

было произведено коррозионностойких сталей более 30 млн т, из них доля сталей аустенитного класса составила около 55%. Темпы роста рынка коррозионностойких сталей достигли 6% в год, существенно опережая темпы роста общего производства стали в мире. Основным преимуществом аустенитных сталей являются высокие служебные характеристики и технологичность. Постоянно растущий спрос на стали с особыми свойствами определяет необходимость разработки новых экономнолегированных аустенитных сталей нового типа. Особый интерес представляют аустенитные стали, в которых в качестве легирующего элемента используется азот. Благодаря введению азота в сталь снижается необходимость в дорогостоящих легирующих элементах, например, никеле, марганце или молибдене. Легирование сталей азотом позволяет решать не только вопросы повышения их прочности и экономии легирующих элементов, но и экологические проблемы.

Два последних десятилетия исследования структуры, фазовых превращений и физико-химических свойств ВАС занимают большое место в научной деятельности материаловедов практически всех промышленно развитых и особенно развивающихся стран мира. Сталям этого класса помимо нескольких сотен научных публикаций посвящено более десяти международных конференций.

К основным факторам, определившим целесообразность разработки аустенитных сталей с низким содержанием никеля, легированных азотом, можно отнести экономические, экологические, технологические и физико-химические. В связи с чем, актуальность работы не вызывает сомнений.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов по работе, списка литературы и двух приложений. Диссертация изложена на 255 страницах машинописного текста и содержит 126 рисунков, 24 таблицы, библиографический список из 174 литературных источников.

Во *введении* дана общая характеристика работы: её актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу научных трудов, результатов экспериментальных и теоретических исследований, которые представляют

наибольший интерес для выработки подходов к решению существующих проблем материаловедения и технологии получения ВАС. Проведен анализ способов промышленного производства высокоазотистых сталей и применение ряда методов введения азота в сталь. Приведены результаты исследований влияния фазовых и структурных превращений при термических и термомодеформационных воздействиях на механические свойства ВАС. Особое внимание уделено изучению механических свойств и структурных параметров ВАС, разработке технологических процессов получения и последующей обработке ВАС с целью оптимизации их химического состава и структурного состояния. Показана перспективность применения ВАС в энергетическом машиностроении, где данный класс сталей используется для изготовления немагнитных высокопрочных деталей электрогенераторов, в добывающей промышленности, в конструкциях, работающих в условиях длительного воздействия ионизирующего излучения, медицине, военной и специальной технике.

По результатам анализа литературы автором показано, что несмотря на большой объем исследований различных систем легирования ВАС, в настоящее время недостаточно изучены вопросы, связанные с формированием структуры, свойств и, как следствие, отсутствует возможность рационального применения ВАС. Исходя из этого было определено направление исследований, составляющих основу данную диссертационную работу.

Во *второй главе* рассмотрены различные аспекты структурообразования в ВАС, имеющие принципиальное значение для формирования высоких механических и коррозионных свойств. Изучены структурно-фазовые превращения в ВАС с различным содержанием азота и легирующих элементов в зависимости от режимов кристаллизации, закалки, горячей пластической деформации и старения. Исследованы особенности формирования зеренной структуры аустенита ВАС в связи с тем, что в настоящее время отсутствуют систематические количественные данные о характере зеренной структуры ВАС в зависимости от термической и термопластической обработок. Методами световой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, магнитометрии и дилатометрии детально изучены структурно-фазовые превращения в высокопрочных азотистых аустенитных сталях 0X20Г12Н4, 02Х20АГ14Н8МФ, 02Х20АГ12Н4, 02Х20АГ10Н4МФБ, 04Х22Г12Н4АМФ, 04Х22АГ17Н8М2Ф, 05Х20АГ10Н3МФ,

