

ОТЗЫВ
официального оппонента Хариной Ирины Лазаревны
на диссертационную работу Костина Станислава Константиновича
«Коррозионное растрескивание в морской воде высокопрочных сталей
различного структурно-фазового состава»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Анализ успешной эксплуатации оборудования, разработка новых проектов судостроительной техники и другого оборудования, контактирующих с морской водой, с повышенной коррозионно-механической прочностью требует для их обоснованной рекомендации к применению детального глубокого исследования этих характеристик для каждой системы металл-среда.

Известно, что процесс коррозионного растрескивания под напряжением, могущий приводить к преждевременному разрушению элементов оборудования в процессе его эксплуатации, обусловлен наличием в металле оборудования высоких растягивающих напряжений (эксплуатационных и остаточных) и составом и параметрами коррозионной среды.

Исходя из этого, для анализа состояния материалов, эксплуатируемых в настоящее время и разрабатываемых в качестве перспективных, требуется глубокое детальное исследование их поведения в каждой системе металл-среда, как функции структурного фазового состава и напряженно- деформированного состояния.

Как правило, для каждого сочетания металл-среда, вызывающего процесс коррозионного растрескивания (КР) под напряжением, существуют предельные значения указанных свойств материалов.

В этой связи, актуальность выбранной диссертационной работы не вызывает сомнений. Предметом исследования, как следует из представленных к защите материалов, является оценка стойкости к КР под напряжением ряда марок высокопрочных сталей различного структурно-фазового состава: низко- и среднелегированных, после различных регламентов термообработки, определяющей прочность и пластичность металла.

Особое, весьма существенное место в работе отведено детальному исследованию азотосодержащей стали аустенитного класса. Этот класс сталей находит всё большее применение в технике, работающей в коррозионно-активных средах, в частности, как марка судостроительного назначения.

Работа включает: введение, аналитический обзор литературы, пять глав с

НИИ «Курчатовский институт» ЦНИИ КМ «Прометей»	
Вх. № 1116	в ДЕЛО
«06» 04 20 18 г.	№
Осн. 11 л.	

выводами по главам, описывающими результаты работ, и общее заключение по работе.

По результатам литературного обзора сформулирована цель работы: количественная оценка сопротивления КР в морской воде высокопрочных сталей различных классов на основе разработки ускоренных методов испытаний.

Таким образом, работа, выполняемая исходя из сформулированных задач, при совокупности исследований факторов, определяющих долговечность, позволит оценить возможность прогнозирования долговечности оборудования при совокупности влияния на свойства материалов большого числа внутренних и внешних факторов, что позволяет подтвердить актуальность данного исследования.

Сформулированные в работе научные проблемы при их решении внесут определенный вклад в понимание механизма КР, научное обоснование выбора материалов для конкретных изделий судостроения, транспортировки теплоносителей и др.

Автором изучены и критически проанализированы современные положения и научные исследования, которые для заданных условий эксплуатации весьма ограничены. Поэтому рассматриваемую работу можно считать, в определенной степени, пионерской, особенно, в плане разработки методов исследования.

Научная новизна может быть оценена:

- экспериментальным определением пороговых значений напряжений, при которых возникает склонность к КР в морской воде судостроительных сталей в условиях свободной коррозии и при катодной поляризации;
- разработкой ряда ускоренных методов испытаний на КР с различными видами нагружения в хлоридсодержащих средах, которые вошли в практику исследований, и достоверность которых не вызывает сомнений (консольный изгиб, SSRT и др.);
- осуществлением возможных условий исследования азотосодержащих сталей (04X20H6Г11М2АФБ), что может существенно расширить дальнейшее применение.

В обзоре приведены аспекты механизма КР, лимитирующей стадией которого является водородное охрупчивание.

Глава 2 посвящена исследованию применяемых в работе материалов с иллюстрациями металлографических структур, описанием механических свойств (прочности, пластичности).

Считаю, что перечень, выбранных для испытаний низко- и

среднелегированных сталей (2.1), весьма обширный и его следует сократить.

Широко описаны свойства, состав и структура низко- и среднелегированных судостроительных сталей, нержавеющих сталей, легированных азотом, с оценкой влияния характера разрушения и внутренних и внешних факторов (состав и параметры среды, кислотность, температура, электродный потенциал, растягивающие напряжения).

Следует отметить, в качестве положительного фактора в работе, что исследование в работе проводилось на сталях, применяемых в отечественном судостроении, изготавливаемых по современным металлургическим технологиям в широком диапазоне уровня прочности ($\sigma_{0,2}=370-1200$ МПа) и с ферритно-бейнитной, бейнитно-мартенситной и мартенситной структурой.

