

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
Леонтьева Леопольда Игоревича

на диссертационную работу
Мушниковой Светланы Юрьевны

НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
Вх. № 2097	в ДЕЛО
«17» 08 20 21	№
Осн. 8 л.	подп.
Прил. л.	

**«СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ
И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В МОРСКИХ УСЛОВИЯХ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ»,**
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Благодаря ученым-металлургам, разработавшим уникальные технологии введения большого количества азота при выплавке металла, сохранения его при кристаллизации и получения крупных беспористых слитков, открылись широкие перспективы создания новых марок нержавеющей сталей аустенитного класса, пригодных для использования в различных областях экономики, в т.ч. для строительства морской техники. Однако имеющиеся в настоящее время эксплуатационные требования к судостроительным материалам применимы в основном только для широко используемых безазотистых низколегированных и легированных сталей. Кроме того, в технические решения при проектировании и строительстве современных морских конструкций закладывается главным образом предел текучести сталей без привязки к коррозионной стойкости и сопротивляемости коррозионному растрескиванию. Для решения этой проблемы необходимы исследования в следующих направлениях:

- разработка основ прогнозирования коррозионных свойств сталей аустенитного класса, легированных азотом, в зависимости от содержания азота, структурно-фазового состава металла и способа упрочнения;
- создание методологии определения характеристик коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющей сталей, планируемых для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях.

Решению именно этих актуальных задач и посвящена диссертационная работа Мушниковой Светланы Юрьевны.

Структура и основное содержание работы. Основной текст диссертационной работы Мушниковой С.Ю., изложенный на 482 страницах,

состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка используемой литературы из 570 наименований. Приложения на 50 страницах содержат экспериментальные данные, полученные при исследовании механических свойств и структуры изучаемых сталей, анализ нормативной документации по методам коррозионных испытаний и акты внедрения результатов работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, кратко изложено содержание работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. В первой части выполнен анализ требований зарубежных судостроительных классификационных обществ и Российского морского регистра судоходства применительно к коррозионным свойствам нержавеющей сталей. Показано, что основными характеристиками, подлежащими контролю при выборе данных материалов, контактирующих с морской водой, являются показатели стойкости к межкристаллитной и питтинговой коррозии и сопротивляемости коррозионному растрескиванию. Также отмечена необходимость минимизации контактной (гальванической) коррозии металла различных зон сварных соединений. Далее текст диссертации построен таким образом, что в отдельных главах рассмотрены именно эти виды коррозионного разрушения.

Во второй части первой главы дается подробный критический анализ известных научных данных о положительной и отрицательной роли азота в формировании сопротивления воздействию агрессивной среды. Обсуждаются возможные причины и механизмы коррозионных разрушений, связанные с особенностями влияния азота на структуру и фазовый состав азотсодержащих сталей, энергию дефектов упаковки аустенита, способность к образованию атмосферы и подвижность дислокаций.

На основании проведенного анализа сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена исследованию структуры и механических свойств нержавеющей сталей аустенитного класса с переменным содержанием азота (от практически нулевой до сверхравновесной концентрации), хрома, молибдена, никеля, марганца, ниобия и ванадия. Влияние легирующих элементов рассмотрено с позиций их воздействия на растворимость азота в стали, аустенито- и ферритообразующий эффекта, способности к нитридообразованию.

Важно отметить, что исследования производились не только с образцами полученными в лабораторных условиях, но и сталью опытно-промышленных партий.

Варьирование легирования в сочетании с применением известных способов упрочнения аустенитных сталей (закалки на твердый раствор аустенита, высокотемпературной термомеханической обработки, старения, теплой и холодной прокатки) позволило автору получить металл не только с различным уровнем прочности (от $\sigma_{0,2}=380$ МПа до $\sigma_{0,2}=1360$ МПа), но и значительно отличающийся по структуре и фазовому составу.

Важным итогом данного исследования явилась обобщающая диаграмма «предел текучести – ударная вязкость» аустенитных сталей композиции Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb, на которой отображены зависимости механических характеристик для каждого вида упрочнения с указанием способа выплавки.

Третья глава содержит результаты испытаний исследуемых азотсодержащих сталей на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК). На основе экспериментально полученных температурно-временных зависимостей склонности к МКК (С-образных кривых), идентификации зернограницных частиц нитридов, карбидов и интерметаллидов в структуре металла и термодинамического моделирования образования фаз при охлаждении определена критическая концентрация углерода (0,06%), выше которой, МКК возможна, не зависимо от содержания элементов-стабилизаторов. Выполнено ранжирование режимов провоцирующих нагревов по степени опасности появления чувствительности к МКК, сформулированы принципы легирования элементами-стабилизаторами (ниобием и ванадием), предложена формула для расчета содержания элементов-стабилизаторов и установлена взаимосвязь сопротивляемости МКК с технологией упрочнения азотсодержащей стали.