05X21Г9Н7АМФ и 05X22АГ15Н8М2Ф с различным содержанием азота и легирующих элементов в зависимости от режимов кристаллизации, закалки, горячей деформации и старения. Установлено влияние легирующих элементов (Mo, V, Nb) на чувствительность характеристик зеренной структуры аустенита к изменению температуры и продолжительности выдержки перед закалкой. . На примере стали типа 0X20АГ12Н4, а также ВАС, дополнительно легированных молибденом, ванадием и ниобием, показано, что кратковременные тепловые выдержки при 900–1200 °С способны целенаправленно влиять на процесс собирательной рекристаллизации и получение необходимого размера зерна аустенита, определяющего твердость (прочность) стали в соответствии с зависимостью Холла–Петча. Установлено наличие температурно-временных режимов термической обработки, при которых структура зерен аустенита менее легированной стали сравнима со структурой стали, легированной Mo, V и Nb, что обеспечивает достижение у обеих сталей близких значений прочности. Показана возможность целенаправленного выбора температуры и длительности тепловой выдержки для получения зеренной структуры одинаковых размерных параметров. Показана возможность использования метода высокоградиентной направленной кристаллизации применительно к высокопрочным азотистым сталям для получения литых заготовок с однородной мелкозернистой структурой при низкой ликвационной неоднородности. Установлено, что литая сталь 05X22АГ15Н8М2Ф, полученная этим способом, обладает более высокой прочностью, повышенной пластичностью и более однородным распределением микротвердости по сечению слитка по сравнению с литыми заготовками, полученными обычным способом. Установлено влияние температур начала и окончания горячей прокатки на структуру и механические аустенитных сталей, содержащих 0,4–0,65% N. Получено, что оптимальные механические свойства стали типа 05X21Г9Н7АМФ с содержанием азота 0,56% достигаются путем горячей прокатки с суммарным обжатием 70 % при температурах начала и конца прокатки 1100–900 °С. В этих условиях обеспечивается благоприятное сочетание полосчатой и равноосной фрагментированной структуры аустенита. В ВАС типа 04X22Г12Н4АМФ с содержанием азота 0,49% при тех же режимах горячей прокатки протекают нежелательные процессы динамической рекристаллизации.

В *третьей главе* рассмотрены особенности механических свойств ВАС. Установлена зависимость σ_b , $\sigma_{0,2}$ и HRC от среднего размера зерна согласно соотношению Холла–Петча для всех температур отжига, при этом ударная вязкость KCV имеет обратную зависимость от среднего размера зерна. Показано, что в диапазоне температур отжига 550–1100 °С в формировании зеренной структуры стали 02X20AG10N4MФБ преобладает процесс выделения вторичных фаз (σ -фазы, нитридов хрома и ванадия), а при более высоких температурах развивается процесс рекристаллизации зерен аустенита, при этом вторичные фазы не оказывают влияния на рост зерна. Проанализирована зависимость механических свойств стали 02X20AG10N4MФБ от температуры отжига. Наблюдающееся резкое снижение $\sigma_{0,2}$ и σ_b в диапазоне температуры отжига 850–900 °С может свидетельствовать об изменении структурно-фазового состояния стали в процессе старения: вместо выделений σ -фазы, нитридов хрома, карбидов $Me_{23}C_6$ и других, формируются рекристаллизованные зерна аустенита и происходит диссоциация вторичных фаз. На основе анализа кривых деформационного упрочнения установлена закономерность упрочнения стали 02X20AG10N4MФБ в диапазоне от значения $\sigma_{0,2}$ до значения σ_b . Максимальное упрочнение достигается при температуре отжига 1000 °С при его продолжительности 1–2 ч. Показано, что варьирование режима термической обработки в исследованном температурном интервале позволяет получить широкий спектр механических свойств высокоазотистой аустенитной стали (на примере стали 02X20AG10N4MФБ) непосредственно послековки без проведения отжига. Предложена модель образования ГЦК-фасеток скола в аустенитных сталях, связанная с предшествующим разрушению легким скольжением стали под действием низкого напряжения сдвига и развитием разрушения при напряжении, меньшем предела текучести материала. Исследование усталостной прочности ВАС 05X22AG15N8M2Ф-Ш после различных видов термомеханической обработки (закалки, прокатки с суммарным обжатием 40%, закалка и старения), показало, что максимальная долговечность и более высокий предел выносливости (500 МПа) наблюдается у стали после прокатки. Сталь после закалки, а также и после закалки и старения имеет практически одинаковый предел выносливости (≈ 470 МПа); при этом ограниченная долговечность больше у стали после закалки.

