

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Мушниковой Светланы Юрьевны

на диссертационную работу

Мазничевского Александра Николаевича

«Изучение влияния кремния, азота и микролегирующих добавок бора и PЗМ 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

Актуальность темы диссертации. Аустенитные коррозионностойкие стали с низким содержанием углерода широко применяются в химической и нефтехимической промышленности, а также на заводах по переработке отработавшего ядерного топлива атомных электростанций. Соответственно решение проблемы обеспечения стойкости нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии в сильноокислительных средах, таких как азотная кислота, позволяет не только обеспечить длительную безаварийную эксплуатацию оборудования, но и предотвратить возможную экологическую катастрофу. В связи с этим результаты исследований по модифицированию химического состава (путем введения до 0,30 % азота, микролегирования PЗМ и оптимизации содержания кремния и бора), полученные Мазничевским Александром Николаевичем при выполнении диссертационной работы, являются актуальными и вносят существенный вклад в улучшение коррозионной стойкости и технологической пластичности без значительного удорожания производства выпускаемой в промышленных масштабах хромоникелевой стали.

Структура и основное содержание работы. Диссертационная работа Мазничевского А.Н., изложенная на 141 странице машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка литературы, который включает 154 наименования.

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

В первой главе приведен хорошо составленный аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Представлена информация об объемах производства и потребления нержавеющей сталей аустенитного класса в России. Диссертантом описаны известные механизмы межкристаллитной коррозии (МКК). При этом в отличие от подавляющего числа научных работ, посвященных сенсбилизации сталей при выделении карбидов хрома по границам аустенитных зерен и процессам МКК в неокислительных и слабоокислительных средах (при испытании по ГОСТ 6032, методы АМУ, АМ, А), автор уделил значительное внимание стойкости к межкристаллитной коррозии в сильноокислительных средах (кипящей азотной кислоте). Выполненный анализ показал неоднозначность влияния кремния и бора, полученную разными исследователями. Ими предложены противоречивые теории сопротивляемости МКК в зависимости от концентрации кремния в стали и его распределения в структуре металла.

Из анализа публикаций о коррозионных свойствах азотистых сталей следовало, что благодаря снижению активности углерода и изменению энергетического состояния границ зерен сопротивляемость МКК при легировании азотом возрастает. Однако необходимо учитывать пониженную стойкость нитрида хрома Cr_2N в сравнении со стойкостью карбида Cr_{23}C_6 в кислых средах. Исходя из преимуществ использования азота в качестве легирующего элемента в сталях аустенитного класса, диссертант изучил вопросы по

способам введения азота в сталь при выплавке, повышения растворимости азота в жидкой стали, по механизмам упрочнения и механическим свойствам.

По результатам выполненного аналитического обзора автор отметил целесообразность исследования влияния азота, кремния, микролегирующих добавок бора и РЗМ на стойкость к МКК, механические свойства и технологичность при выплавке и горячей деформации хромоникелевой стали.

Во второй главе описаны материалы и методы исследований, применяемые в работе. В лабораторных условиях изготовлено более 20 плавков по 40 кг каждая. Выплавка производилась в открытой индукционной печи с использованием чистых шихтовых материалов, в т.ч. азотированного феррохрома, ферробора, ферросилиция, ферроцерия и иттрия металлического.

Исследования структуры сталей экспериментальных плавков осуществлены на разных уровнях: от макроструктуры темплетов литого металла до исследований структуры тонких фольг с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На основе изучения химического состава мелкодисперсных вторичных фаз по границам зерен диссертант смог выделить структурные элементы, ответственные за появление склонности к МКК.

Механические свойства определялись стандартными методами: при растяжении (в т.ч. при повышенных до 1250°C температурах) и ударном изгибе (включая испытания при отрицательных температурах). С целью оценки технологической пластичности проведены пластометрические испытания (на разрыв, изгиб и кручение) литого и деформированного металла при различных скоростях и температурах, характерных для горячей деформации.

Для определения сопротивляемости коррозионному растрескиванию под напряжением применялись испытания U-образных образцов в кипящем 42% растворе хлористого магния.

