

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертацію Дацка Богдана Миколайовича “ Оцінювання ефективності металевих та лакофарбових покриттів для протикорозійного захисту сталей у сірководневих середовищах»

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

I. Актуальність теми дисертації

Сталі з підвищеним опором корозійному розтріскуванню – основний матеріал різних конструкцій у нафтогазовидобувній промисловості. Однак за використання у морських водах із вмістом сірководню, вони потребують різних методів протикорозійного захисту. У зв'язку із активним освоєнням шельфу Чорного моря з загальнодержавним запасом нафти і газу та відсутністю системних досліджень ефективності таких методів, актуальність дисертаційної роботи є безперечною.

II. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота Дацка Б.М. виконана у відділі корозійного розтріскування металів ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, де здобувач був виконавцем завдань у рамках фундаментальних держбюджетних тематичних планів Національної академії наук України: НД № 18, 26-2.52 “Розроблення технології захисту від корозії та корозійно-механічного руйнування металоконструкцій у сірководневих середовищах” (№ держреєстрації 0112U002777, 2012 - 2016 рр.).

III. Новизна і достовірність наукових положень

Наукові досягнення дисертації такі:

- розроблено і науково обґрунтовано новий електрохімічний графічно-аналітичний метод визначення граничних розмірів пошкоджень у покритвах анодного типу, на які ще розповсюджується їх протекторний захист.
- розроблено метод визначення напружень руйнування захисних покриттів на сталях за зміною електродного потенціалу зі зростанням навантажень у часі за сталої швидкості деформації;
- встановлено, що покритви на основі цинку починають руйнуватися за напружень більших границі текучості, а на основі алюмінію за менших;
- електрохімічним методом встановлено, що початковий період корозії покритву на основі алюмінію контролюється катодними процесами і характеризується більш ніж на порядок меншими швидкостями корозії в модельній морській воді, насиченій сірководнем модельній морській воді та в

3...5 разів меншими в хлорид-ацетатних розчинах, ніж за гравіметричних довготривалих випробувань;

- вперше визначено, що за довготривалої експозиції ($\tau > 24$ год) у модельній морській воді та хлорид-ацетатному розчині сірководень практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі за $pH = 2,7 \dots 6,4$;

- електрохімічним методом встановлено, що в сірководневих середовищах нерозчинні продукти корозії внаслідок недостатньої адгезії з поверхнею не забезпечують довготривалої пасивації електрометалізаційних та з розплаву цинкових покриттів;

- Виявлено, що зниження швидкості корозії цинкового покриття з розплаву в модельній морській воді і електрометалізаційного в хлорид-ацетатному розчині під час насичення їх сірководнем пов'язано із нетривалим впливом вихідних оксидних плівок на електродні процеси;

- вперше зафіксовано вплив сірководневих середовищ на захисні властивості епоксидних, поліуретанових та модифікованих алкідних лакофарбових покриттів, внаслідок чого зроблено висновок про доцільність використання у таких середовищах епоксидних покриттів.

Достовірність отриманих результатів ґрунтується на правильності проведення досліджень, використанні точних методик, великого об'єму теоретичних і експериментальних досліджень в лабораторних і дослідно-промислових умовах, застосування широкого спектру сучасних інструментальних методів аналізу. Значна частина наукових положень одержана вперше, їх достовірність і новизна сумнівів не викликають.

IV. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Наукові положення, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтовані. Кожний пункт наукової новизни підтверджений експериментальними дослідженнями. Переконливим доказом обґрунтованості наукових і технологічних положень, висновків є зацікавлення у продовженні досліджень властивостей захисних покриттів ТОВ «Йотунгард Україна», яке є офіційним представником норвезької фірми Jotun. У загальних висновках викладені найважливіші наукові положення, які забезпечують розв'язання важливої технологічної задачі. Не викликають сумніву рекомендації щодо практичного використання здобутих результатів. Відтак, дисертація Дацка Б.М. – це завершена в науковому і технологічному плані робота, а результати рекомендовані для промислового застосування.

Дисертація викладена на 154 сторінках і складається із анотації вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (199 найменувань) і 4 додатків.

Обсяг основного тексту дисертації складає – 120 сторінок.

