

НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
доу	Вх. № <u>2060</u> в ДЕЛО
	<u>10.08.2021</u> г. № _____
	Осн. <u>8</u> л. подп. _____
	Прил. _____ л.

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Мушниковой Светланы Юрьевны

«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)

Об эффективности применения нержавеющей сталей в морских условиях свидетельствует опыт успешной эксплуатации изделий судового машиностроения, грузовых танков на танкерах-химовозах, корпусов глубоководной морской техники, а также крупных объектов морской техники, таких как мосты, морские пирсы, несущие конструкции высотных зданий вблизи береговой линии моря и многих других объектов. Особенно перспективным в настоящее время представляется расширение областей применения высокопрочных аустенитных сталей, легированных азотом. В отличие от традиционных коррозионностойких хромоникелевых сталей, в аустенитных сталях, легированных азотом, возможно одновременно обеспечить высокий комплекс различных свойств – прочности, вязкости, стойкости против различных видов коррозионного и коррозионно-механического разрушения.

В то же время, фактором, до недавнего времени сдерживающим широкое использование таких сталей, являлось отсутствие знаний о влиянии способов упрочнения на структуру, механические свойства, стойкость против питтинговой (ПК) и межкристаллитной коррозии (МКК), а также против коррозионного растрескивания (КР) в морской воде самих сталей и их сварных соединений. Кроме того, отсутствовал комплексный подход к аттестации такой металлопродукции в части определения коррозионных свойств в морских условиях.

Сказанным определяется **актуальность** диссертационной работы Мушниковой С.Ю., цель которой состояла в разработке научных основ прогнозирования коррозионных свойств нержавеющей сталей аустенитного класса, легированных азотом, в зависимости от содержания азота, структурно-фазового состава металла и способа упрочнения; а также в создании методического и нормативного обеспечения для определения комплекса характеристик коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющей сталей, перспективных для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка используемой литературы из 570 наименований и 5 приложений. Основной текст,

изложенный на 482 страницах, содержит 276 рисунков и 20 таблиц. Приложения на 50 страницах включают 8 таблиц, 11 рисунков и 4 акта внедрения результатов работы.

В главе 1 представлен подробный, логичный и очень интересный анализ эволюции областей, в которых все более широкое применение находят нержавеющие стали. Рассмотрены особенности коррозионных процессов нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях, а также требования, регламентирующие коррозионную стойкость и коррозионно-механическую прочность. Полное название и краткое описание всех этих нормативных документов приведено в Приложении. Убедительно представлена роль азота в повышении коррозионной стойкости и в участии во всех механизмах упрочнения, характерных для нержавеющих сталей. Проведенный анализ позволил выявить имеющиеся в литературе противоречия, касающиеся описания закономерностей влияния различных факторов на коррозионную стойкость сталей, легированных азотом. Показаны существующие проблемы, связанные с отсутствием систематических знаний о роли азота в формировании коррозионных свойств в зависимости от способа упрочнения и структурного состояния сталей. Это позволило сформулировать цель и задачи работы.

В главе 2 приведены результаты исследования особенностей структуры и механических свойств нержавеющих аустенитных азотсодержащих сталей, упрочненных по различным механизмам, включая твердорастворное упрочнение, дислокационное, дисперсионное, зернограничное, а также комплексное упрочнение при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) и теплой прокатке. Следует отметить очень большой объем проведенных исследований при использовании современных методик и оборудования. При этом были исследованы стали, имеющие разное содержание и соотношение легирующих элементов. Показано, что, кроме их содержания, эффективность использования каждого из опробованных механизмов упрочнения может быть повышена путем варьирования температурных и деформационных режимов. Сформулированы требования к химическому составу и структурному состоянию для реализации оптимального комплекса механических свойств.

