металлургическими переделами изготовления металлопродукции. Так немаловажную роль играют морфология и состав неметаллических включений, выделение вторичных фаз и формирование поверхности с различной шероховатостью. Следует также отметить негативное влияние эксплуатационных факторов северных широт на возможность мартенситного превращения при отрицательных температурах и последующее снижение коррозионной стойкости. Исходя из этого, работа Парменовой О.Н. является исключительно своевременной и актуальной, поскольку направлена на решение важной проблемы, связанной с методологией выбора коррозионностойких материалов для строительства новых изделий морской техники арктического применения.

Объектом исследования служил широкий спектр нержавеющих сталей аустенитного класса, по химическому составу условно разделенный автором на две основные группы: азотсодержащие хромоникельмарганцевые и безазотистые хромоникелевые. По технологии производства стали классифицировались как получаемые традиционными металлургическими методами (выплавкой, ковкой, прокаткой, холодной пластической деформацией), так и перспективным методом селективного лазерного сплавления (СЛС).

Предметом исследования являлись особенности формирования структурно-фазового состава сталей в зависимости от содержания аустенитообразующих элементов (никеля, марганца и азота), режимов термической и деформационной обработки, и их влияние на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии.

Научная новизна работы определяется в первую очередь экспериментальным установлением количественных параметров, характеризующих степень холодной

Ин-т «Курчатовский институт»
ЦНИИ КМ «Прометей»

ДОВ	Вх. № 3736	в ДЕЛО
	«06» 12 2019 г.	№
	Осн. 6 л.	подп.
	Прил. л.	

пластической деформации и содержание мартенсита деформации, при которых происходит повышение питтингостойкости азотсодержащих сталей.

Важными научными результатами являются также полученные автором взаимосвязи коррозионной стойкости нержавеющей сталей, синтезированных при селективном лазерном сплавлении, со строением поверхностного слоя и внутренней пористостью. Парменовой О.Н. установлено отрицательное влияние химической неоднородности металла за счет образования брызг и сферических частиц в процессе лазерного сплавления, обоснован механизм развития локальной коррозии в подповерхностном слое, включающий контактную и щелевую коррозию. Получена зависимость, связывающая скорость питтинговой коррозии с пористостью механически зачищенного СЛС-металла.

Практическая значимость работы заключается в разработке методик коррозионных испытаний, как экспрессных, так и натурных, обеспечивающих корректный выбор нержавеющей сталей для морского применения. Разработанные автором методики выпущены в форме нормативной документации и опробованы в заводских условиях (в Приложениях приведены Акты внедрения). Кроме того, разработаны рекомендации по методологии ранжирования нержавеющей сталей, находящихся в различном структурном состоянии. Для азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ выявлены наиболее опасные структурные факторы, снижающие коррозионную стойкость в морской воде.

Достоверность и обоснованность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается комплексными коррозионными испытаниями, сочетающими ускоренные лабораторные эксперименты в модельных хлоридных растворах с длительной экспозицией в естественной морской воде, а также проведением на современном оборудовании исследований структуры, включая оптическую и электронную микроскопию, рентгеноструктурный и магнитометрический анализ.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 109 рисунков и 12 таблиц. Список использованной литературы отечественных и зарубежных авторов включает 194 наименования.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и перечислены конференции, на которых проведена достаточная апробация работы.

В первой главе приведен аналитический обзор литературы, который состоит из нескольких разделов, посвященных вопросам пассивности нержавеющей сталей, механизмам питтинговой и щелевой коррозии, способам коррозионностойкого

легирования, в т.ч. азотом. Обсуждаются полученные в последние годы данные, касающиеся коррозионной стойкости аддитивных материалов. Хорошо составленный, структурированный литературный обзор показывает, что диссертант хорошо изучил существующие подходы к изучаемой им проблеме. При этом в обзоре представлены работы не только ведущих российских ученых, но и достаточное количество иностранных источников, большая часть которых опубликована за последние 5 лет.

