

НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
Вх. № 2368	в ДЕЛО
«10» 09 2021 г.	№
Осн. 7 л.	подп.
Прил. л.	



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов

09 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Мушниковой Светланы Юрьевны

«Соппротивление 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)

Кафедра металловедения и физики прочности НИТУ „МИСиС“ на своём заседании от 8 сентября 2021 года, протокол № 1, заслушала доклад по диссертационной работе Мушниковой Светланы Юрьевны на тему „Соппротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей“. Работа представлена на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

По результатам доклада, ответов на вопросы, обсуждения и выступлений сотрудников и преподавателей кафедры установлено следующее.

Диссертационная работа Мушниковой С.Ю., представленная в виде рукописного труда, состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка используемой литературы и 5 приложений. Основной текст изложен на 482 страницах, содержит 276 рисунков и 20 таблиц. Имеется список из 570 позиций на литературные источники, использованные при изложении работы, включающий в себя научные труды вплоть до 2020 года издания. К тексту диссертации имеются Приложения на 50 страницах, которые включают в себя 8 таблиц, 11 рисунков и 4 акта внедрения результатов работы.

ХАРАКТЕРИСТИКА АКТУАЛЬНОСТИ РАБОТЫ.

Тема, раскрытая в диссертационной работе Мушниковой Светланы Юрьевны, является актуальной. Актуальность обусловлена тем, что высокопрочные стали обладают большим потенциалом для использования при строительстве современных объектов морской техники. Основные преимущества объемного упрочнения сталей обусловлены возможностью уменьшения размеров металлоизделий и существенной экономией на стоимости материалов и расходе топлива. Вместе с тем известно, что применение высокопрочных среднелегированных сталей в судостроении ограничивают недостатки, усиливающиеся с увеличением уровня прочности, а именно: ухудшение свариваемости, возрастание склонности к хрупким разрушениям и коррозионному растрескиванию под напряжением. В отношении высокопрочных нержавеющей азотсодержащих сталей информация о долгосрочном их использовании в морских условиях вовсе отсутствует. Кроме того, недостаточность методологической базы коррозионных испытаний становится основным фактором, сдерживающим широкое применение разрабатываемых в России нержавеющей сталей в морской воде, в условиях морской атмосферы, районах переменного смачивания. В связи с этим актуальность исследований Мушниковой С.Ю., направленных на решение указанных проблем, не вызывает сомнений.

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен подробный аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Из анализа большого количества научных публикаций (570 наименований) автор заключает, что легирование азотом сталей аустенитного класса весьма перспективно, так как обеспечивает не только увеличение прочностных характеристик, но и повышение способности к пассивации и тем самым рост коррозионной стойкости. Однако имеются нерешенные проблемы, связанные с наличием противоречивой информации и отсутствием систематических знаний о роли азота в формировании коррозионных свойств в зависимости от способа упрочнения и структурного состояния сталей. Из проведенного анализа логично следует постановка целей и задач диссертационной работы.

Материалы **второй главы** включают экспериментальные результаты исследования структуры и механических свойств нержавеющей Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb азотсодержащих сталей аустенитного класса, используемых в следующих разделах при изучении сопротивляемости коррозии.

Большой массив составов, полученный за счет достаточно широкого спектра варьирования содержания элементов: азота (от 0 до 1,22%), марганца (от 0 до 18%), хрома (от 16,1 до 25,9%), никеля (от 0 до 18,4%), молибдена (от 0,03 до 3,62%), ниобия (от 0,01 до 0,28%), ванадия (от 0,02 до 1,61%), углерода (от 0,02 до 0,09%), позволил автору систематизировать значения характеристик механических свойств и фазового состава, а в дальнейшем и показателей коррозионной стойкости – в зависимости от параметра растворимости азота в стали, аустенито- (N, Ni, Mn) и ферритообразующего (Cr, Mo) действия элементов, их участия в формуле расчета индекса питтингостойкости PRE (Cr, Mo, N) и способности к карбидо- и нитридообразованию (N, C, Nb, V).