В главе 3 приведены результаты исследований склонности к МКК нержавеющих аустенитных сталей с различным содержанием азота и углерода. При использовании методов термодинамического моделирования показано, что при повышении содержания углерода в стали 04X20H6Г11M2АФБ в 3,5 раза (от 0,02 до 0,07 % С) происходит увеличение более чем в 5 раз количества специальных карбидов $(Cr, Mo, Fe)_{23}C_6$, вызывающих появление склонности к МКК. При этом возрастание концентрации азота от 0,40 до 0,47 % не приводит к увеличению карбидообразования. Показано, что критическое содержание углерода, начиная с которого проявляется склонность к МКК, составляет 0,06

%. Результаты термодинамического моделирования были подтверждены при исследовании структуры сталей после провоцирующих термических обработок. При этом были уточнены типы частиц, формирование которых вызывало склонность к МКК, а также температурные интервалы образования разных типов выделений. Важным научным и практическим достижением автора является установление требований к химическому составу стали, обеспечивающих стойкость азотсодержащих сталей против МКК. При этом установленные требования принципиально отличаются от требований, предъявляемых к традиционным нержавеющим сталям аустенитного класса, что связано с различными механизмами формирования структуры и свойств. Требования касаются, в частности, ограничения содержания углерода, а также соотношения, связывающего концентрации элементов стабилизаторов ниобия и ванадия с содержанием углерода, что позволяет обеспечить стойкость против МКК.

В главе 4 приведены результаты исследований стойкости азотсодержащих сталей с различным содержанием легирующих элементов против питтинговой коррозии. Для проведения испытаний на стойкость против питтинговой коррозии были разработаны условия проведения испытаний химическим и электрохимическим методами. Показано, что увеличение в стали содержания азота до определенного уровня приводит к повышению и к стабилизации стойкости против ПК, но дальнейшее его увеличение приводит к ее снижению. Автор связывает это, в первую очередь, со связыванием азота в нитриды, препятствующим его участию в формировании стойкости против ПК. Кроме того, при недостаточном количестве Nb и V выделяются нитриды хрома, который также уходит из твердого раствора, что еще больше снижает стойкость против ПК. Определено оптимальное содержание в стали Ni и Mn. Именно относительно влияния этих элементов на коррозионную стойкость литературные данные были наиболее противоречивы. Показаны преимущества каждого из этих элементов: более сильное аустенитообразующее действие Ni и способность Mn повышать растворимость азота в жидкой стали и твердом растворе. Установлено, что отрицательное влияние двухфазной структуры проявляется в случае распада ферритной фазы (из-за обеднения твердого раствора азотом и хромом) на этапах прокатки при пониженных температурах, медленном охлаждении после горячей пластической деформации, провоцирующих нагревах, старении и сварке. Одним из способов предупреждения распада ферритной фазы является использование ВТМО с температурой конца прокатки более 850 °С и суммарной степенью обжатия более 80 %.

В главе также представлены интересные результаты о корреляции стойкости против ПК с ударной вязкостью, о возможности использования критерия стойкости

против МКК (соотношения между содержанием Nb, V и углерода) и для оценки стойкости против ПК и др.

В главе 5 приведены результаты исследований сопротивляемости азотсодержащих аустенитных сталей КР. Значительная часть главы посвящена анализу возможных методов испытаний стали на стойкость против КР, выбору оптимальных методов для проведения экспериментальных исследований и разработке соответствующих методик. В качестве основных выбраны два метода испытаний: консольный изгиб при ступенчато возрастающей нагрузке малогабаритных ($10 \times 11 \times 60$ мм) балочных образцов типа Шарпи с предварительно выращенной трещиной, и одноосное растяжение при медленном деформировании гладких цилиндрических образцов. Испытания проводили в 3,5 % NaCl при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации. При испытаниях без внешней поляризации, в отличие от высокомарганцовистых (10÷26 % Mn) сталей аустенитного класса, проявляющих сильную склонность к КР, все исследуемые азотсодержащие стали (кроме вариантов с сенсibilизированной структурой) оказались стойкими против КР. Автор связывает это с высокой коррозионной стойкостью из-за наличия пассивной пленки, препятствующей преимущественному (селективному) растворению марганца. При испытаниях с катодной поляризацией магниевым протектором в опасной области «перезащиты» сталей, в структуре которых имеется ферритная фаза, наблюдалось транскристаллитное КР по водородному механизму. Трещины зарождались и росли в ферритной фазе, более подверженной водородному охрупчиванию. Это связано с повышенной диффузией водорода в феррит, но меньшей растворимостью в нем по сравнению с аустенитом.

Показано также, что провоцирующие нагревы при различных температурах приводят к распаду ферритной фазы с образованием различных продуктов распада, снижающих стойкость против КР.

