

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Головей Світлани Анатоліївни

**“ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА КОРОЗІЮ І НАВОДНЮВАННЯ
ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ТА ЇХ СІРКОВОДНЕВЕ КОРОЗІЙНЕ
РОЗТРИСКУВАННЯ”,**

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Актуальність роботи.

Велика частка нафти, яка видобувається у світі, містить сульфіді. Останні спричиняють сірководнева корозія та водневе окрихчення сталі. Як наслідок – зменшення ресурсу експлуатації та руйнування обладнання й трубопроводів у газонафтовидобувній та переробній промисловостях.

Відомі гіпотези сірководневої корозії сталі базуються на тому, що у сульфідвмісному середовищі на поверхні металу утворюється каталітично активний аніон $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{адс}}^-$, який сприяє процесам руйнування. Проте не враховується складність перебігу реакцій залежно від концентрації сірководню. Не враховується також виділення та адсорбція водню, що суттєво впливає на розвиток корозійно-механічного руйнування сталі. Відтак виявлення впливу сірководню на перебіг процесів корозії та її швидкість, наводнювання сталей залежно від структури є надзвичайно важливим питанням прогнозування на вибір марки металу для експлуатації в конкретному сірководневому середовищі. Тому дисертаційна робота Головей С.А., яка спрямована вирішення таких завдань, є актуальною.

Актуальність роботи підтверджується її спрямованістю на розв’язання таких науково-дослідних робіт, виконаних здобувачем у відділі корозійного розтріскування металів ФМІ НАН України, де дисертантка була виконавцем завдань у рамках теми відомчого замовлення Національної академії наук України “Вивчення процесів наводнювання сталей різної структури у

мінералізованих сірководневих середовищах з врахуванням дії механічних напружень” 2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U000124.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертаційної роботи Головей С.А. забезпечена багатостороннім аналізом наукової та науково-технічної літератури з корозії та корозійно-механічного руйнування сталі в сірководневому середовищі. Творчо проаналізовано сучасні гіпотези з сірководневої корозії та наводнювання сталей та, зокрема формування на металевій поверхні сульфідів феруму різного складу залежно від середовища та умов експлуатації. Визначено науково-технічну проблему та наведено перелік проблемних питань, а саме – впливу продуктів корозії та структури сталей на їх наводнювання, корозію та сірководневе корозійне розтріскування і запропоновано шляхи їх вирішення.

Достовірність отриманих дисертантом результатів і сформульованих висновків підтверджено використанням таких сучасних методів досліджень: методу циклічної вольтамперометрії для встановлення природи лімітуючих реакцій у сірководневих середовищах; вакуумної екстракції за підвищених температур для встановлення кількості адсорбованого сталями водню впродовж корозії та катодної поляризації; методу рухомої краплі для встановлення мікроелектрохімічної гетерогенності поверхні металу; метод сканівної електронної мікроскопії для металографічних досліджень. Це, а також обробка результатів досліджень дало змогу дисертанту одержати нові наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки.

Наукова новизна.

Наукову новизну становить низка одержаних наукових положень, закономірностей та залежностей, серед яких варто відзначити такі:

– запропонована розширена відома схема механізму впливу сірководню на корозію та наводнювання сталей, де враховано утворення на поверхні сульфідів різних за складом, які впливають на водневу перенапругу

та швидкість реакції рекомбінації атомів водню, що є передумовою абсорбції водню металами;

- встановлення того, що сульфід феруму переважно знижують перенапругу катодних процесів на армко залізі та сталях У8 і 45, спричиняючи збільшення об'єму виділеного за катодної поляризації водню;

- доведенні того, що вплив різних за складом сульфідів феруму на швидкість корозії залежить від структури сталей. Так, на армко залізі і сталі У8 вони переважно її зменшують, а на сталі 45 збільшують;

- ідентифікації окисно-відновних реакцій Сульфуру у лужному середовищі та встановленні лімітуючої стадії анодного та катодного процесів – відповідно хімічна реакція утворення полісульфідів і розряджання полісульфід-іонів з попередньою їх адсорбцією;

- встановленні того, що корозія сталей У8 і 45 у розчині NACE має виразковий характер, де глибина виразок зі збільшенням нерівноважності структури зростає, що супроводжується зростанням мікроелектрохімічної гетерогенності їх поверхонь.