Объектом особо подробного исследования явилась азотсодержащая сталь типа 04X20H6Г11М2АФБ опытно-промышленного изготовления, разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Важным результатом обобщения всего комплекса проведенных исследований ударной вязкости, значений механических свойств при растяжении, особенностей структурообразования металла в зависимости от термомеханических параметров, стала диаграмма «предел текучести – ударная вязкость», позволяющая сопоставлять эффективность упрочнения азотсодержащей стали при использовании различных способов термических и силовых способов воздействия.

В **третьей главе** подробно исследовано влияние на стойкость к МКК упрочняющих обработок азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ. Показано, что холодная прокатка (со степенью деформации 47%) не вызывает склонности к МКК благодаря выделению карбидов и нитридов хрома на дислокациях, а не на зеренных границах. При старении и теплой прокатке решающее значение оказывает температура термической или деформационной обработки, (технологические процессы необходимо выполнять ниже температурной области МКК).

При исследовании склонности к межкристаллитной коррозии высокоуглеродистой (0,09 %С) азотсодержащей стали Мушниковой С.Ю. получен важный результат, свидетельствующий о положительной роли ВТМО в повышении стойкости к МКК через создание субструктуры, снижающей влияние границ зерен, инициирующих МКК.

В **четвертой главе** приведены результаты анализа питтинговой коррозии (ПК) при исследовании стойкости нержавеющей азотсодержащих сталей аустенитного класса в растворах хлоридов.

Установлены закономерности влияния концентраций основных легирующих элементов, учтенных (N, Cr, Mo) и не учтенных (Mn, Ni) на показатель индекса питтингостойкости PRE. Подтверждено положительное влияние азота, хрома и молибдена на стойкость к ПК нержавеющих аустенитных сталей, не имеющих вторичных фаз. Однако автором обнаружено, что высокие концентрации указанных элементов могут снижать коррозионную стойкость в определенных случаях. Также установлено, что выделение нитридной фазы и распад δ -феррита (в высокохромистом металле) при термическом воздействии способствуют увеличению склонности к питтингообразованию.

Несомненный интерес вызывает установленный автором факт существенного влияния легирующих элементов марганца и никеля, формально не участвующих в расчете индекса PRE, на устойчивость к ПК азотсодержащих сталей.

Исследованиями склонности стали типа 04X20H6Г11М2АФБ к ПК в зависимости от температурных и деформационных параметров упрочняющих обработок показано, что минимальную скорость ПК, соответствующую уровню стали в аустенитизированном состоянии, имеет сталь ВТМО, в структуре которой при электронно-микроскопическом исследовании не обнаруживаются частицы карбонитридов. При наличии карбонитридов по субграницам зерен скорость ПК повышается в 1,7 раза, а по границам зерен – в 2,5 раза.

Иные виды термо-деформационного воздействия на эту сталь по данным Мушниковой С.Ю. (старение при 700 °С, теплая деформация при 800 °С, холодная прокатка) усиливают её склонность к питтингообразованию.

Вместе с тем в работе показано, что простое повышение прочностных свойств азотсодержащих сталей не является основанием для ухудшения стойкости к ПК.

Длительные испытания при полном погружении в природную морскую воду в Черном и Южно-Китайском морях подтвердили закономерности, полученные в лабораторных условиях. Следует также выделить важность получения корреляционной зависимости, связывающей значения глубины питтинговой коррозии при ускоренных лабораторных и длительных натурных испытаниях в Черном море.

В пятой главе рассмотрена проблема сопротивления стойкости азотсодержащих сталей аустенитного класса к коррозионному растрескиванию под напряжением (КР). Анализ соответствующих публикаций и нормативной документации позволил Мушниковой С.Ю. предложить способы модернизации существующих методик коррозионных испытаний, позволяющие определять критическую температуру хлоридного коррозионного растрескивания в концентрированном растворе хлорида кальция и лучше выявлению механизмов КР.

С применением разработанных методик автором была исследована сопротивляемость КР образцов стали типа 04X20H6Г11М2АФБ и установлено, что сопротивляемость КР азотсодержащих сталей не определяется уровнем прочности, но является сильно выраженной структурно чувствительной характеристикой в отличие от среднелегированных сталей, имеющих четкую зависимость склонности КР от величины предела текучести. Показано, что в сенсibilизированных азотом сталях, подвергающихся межкристаллитному коррозионному растрескиванию при комнатной температуре, катодная поляризация не защищает от КР, а лишь изменяет механизм коррозионного растрескивания.