В четвертой главе рассмотрены вопросы, связанные с питтинговой коррозией (ПК) азотсодержащих сталей. Последовательно и компетентно описан процесс разработки методик испытаний, в том числе в природной морской воде. Установлены зависимости, позволяющие прогнозировать стойкость в морской воде по результатам в растворе хлористого железа. Далее на базе применения разработанных методик выполнена оценка влияния легирующих элементов с учетом участия и отсутствия в формуле расчета индекса питтингостойкости $PRE=\%Cr+3.3\%Mo+16\%N$. В ходе систематических исследований выявлены особенности формирования коррозионной стойкости высокоазотистых сталей, обусловленные в первую очередь различной растворимостью азота в зависимости от содержания остальных легирующих элементов и температурно-деформационных режимов упрочняющих обработок.

В работе не только установлены корреляционные зависимости стойкости к питтинговой коррозии с количеством ферритной фазы и степенью холодной пластической деформации, с характером и интенсивностью МКК, но и с помощью инструментальных методов исследования структуры металла определены причины такой взаимосвязи.

Обоснованность выводов по стойкости исследуемых материалов к питтинговой коррозии, полученных в лабораторных условиях, подтверждена при испытании в природной воде Черного и Южно-Китайского морей.

В пятой главе приводятся результаты исследования сопротивления коррозионному растрескиванию (КР). Применительно к условиям эксплуатации нержавеющих сталей в морских условиях автором разработаны и приняты к использованию оригинальные методики испытаний, учитывающие риски повышения температуры и концентрации хлоридных растворов, возможность наводороживания высокопрочных сталей при катодной поляризации. Использование двух методов медленного динамического нагружения (консольный изгиб и одноосное растяжение) и двух типов образцов (балочных с предварительно выращенной трещиной и гладких цилиндрических) позволили максимально полно выявить склонность азотсодержащих сталей к коррозионному растрескиванию.

Показано, что в отличие от конструкционных сталей, для которых характерна прямая зависимость показателей сопротивляемости КР от уровня прочности, стойкость к коррозионному растрескиванию нержавеющих азотсодержащих сталей аустенитного класса определяется главным образом структурно-фазовым составом металла. Из этого следует, что при наличии гомогенной структуры высокопрочные азотсодержащие стали ($\sigma_{0,2}=800-1100$ МПа) будут обладать явными преимуществами перед судостроительными сталями по параметру стойкости к КР. Важным результатом является установленная высокая сопротивляемость сероводородному растрескиванию. Это дает основание рекомендовать такой тип стали для газонефтепроводов.

Автором установлено, что аналогично сталям мартенситного и ферритно-перлитного класса азотсодержащие аустенитные стали могут быть восприимчивы к хрупкому разрушению при катодной поляризации вследствие образования ферритной фазы или продуктов ее распада, а также из-за выделения нитридов. Эти же фазы ответственны за повышение склонности к КР в горячих концентрированных растворах хлоридов. Однако механизмы коррозионного растрескивания существенно различаются.

В шестой главе представлены новые данные, полученные диссертантом при исследовании коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащей

аустенитной стали. Сопоставление особенностей локализации коррозии в отдельных зонах разнородных сварных соединений с химическим составом и структурным состоянием металла шва, зоны термического влияния и основного металла позволили диссертанту сформулировать основные принципы обеспечения высокой коррозионной стойкости. При сварке азотистых аустенитных сталей необходимо использовать низкоуглеродистые сварочные материалы, соблюдать ограничение разницы химического состава (индекса питтингостойкости PRE) основного металла и металла шва, применять оптимальные режимы при высокоэнергетических видах сварки (лазерной и электронно-лучевой) для предотвращения образования пор выделяющегося азота. Показана целесообразность гомогенизирующей послесварочной термической обработки.

Большой практический интерес имеют разработанные в работе рекомендации к структуре металла и внешним параметрам среды с ранжированием по области применения конструкций и изделий из азотсодержащих сталей (при полном погружении в морскую воду, при переменном смачивании и в морской атмосфере).

В целом диссертация представляет собой цельную, завершенную работу, логично изложена с использованием современной научной терминологии. Основные выводы органично завершают диссертацию, они достаточно обоснованы, полностью отвечают целям и задачам и охватывают все результаты исследований.