Механические и другие свойства аустенитной азотосодержащей стали оценивались со структурой в состоянии закалки и наложении температурно-механических обработок.

В литературном обзоре рассмотрены общеизвестные методы испытания на КР. В этой связи, необходимо отметить, что метод испытания по ОСТ 108.901.01-79, существующий применительно только к атомной и тепловой энергетике в этом перечне отсутствует, хотя данный документ широко используется во всех работах этого направления.

Критерием оценки стойкости к КР в зависимости от метода испытания принято: время до разрушения, с учетом уровня напряжений или до подрастания трещины на определенную длину; пороговые и разрушающие разрушения; коэффициент интенсивности напряжений K_{SCC} и коэффициент для случая плоской деформации K_{ISCC} .

Исходя из рассмотренных результатов, в работе применяют следующие методы нагружения:

- консольным изгибом малогабаритных образцов с трещинами со ступенчатой и постоянной нагрузкой;
- трехточечным изгибом полнотолщинных образцов с трещинами;
- при растяжении с постоянной нагрузкой или медленном деформировании полнотолщинных образцов с трещинами;
- при растяжении с постоянной нагрузкой или медленном деформировании гладких цилиндрических образцов.

Нагружение с медленной скоростью деформации (SSRT) широко используется и возможно особой разработки не требовалось. Однако, не совсем ясно, почему использована скорость деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$, поскольку этот параметр в большой степени определяет скорость к замедленному

деформационному коррозионному растрескиванию (ЗДКР).

Стойкость к сероводородному коррозионному растрескиванию (СКР) определялась стандартным методом NACE TM 0177-2016. Применительно ко всем методам в данной работе исследования проводились на действующем оборудовании, позволяющие получать корректные результаты.

Методика испытаний консольным изгибом со ступенчато возрастающей нагрузкой используется для оценки склонности к КР высокопрочных судостроительных сталей, с построением кривой длительной коррозионной прочности. Для оценки склонности к КР применяли показатель как отношение соответствующих разрушающих пороговых напряжений $\beta = \sigma_{SCC} / \sigma_c$.

Эти испытания показали, что 25% раствор CaCl_2 является более чувствительной и стабильной средой по своим физическим свойствам. На основании данного положения разработан документ «Определение склонности сталей к коррозионному растрескиванию методом одноосного растяжения при медленном деформировании. Методика».

Критерием стойкости к КР в этом случае является уменьшение пластичности хотя наиболее предпочтительным является изменение относительного сужения, а изменение относительного удлинения менее точно, так как в зоне растяжения возможно формирование дополнительных трещин, которые являются дополнительным критерием также, как и фрактография излома.

Для оценки стойкости к КР аустенитной стали эксперименты по выбору раствора проводились при температуре 90°C, поскольку сталь подвергается растрескиванию при более высоких температурах в концентрированных растворах хлорида. Испытания методом SSRT проводили в структурном состоянии стали с пределом текучести $\sigma_{0,2} = 850$ МПа (после ЗПН). В результате сравнительной оценки влияния концентрации хлоридов и температуры была разработана методика, регламентирующая концентрацию 25% CaCl_2 .

Результаты разработки методики испытаний с консольным изгибом со ступенчато возрастающей нагрузкой с предварительно выращенной усталостной трещиной в среде, отвечающей морской воде (3,5% NaCl), при катодной поляризации протекторами «АП2», «АП4» и «МП» до электродного потенциала $E = -1,0$ В, при котором происходит интенсивное выделение водорода, имеют большое значение.

В работе также получили оценку методы испытаний на вязкость разрушения трехточечным изгибом с медленной скоростью в коррозионной среде, на вязкость разрушения и длительную прочность при разрушении в

коррозионной среде, с описанием методики расчета условного критического КИН в среде и на воздухе, а также на длительную прочность по определению порогового значения коэффициента интенсивности напряжений (КИН) на основаниях методик ГОСТ 9.903-81, МР 185-86, ASTM E1681.

По результатам испытаний строилась зависимость КИН от времени до разрушения и определялся пороговый КИН, при котором подрастания коррозионно-статической трещины на заданной длительной временной базе не наблюдалось.