Применительно к сопротивляемости сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) получены важные в научном и прикладном отношении результаты по ранжированию азотсодержащей стали 04X20H6Г11М2АФБ в различном структурно-фазовом состоянии. Снижение стойкости к СКРН наблюдается в следующей последовательности: сталь в состоянии после закалки (независимо от количества δ -феррита) → после ВТМО (с однородной структурой) → после ВТМО (с избыточным выделением нитридов) → холоднокатаная сталь → сенсibilизированное состояние.

Важным результатом, представленном в настоящей главе диссертации, являются построенные автором диаграммы « $\sigma_{0,2}$ – $KSCV^{+20}$ – показатели склонности к коррозионному растрескиванию», позволяющие осуществлять выбор способа упрочнения азотсодержащей стали без снижения ее коррозионно-механической прочности.

Шестая глава содержит новые данные по сопротивляемости межкристаллитной и питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию сварных соединений азотсодержащей стали 04X20H6Г11М2АФБ, изготовленных с использованием ряда сварочных материалов (различного химического состава) и технологий сварки (применяемых в отечественном судостроении).

В этой главе автором предложен механизм, провоцирующий нежелательное явление интенсификации локальной коррозии сварных соединений азотсодержащей стали. На основе предложенного механизма сформулированы принципы выбора азотсодержащей стали и сварочных материалов для морских конструкций и изделий судового машиностроения, разработаны рекомендации по предотвращению коррозионного растрескивания, межкристаллитной и питтинговой коррозии, учитывающие выявленные в работе неблагоприятные структурные состояния металла и предложены способы защиты от коррозии. В целях прогнозирования коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности азотсодержащих сталей сформирован перечень необходимых аттестационных испытаний, основанный на разработанных в работе методиках.

Завершением изложения экспериментальных результатов являются раздел **„основные выводы“** диссертационной работы, в который Мушниковой С.Ю. вынесены полученные в разделах 2 – 6 научные заключения, экспериментальные решения и методические разработки.

В целом текст диссертации выстроен логично. Работа хорошо иллюстрирована, большая часть результатов исследований представлена в виде графиков зависимостей.

Кафедра констатирует, что основные научные положения диссертационной работы Мушниковой С.Ю., выводы, рекомендации являются достоверными и обоснованными. Это обеспечивается:

- комплексным подходом к решению поставленных задач;
- большим объемом выполненных экспериментов по разработанным методикам;
- использованием современного оборудования и методов исследования;
- корреляцией данных по коррозионной стойкости, полученных при ускоренных лабораторных испытаниях, с длительными стендовыми испытаниями в природной морской воде;
- положительной апробацией результатов исследования на 37 российских и международных научных конференциях;
- публикацией основных выводов и положений исследования в рецензируемых научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК (32 статьи), а также индексируемых в БД Scopus (18 публикаций, Author ID 6505711894).

Личное участие автора в получении научных результатов диссертации заключается в выборе направления исследований, постановке цели и задач, разработке методик коррозионных испытаний, в выявлении взаимосвязи «состав стали – структура – коррозионные и механические свойства», сопоставлении сопротивляемости различным видам коррозии и формулировке выводов отдельных разделов и работы в целом.

ХАРАКТЕРИСТИКА НАУЧНОЙ НОВИЗНЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ МУШНИКОВОЙ С.В.

Научная новизна представленной работы по мнению кафедры состоит в следующем.

- Обоснована ключевая роль азота в формировании стойкости высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей к КР и ПК во взаимосвязи с его распределением между твердым раствором и вторичными фазами. Показано, что влияние других легирующих элементов (наряду с

пассивирующей способностью хрома и молибдена) также проявляется через воздействие на азот – в изменении его растворимости в твердом растворе, нитридообразующем эффекте.

- Установлено, что наличие нитридной фазы, ее химический состав и морфология являются важными факторами, определяющего не только уровень стойкости стали к МКК и ПК, но и характера коррозионного растрескивания (межкристаллитный или транскристаллитный).

- Показано, что склонность стали к коррозионному растрескиванию, возрастает с увеличением доли и размера зерен δ -феррита в структуре аустенитных сталей исследуемой группы.

