

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)

Актуальность диссертационной работы С.Ю. Мушниковой определяется тем, что главным недостатком применяемых в настоящее время как зарубежных, так и отечественных нержавеющих аустенитных сталей является низкий уровень прочности, поэтому в ряде случаев их нельзя использовать для изготовления тяжелонагруженных конструкций или требуется существенное увеличение веса и габаритных размеров изделий. Кроме того, широко применяемые нержавеющие хромоникелевые стали аустенитного класса имеют недостаточную стойкость к локальным видам коррозии при морских условиях эксплуатации. Эти стали проявляют склонность к питтинговой коррозии, из-за высокого содержания углерода подвергаются межкристаллитной коррозии, а при температуре хлоридного раствора выше 60°C восприимчивы к коррозионному растрескиванию под напряжением. Локальные коррозионные повреждения (трещины, язвы и питтинги) представляют большую опасность из-за отсутствия возможности своевременного выявления и ремонта дефектов коррозионного происхождения в корпусных конструкциях, трубопроводах, узлах и деталях с длительным временем эксплуатации (на судах и морских нефтедобывающих платформах, глубоководной технике для разведки и добычи морских конкреций, райзерных системах, подводных станциях для добычи и транспортировки углеводородов).

Перспективным трендом при строительстве современных судов и конструкций морского базирования является применение новых коррозионностойких материалов, обладающих к тому же высокими прочностными свойствами. Исходя из многочисленных научных публикаций, к таким материалам следует отнести нержавеющие стали, легированные азотом. Однако отсутствие достоверной информации об опыте эксплуатации азотсодержащих сталей на объектах морской техники, некорректное применение технологических способов упрочнения металла и использование не соответствующих агрессивному воздействию морской воды методик испытаний могут привести к обратному результату – возрастанию скорости коррозионных процессов.

Вследствие сказанного, диссертационная работа С.Ю. Мушниковой, в которой решаются проблемы:

- разработки научных основ прогнозирования коррозионных свойств нержавеющих сталей аустенитного класса, легированных азотом, в зависимости от содержания азота, структурно-фазового состава металла и способа упрочнения,
 - создания методического и нормативного обеспечения для определения комплекса характеристик коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющих сталей, перспективных для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях,
- в достаточной степени актуальна и своевременна.

НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»		
доу	Вх. № 2270	в ДЕЛО
	02.09.2021	№
	Осн. 4 л.	подп.
	Прил. л.	

Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов и списка литературы, который включает 570 наименований. Работа изложена на 482 страницах (основной текст), содержит 276 рисунков и 20 таблиц. Приложения на 50 страницах включают данные по химическим составам азотистых сталей и результаты исследования их структуры и механических свойств, перечни нормативной документации, содержащие требования к материалам и методам коррозионных испытаний, акты внедрения результатов работы.

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

В первой главе проанализированы научные публикации, отечественная и зарубежная нормативная документация по видам коррозии, которым подвергаются нержавеющие стали и их сварные соединения в морских условиях. Приведены основные требования, касающиеся коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности, обязательные для выполнения при использовании данных материалов в судостроительной области. При этом в отличие от подавляющего числа научных работ, описывающих исключительно благоприятное влияние азота на коррозионную стойкость, автор указывает на возможные причины снижения сопротивляемости коррозии высокоазотистых сталей, связанные со снижением энергии дефектов упаковки аустенита, уменьшением склонности к поперечному скольжению дислокаций и возрастанием доли планарного скольжения, способствующего заострению ступенек скольжения на гладкой поверхности образцов и ускорению электрохимических процессов в вершине трещины. Отмечено, что при катодной поляризации высокая концентрация азота может препятствовать остановке трещины вследствие общности физической природы влияния азота и водорода на увеличение подвижности дислокаций и способности перемещения их атмосфер вместе с движущимися дислокациями. По результатам аналитического обзора определена целесообразность исследования влияния азота и других легирующих элементов в нержавеющей Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb стали аустенитного класса на стойкость к межкристаллитной и питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию. Требуется исследовать металл в упрочненном состоянии, с использованием разных способов. Помимо этого, необходима разработка методик коррозионных испытаний применительно к морским условиям.

