

Отзыв

официального оппонента на диссертацию С.О. Мурадяна
«Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Основными требованиями к трубопроводной арматуре, применяемой в нефтяной и газовой промышленности, являются стойкость конструкций к высокому давлению и применение материалов, способных выдержать сложные температурные режимы и коррозионное воздействие. В ближайшем будущем, согласно требованиям, предъявляемым к сталям для использования в литой трубопроводной арматуре, производимые в настоящее время в России традиционные литейные коррозионностойкие стали типа 12Х18Н9ТЛ имеют недостаточно высокие прочность ($\sigma_{0,2} \leq 200$ МПа) либо стойкость к локальным видам коррозии. Легирование литейных аустенитных сталей азотом, и рядом других элементов для получения коррозионностойкого, высокопрочного, к тому же, немагнитного материала позволяет избежать этих недостатков. Однако аустенитных или преимущественно аустенитных литейных сталей, легированных азотом, в нашей стране в соответствии со стандартами не выпускают.

Решение данной проблемы предлагается в диссертационной работе Мурадяна С.О., посвященной разработке новой литейной коррозионностойкой аустенитной стали, превосходящей по прочности и коррозионной стойкости применяющиеся в настоящее время в нашей стране литейные коррозионностойкие стали данного структурного класса. Работа включала расчетное моделирование химического и фазового состава стали, выплавку модельной отливки и оптимизацию химического состава стали с целью обеспечения аустенитной структуры и необходимых свойств. Большое внимание в работе уделено исследованию структуры, как литого металла, что проведено впервые, так и сформировавшегося в результате термической обработки, проведенной по разным технологическим схемам, имитирующим технологические операции, характерные для данного класса сталей, и условия эксплуатации. Отдельная глава диссертации посвящена исследованию эксплуатационных характеристик разработанной литейной коррозионностойкой аустенитной стали: усталостной долговечности, коррозионной стойкости, износостойкости, механическим свойствам при повышенных и пониженных температурах. Таким образом, научная и практическая направленность работы,

большой объем систематических исследований не вызывает сомнений в ее важности и актуальности для российской промышленности.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов по главам и общих по всей работе и списка литературы из 131 наименования. В главе 1 «Обзор применяющихся литейных коррозионностойких аустенитных сталей и возможных способов повышения их прочности и других эксплуатационных свойств», предшествующей изложению собственных исследований, дается характеристика российских и зарубежных коррозионностойких литейных сталей. Показано, что за рубежом насчитывается около 5 марок сталей с содержанием азота до 0,26%, которые имеют аустенитную структуру или содержат до 20% феррита, и лишь одна сталь содержит до 0,4% азота. Для них предел текучести после термической обработки составляет $\sigma_{0,2} \leq 290$ МПа, эквивалент стойкости к питтинговой коррозии (ЭСП) около 30-34. В отдельных разделах главы приводится также характеристика основных фаз, встречающихся в коррозионностойких аустенитных сталях и литературные данные по влиянию азота на коррозионную стойкость аустенитных сталей. На основании анализа литературных данных предлагается использовать в качестве модельного материала для отливок, подвергающихся воздействию высоких напряжений и коррозионных сред, сталь 05X22AG15N8M2Ф, разработанную ранее в ИМЕТ РАН с ~0,5%N и имеющую высокий комплекс механических и коррозионных свойств (ЭСП>30).

Глава 2 «Материал и методика исследований и экспериментов», помимо того, что содержит перечень использованных в работе экспериментальных методик, является систематизацией научно обоснованного подхода к разработке новой стали, базирующегося на идеологии научной школы О.А. Банных и В.М. Блинова. Согласно этому подходу, предусматривается проведение: а) термодинамических расчетов предельной растворимости азота в расплаве при варьировании содержания других легирующих элементов; б) оценка фазового состава сплавов различного химического состава с целью оптимизации структуры (без феррита и карбидов); в) выбор пределов легирования для получения высоких свойств (коррозионной стойкости и прочности); г) построение равновесной диаграммы модельного сплава на основе программы Thermo Calc, заслуживающей особого внимания.