У вступі обґрунтована актуальність теми, визначена основна мета та задачі досліджень, зв'язок роботи з науковими програмами, викладені наукові і практичні здобутки, вказаний особистий внесок здобувача.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу літератури з питань корозії сталей у морській воді та сірководневих середовищах та методів захисту від них, висвітлений стан проблеми, після чого поставлена мета досліджень. У кінці розділу визначені і обґрунтовані актуальні напрями досліджень і поставлені першочергові завдання.

У другому розділі наведена характеристика досліджуваних матеріалів, випробувальних середовищ та вибраних покриттів. Обґрунтована необхідність їх дослідження. Представлені методики досліджень корозійної тривкості, напружень руйнування, опірності корозійному розтріскуванню, водопоглинання та адгезії захисних покриттів.

Третій розділ містить результати дослідження впливу сірководню на корозійну тривкість анодних покриттів у модельній морській воді та хлорид-ацетатних середовищах. Автор охопив широкий спектр покриттів і факторів впливу на них. Предмет третього розділу складають об'ємні корозійні дослідження покриттів електрохімічними та гравіметричними методами у модельних розчинах за різного вмісту сірководню.

Виконавши цілий ряд досліджень із нанесеними покриттями на сталь 20 дисертант одержав важливі для теорії і, особливо, практики закономірності і залежності. Зокрема доказав, що для захисту сталей від корозії у морській воді за концентрації сірководню $15 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ можна використовувати як цинкові, так і алюмінієві покриття. За вищих його концентрацій тільки цинкові з розплаву та електрометалізаційні алюмінієві. Гравіметричним методом дисертант з'ясував ефективність захисту сталі металевими покриттями. Електрохімічними дослідженнями встановив, що утворення в сірководневих середовищах нерозчинних продуктів корозії з низькою адгезією, не пасивують поверхні цинкового покриття з розплаву. Вихідні оксидні сполуки на електрометалізаційному алюмінієвому покритті впливають на електродні процеси тільки на початку експозиції. Вони зменшують швидкість корозії більш ніж на порядок у ММВ та ММВ + H_2S і в 3...5 разів у хлорид-ацетатних розчинах. Проведено цілий ряд електрохімічних досліджень гальванопар сталь 20 – цинкові чи алюмінієві покриття. На основі одержаних експериментальних даних розроблено і науково обґрунтовано новий графічно-аналітичний метод визначення граничних розмірів пошкоджень у покриттях. Встановлено, що електрометалізаційний алюміній є ефективним протектором для захисту сталейних гальванопар.

У четвертому розділі представлені дослідження з визначення робото здатності покриттів в умовах механічних напружень та корозивних середовищ. Визначали граничні навантаження за яких цинкові та електрометалізаційні алюмінієві покриття починали руйнуватись. Цілим рядом досліджень встановлено, що напруження руйнування цинкового покриття з розплаву та алюмінієвого електрометалізаційного як в ММВ, так і

в ММВ насиченому сірководнем та в NACE становить 275 ... 320 МПа, 210 ... 250, відповідно. За напружень більших 270 МПа електрометалізаційне алюмінієве покриття втрачає адгезію до основи.

П'ятий розділ містить результати досліджень захисних властивостей лакофарбових покривів у сірководневих середовищах. Визначено вперше вплив сірководню на протикорозійні властивості епоксидних, поліуретанових та модифікованих алкідних лакофарбових покривів у хлорид-ацетатних середовищах. Наведені результати досліджень показали, що ефективним захистом від корозії за наявності механічних напружень є покрити на епоксидній основі.

V. Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях

Матеріали дисертації викладені у 15 наукових публікаціях, серед яких 8 у фахових наукових виданнях, одному патенті України та шість тез доповідей. Найважливіші положення дисертації обговорені на: Міжнародній конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів» (Львів, 2014, 2016, 2018); 6 - th International Conference on Corrosion Mitigation and Surface Protection Technologies (Egypt, Sharm El Sheikh 2017); I Міжнародній науково-технічній конференції «Повышение надежности и долговечности оборудования нефтегазовой и химической промышленности», (Бердянск, 2013); I Всеукраїнській науковій конференції «Теоритичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2017); відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України «Проблеми корозійно-механічного руйнування. Інженерія поверхні» (Львів, 2013, 2015, 2017).

Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що матеріали дисертації викладені в них у достатній мірі.

Автореферат з належною повнотою відображає основні положення дисертації.

VI. Значення одержаних результатів

Результати теоретичних й експериментальних досліджень стали теоретичною основою для удосконалення технології одержання ефективних гідроконструкцій.

Результати досліджень впливу сірководню на корозійну тривкість металевих та лакофарбових покривів у модельній морській воді та хлорид-ацетатних середовищах з сірководнем та без нього, можуть бути використані для покращення експлуатаційних характеристик і підвищення довговічності різних деталей, виготовлених із сталі 20.

Значна частина одержаних даних, закономірностей, кількісних залежностей є новими, представляє науковий інтерес і може бути використана для доповнення довідникової, а також навчальної літератури.

VII. Зауваження до дисертаційної роботи

До дисертаційної роботи, окремих її розділів можна висловити такі зауваження.

1. У роботі представлені приблизні товщини металевих покриттів від яких у значній мірі залежить їх корозійна тривкість. Не зрозуміло як її визначали.

2. Якість металевого покриття (адгезія, рівномірність по поверхні і таке інше) вельми залежить від підготовки поверхні, на яку його наносять. У роботі цьому питанню приділено дуже мало уваги.

3. Не досліджені властивості металевих покриттів, що впливають на їх захисну здатність (адгезія, поруватість, пластичність).

4. Товщина досліджуваних лакофарбових покриттів різна. Чи коректно за таких умов роботи порівняльну характеристику їх ефективності для протикорозійного захисту?

5. Не досліджено як впливає склад, та режими одержання (температура, час полімеризації) на корозійну тривкість лакофарбових покриттів.

6. Оскільки у сірководневому середовищі на поверхні металевих покриттів утворюються сульфідні, доречно електрохімічні дослідження проводити за перемішування розчину чи обертання електрода.

7. Інтерпретація результатів поведінки металевих покриттів у сірководневих середовищах, що базується на фазовому складі (стор.65), який представлений на основі результатів досліджень німецьких і російських вчених, не обов'язково відповідає дійсності у досліджуваних зразках, оскільки він у значній мірі залежить від конкретних режимів одержання.

Вказані зауваження не торкаються суті роботи, її наукового рівня, практичної цінності, а, здебільшого, способу представлення одержаних результатів.

Оцінюючи роботу Дацка Б.М. в цілому, необхідно підкреслити наступне:

- актуальність теми дисертації, її теоретичне і практичне значення – очевидні;
- достовірність і наукова новизна одержаних положень, закономірностей, кількісних залежностей, технологічних рішень сумнівів не викликають;
- практичне значення роботи полягає у визначенні напружень руйнування електрометалізаційних алюмінієвих, цинкових з розплаву та лакофарбових покриттів на сталі 20 у розчинах модельної морської води, насичених сірководнем модельної морської води та NACE; встановленні ефективності електрометалізаційних алюмінієвих покриттів. Одержані дані експериментальних досліджень дали можливість розробити рекомендації та технологічний регламент із застосування комбінованих покриттів для протикорозійного захисту металоконструкцій від сірководневої корозії для державного підприємства «Львіванткор» та ТОВ «Йотунгард Україна».

Вважаю, що за актуальністю, новизною, обсягом одержаних

результатів, їх практичною значимістю, обґрунтованістю наукових положень, висновків дисертація Дацка Б.М. « Оцінювання ефективності металевих та лакофарбових покривів для протикорозійного захисту сталей у сірководневих середовищах» відповідає вимогам: «Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника». Беручи до уваги викладене, рекоментую присудити Дацко Богдану Миколайовичу науковий ступінь кандидата технічних наук зі спеціальності 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії, оскільки автор його заслуговує.

Кандидат технічних наук (05.17.14),
зав. навчально-наукової лабораторії
кафедри хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка».



І.П. Мерцало

Підпис зав. лабораторії, к.т.н. Мерцало І.П. засвідчую

Учений секретар
НУ «Львівська політехніка», к.т.н., доц.



Р.Б.Брилинський