В *четвертой главе* рассмотрены особенности коррозионной стойкости ВАС. Показано, что ВАС в закаленном состоянии не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением в 3,5%-ном водном растворе NaCl и значительно превосходят сталь 12X18H9T по стойкости к общей коррозии. Последующий отжиг несколько повышает скорость коррозии: у стали 04X22AG17H8M2Ф после выдержки при 600 °С и в более значительной степени у стали 07X20AG9H8MФ после выдержек при 400–500 °С. У стали 04X22AG17H8M2Ф отмечена несколько большая чувствительность к коррозионному растрескиванию под напряжением. С использованием гравиметрического и водородного методов оценено влияние деформации изгибом и состояния поверхности на скорость коррозии азотистой стали 05X22AG15H8M2Ф в растворах серной и соляной кислот. Установлено, что коррозионное поведение деформированного материала определяется совокупностью воздействия на поверхностные слои пластической деформации и упругих остаточных напряжений. Показано, что для шероховатой поверхности с развитым микрорельефом превалирует эффект пластической деформации, и коррозионное воздействие интенсифицируется со стороны подверженной пластической деформации растяжением (выпуклая сторона). Для шлифованной поверхности доминирует эффект однородных остаточных напряжений, при этом наибольшая скорость коррозии соответствует стороне, на которой формируются минимальные растягивающие напряжения (вогнутая сторона).

В *пятой главе* приведены результаты исследований, выполненных с целью развития количественных методов анализа влияния легирования на поведение ВАС при деформационном и коррозионном воздействиях. Проведен анализ количественных подходов к интерпретации существующих закономерностей поведения азотистых аустенитных сталей в условиях коррозионного и деформационного воздействий и предлагаются новые подходы к этой проблеме. Показано, что для высокоазотистых аустенитных сталей объемный эффект мартенситного превращения при распаде метастабильного аустенита в результате пластической деформации может быть отрицательным. Это может приводить к формированию растягивающих напряжений, что отличает ВАС от традиционных аустенитных сталей, для которых этот объемный эффект всегда положительный и приводит к формированию сжимающих напряжений, компенсирующих растягивающие напряжения термической природы в сварных швах

и слитках. Показано, что хром и никель практически не влияют на объемный эффект превращения, наиболее сильное влияние на увеличение его отрицательного значения оказывает углерод, абсолютное влияние которого ограничено его малым содержанием, и поэтому реально отрицательный объемный эффект определяется содержанием азота и марганца. Для мартенситных и аустенитных сталей разработана оригинальная методика разделения вкладов в величину периода решетки от образования твердого раствора замещения (для мартенсита) и внедрения (для аустенита) и от действия упругих остаточных напряжений, основанная на учете анизотропии упругих модулей ОЦК- и ГЦК-решеток мартенсита и аустенита соответственно. Предложена новая технология ионного азотирования мартенситных коррозионностойких сталей с контролируемыми характеристиками, к которым относятся сжимающие остаточные напряжения и количество нитрида хрома в поверхностном слое.

В шестой главе на основе анализа и обобщения полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов сформулированы основные принципы создания ВАС, обладающих наилучшим сочетанием механических свойств и коррозионной стойкости. Сформулированы и обоснованы общие принципы легирования ВАС различными химическими элементами с целью управления структурой и свойствами этих сталей. На основании общих принципов легирования предложены целесообразные области практического применения ВАС различных систем легирования, обладающих заданным комплексом физико-химических и механических свойств после оптимальных режимов деформационно-термической обработки.

В целом, работа изложена технически грамотным языком. Каждая Глава содержит важные результаты научных исследований автора и сопровождается развернутыми выводами. Общее оформление работы соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Научная новизна полученных результатов

Работа содержит ряд новых научных результатов, полученных в ходе исследований и имеющих важное значение для науки и производства:

- установлены положения границ аустенитной области для диапазона температур 500–1600 °С в зависимости от содержания марганца и азота. Показано, что с

повышением концентрации марганца снижаются температуры солидус и ликвидус, при этом температурный интервал между ними изменяется немонотонно, достигая максимума (68 °С) при 12% Mn и минимума (47 °С) при 20% Mn. Обнаружена сильная зависимость от содержания марганца температуры существования охрупчивающей σ -фазы;

- предложена модель образования ГЦК-фасеток скола в высокоазотистых аустенитных сталях, заключающаяся в облегчении скольжения дислокаций в предшествующем разрушению состоянии и последующего разрушения при напряжении ниже предела текучести материала;

- установлено, что энергия активации роста зерна аустенита при рекристаллизации в интервале температур 900 - 1100 °С определяется преимущественно зернограничной диффузией основных компонентов сплава, а в интервале температур 1100 - 1200 °С преобладают процессы объемной диффузии;

- продемонстрирована эффективность прогнозирования температуры вязкохрупкого перехода и коррозионной стойкости по параметру деформационной нестабильности аустенита Md30. Показано, что в отличие от традиционных аустенитных сталей, для которых этот параметр соответствует температуре превращения 50% аустенита в мартенсит при 30% деформации растяжением, для высокоазотистых аустенитных сталей он является условной величиной вследствие повышения стабильности аустенита;