Оценка стойкости к межкристаллитной коррозии не ограничивалась длительным 240-часовым кипячением в 65% HNO_3 (в соответствии с ГОСТ 6032, метод ДУ). Дополнительно проведены испытания образцов в азотной кислоте различной концентрации (от 10 до 80 %) в широком интервале температур (60 – 140°C), а также с добавлением окислителя – бихромата калия (ионов Cr^{+6}). При этом провоцирующие нагревы, охватывающие практически полностью всю область опасных температур (550 – 850°C) и времени выдержки (от 1 до 100 часов), позволили построить полноценные кривые Роллансона. А весь комплекс коррозионных испытаний в сильноокислительных средах обеспечил максимальное выявление склонности к МКК металла с различным содержанием кремния, азота, бора и РЗМ.

Третья глава посвящена выбору химического состава сталей для проведения экспериментов и решения поставленных задач. В качестве базового состава выбрана хромоникелевая аустенитная сталь марки 03X18H11, в которой согласно ГОСТ 5632-2014 концентрация марганца составляет 0,70–2,00 %, кремния – не более 0,80 %, а введение азота, бора и РЗМ не предусмотрено.

С целью исследования влияния азота изготовлены плавки с переменным содержанием N от 0,05 до 0,30 %. Для большего усвоения азота и получения беспористого металла увеличены концентрации элементов, повышающих растворимость азота (марганца до 3 % и хрома до 19–20 %) и снижено содержание никеля до ~9,5 % (уменьшающего растворимость N). Таким образом, получен второй базовый состав 03X20H9Г3А0,30.

Используя два основных состава, выплавлены слитки с варьированием содержания кремния от 0,14 до 1,04 %, с микролегированием бором в количестве 0,0015; 0,0024; 0,01 % и РЗМ (0,016; 0,02; 0,037 и 0,042 %). Благодаря изменению концентрации одного элемента при

сохранении на постоянном уровне остального химического состава автор в дальнейшем выявил влияние каждого исследуемого элемента.

В четвертой главе приведены новые данные, полученные диссертантом при исследовании структуры, механических, технологических и коррозионных свойств аустенитных сталей экспериментальных плавок. Практически все результаты экспериментов представлены в виде таблиц или графиков зависимостей в режиме сопоставления азотсодержащей стали 03X20H9Г3А0,30 и безазотистой стали марки 03X18H11. Для объяснения тенденций изменения значений механических характеристик от температуры испытаний и коррозионных свойств от агрессивности испытательной среды автор применял различные методы исследования структуры (включая оценку размера зерна, выявление фаз, их идентификацию и т.д.).

Показано, что сталь, легированная азотом, демонстрирует несколько большую устойчивость (вплоть до 1300°C) к росту аустенитного зерна, по сравнению со сталью 03X18H11. Формирование более стабильной аустенитной структуры в стали 03X20H9Г3А0,30 (с меньшим количеством δ -феррита) способствует повышенным значениям ударной вязкости, в т.ч. в низкотемпературной области. Однако по горячей технологической пластичности из-за выделения нитридов азотсодержащая сталь уступает безазотистой. При этом микролегирование бором (и в несколько меньшей степени иттрием и церием) улучшает технологическую пластичность азотсодержащей стали, особенно в интервале температур горячей пластической деформации.

Оценка стойкости к межкристаллитной коррозии проведена на сталях в закаленном (аустенитизированном) состоянии и после провоцирующих нагревов. Диссертант не ограничился стандартным определением потери массы образцов в ходе их выдержки в кипящем растворе азотной кислоты. Методом оптической металлографии изучена глубина проникновения МКК, а также получены электронно-микроскопические изображения границ зерен, позволившие выявить фазы, ответственные за межкристаллитное разрушение металла.

С использованием такого комплексного подхода установлено, что снижение содержания кремния с 0,78 до 0,14 % способно до 10 раз повысить коррозионную стойкость безазотистой стали в закаленном состоянии и до 35-40 раз – после провоцирующих нагревов. При этом появление сенсibilизации при высокой концентрации кремния обусловлено выделением на границах зерен цепочек и колоний тонких пластинок карбидов $Cr_{23}C_6$, когерентно связанных с матрицей. Анализ электронограмм показал расщепление рефлексов, свидетельствующее о расслоении аустенита на обеденный и обогащенный кремнием твердый раствор. Исходя из этого, автор делает вывод, что такое расслоение приводит не только к локальному возрастанию термодинамической активности углерода, но и к возникновению когерентной связи с выделяющимися на границах зерен карбидами хрома.