В работе использовали методы и способы оценки результатов, регламентированными стандартами и техническими условиями, которые не требовали разработки:

- испытания на сероводородное КР при растяжении гладких образцов с постоянной нагрузкой (стандарт NACE, на установке CORTEST);
- механические свойства на одноосное растяжение стандартных пятикратных разрывных образцов (ГОСТ 1497-84);
- химический состав сталей и отдельных фаз с помощью растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega»;
- оптическая микроскопия (РД 5.9555-74) с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа AxioObserver (Zeiss);
- исследование структуры металла просвечивающей электронной микроскопии Теснаі G2 30 S-Twin и фактографические исследования изломов на растровых электронных микроскопах Quanta 200;
- определение количества ферритной фазы методом рентгеноструктурного анализа и магнитным методом.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что основным материалом являются низко- и среднелегированные стали с пределом текучести 370-1200 МПа с ферритно-бейнитной, бейнитно-мартенситной и мартенситной структурой. Коррозионная стойкость сталей аустенитного класса исследовались на стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ с δ -ферритом от 0 до 30 %, концентрация азота от 0,01 до 0,50 % со смешанной структурой фрагментированных рекристаллизованных областей с небольшим количеством нитрида хрома, с полностью гомогенной структурой, сенсibilизированная сталь с углеродом, вдвое превышающем марочный, с зернограницными нитридами, полученными при старении при температуре 700°C. Холоднодеформированная сталь, полученная при прокатке со степень обжатия от 15 до 47%.

При исследовании сталей использованы все разработанные и

существующие методики, рассмотренные выше.

Основные результаты, полученные в работе по исследованию сталей с помощью описанных методов, сформулированы и проанализированы в третьей главе диссертационной работы.

Методом консольного изгиба получена основная обобщенная зависимость КР низко- и среднелегированных сталей в 3,5 % растворе NaCl от предела текучести (рисунок 3.1). Анализ этой зависимости позволяет констатировать, что существует несколько областей, при которых сталь остается пластичной (с ферритно-бейнитной ($\sigma_{0,2}=400-500$ МПа), бейнитно-мартенситной ($\sigma_{0,2}=500-800$ МПа) и мартенситной ($\sigma_{0,2}=800-1000$ МПа) структурой) и, при которых происходит хрупкое разрушение ($\sigma_{0,2}=1000$ МПа, $\beta<0,85$). Данная зависимость получена при анализе диаграмм деформирования при консольном изгибе низкоуглеродистых сталей (рисунок 3.3). Результаты фрактографического исследования изломов показывают склонность к КР и, что при этом характер разрушения меняется.

Низколегированная высокопрочная мартенситно-стареющая сталь со структурой безуглеродистого мартенсита и интерметаллидными выделениями также проявляет склонность к КР в этой среде. При этом значение $\beta=0,50$.

Результаты электронной микроскопии показывают, что установлено соотношение структур в данном классе сталей и определяется плотность дислокаций, а также размер зернограницных карбидов и реек. Данные результаты показывают, что при одном уровне предела текучести сталь с дисперсной структурой отпущенного мартенсита с большим количеством реек в пакете имеет стойкость к КР выше, чем материал с более грубой структурой.

Имитация условий протекторной «перезащиты» на КР при испытании методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении образцов с трещинами при катодной поляризации $E = -1,0$ В показали, что график зависимости в координатах «предел текучести - показатель склонности к КР» совпадает с аналогичной кривой, полученной при потенциале свободной коррозии, только на начальном участке области кривой: ферритно-бейнитные стали ($\sigma_{0,2}=370-500$ МПа), несмотря на сильное наводороживание, остаются стойкими к КР (рисунок 3.10).

При наличии в стали с ферритно-бейнитной структурой полосчатости из нитридов и сульфидов существенно снижается стойкость к КР при $E = -1,0$ В: показатель β снижается с 0,88 до 0,67. При этом, как замечено в работе, склонность сталей с неоднородной структурой к КР появляется также при $E = -0,65$ В. Отмечено, что в отличие от испытаний при потенциале коррозии,

появление склонности к КР при катодной поляризации наблюдается при значительно меньшем уровне прочности.

Увеличение предела текучести низкоуглеродистых судостроительных сталей до 800 МПа и выше приводит к образованию мартенситной структуры и резкому снижению β (до 0,3-0,4).