Анализ макроструктуры и кинетики кристаллизации опытной модельной отливки, приведенные в главе 3, и исследование фазового состава литой стали, полученной в неравновесных условиях кристаллизации, показали хорошее согласие с расчетными данными. Литая микроструктура стали пл. 1 представляет собой крупные

дендриты аустенита и междендритный металл (МДМ), представляющий собой σ -фазу с прослойками аустенита. Однако остается без внимания эвтектический характер его кристаллизации, о которой свидетельствуют задержка темпа охлаждения отливки при 1330-1340°C, трехфазная область диаграммы, через которую проходит линия состава сплава, и морфология структуры МДМ. В то же время результаты анализа фаз с использованием комплекса методик ПЭМ, РЭМ, МРСА и РФА выделенной в виде анодного осадка σ -фазы представляются вполне убедительными, тем более, что они подтверждаются и результатами механических испытаний, которые показали высокий предел текучести $\sigma_{0,2} = 390-400$ МПа, вдвое выше, чем у сталей типа 12Х18Н9ТЛ, однако низкую ударную вязкость $KCU \leq 0,1-0,15$ МДж/м².

Модификация химического состава стали и расчетная оценка фазового состава двух новых плавок в сравнении с первой показали, что легирование азотом уменьшает количество σ -фазы в стали до ~1%, что повысило ее ударную вязкость до $KCU=0,55$ Дж/м² и предел прочности до $\sigma_{0,2} = 380$ МПа. Корректировка химического состава стали и дополнительные расчеты фазового состава с использованием метода ThermoCalc для четырех вариаций состава показали, что основными избыточными фазами для всех составов являются σ -фазы, нитриды типа CrN и карбиды типа Cr₂₃C₆, для которых определены температуры выделения. Особый интерес представляет обсуждение результатов исследования, согласно которому предлагается рассмотреть два варианта образования σ -фазы, но оба по трехфазной реакции, что представляется наиболее вероятным.

В главе 4 исследована эволюция структуры литой стали при высокотемпературных тепловых выдержках, показавшая их положительное влияние на устранение σ -фазы в результате фазовых превращений, которые были определены с использованием методов количественной металлографии, магнитометрии и электронной микроскопии фольг. На основании полученных результатов были рекомендованы оптимальные составы стали и режимы гомогенизирующего отжига. Фактически поминутный мониторинг содержания феррита в литой стали после отжига при 1200°C (от 3 до 60 мин) и закалки в воде, свидетельствуют о превращении присутствующей в структуре сигма-фазы в δ -феррит. Показано также, что с увеличением температуры и длительности отжига (в течение 0,5; 1; 4; 6 и 8 ч при 1100, 1150 и 1200°C) количество феррита, образовавшегося из σ -фазы, снижается, т.к. протекает превращение $\delta \rightarrow \gamma$, по мнению автора, вследствие перераспределения хрома.

Устранение σ -фазы за счет отжига 1-2 ч при 1100-1200°C обеспечивает высокий уровень механических свойств отливок: $\sigma_{0,2}=400-430$ МПа; KCU=2,0-2,4 МДж/м².

В отдельном разделе рассмотрено влияние старения, имитирующего условия эксплуатации или сварки, на структуру литой стали после гомогенизирующего отжига. Показано, что распад азотистого аустенита при 600-650°C сопровождается прерывистой реакцией, которая описана как $\gamma \rightarrow (\gamma') + \sigma$ и протекает через промежуточные стадии образования δ -феррита и, возможно, χ -фазы. В выводах к главе отмечается, что, несмотря на большой размер зерна аустенита (>500 мкм), высокая прочность разработанной литой коррозионностойкой стали с азотом (~0,5%) обусловлена твердорастворным упрочнением и дисперсионным твердением нитридами (Cr,V)N, которые обнаружены в стали как в литом, так и в термически обработанном состоянии.

