

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Мазничевского Александра Николаевича на тему: «Изучение влияния кремния, азота и микролегирующих добавок бора и РЗМ на коррозионную стойкость и технологическую пластичность сталей аустенитного класса», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Значение конструкционных коррозионностойких сталей для технического прогресса любой страны чрезвычайно велико. Это связано с их использованием во многих отраслях современной промышленности, в том числе атомной и химической, за счёт превосходной коррозионной стойкости, парамагнитности, высокой пластичности и вязкости. Однако традиционные аустенитные нержавеющие Cr-Ni-стали уже не могут отвечать новым требованиям промышленности по прочности, коррозионной стойкости и экономичности. Для решения этой задачи часто используют новые системы легирования сталей. Кремний, как известно, повышает коррозионную стойкость сталей, при условии сохранения аустенитной структуры, и особенно эффективно в сильноокислительных средах, например, кипящей концентрированной азотной кислоте. Продолжают совершенствоваться и коррозионностойкие стали, легированные азотом, обладающие стабильной аустенитной структурой и одновременно высокой прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Исходя из этого, изучение влияния кремния и азота, а также бора и РЗМ в аустенитных Cr-Ni-сталях на технологическую (горячую) пластичность и стойкость к межкристаллитной коррозии в водных растворах азотной кислоты является **актуальной темой**.

Для достижения поставленной цели использовали исследование структуры, механических, технологических и эксплуатационных свойств легированных кремнием, азотом и дополнительно микролегированных редкоземельными металлами или бором в сравнении со сталями без легирования.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по главе 4, заключения и, списка литературы по теме диссертации из 154 источников и приложения, включающего Акт внедрения результатов работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отмечено научное и прикладное значение работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения о методологии и методах исследования, а также об апробации работы, личном вкладе соискателя и его публикациях.

В первой главе проведен анализ существующей ситуации на рынке сталей в

сегменте аустенитных коррозионностойких сталей, свидетельствующий о высокой потребности отечественной промышленности в производстве качественных коррозионностойких сталей для внутреннего рынка. Одним из главных требований к сталям является повышенная, по сравнению с традиционными Cr-Ni-сталями, прочность и стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Рассмотрено влияние химического состава сталей на сопротивление различным видам коррозии и формирующиеся механические свойства. Подробно рассмотрен вопрос влияния кремния и азота на свойства Cr-Ni-аустенитных сталей.

Во второй главе приведены технология выплавки и деформации исследованных опытных плавок сталей аустенитного класса. Описаны основные методики их испытаний и исследований структуры, технологических, механических и коррозионных свойств.

В третьей главе на основе литературного обзора обоснован выбор химического состава исследованных составов Cr-Ni-сталей без марганца и с 1-3 %¹ этого элемента, а также интервалы их легирования и микролегирования азотом, кремнием, бором и РЗМ. Таким образом, в работе исследованы следующие материалы:

- «безазотистые» стали типа 03X18H11 с содержанием кремния от 0,14 до 0,78 %;
- азотистые стали типа 03X20H9Г3А с содержанием азота от 0,16 до 0,30 %;
- азотистые стали типа 03X20H9Г3АС с содержанием кремния от 0,18 до 1,04 %;
- «безазотистые» и азотистые стали указанных выше систем, микролегированные бором в количестве до 0,01 %, церием до 0,042 %, а также иттрием до 0,037 %.

Четвертая глава посвящена изложению результатов всех исследований, проведенных на опытных плавках сталей. В разделе главы **4.1** рассмотрены структура и механические свойства сталей. Показано, что добавка азота приводит к уменьшению ширины столбчатых и увеличению зоны равноосных кристаллов, а также вызывает измельчение зерна и уменьшение усадки литой стали при одинаковых условиях кристаллизации и охлаждения слитков.

