

ОТЗЫВ

официального оппонента Хомской Ирины Вячеславовны на диссертационную работу Гусева Алексея Антоновича «Особенности структурно-фазового состояния и свойств коррозионно-стойких сталей мартенситного и переходного классов для высокопрочных труб», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – материаловедение

Актуальность темы диссертации.

Активная разработка месторождений нефти и газа большой глубины (более 4000 м) с повышенным содержанием CO_2 и развитие технологий по его улавливанию, утилизации и захоронению с применением поглощающих скважин требуют повышения коррозионной стойкости сталей для изготовления обсадных и насосно-компрессорных труб, что может быть достигнуто посредством увеличения содержания Cr более 13%. Стали мартенситного и переходного классов с 15–17 % Cr благодаря высоким прочностным свойствам и хорошей технологичности нашли применение в авиакосмической отрасли, а также на объектах атомной энергетики и судового машиностроения. Однако применительно к трубной продукции и особенностям технологии ее производства они мало изучены. Следствием этого является недостаток данных, описывающих влияние легирующих элементов и режимов окончательной термической обработки на формирование фазового состава, микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств. Поэтому диссертационная работа Гусева А.А., посвященная изучению особенностей структурно-фазовых превращений в сложнолегированных коррозионно-стойких сталях с повышенным содержанием хрома для выбора рационального химического состава, обеспечивающего высокие механические и эксплуатационные свойства труб, в том числе бесшовных, актуальна и практически значима.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа изложена на 163 страницах и состоит из введения, пяти глав, общего заключения по работе, библиографического списка из 155 наименований, содержит 88 рисунков и 42 таблицы.

Во введении обоснована актуальности темы диссертационной работы; сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов; изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, посвященный рассмотрению современного состояния научных исследований по теме диссертации. Дана общая характеристика высокопрочных сталей с содержанием Cr 15-17 %, разработанных во второй половине прошлого века и

применяемых в авиакосмической отрасли. Приведены имеющиеся литературные данные о влиянии легирования на структуру и свойства высокохромистых сталей. Отмечено, что возможности варьирования химического состава в коррозионно-стойких сталях мартенситного класса ограничены, поскольку повышение содержания ферритообразующих элементов способствует появлению в микроструктуре δ -феррита и переходу к мартенсито-ферритному классу. Увеличение же общего содержания аустенитообразующих и ферритообразующих элементов приводит к стабилизации остаточного аустенита и переходу стали к аустенито-мартенситному классу. Приведена характеристика хладостойких и коррозионно-стойких трубных сталей, применяемых в нефтегазовой отрасли. Обозначен круг нерешенных вопросов, связанных с отсутствием систематических сведений о влиянии легирования и режимов окончательной термической обработки на формирование микроструктуры высокохромистых коррозионно-стойких трубных сталей с заданным уровнем прочностных и эксплуатационных свойств, применяемых в нефтегазовой отрасли.

Во второй главе приведена логически вытекающая из литературного обзора, представленного в первой главе, постановка задач исследования; далее описаны материалы исследования, методы и режимы термических, термомеханических обработок. В качестве материалов исследования были выбраны высокохромистые коррозионно-стойкие стали лабораторной выплавки мартенситного и переходного классов с содержанием 13-17%Cr (% по массе). Подробно описаны технология выплавки слитков, последовательность термических и деформационных обработок заготовок, а также режимы термических обработок образцов для исследования структуры, механических и коррозионных свойств. Для исследования структуры и свойств в диссертационной работе использовались высокоэффективные современные методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, EBSD – анализ, рентгеноструктурный фазовый анализ с использованием дифрактометра высокого разрешения, энергодисперсионный анализ. Были выполнены дилатометрические исследования, измерения твердости, проведены испытания на горячую пластичность, одноосное растяжение, в том числе при повышенных температурах, испытания на ударный изгиб при температурах от 0 до -60°C и изучены коррозионные свойства исследуемых сталей, в том числе проведены испытания с применением специального автоклавного комплекса «Cortest». Сопротивление равномерной и локальной коррозии оценивали в водных растворах NaCl с концентрацией до 360 г/л в условиях общего давления и парциального давления CO_2 от 3,0 до 17,6 МПа, а также в присутствии оксидов серы (IV) SO_2 и азота (IV) NO_2 .