- показано, что для высокоазотистых аустенитных сталей объемный эффект превращения при распаде метастабильного аустенита может быть отрицательным и приводить к формированию растягивающих напряжений, что отличает высокоазотистые аустенитные стали от традиционных аустенитных сталей, для которых этот объемный эффект всегда положительный. Показано, что хром и никель практически не влияют на объемный эффект превращения, который целиком и полностью определяется содержанием азота и марганца;

- показано, что в процессе горячей деформации и отжига Cr-Mn-Ni высокоазотистой аустенитной стали, содержащей 0,11% бора, образуется карбонитридная фаза $V_{13}N_{13}C_{74}$ с ГПУ-решеткой, обладающая низкими прочностными и упругими свойствами, что существенно снижает ударную вязкость исследованной

стали по сравнению с аналогичными Cr-Mn-Ni высокоазотистыми аустенитными сталями, не содержащими бора;

- определены температурный интервал нагрева и длительность изотермической выдержки для процесса собирательной рекристаллизации сталей типа 0X20AG12N4 и высокоазотистых аустенитных сталей, дополнительно легированных молибденом, ванадием и ниобием, обеспечивающие требуемые прочность и твердость за счет формирования необходимого размера зерна γ -фазы.

Практическая значимость полученных результатов

К наиболее значимым практическим результатам диссертационного исследования следует отнести следующее:

- разработаны марки стали 05X16Г7АМФ (патент РФ № 2425905) и 02X20AG10H4МФБ (патент РФ № 2421538), режимы их термической и термопластической обработок. Сталь 05X16Г7АМФ по уровню прочности и коррозионной стойкости превосходит применяющуюся аналогичную сталь 10X14Г92СА, а сталь 02X20AG10H4МФБ по сочетанию прочностных, пластических и магнитных свойств значительно превосходит применяющуюся аналогичную немецкую сталь 05X24AG7H18M4, что позволило рекомендовать эти стали в качестве материала перспективных немагнитных деталей судовых конструкций (Получен Акт внедрения от 19.08.2019 г.);

- разработана сталь 04X21Г11Н3АМФ (патент РФ № 2367710), предложены режимы ее термической и термопластической обработок. Установлено, что по уровню прочности сталь 04X21Г11Н3АМФ превосходит аналогичные полуфабрикаты из применяющихся в настоящее время отечественных и зарубежных аналогов немагнитных сталей AISI 304 (Получен акт опытного апробирования от 12.09.2019 г.);

- разработана технология высокоградиентной направленной кристаллизации стали 05X22AG15H8M2Ф, позволившая получить слитки с повышенной прочностью, пластичностью и более однородным распределением микротвердости по сечению в сравнении с литыми заготовками, полученными традиционным способом.

Достоверность и обоснованность результатов

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной статистической обработкой, применением широкого спектра современного экспериментального и исследовательского оборудования, глубоким анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями материаловедения порошковых и композиционных материалов.

Анализ содержания диссертационной работы и опубликованных работ показал, что все научные положения, выносимые на защиту, принадлежат диссертанту.

Оценка содержания диссертации

Объем и содержание диссертационной работы по степени научной новизны и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям. Анализ содержания диссертационной работы убеждает в ее завершенности. Содержание диссертации изложено грамотно, в логической последовательности, а принятая терминология и стиль изложения соответствуют общепринятым нормам. Диссертационная работа соответствует специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы и ее основные положения.

Подтверждение основных результатов диссертации в научной печати

Основные результаты и положения диссертации Банных И.О. прошли апробацию на различных научно-технических конференциях и семинарах. По материалам диссертации опубликовано 30 научных работы, в том числе 22 работы в научных рецензируемых изданиях, 4 патента на изобретение и 1 монография.

Замечания по диссертационной работе

Диссертационная выполнена на высоком научно-методическом уровне. В тоже время, по диссертации имеются следующие замечания:

1. В качестве цели работы указано изучение «структуры и свойств рационально легированных азотистых сталей для разработки материаловедческих основ создания высокопрочных азотосодержащих коррозионностойких сталей и т.д.». Но рационально легированные азотистые стали по своей сути уже являются именно высокопрочными, стойкими против коррозии, хладо- и жаропрочными, поскольку они разрабатывались на основе изучения связей состава и структуры сплавов на основе железа с элементами замещения (хромом, никелем, марганцем и т.д.) и элементами внедрения (углеродом, азотом) для получения указанных свойств.