Установлено, что микроструктура литой стали без азота 03X18H11 состоит из аустенита с включениями δ -феррита (1,5-2,0 балла), а при наличии марганца и азота в стали 03X20H9Г3А0,30 δ -феррит практически отсутствовал. Это приводит к увеличению прочности аустенитной стали (на < 40 %) с некоторой потерей

¹ Здесь и далее в тексте приводятся % по массе.

пластичности (на < 15 %), что проявляется и на этапе горячей деформации слитков. При легировании азотом стали с содержанием кремния в пределах 0,18-1,04 %, показали почти двукратное увеличение предела текучести в сравнении со сталью 03X18H11. На основании полученных данных о механических свойствах сталей был проведен расчёт (по ГОСТ Р 52857.1-2007) допускаемых напряжений разработанной стали 03X20H9Г3А0,30 в сравнении с известными Cr-Ni-сталями. Согласно полученным данным, азотистая сталь 03X20H9Г3А0,30 по допускаемым напряжениям при нормальной и повышенных температурах на 50-80 % превосходит «безазотистую» сталь 03X18H11, что означает потенциальную возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла в рабочих сечениях изделий при сохранении их эксплуатационных свойств на том же уровне.

Исследование технологической пластичности, рассмотренное в разделе 4.2 данной главы, при испытаниях на горячий разрыв при 300-1250 °С и горячее кручение при 1100-1280 °С, а также ударный изгиб при 900-1250 °С показали, что с увеличением содержания азота в сталях с марганцем наблюдалось повышение прочности (σ_B) и снижение пластичности (δ и ψ) по сравнению со сталью 03X18H11. Провалы на кривых пластичности при 700-900 °С связываются с зернограничными выделениями избыточных фаз.

Наиболее отчетливо проявляется влияние температуры горячих испытаний опытных Cr-Ni-сталей с разным содержанием кремния и низким содержанием (0,05 %) азота, что видно как по кривым относительного сужения, так и числа оборотов до разрушения при растяжении и кручении. Хотя не вполне понятно, почему в качестве стали-сравнения выбрана сталь 12X18H10T. При большем содержании азота, напротив, наблюдается снижение горячей пластичности при растяжении в интервале температур 900-1050 °С, в то время как при кручении такой четкой зависимости нет.

Убедительно показано, что добавка бора 0,0015 % повышает технологическую пластичность стали 03X20H9Г3А0,30 при 900-1050 °С, а 0,0024 % – при 1150-1250 °С.

Положительное влияние РЗМ проявлялось во всем интервале добавок церия и иттрия, и при всех температурах испытаний, что, согласно литературным данным, объясняется их растворением в приграничных объемах и замедлением диффузии и выпадения избыточных фаз.

Во разделе главы 4.3 изучена стойкость к МКК опытной Cr-Ni-стали в двух структурных состояниях, после закалки от 1080 °С и после провоцирующего нагрева при 650 °С в средах различной агрессивности. Показано, что с повышением

содержания кремния сопротивление закаленных сталей МКК снижается. Влияние провоцирующего отжига рассмотрено в разделе 4.4, где также показано отрицательное влияние кремния на стойкость к МКК, но отмечается ее взаимосвязь с содержанием углерода. Исследование микроструктуры образцов после коррозионных испытаний выявило растущую с увеличением содержания кремния травимость границ зерен аустенита глубину проникновения коррозии: от 50 мкм за 5 циклов испытаний при 0,14 % кремния до 180 мкм при 0,78 % кремния. Электронно-микроскопическими исследованиями сенсibilизированных сталей установлено, что провоцирующий нагрев стали 02X18H11ГC0,78 привел к выделению по границам зерен карбидов хрома $Cr_{23}C_6$, как предположил автор, легированных кремнием. Причем, в стали с низкой концентрацией кремния 02X18H11ГC0,14 подобные выделения практически не наблюдались. Отмечается также присутствие расщепленных рефлексов γ -твердого раствора, что связывается с расслоением аустенита по кремнию. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено повышение в 4-8 раз концентрации кремния в узком до 2000 нм приграничном слое, обусловленное повышенной плотностью дислокаций вблизи границ.