При изучении совместного влияния кремния и азота показано, что при низком содержании кремния закаленная сталь 03X20H9Г3А0,30 обладает преимуществом перед сталью 03X18H11 по стойкости к МКК при концентрациях азотной кислоты от 50 до 80 % вплоть до температуры испытаний 120°C. И только при более высоких температурах коррозионная стойкость двух сталей тождественна. Из сравнения диаграмм Роллансона, полученных для сталей после провоцирующих нагревов, следует, что область склонности к межкристаллитной коррозии азотсодержащей стали смещена вправо в область длительных нагревов: критическое время выдержки для стали 03X20H9Г3А0,30 составляет 16 часов, в то время как для стали 03X18H11 – всего 4 часа. Обнаружено, что основную роль в возникновении МКК в сильноокислительной среде играют карбиды хрома, а не нитриды.

Диссертантом достаточно подробно исследовано влияние на стойкость к МКК микролегирования бором и РЗМ, изначально используемых для повышения горячей пластичности, что особенно важно для азотсодержащей стали. Установлено, что введение этих добавок в малых количествах (бора до 0,0024% или РЗМ до 0,037% включительно) не оказывает отрицательного влияния на стойкость к МКК стали 03Х20Н9Г3А0,30, но микролегирование бором в количестве 0,01% приводит при провоцирующем нагреве к резкому ухудшению стойкости к межкристаллитной коррозии. С помощью просвечивающей электронной микроскопии на границах зерен стали 02Х18Н11ГС0,38Р, микролегированной бором, обнаружена тонкая непрерывная прослойка боридов Cr_3B_4 и карбоборидов типа $Cr_{23}(C,N,B)_6$. Экспериментами показано, что формирование такой избыточной фазы существенно обедняет приграничные участки хромом и увеличивает скорость межкристаллитной коррозии.

Исходя из того, что области применения исследуемых сталей (новой азотсодержащей 03Х20Н9Г3А0,30 и серийной марки 03Х18Н11 с откорректированным химическим составом) будут связаны с высокими температурами эксплуатации и приложенными напряжениями, выполнены испытания на сопротивляемость коррозионному растрескиванию в кипящем (150°C) 42% растворе $MgCl_2$. Показано, что при напряжении 280 МПа стойкость азотистой стали 03Х20Н9Г3А0,30 более чем в 8 раз выше стойкости стали 03Х18Н11, а при напряжении 100 МПа – почти в 10 раз.

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

- Целесообразность ограничения кремния не более 0,40% в стали типа 03Х18Н11 для обеспечения стойкости к межкристаллитной коррозии в сильноокислительных средах. Предложена теория, объясняющая негативное влияние на сопротивляемость МКК высокой концентрации Si и обусловленная частичным замещением атомов хрома в составе карбида $Cr_{23}C_6$ кремнием (элементом с меньшим атомным радиусом), связанным с этим уменьшением параметра кристаллической решетки карбида и облегчением его выделения за счет большей когерентности решетки с матрицей.
- Разработка новой аустенитной азотсодержащей стали 03Х20Н9Г3А0,30, обладающей преимуществом перед безазотистой сталью 03Х18Н11 по прочностным характеристикам на 40–60 %, стойкости к МКК в азотной кислоте в 1,5–2 раза, сопротивляемости коррозионному растрескиванию под напряжением в кипящем растворе 42% хлористого магния в 8-10 раз. На сталь 03Х20Н9Г3А0,30 получен патент РФ.
- Положительное влияние микролегирования бором и РЗМ (0,02 % церия или 0,04 % иттрия) на горячую пластичность азотсодержащей стали в широком интервале температур (сопоставимую с технологической пластичностью стали 03Х18Н11). Установлена критическая концентрация 0,0025 % бора в стали 03Х20Н9Г3А0,30, приводящая к выделению боридов Cr_2B и появлению склонности к МКК.
- Новая температурно-временная диаграмма, определяющая области склонности и стойкости стали 03Х20Н9Г3А0,30 к МКК в кипящем 65 % водном растворе азотной кислоты. Показано, что легирование азотом в количестве до 0,30 % не ухудшает стойкости к межкристаллитной коррозии. Обоснована возможность повышения температуры эксплуатации стали 03Х20Н9Г3А0,30 до 550°C по сравнению с предельной температурой 450°C для стали 03Х18Н11.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов очевидна и определяется следующим:

