

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу Головей Світлани Анатоліївни “ ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА КОРОЗІЮ І НАВОДНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ТА ЇХ СІРКОВОДНЕВЕ КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ ”

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії”

Актуальність роботи

Механізм дії сірководню на інтенсивне наводнювання та пришвидшене руйнування сталей досліджувалося рядом вчених . В основі їх поглядів було утворення поверхневих каталізаторів $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{алс}}^-$, що сприяють цим процесам. Однак вони не пов’язують перетікання окисно-відновних реакцій з формуванням різних сульфідвмісних продуктів корозії, склад яких залежить від багатьох факторів. На сталях вони формуються внаслідок утворення спочатку нестійкого макінавіту (Fe_x+1S) з його подальшим перетворенням у пірит (FeS_2), троїліт (FeS) чи канзит (Fe_9S_8), що визначається в першу чергу концентрацією сірководню. Сульфідні можуть впливати на характер корозійних пошкоджень, виділення і абсорбцію водню та на подальший розвиток корозійно-механічного руйнування.

На газових родовищах України присутній сірководень, тому внаслідок корозії на поверхні металу можуть утворюватись сульфідні з більшим вмістом Сульфуру. Це свою чергу впливатиме на перебіг електродних процесів і відповідно на корозійно-механічне руйнування металів. Отже встановлення впливу сірководню на характер і швидкість корозії, та наводнювання сталей різної структури з врахуванням складу продуктів корозії є актуальним завданням для забезпечення належної роботоздатності обладнання в реальних робочих середовищах. Вивчення цих процесів може також знизити вимоги до сталей, що використовують в нафтогазовидобувній промисловості і розширити використання продукції вітчизняної металургійної промисловості.

Приймаючи до уваги вище сказане, вважаю, що робота Головей С.А. присвячена актуальній і важливій проблемі встановлення взаємозв’язку між швидкістю окисно-відновних реакцій та наводнюванням сталей різної структури за наявності на поверхні сульфідів заліза у хлоридно-ацетатних сірководневих середовищах та визначення їх опірності сірководневу корозійному розтріскуванню.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Роботу виконано 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” 2015-2017рр., № держреєстрації 0115U000124.

Ступінь обґрунтованості наукових положень.

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації Головей С.А., є достатньо обґрунтованими та добре апробованими шляхом досліджень методами циклічної вольтамперометрії за різних швидкостей розгортки потенціалу на потенціостаті IPC-pro, визначенням концентрації абсорбованого сталіями водню за корозії та катодної поляризації, визначення мікроелектрохімічної гетерогенності зразків методом рухомої краплі електроліту, з капіляра під час його переміщення, металографічними дослідженнями сканівним електронним мікроскопом EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350 та оптичним EPIQUANT. Достовірність кожного пункту наукових положень і результатів забезпечується застосуванням нових підходів, співставленням результатів розрахунків з роботами вітчизняних і зарубіжних дослідників та збіжністю результатів теоретичних прогнозів з експериментальними дослідженнями сучасними методами та дослідно-промисловою перевіркою.

Отже, дисертація Головей С.А. є завершеною науковою роботою з апробацією результатів, в якій розв'язано суттєву науково-технічного завдання – встановлення впливу сульфідів заліза на корозію та наводнювання вуглецевих сталей та визначення їх схильності до сірководневого корозійного розтріскування і основних факторів впливу на неї.

Структура та зміст дисертації

Дисертацію, що складається із анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, містить 12 таблиць та 45 рисунків, список використаних джерел (125 літературних посилань) та три додатки. Обсяг основного тексту дисертації відповідає об'єму для кандидатських дисертацій. Написано доброю технічною українською мовою.