Переход на разработанную новую методику последовательных испытаний на КР гладких цилиндрических образцов в горячих концентрированных растворах хлористого кальция позволил получить более информативные результаты и ранжировать исследуемые стали, упрочненные различными способами. Показано, что максимальным значением критической температуры КР (выше 90 °C) обладает гомогенная азотсодержащая сталь в аустенитизированном состоянии (рисунок 38 а, б). При формировании 5 и 20 % δ -феррита критическая температура снижается, соответственно, до 90 и до 70 °C.

Сделан важный вывод, что в отличие от низко- и среднелегированных сталей, имеющих четкую зависимость склонности к КР от величины предела текучести,

существует принципиальная возможность получения высокопрочных азотсодержащих сталей с гомогенной аустенитной структурой, обладающих высокой стойкостью против КР.

В главе 6 представлены результаты коррозионных испытаний сварных соединений азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, выполненных по технологии, разработанной специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Важным научным и практическим достижением автора является установление обоснованных требований не только к химическому составу азотсодержащих сталей, обеспечивающих их стойкость против МКК, ПК, а также КР, но и требований к составу сталей, а также сварочных материалов для повышения коррозионной стойкости сварных соединений. Обоснованы также оптимальные режимы послесварочной термической обработки, использование которых, наряду с соблюдением рекомендаций по химическому составу сталей, позволит обеспечить требуемый уровень стойкости сварных соединений против МКК, ПК и КР.

В этой же главе на основе обобщения результатов работы разработаны рекомендации к структурно-фазовому составу азотсодержащих сталей аустенитного класса различного уровня прочности, обеспечивающие высокую стойкость против ПК, МКК и КР в морских условиях, которые представлены в виде сводной таблицы. В отношении сварных соединений азотсодержащей стали для сварочных материалов вводятся более жесткие требования по ограничению содержания углерода, чем для аустенитных швов низколегированных судостроительных сталей. Показана принципиальная возможность и эффективность применения азотсодержащей стали в качестве плакирующего слоя при изготовлении двухслойной стали. Сформулированы требования к проведению аттестационных испытаний нержавеющей сталей в части оценки коррозионных свойств, включающие перечень необходимых экспериментов и соответствующие методики.

Из пунктов научной новизны особый интерес вызывают установленные закономерности влияния структурно-фазового состава азотсодержащих нержавеющей сталей аустенитного класса на коррозионные свойства. В частности показано, что к наибольшему снижению стойкости против различных видов коррозионного и коррозионно-механического разрушения приводит формирование нитридной фазы в виде нитридов хрома как в теле зерна, так и по границам зерен. При этом распад δ -феррита, приводящий к образованию карбонитридов хрома на стадии прокатки при пониженных температурах и при медленном охлаждении после горячей пластической деформации, вызывает снижение стойкости против ПК (из-за обеднения твердого раствора азотом и

хромом). Показано также, что хромосодержащие зернограницные частицы, вызывающие МКК сталей, при повышении температуры провоцирующего нагрева в интервале температур 650-950 °С изменяют свой тип. Разработана и обоснована оптимальная технология ВТМО, позволяющая обеспечить одновременное получение высоких значений механических характеристик и показателей коррозионной стойкости.

Большое не только научное, но и практическое значение имеет разработанный комплекс методик коррозионных испытаний нержавеющей сталей и их сварных соединений (8 новых Методик, оформленных в установленном порядке), который объединяет лабораторные методы и натурные стендовые испытания и обеспечивает рациональный выбор высокопрочных нержавеющей сталей для применения в морских условиях. Разработанный комплекс методик позволяет прогнозировать локальную коррозию при эксплуатации сталей и сварных конструкций, в частности, в Черном и Южно-Китайском морях по результатам ускоренных лабораторных испытаний с учетом степени обрастания и длительности морской экспозиции.

Работа прошла хорошую апробацию. Автор принял участие в 37 конференциях, большая часть из которых международные, 46 публикаций, в том числе 32 из перечня ВАК, 7 патентов РФ.