Анализ полученных результатов, изложенных в главе 3, позволил автору сделать следующие основные выводы:

- установлено, что низколегированные стали с различным структурным состоянием с пределом текучести от 370 до 1000 МПа устойчивы к КР в 3,5 % растворе NaCl ($\beta > 0,85$), диаграмма растяжения в среде и на воздухе идентична (результаты получены при испытании методом консольного изгиба со ступенчато возрастающей нагрузкой);
- фрактографическими исследованиями подтверждено, что характер изломов образцов мартенситной стали, подверженных КР в 3,5 % растворе NaCl при потенциале свободной коррозии, зависит от уровня прочности;
- катодная поляризация $E = -1,0$ В сдвигает область склонности появления КР при содержании мартенсита 15-20 % и значении предела текучести 750-800 МПа;
- судостроительные стали с пределом текучести на уровне $\sigma_{0,2} = 450$ МПа считаются устойчивыми к КР при ферритно-бейнитной структуре, даже при наличии полосчатости (с выделениями сульфидов и нитридов);
- при одноосном растяжении со скоростью деформации $10^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$ при потенциале коррозии не выявляется склонности к КР, в то время как катодная поляризация вызывает снижение пластичности;
- в условиях испытаний по стандарту NACE стали проявляют склонность к КР за счет интенсификации анодного растворения, склонность к СКР проявляется при пониженном прочностном уровне сталей, степень зависимости которой определяется структурным состоянием. При этом для СКР характерно хрупкое межзеренное разрушение.

Глава 4 посвящена исследованию влияния структурно-фазового состава аустенитной стали на сопротивляемость КР. Рассмотрены результаты испытаний стали промышленного производства в различных состояниях: после закалки с прокатного нагрева, гомогенизирующей аустенизации, сенсibiliзирующего старения и холодной деформации.

Испытания проведены в водных средах с различной степенью агрессивности: 3,5 % раствора NaCl при свободной коррозии и при наводораживании катодной поляризацией, в горячем растворе 25 % CaCl₂.

Использовали два метода испытаний: при одноосном нагружении цилиндрических образцов (SSRT) и при консольном изгибе со ступенчато возрастающей нагрузкой (метод разработан для высокопрочных судостроительных сталей).

В работе установлено, что исследованная нержавеющая сталь с концентрацией азота 0,43-0,47 % после высокотемпературной аустенизации (рекристаллизованная структура аустенита) устойчива к КР в следующих условиях: 3,5 % раствор NaCl при потенциале коррозии и при катодной поляризации, в сероводородной среде и в концентрированном растворе CaCl_2 до температуры 90°C. Автор считает, что это обусловлено бездефектной гомогенной структурой аустенита с низкой плотностью дислокаций. Содержание азота в стали, естественно, повышает сопротивление к локальной коррозии и, таким образом, стойкость к КР. В состоянии после закалки под прокатку структура имеет или рекристаллизованные зерна, или деформированные зерна с выделением нитридов хрома и ванадия.

Автор считает, что дислокационные скопления и нитридные фазы могут являться причиной локальной коррозии, что приводит к невысокой степени склонности к КР. Появление в структуре 0,5 % δ -феррита приводит к КР материала в 3,5 % растворе NaCl только при катодной поляризации. Негативное влияние ферритной фазы проявляется при испытаниях в горячем растворе 25 % CaCl_2 , при этом снижается температура появления склонности к КР до 70°C, а при температуре 90°C в материале всех плавок, содержащих 0,5-30 % феррита, проявляется склонность к КР. Инициирование трещин наблюдается в очагах локальной коррозии (питтинг), распространяется транскристаллитно по аустениту, огибая зерна δ -феррита. По мнению автора это обусловлено обеднением хромом и молибденом и снижением показателя PRE (с 32 до 23 единиц). Показано, что склонность к КР обусловлена повышенной плотностью дислокаций в наклепанном аустените. Наводораживание приводит к КР если степень деформации достигает 26 %. Склонность к КР в 25 % растворе CaCl_2 холоднокатаной стали проявляется при температуре более 50°C и трещины развиваются транскристаллитно, также холоднодеформированная сталь склонна к СКР.

Старение стали с содержанием углерода 0,09 % повышает склонность к КР в зависимости от степени сенсibilизации. При 10 часовом старении на границах зерен наблюдаются непрерывные цепочки хромосодержащих нитридов и карбидов, что естественно вызывает КР стали. Двухчасовое старение также может вызвать склонность к КР в 25 % растворе CaCl_2 при комнатной температуре. Хочу отметить, что для структурного состояния

сенсibilизированной аустенитной азотосодержащей стали целесообразно было бы оценить стойкость к межкристаллитной коррозии при испытании методом АМУ ГОСТ 6032-2003.

Катодная поляризация с традиционно применяемыми в судостроении протекторами не предотвращает КР сенсibilизированных сталей, а наоборот ускоряет, к сожалению, данный тезис не получил полного объяснения в работе.