Основний зміст дисертаційної роботи викладено у напрямку від опису та аналізу відомої літератури, присвяченої питанням щодо корозії і корозійно-механічного руйнування сталей у сірководневих середовищах, обґрунтування об'єкту та предмету дослідження, аналізу процесів корозійного руйнування у сірководневих середовищах через теоретичні дослідження, формулювання на підставі цих результатів робочих гіпотез і їх експериментальну перевірку і до практичного підтвердження отриманих результатів та формулювання висновків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок з науковими темами, сформульовано мету та завдання дослідження, Наведено вихідні дані до виконання роботи, визначено кваліфікаційні ознаки дисертації висвітлено наукову новизну та практичну значущість одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

В *першому розділі* проаналізовано та узагальнено літературні дані щодо корозії та корозійно-механічного руйнування сталей у сірководневих середовищах. Подано огляд досліджень по впливу сірководню на водневе окрихчення сталей. Розглянуто наявні гіпотези сірководневої корозії та наводнювання сталей. Вивчено умови формування різних сульфідів за корозії сталей. Проаналізовано можливі окисно-відновні реакції Сульфуру. На підставі виконаного аналізу літератури сформульовані основні завдання роботи і вказано низку малодосліджених проблем, що стосуються впливу продуктів корозії та структури сталей на їх наводнювання, корозію та сірководневе корозійне розтріскування.

На основі аналізу визначено напрями досліджень та сформульовані завдання роботи, які слід вирішити.

У *другому розділі* наведено дані про матеріали, випробувальні середовища, описано вимірювальну апаратуру та методики проведення експерименту.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень окисно-відновних процесів на поверхні армо заліза та склографіту у сульфідвмісних лужних середовищах.

Було показано, що залежно від агресивності середовища та хімічного складу і структури сталі, можуть утворюватись сірка, оксиди, сульфіді, а також полісульфіді заліза різного складу. Тому було вивчено окисно-відновні реакції Сульфуру і Феруму в сульфідвмісних середовищах і вплив сірководню на швидкість корозії і перенапругу електродних процесів на армо залізі у хлорид- і -ацетатних середовищах з сірководнем.

Було встановлено, що у 0,1 М розчині натрію сульфіді на склографітовому електроді окиснення відбувається за схемою $S^{2-} \leftrightarrow S^0 \rightarrow S_x^{2-}$ із сповільненою хімічною реакцією, а відновлення – за реакцією розрядження полісульфід-іонів з попередньою їх адсорбцією.

Показано, що у розчині лугу за $\sim E = -700$ та -500 мВ ($s = 5$ мВ/с) перетікають реакції окиснення заліза до Fe(II) та Fe(III) з подальшим утворенням гідроксидів.

За наводнювання електрода за циклічної вольтамперометрії пік анодного окиснення водню, що десорбує збігається з піком окиснення армо заліза до Fe(II), і це вносить методичні корективи у проведення експериментів з різною швидкістю розгортки потенціалу.

Сірководень збільшує швидкість корозії у хлорид- і хлорид-ацетатних розчинах в $\sim 6,0$ і $2,7$ рази відповідно і перетікає вона за катодного контролю. Наявність сірководню у ацетатних розчинах практично не впливає на швидкість електродних процесів, які визначаються анодними реакціями. На основі цих результатів розчин 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl був обраний для подальших досліджень, в якому швидкість виділення водню і корозії за відсутності сірководню найбільші.

Четвертий розділ роботи містить результати електрохімічних досліджень впливу сульфідів заліза і структури сталей У8 і 45 на швидкість окисно-відновних процесів та їх наводнювання у хлорид-ацетатних розчинах.

Запропоновано доповнити схему електродних процесів за корозії сталей у сірководневих середовищах реакціями утворення різних за складом сульфідів – піриту, троїліту і канзиту, які впливатимуть на швидкість реакції виділення водню, зокрема на рекомбінацію його атомів.

Армо залізо кородує за катодного контролю, сталь У8 зі структурами трооститу та сорбіту – анодного, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного. Корозія сталі 45 зі структурою трооститу протікає за змішаного катодно-анодного контролю, ферито-перліту – за анодного, а мартенситу та сорбіту – за катодного контролю. Формування на їх поверхні сульфідів заліза призводить до зміни природи лімітуючої стадії корозії: за формування на армо залізі піриту і троїліту вона перетікає за анодного, а канзиту – катодно-анодного контролю, за формування сульфідів на сталі У8 незалежно від структури корозія визначається анодними реакціями. За наявності на поверхні сталі 45 троїліту корозія перетікає за катодного контролю, а канзиту – анодного. За присутності піриту вона контролюється катодними процесами, а на трооститі – анодними.