Глава 5 посвящена исследованию эксплуатационных свойств разработанной литейной стали. Рассмотрены износостойкость, циклическая прочность и коррозионная стойкость. Установлено, что по износостойкости сталь находится на одном уровне или выше стали Гатфильда, причем, износостойкость увеличивается с увеличением концентрации азота. Благодаря легированию азотом данная литая сталь после обработки на твердый раствор имеет предел выносливости в области многоциклового усталости близкий к свойствам горячедеформированных и обработанных на твердый раствор коррозионностойких сталей типа 18-10. И в том и в другом случае в структуре стали не выявлено мартенсита деформации. Было показано, что сталь в литом и отожженном состояниях не подвержена межкристаллитной коррозии, ввиду отсутствия включений избыточных фаз на границах зерен. Исследованная сталь не проявляет также склонности к питтинговой коррозии при температурах 25-35°C не только в состоянии после закалки, но и закалки с последующим провоцирующим старением при 700°C, вызывающем образование σ -фазы. Установлена критическая температура питтинговой коррозии КТП=43°C.

Подытоживая результаты, полученные соискателем, в качестве наиболее значимых можно отметить следующие:

– построенные с помощью программы Thermo-Calc диаграммы термодинамического равновесия для разработанного сплава разных модификаций и получение хорошего совпадения фазового состава выплавленных сталей с модельными;

– результаты исследования структуры новой литой коррозионностойкой стали 05X22AG15N8M2ФЛ с 0,47-0,62% азота, показавшие, что в литом металле в результате кристаллизации и фазовых превращений при охлаждении со скоростями, близкими к равновесным, может присутствовать до 17% σ -фазы, образование которой подавляется при повышенном содержании азота;

– эволюция структуры литой стали при термической обработке, приводящая к превращению по схеме $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$, полнота которого зависит от температуры и длительности тепловой выдержки, что обеспечивает ей высокий комплекс механических и эксплуатационных свойств;

– возможность устранения склонности к МКК при наличии в структуре литой после тепловых выдержек при 600-650°C продуктов прерывистого распада $\gamma \rightarrow \gamma' + \sigma$ путем длительного в течение 100 ч нагрева при 700°C.

К достоинствам диссертации следует добавить наглядно оформленные иллюстрации, изложение материала хорошим научным языком. Полученные в работе результаты отражены в статьях и материалах конференций в достаточной степени. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Однако считаю необходимым сделать по работе следующие замечания:

1. Не совсем понятно выражение «когерентные кристаллической решетке аустенита нитриды», используемое на стр. 59, 115 диссертации.
2. Нет пояснения к обозначениям а и б на рис. 55.
3. В списке литературы встречаются неполные библиографические описания ссылок и повторы, например, ссылки 15 и 114, 101 и 125.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что она представляет собой большой по объему экспериментального материала и проработке полученных данных, вполне законченный труд, посвященный созданию и всестороннему исследованию структуры и свойств новой литейной коррозионностойкой стали аустенитного класса. Автор использовал широкий круг экспериментальных методик и предложил научно обоснованный подход к выбору состава новой стали, что обусловило высокую надежность и достоверность полученных результатов и рекомендаций выработанных в ходе исследований.

Основным значимым для нужд российской промышленности результатом проведенного исследования является разработка новой литейной коррозионностойкой аустенитной стали, легированной ~0,5% азота, обладающей значительно более высокой

прочностью, пластичностью и ударной вязкостью, чем у применяющихся в России литейных аустенитных сталей, а также не склонной к МКК и имеющей ЭСП>33. Данная разработка подтверждена Патентом РФ на изобретение 2012 года.

Считаю, что диссертационная работа является законченным научным исследованием и отвечает критериям, установленным ВАК в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор Мурадян Саркис Ованесович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент,

д.т.н., доцент, профессор кафедры «Металловедение»

Института материаловедения и металлургии

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

В. В. Березовская



15 ФЕВ 2016