- Установлено, что распад δ -феррита в условиях медленного охлаждения стали после горячей пластической деформации прокаткой или в случае ее завершения при пониженных температурах, приводит к снижению питтингостойкости, поскольку происходит с образованием карбонитридов хрома (что обедняет твердый раствор хромом и азотом). Наложение катодной поляризации в области «перезащиты» увеличивает склонность стали к КР по механизму водородного охрупчивания, вызванного продуктами распада δ -феррита.

- Построены обобщающие диаграммы «предел текучести – ударная вязкость – сопротивляемость коррозионным разрушениям» для азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, и показано, что сочетание высоких значений механических характеристик ($\sigma_{0,2} = 660-975$ МПа, $KCV^{+20} \geq 100$ Дж/см²), минимальной скорости ПК, максимальной величины критической температуры КР и стойкости к сероводородному растрескиванию обеспечивается ВТМО, выполняемой по технологии закалки с прокатного нагрева со следующими параметрами: $T_{кп} > 850$ °С, $\epsilon_{сумм} \geq 80$ %.

- Сформулирован критерий стойкости азотсодержащих сталей к межкристаллитной коррозии: $Nb+0,4 \cdot V \geq 7 \cdot (C-0,02)$. Установлено, что по сравнению с традиционными нержавеющими хромоникелевыми сталями, устойчивыми к МКК при содержании углерода до 0,12 %, азотсодержащие стали (0,30-0,50 %N) начинают проявлять склонность к МКК при 0,06 %C независимо от выполнения концентрационного соотношения с элементами-стабилизаторами.

- Показано, что термическое старение и особенно эффективная для целей упрочнения теплая пластическая деформация прокаткой при температурах ниже 600°С низкоуглеродистой ($C \leq 0,05\%$) высокоазотистой стали не приводят к интенсификации коррозионных процессов.

- Обоснованы условия обеспечения высокой коррозионной стойкости сварных соединений азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, включающие выполнение следующих требований: содержание углерода в сварочных материалах ограничивается $C < 0,06\%$; величина индекса питтингостойкости металла сварного шва должна удовлетворять соотношению $1,4 < PRE_{мет. шва} - PRE_{осн. мет.} < 4,5$ – в противном случае требуется применение облицовки сварных швов сварочными материалами с $PRE_{облиц.} \approx PRE_{осн. мет.}$; термическая обработка для снятия остаточных сварочных напряжений и исключения коробления сварных конструкций должна проводиться при температурах ниже 600°С.

- Разработан комплекс методик коррозионных испытаний нержавеющих сталей и их сварных соединений для аттестации существующих и разрабатываемых материалов. Установлена корреляция показателей локальной коррозии при испытаниях в лабораторных условиях и аналогичных показателей при проведении натурных стендовых испытаний в Южно-Китайском и Черном морях, позволяющая прогнозировать питтингостойкость и сопротивляемость щелевой коррозии нержавеющих сталей в природной морской воде по результатам ускоренных лабораторных испытаний.

Полученные научные результаты существенно расширяют представления о формировании коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющих

азотсодержащих сталей во взаимосвязи со способами упрочнения и соответствующей структурой металла.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке нормативных документов, регламентирующих методики проведения коррозионных испытаний, внедрении разработанных методик, полученных патентах РФ.

Важным практическим результатом является внесение в Технические условия на новую азотсодержащую аустенитную сталь марки 04X20H6Г11М2АФБ требования к необходимому количеству легирующих элементов-стабилизаторов (ниобия и ванадия), ограничению углерода и температурным режимам провоцирующего нагрева (при испытании), направленные на предотвращение межкристаллитной коррозии стали и ее сварных соединений.

Кафедра отмечает, что методические положения, сформулированные в диссертационной работе Мушниковой С.Ю., прошли опробование и внедрение в практику проведения ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию нержавеющей сталей и их сварных соединений на предприятиях ООО «ОМЗ-Спецсталь» и АО «Адмиралтейские Верфи», ФГУП «Крыловский государственный научный центр», АО «ЦКБ МТ «Рубин» и это подтверждено представленными актами внедрения.