Практичне значення дисертаційної роботи.

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

- створені наукові засади для створення методик діагностики сталей на предмет принадності до експлуатації в реальних сірководневих середовищах;

- створені методики діагностики корозійної тривкості сталей у сірководневому середовищі;

- позитивні результати випробування при оцінюванні роботоздатності втулок циліндрів штангових насосів за наявності у робочих середовищах сірководню (ТОВ «Універсальна бурова техніка») та для удосконалення методичних підходів до вибору матеріалів, що працюють у середовищах з різним вмістом хлоридів, сірководню та різного значення рН (ПрАТ «Конотопський арматурний завод»).

Оформлення дисертаційної роботи.

Автор у *першому розділі* ґрунтовно навела аналіз існуючих джерел науково-технічної інформації з питань. Зокрема наведено окисно-відновні реакції Сульфуру та Феруму у водних розчинах, що моделюють реальне сірководневе середовище. Зосереджено увагу на гіпотезах, які інтерпретують механізм дії сірководню на наводнювання, руйнування та сірководневе корозійне розтріскування сталей. Проаналізовано також масив даних із впливу структури сталей на їх сірководневе корозійне розтріскування. Зроблено висновки, які стали підставою для проведення комплексних досліджень із впливу сірководневого середовища на характер і швидкість корозії сталей різної структури. У *другому розділі* наведено характеристику використаних матеріалів, а саме армко залізо, сталі У8 та 45 та випробувальних середовищ. Детально описано методи, які використовували для досліджень, зокрема такі: метод вакуумної екстракції водню за підвищених температур; визначення опірності корозійному розтріскуванню за малої швидкості деформації; мікроелектрохімічні дослідження; електрохімічні та металографічні дослідження. Притім наведені схеми установок, що дає змогу відтворювати проведені дисертантом експерименти. *Третій розділ* включає результати досліджень окисно-відновних реакцій Сульфуру і Феруму в сульфідвмісних середовищах і вплив сірководню на швидкість корозії і перенапругу електродних процесів на армко залізі у хлорид- і -ацетатних середовищах з сірководнем. Наведено докази окиснення сульфід-іону на склографітовому електроді в межах потенціалів $-1,25 \dots 1,25\text{В}$ до вільної сірки з наступним утворенням полісульфідних аніонів. На електроді армко залізі показано, що сірководень збільшує швидкість корозії у хлорид- і хлорид-ацетатних розчинах в $\sim 6,0$ і $2,7$ рази відповідно і доведено перебіг реакції за катодного контролю. На основі отриманих результатів був обраний розчин $0,5\% \text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ для подальших досліджень. У *четвертому розділі* наведено аналіз результатів експериментальних досліджень впливу сульфідів на перебіг окисно-відновних процесів та наводнювання армко заліза, сталей У8 і 45 різної структури у хлоридно-ацетатному розчині. Запропоновано доповнену схему електродних процесів за корозії сталей у сірководневих середовищах реакціями утворення різних за складом сульфідів – піриту, троїліту і канзиту, які на думку дисертанта впливатимуть на швидкість реакції виділення водню,