Вторая глава содержит информацию о механических свойствах и структурно-фазовом составе азотсодержащих сталей, полученных с помощью различных методов упрочнения: высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО); закалки на твердый раствор аустенита (от 1100–1200°C); старения при 350 и 700°C в течение 1–20 ч; холодной пластической деформации при комнатной температуре с суммарной степенью обжатия $\varepsilon_{\text{сумм}} = 14\text{--}47\%$; теплой прокатки при 600–800°C ($\varepsilon_{\text{сумм}} = 11\text{--}70\%$). Механические свойства представлены в виде графиков зависимости от содержания легирующих элементов, термических и деформационных режимов упрочняющих обработок. Оценка структуры сталей экспериментальных плавок осуществлена на разных уровнях, включая исследования тонких фольг с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Итогом работ данного раздела явилась диаграмма «предел текучести – ударная вязкость», объединяющая практически все полученные данные по механическим

характеристикам и дающая возможность их сопоставления для разных способов упрочнения стали.

Третья глава включает результаты исследования стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК). Оценка стойкости к МКК проводилась стандартным методом А по ГОСТ 6032 с кипячением в слабоокислительной среде (рекомендуемой для «морских» сталей). Провоцирующие нагревы выполнялись в широком спектре температур и продолжительности выдержки, что позволило построить полноценные кривые Роллансона. А весь комплекс испытаний металла с различным содержанием азота, углерода, ниобия и ванадия обеспечил максимальное выявление областей склонности к МКК, на основе которого сформулирована формула расчета минимального количества элементов-стабилизаторов МКК (Nb и V), определены критические температуры (для провоцирующих нагревов) и опасные концентрации углерода и азота. На основе изучения химического состава отдельных фаз по границам зерен диссертант смогла выделить структурные элементы, ответственные за появление склонности к МКК (хромсодержащие карбиды и нитриды, интерметаллидную χ -фазу).

В **четвертой главе** рассмотрены вопросы стойкости азотсодержащих сталей к питтинговой коррозии (ПК). Основным экспериментам предшествовала большая методическая работа, направленная на выбор базовых методов, определение наиболее рациональных параметров проведения испытаний и разработку методик оценки стойкости к ПК. Показаны преимущества использования химического метода с выдержкой образцов в растворе хлорного железа при 60°C в течение 24 часов. Для менее коррозионностойких сталей допускаются испытания при комнатной температуре продолжительностью 72 часа. Вследствие завершения потенциодинамической анодной поляризации высоколегированных азотсодержащих сталей в области транспассивного растворения рекомендовано ограниченное применение электрохимического метода – для малогабаритных образцов, вырезанных из локальных участков металла, содержащего мартенситную фазу после холодной пластической деформации, и из металла отдельных зон сварных соединений.

С применением разработанных методик исследована стойкость к ПК нержавеющей сталей с переменным содержанием легирующих элементов и различным структурно-фазовым составом, сформированным в результате ряда упрочняющих обработок. Экспериментальные данные отражены главным образом в виде графиков зависимости скорости ПК от концентраций легирующих элементов, фазового состава и технологических параметров изготовления сталей. Наиболее важные закономерности влияния металлургических факторов, полученные в лабораторных условиях, подтверждены при длительной экспозиции образцов в Черном и Южно-Китайском морях.

Пятая глава диссертационной работы посвящена исследованию сопротивляемости коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Автор уделил значительное внимание критическому анализу известных методов коррозионно-механических испытаний, по итогам которого были выбраны динамические методы нагружения (с предельно малой скоростью деформирования): при консольном изгибе образцов с трещиной и одноосном растяжении гладких образцов (SSRT). И только определение стойкости к сульфидному растрескиванию проводилось стандартным методом NACE TM0177 с постоянной нагрузкой.

Убедительно обоснованы коррозионные условия проведения испытаний, моделирующие морские условия. Эксперименты при комнатной температуре осуществлялись в водном растворе хлористого натрия (3,5 % NaCl) при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации магниевым протектором (в области так называемой «перезащиты» конструкции), обеспечивающей интенсивное наводороживание

металла и возможность протекания КРН по водородному механизму. Для активации анодного механизма КРН использовались дискретные значения температуры испытаний от 90°C до комнатной температуры и концентрированный раствор соли хлорида кальция 25 % CaCl_2 , подвергающейся гидролизу с образованием катионов водорода. По итогам экспериментальных и аналитических исследований разработаны методики испытаний на КРН, апробированные на сталях различных структурных классов и показавшие высокую эффективность при выявлении склонности к КРН.