Глава 5 описывает разработку рекомендаций по выявлению склонности к КР различными методами с учетом структурно-фазового состава сталей. В данной главе обобщены результаты испытаний, полученные различными методами с применением различных методов нагружений и типов образцов, и выполнен сравнительный анализ трещиностойкости в морской воде при растяжении различными методами, и детально проанализированы механизмы разрушения систем металл-среда, примененных в работе, с учетом анализа публикаций по механизмам КР.

В частности, проанализированы исследования склонности к КР в 3,5 % растворе NaCl среднелегированной высокопрочной стали различными методами, сопоставление результатов испытаний методом консольного изгиба образцов с трещиной и медленного растяжения гладких цилиндрических образцов низко- и среднелегированной стали и азотосодержащей стали с различной структурой и фазовым составом.

Прописаны механизмы стадийного КР и сформулированы рекомендации по предотвращению КР высокопрочных сталей в морской воде и прогнозированию длительной эксплуатации морских нагруженных конструкций. Отмечается, что это может быть обеспечено правильно выбранными методиками испытаний материалов, устранением неблагоприятных структурных состояний и внешних факторов.

Описаны необходимые меры для предупреждения развития КР материала, в частности:

- ограничение предела текучести среднелегированных сталей;
- исключение образования вытянутых цепочек неметаллических включений;
- исключение применения сенсibilизированной азотосодержащей стали, и ограничение в двухфазном состоянии.

В выводах по главе 5 сформулировано, что для оценки склонности к КР низко- и среднелегированных сталей в 3,5 % растворе NaCl при потенциале коррозии наиболее эффективен метод консольного изгиба со ступенчато возрастающей нагрузкой с продолжительностью испытаний не менее 100 часов.

Предложен ступенчатый механизм КР высокопрочных низко- и

среднелегированных сталей в 3,5 % растворе NaCl сочетающий стадии роста трещины (электрохимическую и физико-механическую).

Установлено, что при катодной поляризации концентрируется напряжение и водород, что вызывает растрескивание стали по водородному механизму.

Рекомендовано оценивать склонность к КР нержавеющей стали аустенитного класса после различных режимов термической и термомеханической обработки методом медленного растяжения при катодной поляризации.

Предложен и экспериментально обоснован механизм КР азотосодержащей стали в горячем концентрированном хлоридном растворе при механическом разрыве окисной пленки.

При механизме КР при катодной поляризации установлено, что трещины образуются на зернограницных включениях, служащих водородными ловушками.

При наличии в стали феррита в условиях катодной поляризации показано, что разрушение идет по водородному механизму с образованием и ростом трещины, в большей степени, в ферритной фазе.

В концентрированном хлоридном растворе КР развивается по механизму анодного растворения, инициирование и рост трещины происходит в аустените, имеющем более низкое значение PRE.

Сенсибилизированный нержавеющей металл стали разрушается по механизму МКК независимо от среды.

По ходу рассмотрения диссертации могут быть дополнительно отмечены следующие аспекты:

- актуальность, новизна, достоверность результатов, т.е. факторов обуславливающих высокий уровень исследования на стадии постановки задачи;
- корректная постановка работы основанная на анализе результатов эксплуатации оборудования, контактирующего с морской водой и сероводородными средами (библиография – 236 ссылок, из них 10 – с участием автора);
- аргументированная концепция механизма КР, как функция всех исследованных в работе факторов;
- многочисленные иллюстрации, помогающие осмыслению приведенных результатов.

В составе работы разработаны следующие документы:

- Руководящий документ «Определение склонности сталей к коррозионному растрескиванию методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении. Методика»;

- Руководящий документ «Определение склонности сталей к коррозионному растрескиванию методом одноосного растяжения при медленном деформировании. Методика».

Методики рекомендованы и внедрены в практику проведения сдаточных и исследовательских испытаний.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа написана грамотно, ясно, аккуратно оформлена. По каждой главе и работе сделаны четкие выводы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК «Приложения присуждения ученых степеней», а ее автор Костин Станислав Константинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)».

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
АО «НПО «ЦНИИТМАШ»,
к.т.н., с.н.с.

И.Л. Харина

Подпись И.Л. Хариной утверждаю

Ученый секретарь
АО «НПО «ЦНИИТМАШ»



М.А. Бараненко

Харина Ирина Лазаревна

Служебный адрес: 115088, Москва, Шарикоподшипниковская, д.4
Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ»)

Тел.: +7 (495) 675-83-02

Факс: +7 (495) 674-21-96

E-mail: cniitmash@cniitmash.ru