В третьей главе представлены экспериментальные данные по влиянию легирования и режимов термической обработки на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства мартенситной стали с 13 % Cr и двухфазных сталей с содержанием Cr 15-17 %. Показано, что термическая

обработка мартенсито-ферритной стали с 17 % Cr, легированной другими ферритообразующими элементами (2,6%Mo и 1,0%W) по режиму закалка от 960 °С с последующим высоким отпуском обеспечивает $\sigma_{0,2}$, не менее 862 МПа и σ_B , не менее 931 МПа. Однако присутствие в микроструктуре от 20 до 30 % δ -феррита приводит практически к ее полному охрупчиванию ($KCV^{40\text{ }^\circ\text{C}} \leq 5$ Дж/см²). Для обеспечения преимущественно мартенситной микроструктуры и дополнительного повышения предела текучести аустенито-мартенситные стали, легированные 15 % Cr; 6,5-6,8 %Ni; 1,1-2,2%Mo; 0,01-1,0%W и 0,02-0,9% Cu подвергли многоступенчатой термической обработке, включающей двукратный нагрев выше АС3 (закалка от 1020 °С с последующим отжигом при 760 °С) и отпуск при 530°С. Увеличение температуры нагрева под закалку направлено на гомогенизацию состава в зернограничных областях и получение пересыщенного легирующими элементами аустенита. Отжиг обеспечивает выделение карбидов из пересыщенного остаточного аустенита, что приводит к обеднению γ -твердого раствора по углероду и карбидообразующим элементам и повышает температуру начала мартенситного превращения. Отпуск устраняет напряжения, сохраняющиеся после закалки и отжига, и обеспечивает требуемый комплекс механических свойств. Показано, что для аустенито-мартенситной стали с наименьшим содержанием легирующих элементов (15,2 % Cr; 6,5%Ni, 2,2%Mo, 0,01%W и 0,02% Cu) промежуточный отжиг при 760°С обеспечивает практически полное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение, о чем свидетельствует уменьшение количества остаточного аустенита с 55,5 % до 12,2 %. Определено, что отпуск при 530°С приводит к распаду «свежего» мартенсита и дополнительному уменьшению содержания остаточного аустенита с 12,2 % до 10,7 % и увеличению доли специальных карбидов со стехиометрией $(Cr_{21}Mo_2)C_6$, что приводит к обеднению γ -твердого раствора по углероду и частичному $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращению

Установлено, что аустенито-мартенситная сталь с наименьшим содержанием легирующих элементов имеет высокий уровень прочностных свойств ($\sigma_{0,2}=967$ МПа и $\sigma_B=1072$ МПа), а в условиях воздействия температур до 200 °С сохраняет $\sigma_{0,2}$ более 920 МПа и σ_B более 985 МПа, а также имеет удовлетворительную технологичность в интервале температур горячей пластической деформации от 1050 до 1250 °С. Показано, что увеличение количества легирующих ферритообразующих и/или аустенитообразующих элементов в сталях этого класса нецелесообразно, поскольку не позволяет получить σ_T более 865 МПа.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные по влиянию легирования и режимов термической обработки на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства мартенситных сталей с содержанием 15-17 % Cr. Показано, что мартенситное превращение в сталях этого класса протекает в интервале температур от 140°С до 30°С и ниже, чему способствует легирование сильными карбидообразующими элементами (Mo, V, Nb).

Режимы термических обработок (закалки и высокого отпуска) были определены на основании анализа данных дюрOMETрических и механических

испытаний. Так температура нагрева под закалку для сталей с 15 % Cr составила 960-980°C, для стали 16,6 % Cr; 4,1%Ni, 0,05%Mo; 0,32%Nb;3,14% Cu была увеличена до 1030°C, что обусловлено процессами начала растворения тугоплавких карбидов NbC. Показано, что после отпуска при 590°C наименее легированная сильными карбидообразующими элементами сталь 15,3% Cr; 5,1% Ni, 0,17% Mo; 0,054% Nb; 0,07% V; 0,06% Cu имеет σ_B не менее 1000 МПа и $\sigma_{0,2}$ не менее 930 МПа, относительное удлинение - 17%. Ударная вязкость при минус 40 °C по мере увеличения температуры отпуска от 590 до 630°C возрастает до 146 Дж/см².

Определено, что увеличение содержания Mo до 0,91% повышает стойкость мартенситной стали с 15 % Cr к разупрочнению, но вместе с этим препятствует достижению $\sigma_{0,2}$ выше 920 МПа. Снижение содержания V до 0,02 % и увеличение Nb до 0,13% обеспечивает оптимальное сочетание прочностных свойств ($\sigma_B \geq 985$ МПа; $\sigma_{0,2} \geq 850$ МПа), пластичности ($\delta \geq 18$ %) и ударной вязкости (KCV-40 °C ≥ 120 Дж/см²). Установлено, что эффект дисперсионного твердения в этих сталях определяется преимущественно карбидами NbC, Показано, что сталь с 17 % Cr после отпуска в интервале от 590 до 650 °C сохраняет высокий уровень прочности σ_B 1050 МПа, что обусловлено дисперсионным упрочнением преимущественно за счет выделения частиц ϵ -Cu, однако имеет пониженный уровень пластичности ($\delta < 17\%$) и ударной вязкости (KCV-40 °C < 115 Дж/см²).