Результаты испытаний непосредственно исследуемых в работе азотсодержащих аустенитных сталей показали, что они устойчивы к КРН при комнатной температуре в отсутствие сенсibilизации (склонности к МКК). Катодная поляризация вызывает КР сталей, содержащих ферритную фазу, или структуру наклепа, образованную при холодной прокатке. Наиболее интересные данные получены при повышенных температурах в 25 % CaCl_2 , которые позволили ранжировать стали с отличающимся структурным состоянием по параметру критической температуры коррозионного растрескивания. В отношении процессов КР для разных групп сталей и условий испытаний диссертантом предложены соответствующие механизмы разрушения, обоснованные результатами исследований характера роста трещин по структурным составляющим металла.

В шестой главе описаны результаты исследования коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих сталей, изготовленных с использованием ряда сварочных материалов и технологий сварки. Подробно исследовано влияние разницы в легировании металла шва и основного металла на сосредоточение ПК по линии сплавления по аналогии с контактной коррозией. Установлены и другие факторы, способствующие интенсификации коррозии в околосшовной зоне: сенсibilизация металла шва из-за высокой концентрации углерода в сварочном материале, распад твердого раствора аустенита в зоне термического влияния.

Разработаны рекомендации к структурно-фазовому составу азотсодержащих сталей, учитывающие выявленные в работе неблагоприятные структурные состояния металла и направленные на обеспечение высокой стойкости к КР, МКК и ПК. Рекомендации дифференцированы по способу упрочнения стали и акцентированы по области эксплуатации (при полном погружении в морскую воду, в районе ватерлинии, в атмосферных условиях).

Основные выводы содержат полноценные ответы на поставленные в работе вопросы.

В диссертационной работе получены результаты, имеющие *научную новизну*, среди которых хотелось бы отметить следующие:

- Целесообразность ограничения содержания азота не выше его максимальной растворимости в стали для обеспечения стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию. Предложена теория, объясняющая негативное влияние высокого содержания азота за счет связывания его в нитриды: Cr_2N – более опасные по отрицательному действию, в меньшей степени – $(\text{V}, \text{Nb})\text{N}$.
- Механизмы, описывающие неблагоприятное влияние ферритной фазы и продуктов ее распада на сопротивляемость ПК и КРН (при катодной поляризации и в горячем растворе хлорида кальция).
- Взаимосвязи коррозионных характеристик азотсодержащих сталей (после разных упрочняющих обработок) со значениями механических свойств в форме диаграмм «предел текучести – ударная вязкость – сопротивляемость коррозионным разрушениям».
- Корреляционные связи показателей стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию, питтинговой коррозии и межкристаллитной коррозии (после провоцирующих нагревов).

- Новые данные по условиям обеспечения стойкости азотсодержащих сталей к межкристаллитной.
- Взаимосвязи стойкости к коррозии сварных соединений азотсодержащих сталей с особенностями химического состава и структурного состояния основного металла и металла шва.
- Корреляционные связи показателей локальной коррозии в природной морской воде и в растворе хлорного железа, позволяющие прогнозировать сопротивляемость коррозии нержавеющей сталей в Черном и Южно-Китайском морях по результатам ускоренных лабораторных испытаний.
- Новый комплекс методик коррозионных испытаний нержавеющей сталей и их сварных соединений, объединяющий лабораторные эксперименты и стендовые испытания в природной морской воде.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов очевидна и определяется следующим:

- результаты диссертационного исследования использованы при разработке высокопрочных нержавеющей азотсодержащих аустенитных сталей, что подтверждено получением 7 патентов;
- требования по обеспечению стойкости азотсодержащих сталей и их сварных соединений к межкристаллитной коррозии учтены в нормативно-технической документации;
- разработанные методики коррозионных испытаний выпущены в виде Руководящих документов, опробованы на ряде предприятий металлургического и судостроительного профиля и рекомендуются для использования при проведении сдаточных и сертификационных испытаний материалов конструкций морской техники. Представлено внедрение разработанных методик.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью постановки задач исследования; использованием современных методов исследований, оборудования и приборов; корреляцией данных по коррозионной стойкости, полученных при лабораторных испытаниях, с длительными стендовыми испытаниями в природной морской воде.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Известно, что стойкость к локальной коррозии нержавеющей сталей, как материалов, имеющих пассивную пленку, в значительной степени определяется качеством поверхности, однако вопросы влияния подготовки поверхности образцов в работе не рассмотрены.
2. П. 4.1. «Химический» метод испытаний сталей на склонность к питтинговой коррозии. Если судить по схеме на рис.4.1, то потенциал сталей в растворе хлорного железа находится в области, так называемого, «активно-пассивного перехода». В этих условиях появляются питтингоподобные дефекты, но механизм их образования должен отличаться от механизма питтинговой коррозии на пассивной поверхности металла. В связи с этим, было бы желательно измерять величины потенциалов сталей в данном испытательном растворе. Также было бы желательно периодически измерять потенциал коррозии при проведении натурных испытаний сталей (п. 4.1.3)
3. Глава 4. Были ли сопоставлены результаты двух методов испытаний азотсодержащих сталей на склонность к ПК: «химического» и «электрохимического»?
4. Не ясно: зачем проводить испытания трубопроводной арматуры при прокачке морской воды, если известно, что коррозионные дефекты развиваются в «стояночном режиме» (п. 4.1.3)?

5. П. 4.2.1. Было бы желательно определить заряд атомов азота в пассивной пленке, поскольку в Главе 1 приводятся различные гипотезы о причинах влияния азота на защитные свойства пассивного слоя на сталях (образование NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).
6. Глава 5. Было бы желательно дополнительно провести коррозионно-механические испытания наиболее перспективных вариантов азотсодержащих сталей в условиях циклической нагрузки.
7. Глава 5. Для оценки сопротивления хлоридному коррозионному растрескиванию применяется параметр критической температуры. При этом с целью установления стойкости к локальной коррозии известен метод определения критической температуры питтинговой коррозии, было бы разумно сопоставить величины указанных критических температур для одних и тех же материалов.
8. Глава 5. При описании опытов с катодной поляризацией необходимо приводить не только величину потенциала, но и плотности катодного тока. Кроме того, было бы очень желательно определить концентрации водорода в сталях, при которых водородное охрупчивание (ВО) становится доминирующим механизмом КРН, так как это позволит в дальнейшем контролировать опасность ВО конструкции.
9. П. 6.2.3. При разработке рекомендаций для применения азотсодержащих сталей в морских атмосферных условиях проведены испытания образцов азотсодержащей стали с покрытиями на основе алюминия, цинка и титана в камере соляного тумана. Исходя из обнаруженной уже в ходе проведения испытаний несплошности покрытий целесообразно было измерить толщину и исходную пористость покрытий до начала эксперимента.

Сделанные замечания не ставят под сомнение достоверность и научную ценность представленной работы. Полученные новые научные результаты вносят весомый вклад в современное материаловедение. Разработанные методики коррозионных испытаний могут быть использованы различными организациями при обосновании внедрения высокопрочных азотсодержащих сталей для строительства перспективной морской техники.

В целом, диссертационная работа Светланы Юрьевны Мушниковой выполнена на современном научно-техническом уровне, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные решения задач обеспечения высокой коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности азотсодержащих сталей, необходимые для надежной и длительной безаварийной эксплуатации судостроительных конструкций, создания новых нержавеющих сталей, оптимизации технологии их производства, имеющие важное значение для развития отечественной металлургии и судостроения, что соответствует специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Автореферат полностью отражает структуру и содержание диссертационной работы.

Результаты работы доложены на 37 научных конференциях, основные данные проведенных исследований опубликованы в 46 печатных работах, из них 32 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, в т.ч. 18 публикаций издано на английском языке и индексируются в наукометрической базе данных Scopus.

Считаю, что диссертационная работа «Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей» по актуальности решенной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов, объему проведенных

исследований и оформлению полностью соответствует требованиям, сформулированным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 (в редакции от 01.10.2018 г., 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.

Главный научный сотрудник лаборатории
коррозии металлов в природных условиях
ИФХЭ РАН,
доктор химических наук, профессор



Маршаков Андрей
Игоревич

«Подпись Маршакова Андрея Игоревича заверяю»

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



Н.А.Гладких

«31» августа 2021 г.

Организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН).

Юридический адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Тел.: +7 (495) 955 44 87

E-mail: dir@phycr.ac.ru

Ознакомлена

Баш- 02.09.2021