В заключении, на основании анализа литературных данных, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание материалов, методов коррозионных испытаний и исследования структуры. В ходе работы диссертант использовала нержавеющие стали промышленной выплавки, также для решения поставленных задач были изготовлены опытные плавки с варьированием концентраций легирующих элементов. Переменное содержание аустенитообразующих элементов позволило автору получить стали с различной степенью устойчивости к образованию δ -феррита и мартенсита деформации. Проведение холодной пластической деформации при комнатной и отрицательной температуре способствовало формированию деформационной структуры. Изготовлены образцы сталей в сенсibilизированном состоянии и с различной шероховатостью поверхности после электрополировки. Приведена информация о получении СЛС-металла трех марок стали, в т.ч. впервые методом СЛС синтезирована сталь марки 04X20H6Г11М2АФБ, содержащая более 0,4 % азота. Показано, что пористость СЛС-металла зависит от скорости перемещения лазерного луча.

Помимо стандартных методов исследования структуры, подробно описана разработка методик коррозионных испытаний. Автор не только характеризует каждую из методик, но и сравнивает результаты, полученные при их использовании между собой. В целом, из проведенного Парменовой О.Н. сопоставления методик коррозионных испытаний вытекает, что электрохимическую методику целесообразно применять в качестве экспресс-метода, химический метод дает корректные результаты при правильно выбранных температурно-временных режимах испытаний, а натурные испытания являются завершающими перед внедрением материала в эксплуатацию.

В третьей главе достаточно широко представлены результаты исследований влияния химического и структурно-фазового состава нержавеющих сталей аустенитного класса, изготовленных на базе традиционных металлургических технологий, на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии. Эксперименты проведены по разработанным автором методикам ускоренных лабораторных испытаний. В качестве испытуемых образцов использованы 20%-хромистые стали с тремя концентрационными уровнями никеля и марганца и максимально возможным равновесным содержанием азота. Установлено, что для обеспечения высокой коррозионной стойкости в морской воде требуется легирование не менее 7% никеля с

дополнительным введением марганца вплоть до 12% и азота на уровне 0,4%. Сравнительный анализ скорости питтинговой коррозии, содержания ферритной фазы и химического состава зерен аустенита и феррита свидетельствовали, что коррозионная стойкость сталей снижается с увеличением доли ферритной фазы из-за перераспределения легирующих элементов между фазами. Диссертантом показано, что питтинговая коррозия инициируется в фазе с меньшим содержанием хрома, молибдена и азота.

Экспериментально установлено, что при образовании небольшого количества мартенсита деформации в низкотемпературных условиях сначала происходит повышение коррозионной стойкости как для азотсодержащей хромомарганцевой стали, так и для безазотистой хромоникелевой, и только при значительных количествах мартенсита склонность к питтингообразованию возрастает. И если для хромоникелевых сталей подобный эффект описан в научной литературе, то в отношении азотсодержащего материала - получен впервые.

Применительно к стабильно аустенитной азотсодержащей стали 04X20H6Г11М2АФБ обнаружено повышение стойкости к питтинговой коррозии при определенной степени деформации в процессе холодной прокатки (37%) при комнатной температуре. Изучение структуры стали позволило автору связать наблюдаемый при различных условиях испытаний рост питтингостойкости с текстурой материала. Несколько менее развернуто исследовано влияние неметаллических включений и шероховатости поверхности, а также сопротивляемость щелевой коррозии нержавеющих сталей.