В качестве наиболее важных научных результатов работы, определяющих ее **новизну**, следует отметить следующие:

- развитие современных научных представлений о роли азота в формировании коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющей сталей аустенитного класса, полученных с помощью различных упрочняющих обработок;
- установление взаимосвязей (и представление их в виде обобщающих диаграмм) механических характеристик (предела текучести и ударной вязкости) сталей, легированных азотом ($\geq 0,30\%N$) с показателями сопротивляемости питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию при катодной поляризации в морской воде; в горячих концентрированных хлоридных растворах; в сероводородной среде;
- установление закономерностей влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей: наличия δ -феррита и продуктов его распада при медленном охлаждении или изотермической обработке, нитридной и карбидной фаз (с конкретизацией химического состава и морфологии распределения в структуре металла) – на коррозионные свойства в морских условиях;

- определение количественных критериев по содержанию углерода и элементов-стабилизаторов (ниобия и ванадия), обеспечивающих высокую стойкость азотсодержащих сталей к межкристаллитной коррозии;
- обоснование ограничения температуры упрочняющих обработок (термического старения, тепловой пластической деформации) и технологических операций (правки, гибки, послесварочной обработки) менее 600°C (ниже диапазона выделения нитридной фазы);
- установление необходимости применения низкоуглеродистых сварочных материалов, близких по химическому составу к основному металлу ($1,4 < PRE_{мет.шва} < PRE_{осн.мет.} < 4,5$), с целью исключения интенсификации коррозии в околошовной зоне сварных соединений азотсодержащей аустенитной стали.
- разработка комплекса методик, охватывающих практически все виды коррозионных повреждений, характерных для нержавеющей сталей в морских условиях.

Теоретическая и практическая значимость работы, выполненной Мушниковой С.Ю., не вызывает сомнения. Результаты исследований дают основу для выбора существующих марок коррозионностойких азотсодержащих сталей, предназначенных для эксплуатации в морских условиях, а также для разработки новых составов и режимов их термической и термомеханической обработки. При выполнении диссертационной работы получено 7 патентов РФ.

Разработанные методики коррозионных испытаний, оформленные в виде восьми Руководящих документов, представляют несомненный интерес для предприятий, связанных с судостроением. Новые методики прошли апробацию в испытательных лабораториях АО «Адмиралтейские Верфи» и ООО «ОМЗ-Спецсталь» и рекомендованы ФГУП «Крыловский ГНЦ» и АО «ЦКБ МТ «Рубин» для проведения сдаточных и сертификационных испытаний высокопрочных нержавеющей азотсодержащих сталей.

Достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, доказана чрезвычайно большим объемом тщательно выполненных экспериментов с использованием современных методов исследования, оборудования и приборов; воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

В своих исследованиях диссертант использовала широкую и представительную гамму химических композиций азотсодержащих сталей и разнообразные варианты температурно-деформационной обработки. Такой методичный подход свидетельствует **о высокой степени обоснованности** полученных результатов и основных положений.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. Традиционно в диссертациях вторая глава содержит описание применяемых материалов и методов исследования. В данном случае соответствующая глава посвящена исследованию структуры и механических свойств азотсодержащих сталей. Следует указать, какие методы и оборудование применялись при выполнении работы.
2. Исходя из того, что объектами исследования являлись стали с высоким содержанием азота (главным образом выше 0,30 %), необходимо уточнить, каким образом вводили азот в сталь и предотвращали образование газовых пузырей.
3. Известно, что коррозионная стойкость нержавеющей сталей в значительной степени зависит от степени загрязненности неметаллическими включениями (НВ), в первую очередь – сульфидами марганца. В работе не исследовано влияние НВ на сопротивляемость коррозии.
4. Требуются дополнительные пояснения, чем объясняется выбор температурно-деформационных режимов упрочняющих обработок, применяемых в работе при изготовлении образцов азотсодержащих сталей.

Вышеуказанные замечания не снижают ценность представленной работы.

Основные результаты, полученные диссертантом, хорошо представлены опубликованными статьями в профильных журналах. Всего 46 научных статей, 32 из которых – из перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, в т.ч. 18 публикаций издано на английском языке и индексируются в БД SCOPUS. (Author ID 6505711894), получено 7 патентов РФ. Результаты работы доложены на 37 научных конференциях. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Диссертация выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой завершенное научное исследование, характеризующее новые достижения в обеспечении работоспособности высоконагруженных сварных конструкций из азотсодержащих сталей в агрессивных морских условиях. Результаты работы имеют важное значение для развития отечественного материаловедения применительно к строительству заказов морской техники.

По актуальности решенной проблемы, объему проведенных исследований, достигнутым результатам, их научной и прикладной значимости диссертационная работа «Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих

аустенитных сталей» полностью соответствует специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) и требованиям, сформулированным в п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакции от 01.10.2018, Постановление Правительства РФ № 1168), и предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор Мушникова Светлана Юрьевна заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук.

Доктор технических наук, профессор,
академик РАН,
советник Российской Академии наук



Леонтьев Леопольд Игоревич

«11» августа 2021 г.

Российская академия наук,
119991, г. Москва,
Ленинский пр., 14
Тел.: +7 (499) 237 39 31
E-mail: leo@presidium.ras.ru

Подпись Леонтьева Л.И. заверяю:



Ознакомлена 17.08.2021 [Signature]