Вплив сульфідів на швидкість окисно-відновних процесів залежить від структури сталей. На армо залізі пірит зменшує швидкість катодних і анодних процесів, канзит їх збільшує, а троїліт збільшує катодних і зменшує анодних. Утворення на поверхні сталі У8 сульфідів приводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних. Їх формування на сталі 45 призводить до зростання швидкості електродних процесів за винятком піриту на ферито-перліті і мартенситі, троїліту на ферито-перліті, де спостерігається зменшення ефективності катодних процесів і канзиту на сорбіті та трооститі, який зменшує ефективність анодних процесів.

На армко залізі сульфідні заліза збільшують об'єм виділеного і абсорбованого водню. На сталі У8 вони зменшують перенапругу катодних процесів на 10...40% та збільшують кількість виділеного водню. Незалежно від об'єму виділеного за катодної поляризації водню наводнюванню перліту та сорбіту найбільше сприяє троїліт, а канзит зменшує його для трооститу та мартенситу на 30...35%, що свідчить про неоднозначний вплив сульфідів на ці процеси. Пірит і троїліт на сталі 45 сприяють більшому її наводнюванню, ніж канзит. Найменше водню абсорбують троостит і мартенсит і сульфідні на це практично не впливають. Отже наводнювання армко заліза і сталей У8 та 45 визначається не лише їх структурою, але й природою сульфідвмісних продуктів корозії на поверхні.

У п'ятому розділі подано результати досліджень швидкості та характеру корозії і абсорбції водню сталями У8 і 45 різної структури у розчині NACE.

У розчині NACE швидкість корозії, наводнювання та схильність до корозійного розтріскування сталі У8 підвищується в ряді структур: перліт, сорбіт, троостит та мартенсит. Частка дифузійно-рухливого водню від сумарно абсорбованого досягає ~50...78%. Для сталі 45 швидкість корозії та наводнювання найбільші для ферито-перліту, а для сорбіту, трооститу і мартенситу менші на 30...50%. Частка дифузійно-рухливого водню у загальній кількості абсорбованого становить для ферито-перліту ~61...72%, сорбіту ~74...79%, трооститу ~61...75% і мартенситу ~52...85%

Мікроскопічні дослідження поверхні зразків сталей У8 та 45 із різною структурою після корозії у розчині NACE впродовж 96 год показали, що корозія має виразковий характер, незалежно від структури. Встановлено, що на поверхні сталі У8 середній розмір виразок 40...90 μm і найглибші вони на мартенситі (~250 μm), на сталі 45 їх середній розмір 50...65 μm та максимальні вони на трооститі (~200 μm).

Після корозії в сірководневому середовищі спостерігається суттєве зростання мікроелектрохімічної гетерогенності трооститної та мартенситної структури сталі У8 до 250...300 мВ, що свідчить про локалізацію корозійних пошкоджень та несучільність продуктів корозії. На сталі 45 вона збільшується до ~170 мВ для мартенситу і ~250 мВ для трооститу.

Схильність сталей У8 та 45 до сірководневого корозійного розтріскування найвища для мартенситу. Для інших структур сталі У8 вона зростає в ряду троостит, сорбіт, перліт, а сталі 45 – сорбіт ферито-перліт, троостит. Отже опірність сірководневого корозійному розтріскуванню цих сталей визначається, як ступенем наводнювання, так і локалізацією корозійних процесів, які можуть підсилювати дію один одного.

Новизна наукових положень, висновків і рекомендацій

В роботі викладено ряд нових наукових положень. Основним науковим здобутком можна вважати наступне.

Автором розширена відома схема механізму впливу сірководню на корозію та наводнювання сталей, яка враховує шари сульфідів, що впливають на адсорбцію водню металами.

Доведено про переважний вплив поверхневих сульфідів заліза на прискорення катодних процесів та збільшення виділення водню, в той час як процес наводнювання залежить від структури сталей та природи сульфідвмісних плівок на поверхні.

Встановлений вплив сульфідів на швидкість корозійних процесів для сталей з різними структурами: для армко заліза та У-9 вони переважно зменшують, а на сталі 45 – збільшують.