Четвертая глава посвящена последовательному изучению стойкости к коррозии нержавеющих сталей, полученных методом селективного лазерного сплавления. Испытания на питтинговую и щелевую коррозию проводились с применением химического метода. Показано, что данный метод пригоден для оценки коррозионной стойкости СЛС-металла нержавеющих сталей. Однако уровень сопротивляемости локальной коррозии аддитивных материалов ниже по сравнению со сталями традиционного изготовления. Установлено, что вследствие сохранения "корочки" переплавленного металла на поверхности образца (или изделия), образованной при первоначальном очерчивании контура при лазерном сплавлении, наличия нерасплавленных и образующихся в процессе СЛС сферических частиц и брызг, локальная коррозия сосредотачивается в подповерхностном слое. В связи с этим даже высоколегированная азотсодержащая проявляет сильную склонность к питтинговой коррозии. Удаление поверхностного слоя при механической обработке поверхности повышает коррозионную стойкость в зависимости от количества пор. Улучшению питтингостойкости способствует термическая обработка (аустенитизация или гомогенизация), наиболее заметно при нагревах до более высокой температуры, чем для традиционных аустенитных сталей. Влияние провоцирующих нагревов зависит от содержания элементов внедрения - углерода и азота.

В заключительной пятой главе обобщен практически весь массив экспериментальных данных. Сравниваются результаты, полученные по разным методикам испытаний. Сопоставляется вклад структурных составляющих сталей в формирование уровня коррозионных свойств. Из сравнительного анализа следуют достаточно обоснованные рекомендации по выбору нержавеющей сталей для морских условий эксплуатации, порядку проведения испытаний по определению стойкости к питтинговой и щелевой коррозии.

В заключении сформулированы основные выводы по диссертационному исследованию.

Работа прошла достаточную апробацию, основные результаты опубликованы в журналах из перечня ВАК, доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации аргументированы. Диссертация написана и оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

К работе имеются следующие замечания:

1. Наряду с довольно подробным описанием исследования влияния ферритной фазы и мартенсита деформации изучение зависимости коррозионной стойкости от количества, состава и морфологии неметаллических включений достаточно сжато. При этом известно, что НВ оказывают значительный эффект на сопротивляемость сталей к питтингообразованию.

2. При изучении влияния шероховатости поверхности образцов нержавеющей стали на стойкость к питтинговой коррозии автор использовала электрополировку. Однако не описана технология процесса и применяемые электролиты.

3. Наряду с коррозионной стойкостью к основным характеристикам конструкционных сталей, рассматриваемых в качестве перспективных материалов для морского применения, относятся значения прочностных и пластических свойств. В диссертационной работе механические свойства приведены только для холоднокатаных сталей.

4. Не представлены данные и/или расчеты по экономической целесообразности применения разработанных сложнолегированных азотсодержащих марок сталей по сравнению с существующими марками нержавеющей сталей аустенитного класса, а также их технологичности в процессе производства.

5. В работе присутствует ряд незначительных опечаток и неточностей, так в уравнение 1.6 на стр. 16 пропущен коэффициент; в конце раздела 1.4 на стр. 39 последнее предложение не закончено; в табл. 2.1 на стр. 45 сталь №1 (08X18H10T) почему-то вместо Ti содержит Nb (0,6%), а стали №14 и №15 не соответствуют марочному содержанию углерода; п. 2.4.1 на стр. 85 некорректно указано, что химический состав сталей определяли на РЭМ оснащенным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром; на стр. 89 ошибочно указано, что исследованы

стали с показателем PRE от 15, вместо 13; первая фраза на стр. 96 частично дублирует фразу в конце 95 стр.

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Парменовой О.Н., являющейся законченным научным исследованием. Представленная работа полностью соответствует требованиям, сформулированным в п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Парменова Ольга Николаевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (машиностроение).

Начальник лаборатории «Коррозионной стойкости
и надёжности сталей и сплавов» Федерального
государственного унитарного предприятия
«Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии им. И.П.Бардина»
(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»)
кандидат технических наук

А.В. Амежнов

Амежнов Андрей Владимирович, кандидат технических наук, специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» и 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2;
Тел.: +7 (903) 687 20 07
Email: amejnov@mail.ru

Подпись Амежнова А.В. заверяю:

Ученый секретарь

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»

кандидат технических наук



Москвина Татьяна Павловна