В разделе 4.5 главы 4 рассмотрено влияние азота на коррозионную стойкость стали базовой стали с азотом. Стали с низкой концентрацией углерода ($< 0,03$ %) обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью (0,312; 0,382; 0,272 мм/год), в то время как при повышенном содержании углерода (0,037; 0,052; 0,060%) скорость коррозии резко возрастает до 1,023; 7,202; 6,706 мм/год соответственно. Различие в коррозионных свойствах связывают с разной плотностью дислокаций: низкая коррозионная стойкость к МКК – с высокой плотностью, высокая – с низкой, хотя это утверждение, скорее, справедливо для общей коррозии.

На основании проведенных испытаний построена диаграмма межкристаллитной коррозии для сталей 03X18H11 и 03X20H9Г3A0,30. Сравнение сталей показало, что критическое время выдержки у стали, содержащей азот, увеличивается до 16 часов в случае провоцирующего нагрева при 650 °C, а положение области склонности этой стали к МКК смещается вправо в область больших выдержек. Провоцирующий нагрев при 600 и 650 °C в течение 100 часов вызывает сенсibilизацию и скорость коррозии при этом достигает 1,0-1,5 мм/год, а в структуре металла обнаруживаются избыточные фазы – карбиды и, предположительно, нитриды хрома.

Раздел 4.6 главы 4 посвящен влиянию бора и PЗМ на скорость МКК. Проведенные исследования показали необходимость контроля содержания углерода и

кремния для обеспечения высокой стойкости к МКК нержавеющей аустенитных Cr-Ni-сталей. Минимизация их содержания может более чем в 10 раз увеличить коррозионную стойкость закаленных сталей и до 40 раз сенсибилизированных.

Исследование влияния микролегирования бором или редкоземельными металлами сенсибилизированных азотистых сталей показало, что введение этих элементов в малых количествах (бора до 0,0024 % или РЗМ до 0,037 %) не оказывает отрицательного влияния на скорость МКК. Однако увеличение концентрации бора до 0,01 %, приводит к увеличению скорости коррозии до 1,328 мм/год по сравнению со сталью 03X20H9ГЗА0,30.

Микролегирование бором приводит к глубокому поражению границ зерен азотистой стали коррозией, в противовес микролегированию РЗМ, при котором границы зерен имеют низкую травимость. Электронно-микроскопические исследования выявили на границах зерен стали 02X18H11ГC0,38P частицы избыточной фазы, идентифицированной как карбобориды и бориды хрома.

В разделе 4.7 главы 4 рассмотрено коррозионное растрескивание под напряжением стали 03X20H9ГЗА0,30 в сравнении со сталью 03X18H11 в кипящем 42% растворе хлорида магния. Под напряжением 280 МПа азотистая сталь превосходит безазотистую в 8 раз, а под напряжением 100 МПа – почти в 10 раз по времени до появления первых трещин.

Научная новизна диссертационной работы в основном состоит в следующем.

1. Установлено, что в исследованной стали 02X18H11ГC при повышенном содержании кремния (свыше ~ 0,40 %) происходит преимущественная сегрегация этого элемента вблизи границ зерен, что приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки аустенита до 0,3530 нм по сравнению с остальным его объемом (0,3565 нм). Это приводит к замещению хрома кремнием (атомный радиус 0,128 нм и 0,118 нм соответственно) в составе карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$ и уменьшению параметра кристаллической решетки этого соединения (на ~0,33 %).

2. Разработанная и исследованная сталь 03X20H9ГЗА0,30 (патент РФ № 2716922, 2020 г.) превосходит серийную сталь 03X18H11 по прочностным свойствам на 40-60 %, по коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии в азотной кислоте в 1,5-2,0 раза, а в сравнении со сталью 12X18H10Г, стойкость азотистой стали к МКК выше в 5-10 раз. Установлено снижение азотом технологической пластичности стали 03X20H9ГЗА0,30 по мере увеличения его концентрации в количествах до 0,30 %, что обусловлено выделением нитридов по границам аустенитных зерен.