зокрема на рекомбінацію його атомів. Наведено докази впливу структури сталей на швидкість окисно-відновних процесів у сульфідному середовищі. Велику частку досліджень приділено вивченню виділення водню на сталях і їх впливу на корозійний процес. *П'ятий розділ* включає результати досліджень із встановлення взаємозв'язку між корозією та наводнюванням сталей 45 і У8 різної структури у сірководневих середовищах і навантаженням на зразки. Показано, що в розчині NACE швидкість корозії, наводнювання та схильність до корозійного розтріскування сталі У8 є найвищою в мартенситі та найнижчою в перліті, тоді як для сталі 45 – найбільші для ферито-перліту та нижчими для сорбіту, трооститу і мартенситу. Наведені мікроскопічні дослідження поверхні зразків сталей У8 та 45 із різною структурою після корозії у розчині NACE для доказу, що корозія має виразковий характер, незалежно від структури. Показано значне зростання мікроелектрохімічної гетерогенності гетерогенності трооститної та мартенситної структури сталі У8, що вказує на локалізацію корозійних пошкоджень і несуцільність продуктів корозії. Доведено, що опірність сірководневому корозійному розтріскуванню досліджуваних сталей визначається, як ступенем наводнювання, так і локалізацією корозійних процесів, які можуть підсилювати дію один одного.

Дисертація написана у логічній послідовності за використання джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою роботи.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації викладено у 12 наукових публікаціях, в які входять 6 статей у наукових фахових виданнях України і 6 тез доповідей.

Дисертація Головей С.А. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі виявлення впливу сірководню на перебіг процесів корозії та її швидкість, наводнювання сталей залежно від їх структури.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Зауваження до дисертації.

1. До розділу 1.

Аналізуючи наукову й технічну літературу з питань корозійно-водневого та корозійно-механічного руйнування сталей у сірководневому середовищі, зокрема сучасні гіпотези, надто велика частка посилань на джерела до 1990 року – (37%), тоді як за останні 10 років – 24%.

До розділу 2.

1. Не аргументовано вибір для досліджень сталей У8 та 45.
2. У п.2.3 не зазначено авторство використаного “Методу вакуумної екстракції водню за підвищених температур”.

До розділу 3.

1. Не зазначено чим зумовлений вибір вольтамперних досліджень у межах потенціалів -1250...1250 мВ (с. 53). Адже, потенціали вірогідних електродних реакцій наведених на с.с. 24, 25, 52 є практично вдвічі меншими.
2. Чому дослідження проводили лише за 18 ± 2 °С? Адже, реальні умови експлуатації є в доволі широкому температурному діапазоні.

До розділу 4.

1. Не вказано як на поверхні армко заліза формували пірит, троїліт і канзит для фазового аналізу на дифрактометрі.
2. Наводячи залежність перенапруги виділення водню, його кількість за катодної поляризації від структури сталі та природи сульфідів феруму, не запропоновано причинно-наслідкових зв'язків.

До розділу 5.

1. На рис. 5.6. і в табл. 5.1 наведена електрохімічна гетерогенність поверхонь сталі У8, де спостерігається суттєва відмінність між перлітною, сорбітною, трооститною та мартенситною структурами після корозії у розчині NACE. Проте нема пояснень причин такого.

Загальні зауваження.

1. У списку використаних джерел неоднотипний запис назв журналів. Так, водночас із повною назвою журналів зустрічаються скорочені [14, 15, 17, 19, 50].
2. Зустрічається недотримання номенклатури у назві хімічних сполук: с.с. 52, 64, 73, 74, 76 полісульфіди (сульфіди) заліза замість феруму.

Висновки.

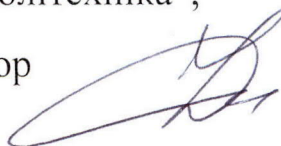
Зазначені вище зауваження не знижують позитивної оцінки дисертаційної роботи Головей С.А. Дисертаційна робота “Вплив сульфідів заліза на корозію і наводнювання вуглецевих сталей та їх сірководневе корозійне розтріскування” є завершеною науковою працею. За актуальністю, науковою новизною одержаних результатів і висновків, їх достовірністю та практичною значимістю, обсягом вона повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 до кандидатських дисертацій, а її автор – Головей Світлана Анатоліївна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за 05.17.14 – “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії”.

Офіційний опонент,

професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Національного університету “Львівська політехніка”,

доктор технічних наук (05.17.03), професор



О.І. Кунтий

Підпис проф. Кунтого О.І. засвідчую

Вчений секретар

Національного університету

“Львівська політехніка” професор




Р.Б. Брилинський