Таким образом, в результате проведенной работы создана система знаний о взаимосвязи химического состава и структурного состояния нержавеющей азотсодержащих аустенитных сталей, основных характеристик механических свойств, получаемых при различных способах упрочнения, с параметрами коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности в морских условиях. Это можно квалифицировать как научное достижение, решение научной проблемы, имеющей большое значение для экономики страны, так как это даст толчок более широкому использованию высококачественных нержавеющей сталей повышенной эксплуатационной надежности, в первую очередь, для объектов морской техники и других ответственных назначений.

В связи с этим актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Мушниковой С.Ю., достоверность полученных научных результатов не вызывают сомнений. Работа написана грамотным научно-техническим языком, аккуратно оформлена. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Содержание работы достаточно полно изложено в публикациях автора, в том числе в изданиях, соответствующих перечню ВАК.

К работе можно сделать следующие **замечания**:

1 При испытаниях азотсодержащих сталей в природной морской воде Черного моря их коррозионную стойкость сравнивали с достаточно представительной группой широко применяемых нержавеющей сталей, в том числе с высоким содержанием хрома и молибдена. При испытаниях в Южно-Китайском море из широко применяемых сталей были испытаны только стали 08X18H10T и 08X13, которые, как известно, не являются стойкими против питтинговой коррозии. Очевидно, что проведение в Южно-Китайском море сравнительных коррозионных испытаний сталей, обладающих повышенной стойкостью против питтинговой коррозии (10X17H13MГТ, 06XH28МДТ), позволило бы более адекватно оценить преимущества азотсодержащих аустенитных сталей.

2 Автором отмечено, что важной причиной низкой стойкости против питтинговой коррозии холоднокатаной стали 08X18H10T является ее повышенная загрязненность неметаллическими включениями. Аналогично, азотсодержащая сталь, выплавленная открытым способом, даже с применением внепечной обработки, уступает по коррозионной стойкости стали, полученной с использованием ЭШП. В то же время оценку загрязненности неметаллическими включениями проводили только по ГОСТ 1778 и с использованием оптической металлографии. Интересно было бы сравнить не только общую загрязненность неметаллическими включениями исследованных сталей, но и их конкретные типы и составы, которые могут существенно влиять на коррозионную стойкость. И хотя в главе 1 есть сведения о влиянии неметаллических включений на стойкость сталей против питтинговой коррозии, эти работы относятся к периоду, когда и металлургические технологии и сами неметаллические включения были другими. Проведение более детальных исследований характеристик неметаллических включений позволило бы лучше понять еще один фактор, который влияет на стойкость против питтинговой коррозии современных сталей.

3 Вызывает сомнение опасение автора, что при использовании азотсодержащих сталей в качестве плакирующего слоя двухслойного листового проката, присутствие вблизи зоны соединения слоев тонкой прослойки, по химическому составу и структуре, отличающейся от самого плакирующего слоя, имеющего толщину 5-10 мм, приведет к снижению эксплуатационной надежности создаваемых объектов. Опыт эксплуатации ледокола «50 лет Победы» свидетельствует о незначимости такого влияния.

4 Глава 5 начинается с обзора литературных данных о механизмах коррозионного растрескивания. Логичнее бы было этот материал представить в главе 1.

Указанные недостатки не снижают значимости работы и ее положительной оценки.

Диссертация Мушниковой С.Ю. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором комплексных исследований и

испытаний разработаны теоретические положения, обосновывающие требования к химическому составу, структурному состоянию и технологически режимам производства высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей для обеспечения высокого комплекса их технологических и эксплуатационных характеристик, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01.10.2018, Постановление Правительства РФ № 1168), а ее автор, Мушникова Светлана Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Доктор технических наук, с.н.с.,
Заместитель директора Научного центра физико-химических основ и технологий металлургии ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»



Родионова Ирина Гавриловна

Родионова Ирина Гавриловна, доктор технических наук, специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов», старший научный сотрудник, заместитель директора Научного центра физико-химических наук и технологий металлургии (НЦФХО).

Москва 105005, ул. Радио, 23/9, стр.2, ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина». Тел. 8(495)777-93-33. Эл. почта igrodi@mail.ru

Подпись И.Г. Родионовой заверяю

Ученый секретарь
ФГУП «ЦНИИчермет им.И.П.Бардина» к.т.н



Т.П. Москвина

Ознакомлена  10.08.2021