Визначенні основні окисно-відновні реакції Сульфуру у лужних середовищах.

Значення одержаних результатів для практики.

Отримані в роботі результати доводять суттєвий вплив структури сталей, що найбільш вживані в нафтогазовидобувній промисловості, на їх стійкість до корозійного розтріскування в сірководневих середовищах. За сукупністю властивостей сорбітна структура є оптимальною при застосуванні сталі У-8 та сталь 45.

Отримані результати знайшли своє підтвердження на двох підприємствах, а саме при оцінці у ТОВ «Універсальна бурова техніка» роботоздатності втулок циліндрів штангових насосів за наявності у робочих середовищах сірководню та при удосконаленні методичних підходів до вибору матеріалів, що працюють у середовищах з різним вмістом хлоридів, H_2S та рН у ПрАТ «Конотопський арматурний завод».

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації викладено у 12 працях. З них 6 статей у наукових фахових виданнях України і 6 тез доповідей у матеріалах міжнародних конференцій та симпозіумів.

Найсуттєвіші положення дисертації Головей С.А. було ґрунтовно апробовано при обговоренні на вітчизняних і міжнародних конференціях. Аналіз опублікованих праць свідчить, що вони повністю відображують основні результати та положення дисертації.

Автореферат за змістом тотожний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

Зауваження до дисертації

1. В роботі досліджено плівки сульфідів, які утворюються на поверхні сталей із різними структурами під час корозії в агресивному середовищі. Проте в роботі замало даних щодо характеристики цих плівок. Бажано було б описати їх товщину, щільність, пористість.
2. В роботі відсутні відомості щодо того, яким чином забезпечувалася відтворюваність стану поверхні сталей із плівкою сульфідів при проведенні подальших електрохімічних досліджень, наведених в розділі 5.
3. В розділі 5 в табл. 5.2 (результати розтріскування сталі У8 в розчині NACE) приводяться розрахункові дані щодо критерію схильності до корозійного розтріскування. Не зовсім зрозуміло як пояснюється той факт, що найменша схильність до корозійного розтріскування на сталі 45 і У-8 спостерігається для різних структур: для сталі 45 в структурі сорбіту (табл.5.5), а на сталі У8 – трооститу (таблиця 5.2).
4. В роботі інколи трапляються неточності або некоректні фрази.
 - На стор. 53 зазначається про якісну реакцію з барієм нітратом, тоді коли наводиться добуток розчинності для барію сульфату.
 - На цій же сторінці 54 в наводиться помилкова реакція, де потрібно не $S^{2-} + 2e^- = S\downarrow$, а навпаки $S^{2-} - 2e^- = S\downarrow$. Подібна помилка присутня і в реакції (3) із сіркою на стор. 55.
 - На стор. 59 є посилання на потенціали піків реакції окиснення в межах -650...-750 мВ, проте остання цифра не відповідає значенню на наведеному графіку.

- При описі графіка на рис. 3.7 (стор. 60) зазначається про те, що потенціали армко заліза в розчинах натрію гідроксиду та сульфїду практично однакові та складають близько -400 мВ. Але, виходячи із представлених кривих, різниця між потенціалами складає не менше, ніж 200-250 мВ, що чи навряд можна вважати однаковими. При аналізі катодних кривих цього рисунка, робляться посилення на область ($E = - 850$ мВ), яка на графіку відсутня.

Висновки

Дисертаційна робота Головей С. А. “ Вплив сульфїдів заліза на корозію і наводнювання вуглецевих сталей та їх сірководневе корозійне розтріскування” є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на високий науковий та практичний рівень роботи, яка загалом справляє дуже позитивне враження.

Одержані в роботі нові науково обґрунтовані результати в сукупності забезпечують розв’язання важливої задачі визначення чинників сірководневого корозійного розтріскування та процеси корозії і наводнювання вуглецевих сталей з плівками сульфїдів заліза.

За своєю новизною і актуальністю отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота задовольняє вимогам п.9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів”, що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор – Головей С.А. заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії”.

Офіційний опонент
Завідувач кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
доктор технічних наук, професор

О.Е.Чигиринець

Вчений секретар
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»



А.А. Мельниченко