Установлено, что дисперсионное упрочнение сталей с 15% Cr при отпуске связано с выделением наноразмерных (20-60 нм) карбидов NbC. Показано, что дисперсионное упрочнение стали с 17% Cr после отпуска при 620 °C в основном обусловлено выделением большого числа наночастиц ϵ -Cu, кроме того, в микроструктуре присутствуют карбиды NbC.

Показано, что увеличение температуры отпуска стали с 15% Cr от 590 до 620 °C приводит к образованию метастабильного ревертированного аустенита в количестве 11 % в. Тогда как нагрев в межкритический интервал температур до 650 °C вызывает его превращение в «свежий» мартенсит. Повышенное содержание карбидообразующих элементов (Nb и Mo) позволяет уменьшить количество остаточного и ревертированного аустенита, обеспечивая оптимальное соотношение прочностных свойств, пластичности и ударной вязкости.

В пятой главе приведены экспериментальные результаты исследования влияния содержания Cr на стойкость сталей мартенситного и переходного классов к углекислотной коррозии в широком диапазоне температур. Показано, что в условиях длительной выдержки (720 ч) при температуре 150 °C и концентрации NaCl в водном растворе до 5 % скорость равномерной коррозии аустенито-мартенситной стали с 15% Cr не превышает 0,001 мм/год, что значительно превосходит допустимый минимум (не более 0,1 мм/год).

Испытания в статическом режиме при 150 °C, продолжительной выдержке (720 ч) и парциальном давлении CO₂ (3 МПа) показали низкую скорость равномерной коррозии как мартенситной (менее $1,0 \times 10^{-2}$ мм/год), так и

аустенито-мартенситной стали (менее $1,5 \times 10^{-3}$ мм/год). Определено, что несмотря на высокую долю карбидов типа Me_23C_6 , на поверхности двухфазной стали отсутствуют признаки локальной коррозии.

Показано, что мартенситные стали с содержанием хрома от 13 до 17 % и пределом текучести более 760 МПа имеют высокое сопротивление равномерной коррозии в условиях воздействия динамического потока (1 м/с), общего давления и парциального давления CO_2 (до 17,5 МПа). Испытания в среде «влажного» CO_2 в присутствии оксидов серы (IV) SO_2 и азота (IV) NO_2 показали высокое сопротивление сталей мартенситного класса равномерной и локальной коррозии. Отмечено положительное влияние как основных легирующих элементов Cr и Ni, так и дисперсных частиц Cu в стали с 17 % Cr.

В заключении диссертации приведены основные выводы, сформулированные на основании выполненной работы и логически вытекающие из ее результатов. Полученные результаты соответствуют целям и задачам исследования.

В целом можно отметить ряд принципиальных моментов, определяющих научную новизну и практическую значимость полученных результатов:

Научная новизна результатов диссертационной работы:

1. Показано, что повышение содержания Cr до 15-17 %, а также введение прочих легирующих элементов суммарным количеством более 9 % приводит к образованию аустенито-мартенситной микроструктуры, что препятствует достижению требуемых свойств после термической обработки по режиму закалки с последующим высоким отпуском.
2. Установлено, что достижение оптимальных механических свойств для аустенито-мартенситной сталей требует проведения многоступенчатой термической обработки, включающей закалку, промежуточный отжиг и заключительный отпуск.
3. Показано, что уменьшение количества Ni до 5,5 % и общего количества легирующих элементов до 8 % может обеспечить преимущественно мартенситную микроструктуру сталей с 15-17 % Cr. Легирование высокохромистых сталей мартенситного класса Mo и Nb способствует увеличению ударной вязкости ($KCV^{40^\circ C}$ не менее 145 Дж/см²) и предела текучести (не менее 820 МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности (δ не менее 16 %) после высокого (более 620 °C) отпуска.
4. Установлено, что аустенито-мартенситная сталь с 15 % Cr с пределом текучести более 960 МПа имеет высокую стойкость к равномерной и локальной коррозии при 150 °C и парциальном давлении CO_2 до 3 МПа.
5. Показано, что увеличение содержания Cr до 15-17 % в сталях с мартенситной структурой обеспечивает высокое сопротивление равномерной (потеря массы на единицу площади поверхности до 0,016 мм/г) и питтинговой коррозии в условиях воздействия общего давления и парциального давления CO_2 до 17,5 МПа, при 150 °C и 9% NaCl.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертации.