- Показано, что для повышения стойкости к МКК аустенитных сталей без значительного удорожания их производства наряду со снижением концентрации углерода эффективным способом является уменьшение содержания кремния ниже верхнего предела марочного состава ($\leq 0,30$ %).
- Разработана новая нержавеющая аустенитная сталь 03X20N9Г3А0,30 и технология ее изготовления, не требующая специального промышленного оборудования для введения азота. Установлено, что легирование до 3,0 % марганца достаточно для полного раскисления металла и позволяет уменьшить содержание кремния в стали.
- Показана принципиальная возможность замены серийно выпускаемой безазотистой стали 03X18N11 новой азотсодержащей сталью 03X20N9Г3А0,30 за счет увеличения прочностных характеристик в т.ч. при повышенных температурах, и лучшей коррозионной стойкости.
- Получены новые концентрационные, температурные и временные зависимости склонности к МКК, позволяющие использовать их при проектировании оборудования, работающего в контакте с азотной кислотой.
- Установлены оптимальные концентрации микролегирующих элементов бора и РЗМ, не ухудшающие стойкость к МКК, но значительно улучшающие горячую пластичность, тем самым уменьшающие объем зачистных работ по поверхностным дефектам горячедеформированного металла.

Полученные результаты работы полностью соответствуют поставленным целям и задачам.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью постановки задач исследования; использованием современных методов исследований, оборудования и приборов; воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Раздел 1.4 литературного обзора посвящен растворимости азота, рассмотрено влияние легирующих элементов и приведена формула расчета. Однако в главе 4 при описании процессов выплавки азотсодержащих сталей, в т.ч. получения слитков с газовыми пузырями, не приводятся расчеты максимального равновесного содержания азота в сталях исследуемых составов.
2. Исходя из того, что нержавеющая сталь 03X18N11 малоуглеродистая, не требовалось легирование элементами-стабилизаторами МКК (например, титаном). Но дополнительное легирование азотом в количестве до 0,30 %, также способным приводить к МКК, может потребовать введение стабилизатора (ниобия).
3. В главе 2 при описании процессовковки и прокатки следовало указать температурно-деформационные режимы горячей пластической деформации. На стр. 65 диссертации имеется достаточно резкий переход от описания макроструктуры слитков к механическим свойствам сталей. Непонятно, механические свойства характерны для металла после аустенитизации или после горячей деформации с последующей аустенитизацией.
4. Четвертая глава отличается гораздо большим объемом от остальных глав диссертационной работы. Целесообразно было бы разделить ее на две отдельные главы: «Исследование структуры, механических и технологических свойств» и «Исследование стойкости к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию».

Вышеуказанные замечания не снижают ценность представленной работы. В целом, диссертационная работа Мазничевского Александра Николаевича выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой законченное исследование.

Диссертационное исследование соответствует отрасли технических наук, а именно формуле специальности 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metalliv i splavov (п. 3 – Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов; п. 7 – Изучение взаимодействия металлов и сплавов с внешними средами в условиях работы различных технических устройств, оценка и прогнозирование на этой основе работоспособности металлов и сплавов).

Содержание автореферата Мазничевского А.Н. соответствует содержанию диссертации.

Результаты работы доложены на 8 научных конференциях, основные данные проведенных исследований опубликованы в 9 научных статьях, 5 из которых - из перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, также 5 публикаций включены в наукометрическую базу данных Scopus. На состав разработанной азотсодержащей стали получен патент РФ.

Считаю, что диссертационная работа «Изучение влияния кремния, азота и микролегирующих добавок бора и РЗМ на коррозионную стойкость и технологическую пластичность сталей аустенитного класса» 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 кандидата технических наук, а ее автор, Мазничевский Александр Николаевич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metalliv i splavov.

Начальник сектора научно-производственного комплекса
«Конструкционные стали и функциональные
материалы для морской техники»
Федерального государственного унитарного предприятия
«Центральный научно-исследовательский
институт конструкционных материалов «Прометей»
имени И.В. Горынина Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»)
кандидат технических наук



Мушниковая Светлана Юрьевна

май 2021 г.

*Здравице Мухомовой с ю
удостоверю для авто авто*

191015, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49
ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И.В. Горынина
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Тел: +7 (812) 2741306. e-mail: npk3@crism.ru