Методики длительных стендовых испытаний прошли проверку при экспозиции образцов нержавеющей сталей и сварных соединений в природной морской воде Черного моря и Южно-Китайского моря.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ.

По представленной диссертационной работе сделаны замечания двух типов: - по её „исполнению“ и по её сути.

1а. Представленный рукописный вариант - чрезмерно большой. Количество результатов опытов и объём текста при их описании – слишком велик для обобщающей оценки. Видимо, это и есть причина того, что выводы по данной работе заняли „огромный“ объём текста – они изложены на 5 страницах, хотя их число (10) вполне разумно для докторской диссертации.

2а. Возможно, следствием такого большого объёма рукописи является и то, что заявленные цели работы, как то: „ ... разработка научных основ прогнозирования...“ и „ ... создание методического и нормативного обеспечения ...“ (стр.10) не всегда находят концентрированное и прямое выражение в выводах. Ответы на вопрос: „Как же эти цели реализованы? “ рассыпаны по всем выводам. Аналогичная ситуация и с „методической целью“: в оглавлении заявлен пункт 6.3 „Разработка перечня необходимых коррозионных испытаний и соответствующих методик...“, в котором, казалось бы, и нужно было в „собранном“ виде представить всё то новое, что составляет часть методической новизны в представляемой работе, но в этом пункте, уместившемся на 1,5 страницах, перечислены лишь номера и названия разработанных методических документов. Отсюда необходимость поиска всех нюансов и новизны этих методик в соответствующих разделах диссертации.

1б. При установлении зависимостей структурно-фазового состава и коррозионной стойкости от содержания азота в стали автором использована единственная формула расчета его растворимости, полученная О.А. Банных, В.М. Блиновым, М.В. Костиной (глава 2, п. 2.1.1). Однако известны другие методы определения величины максимального равновесного содержания азота, разработанные в т.ч. учеными НИТУ «МИСиС» Свяжиным А.Г. и Капуткиной Л.М.

2б. В металловедении для оценки эффективности степени упрочнения материалов традиционно применяются диаграммы «предел текучести – показатели пластичности». В данной работе не объяснено применение диаграмм «предел текучести – ударная вязкость».

36. При анализе механизмов упрочнения азотсодержащей стали следовало бы указать количественные параметры, например, в случае дисперсионного упрочнения – с помощью формул Орована. Стоило также ранжировать вклад отдельных механизмов (дислокационного, дисперсионного и субструктурного) в упрочнение азотсодержащей стали в процессе ВТМО.

46. Не совсем понятно, как соотносится получение новых данных о негативном влиянии на сопротивляемость питтинговой коррозии высокого содержания азота, превышающего расчетное значение максимальной растворимости в аустените, с широко известными представлениями о положительной его роли в формировании коррозионной стойкости и созданием специальных высокоазотистых сталей со сверхравновесной концентрацией азота.

Общее заключение по диссертационной работе

Диссертация Мушниковой Светланы Юрьевны является законченным научно-исследовательским трудом, в рамках которого автором разработаны основы прогнозирования коррозионных свойств нержавеющей сталей аустенитного класса, легированных азотом, в зависимости от содержания азота, структурно-фазового состава металла и способа упрочнения, а также создано методическое и нормативное обеспечение для определения комплекса характеристик коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющей сталей, перспективных для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях. Внедрение результатов работы вносит значительный вклад в решение проблемы обеспечения надежности и длительной работоспособности конструкций высокопрочных нержавеющей сталей в морских условиях.

Автореферат и основные публикации достоверно и полно отражают содержание работы. Работа содержит необходимый объем информационно-аналитических и экспериментальных материалов, подтверждающих достоверность основных результатов, положений и выводов. Важно, что сформулированные подходы и положения интересны для дальнейшего развития, как в части их научного использования, так и практического применения.

Тематика и содержание работы 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.

Диссертационная работа Мушниковой С.Ю. рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры Металловедения и физики прочности НИТУ «МИСиС» 08 сентября 2021г. (Протокол № 1).

Заведующий кафедрой металловедения и физики прочности НИТУ «МИСиС»,

профессор, доктор технических наук


С.А. Никулин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)
Ленинский проспект, 4 стр.1, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
<http://www.misis.ru>
E-mail: kancela@misis.ru
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

Ознакомлена 10.09.2021