2. В качестве пункта 1 научной новизны указана разработка фазовой диаграммы хром-марганцевой ВАС с содержанием марганца от 0 до 20% при равновесном содержании азота. Такие диаграммы известны. В частности, в диаграмме Шеффлера-Шпайделя прямо указано на то, что содержание марганца более 11% не расширяет аустенитную область.

3. В п.7 научной новизны утверждается, что марганец при содержании более 17% повышает стабильность аустенита, но в тексте автореферата нет соответствующих доказательств. Кроме того, все марки сталей, запатентованные автором, содержат марганец в пределах 7-11% (Практическая значимость п. 1 и 2).

4. В таблице 2-7, стр. 73 приведены данные, показывающие, что сталь с содержанием марганца 9% имеет структуру аустенита, а при содержании марганца 12% в структуре присутствует 2-3% феррита. В тексте диссертации это никак не обсуждается.

5. При описании зависимости размера зерна аустенита от температуры (п. 2.4, стр. 77) не учтено, что в стали № 3, не склонной к росту зерна, присутствует 0,14% ниобия, нитриды которого образуются при температуре выше 1000 и препятствуют росту зерна.

6. С. 103 – 104. В структуре закалённой стали, содержащей 17% марганца, присутствует дельта-феррит, что противоречит вышеприведенному положению автора.

7. С. 127 (рис. 3-4 – 3-8) не указано на каких составах ВАС и при каких режимах термообработки получены результаты, представленные на рисунках. Нет расшифровки условного обозначения точек в поле диаграмм. Вызывают сомнение линии зависимости ударной вязкости (рис. 3-6) и разности ($\sigma_B - \sigma_{0.2}$) рис. (рис. 3.5) при выдержке 2 часа.

8. С. 223 п.4. Высокие содержания марганца оправданы только его ролью в повышении растворимости азота.

9. На с. 19 автореферата имеются фразы, стиль которых сомнителен:

«В процессе охлаждения расплава аустенит претерпевает гомогенный распад с образованием ультрадисперсных частиц карбонитрида...»

«Аустенит содержит очень малую скалярную плотность дислокаций...».

10. Стоит отметить большое количество грамматических ошибок и опечаток при написании текста диссертации и автореферата. Нумерация в оглавлении диссертации не соответствует действительной нумерации страниц.

Однако отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической значимости выполненных исследований, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.


Заключение

Диссертационная работа Банных Игоря Олеговича является завершённой научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержащая решение актуальной научно-практической задачи по детальному и систематическому изучению структуры и свойств рационально легированных азотистых аустенитных сталей в целях разработки материаловедческих основ создания высокопрочных азотсодержащих коррозионностойких сталей с уникальным комплексом эксплуатационных характеристик и уточнения сферы их целесообразного использования. Работа является актуальной, полученные результаты обладают научной новизной, обоснованы на современном научном уровне. Достоверность изложенных в работе результатов, полученных с использованием современного высокотехнологичного аналитического и испытательного оборудования, подтверждается их согласованностью и воспроизводимостью. Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в том

числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года. Автор диссертации, Банных Игорь Олегович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallor i splavov.

Диссертационная работа рассмотрена и обсуждена на заседании Высшей школы физики и технологии материалов Института машиностроения, материалов и транспорта. Присутствовало на заседании 38 человек. Результаты голосования: «ЗА» - 38 чел., «ПРОТИВ» - 0 чел., «ВОЗДЕРЖАЛОСЬ» - 0 чел. Протокол №8 от 29.04.2021.


Директор Высшей школы физики и технологии материалов, к.х.н., доц.



А.В. Семенча

Отзыв составили:

Профессор Высшей школы физики и технологии материалов, д.т.н., проф.



Е.Л. Гюлиханданов

Профессор Высшей школы физики и технологии материалов, д.т.н., проф.



А.А. Попович

Гюлиханданов Евгений Львович, доктор технических наук, специальность 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallor i splavov, профессор Высшей школы физики и технологии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Тел. 8 (812) 294-46-20

e-mail: director@immet.spbstu.ru

Попович Анатолий Анатольевич, доктор технических наук, специальность 05.16.06 – Poroshkovaya metallurgiya i kompozitsionnye materialy, профессор Высшей

школы физики и технологии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Тел. 8 (812) 294-46-20

e-mail: director@immet.spbstu.ru