Достоверность полученных научных результатов, обоснованность выводов и научных положений, выносимых на защиту, обеспечивается достаточным объемом выполненных экспериментов на аттестованных образцах с применением комплекса современных высокоэффективных методов исследования на сертифицированных приборах и установках, а также воспроизведением результатов при совместном использовании нескольких методов. Полученные результаты интерпретированы, исходя из известных положений материаловедения, теории термической обработки и современных представлений и концепций физики прочности и пластичности, а также сопоставлены с известными экспериментальными данными других исследователей и не противоречат им.

Практическая значимость результатов диссертационной работы.

1. На основании проведенных исследований был выбран химический состав стали с содержанием Cr до 17%, обеспечивающий получение преимущественно мартенситной микроструктуры в закаленном состоянии при отсутствии δ -феррита. Высокое содержание Cr в совокупности с Mo позволит увеличить стойкость к равномерной и локальной коррозии в средах с повышенным парциальным давлением углекислого газа в условиях широкого интервала эксплуатационных температур. Введение в состав сильных карбидообразующих элементов, таких как Nb препятствует росту аустенитного зерна и положительно влияет на механические свойства за счет дисперсионного упрочнения.

2. Разработаны рекомендации по выбору оптимального химического состава и режимов термической обработки коррозионно-стойкой стали мартенситного класса 06X17H5M1B с пределом текучести не менее 758 МПа и возможностью достижения предела текучести более 930 МПа и предела прочности более 1000 МПа для производства опытной партии нового вида трубной продукции – высокопрочных коррозионно-стойких бесшовных насосно-компрессорных труб, предназначенных для утилизации углекислого газа путем закачки в пласт.

Замечания по диссертационной работе.

1. К сожалению, в тексте глав 3-5 диссертации нет ссылок на научные статьи автора, в которых опубликованы основные результаты работы, изложенные в этих главах, но есть ссылка на одну из статей с участием автора в главе 1 (литературный обзор) см. [22] в списке использованных источников.
2. В автореферате в таблице 1 неверно указан химический состав мартенситной стали 9, а это именно, та сталь, которая в результате исследования выбрана для промышленного применения. В тексте диссертации состав этой стали приведен без ошибок.

3. При помощи электронно-микроскопического анализа в работе были получены данные об особенностях структурно-фазового состояния исследуемых сталей и морфологии частиц упрочняющих фаз, но, к сожалению, автору не удалось использовать в полной мере возможности дифракционного и темнопольного анализа для исследования процессов распада ревертированного аустенита и образования остаточного аустенита.
4. В тексте диссертации и автореферата зачастую встречаются не совсем удачные выражения, например, «влияние степени минерализации на скорость деформации неоднозначно и имеет двоякий эффект», «обратной стороной является невысокий уровень пластичности...» и т.д., а также встречаются описки и опечатки.

Отмеченные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее научной и практической значимости, а лишь подчеркивают сложность решаемых в работе задач.

Диссертационное исследование Гусева А.А. соответствует отрасли технических наук, а именно **пунктам 1** – «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)». **6** – «Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий» и **10** – «Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации» **паспорта специальности 2.6.17. – Материаловедение.**

Результаты, полученные в работе Гусева А.А., соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Диссертационная работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных и отличается внутренним единством. Работа достаточно ясно изложена и хорошо оформлена. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Содержание автореферата диссертации и публикации правильно и полно отражают содержание диссертации.

Результаты диссертации доложены диссертантом на двух международных и одной российской научных конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 6 научных работах, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных Перечнем ВАК РФ, Аттестационным советом УрФУ и включены в базу данных цитирования Web of Science и Scopus.

Считаю, что диссертационная работа «Особенности структурно-фазового состояния и свойств коррозионно-стойких сталей мартенситного и переходного классов для высокопрочных труб» является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней в УрФУ, а ее автор Гусев Алексей Антонович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории физического металловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского Отделения Российской академии наук»

доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Ирина Вячеславовна Хомская

16.05.2024г

620108 г. Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18.
ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН
тел. (343)378-37-19;
e-mail: khomskaia@imp.uran.ru

«Подпись И.В. Хомской заверяю»

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,
кандидат физ.-мат. наук



И.Ю. Арапова