3. Влияние малых добавок бора способствует значительному улучшению технологической пластичности стали в широком диапазоне температур. Предельная концентрация бора для стали 03X20H9Г3A0,30 составляет 0,0025 %. Отмечено положительное влияние церия и иттрия на технологическую пластичность стали и её коррозионную стойкость. Наилучшие результаты (в исследованных пределах) были получены при микролегировании азотистой стали 0,02 % церия либо 0,04 % иттрия.

Значимыми **практическими результатами** проведенного исследования являются следующие.

1. Разработан химический состав и технология изготовления азотистой коррозионностойкой стали 03X20H9Г3A0,30, не требующая специального оборудования для её производства в промышленных масштабах. Легирование 3 % марганца достаточно для полного раскисления и позволяет уменьшить содержание кремния в стали.

2. Проведен оценочный расчёт в соответствии с ГОСТ 14249-89 и ГОСТ Р 52857.1-2007, который свидетельствует, что разработанная азотистая сталь 03X20H9Г3A0,30 по допускаемым напряжениям при повышенных температурах (расчёт проведен до температуры 700 °С) на 60-80 % превосходит безазотистую сталь 03X18H11, что означает возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла на изделиях при сохранении их эксплуатационных свойств на том же уровне.

3. Построена температурно-временная диаграмма склонности стали 03X20H9Г3A0,30 к межкристаллитной коррозии. Экспериментально подтверждено, что в данной системе легирования, при испытаниях в кипящем 65 % водном растворе азотной кислоты, азот не способствует увеличению склонности аустенитной стали к межкристаллитной коррозии. Предельную температуру эксплуатации изделий из стали 03X20H9Г3A0,30 можно приять равной 550 °С, а не 450 °С, допустимой для 03X18H11.

4. Определены условия стойкости стали 03X20H9Г3A0,30 к коррозионному растрескиванию под напряжением в кипящем 42-% растворе $MgCl_2$, в сравнении со сталью 03X18H11. При напряжениях $0,6-1,0 \times \sigma_T$ исследуемой стали, стойкость азотистой стали оказалась почти в 8-10 раз выше, чем у стали с невысоким содержанием азота.

По работе есть следующие **вопросы и замечания**:

1. Какой режим термообработки использовали для стали 03X20H9Г3A0,30 перед испытанием хладноломкости и каким методом определяли количество феррита в

структуре стали и как это связано с параметром бальности структуры? Как определяли количество магнитной фазы у поверхности излома после испытаний?

2. Критическая скорость коррозии 0,5 мм/год, согласно ГОСТ 6032-2017 (Метод ДУ), ограничивает скорость межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей в сварных соединениях, для несварных сталей скорость ограничена значением 0,3 мм/год.

3. В диссертации не приведена электронограмма участка структуры, показанного на рисю 4.26 и не показана ее расшифровка, подтверждающая присутствие на границе зерна борида хрома Cr₃V₄.

4. В работе встречаются некоторые недоработки: на стр. 25 отсутствует ссылка, в которой максимально допустимое содержание углерода в Fe-Cr-Ni-Mn-стали с азотом составляет 0,06 %; автор нигде не ссылается на свои работы, хотя в библиографическом списке они есть, значения механических свойств не округлены.

Отмеченные недостатки не снижают общей положительной оценки диссертации Мазничевского А.И., которая является законченным научным исследованием. Представленная работа полностью соответствует требованиям, сформулированным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и предъявляемым на соискание ученой степени кандидата технических наук, а сам автор Мазничевский Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Металловедение»,
Институт новых материалов и технологий (ИНМТ)
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
(ФГАОУ ВО УрФУ),

доктор технических наук, профессор

Березовская Вера Владимировна

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

+7(343)375-45-07; 375-46-09

375-97-78 (факс), rector@urfu.ru

Подпись Березовской В.В. Удостоверено

Ученый секретарь УрФУ



Березовская В. В.

15.05.2021

Морозова В.А.

