

## ОТЗЫВ

*официального оппонента д.х.н., проф. Решетникова Сергея Максимовича на диссертацию Костицыной Ирины Валерьевны «Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.*

Проблемы физикохимии процессов, определяющих коррозионно-электрохимические свойства различных сталей, были и всегда будут актуальными, поскольку решение их имеет большое значение для надежной и безаварийной эксплуатации металлофонда во всех отраслях промышленного производства. Проблема надежности коммуникаций, технологического оборудования особо остро стоит в наиболее металлоемких производствах по добыче, транспортировке, хранению и переработке нефти, газа, продуктов на их основе.

Хорошо известно, что коррозионная стойкость, например, углеродистых и низколегированных сталей, определяется огромным количеством факторов. Отметим лишь некоторые из них: химический, структурно-фазовый состав сталей, наличие легирующих компонентов и примесей, состав и свойства реальной коррозионной среды, наличие в ней растворенных газов, а также отдельных видов бактерий. Эффективное использование сталей различного состава возможно только при наличии надежных сведений о физикохимии тех процессов, которые протекают при контакте металлических материалов с технологическими средами.

В связи с изложенным становится совершенно очевидной актуальность темы рассматриваемой диссертации.

Целью работы явилось установление закономерностей влияния химического состава и неметаллических включений на физикохимические процессы, определяющие коррозионную стойкость ряда конструкционных сталей в условиях, максимально близких к эксплуатационным.

Сформулированная цель работы была достигнута путем решения ряда задач, среди которых выделим такие;

- термодинамические равновесия в системе Fe-C-Cr, включая некоторые фазовые составляющие сталей в виде неметаллических включений, в электролитах, моделирующих среды нефтегазовых месторождений;
- взаимосвязь локальных коррозионных процессов с наличием неметаллических фаз;
- изучение влияния углекислого газа в коррозионных средах на поведение хромистых сталей;



- взаимосвязь химического состава сталей с процессами коррозии под влиянием сульфатвосстанавливающих бактерий.

Отметим сразу же, что поставленные цели в работе были достигнуты, а обозначенные задачи решены.

Представленная диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка и приложений. Общий объем работы – 147 страниц машинописного текста, 48 рисунков, 9 таблиц. В списке литературы 104 наименования научных публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Рассмотрим содержание работы по главам и разделам.

Введение посвящено анализу актуальности темы диссертации, характеристике целей и задач работы, формулированию положений, выносимых на защиту, обоснованию практической значимости результатов исследования.

Первая глава традиционно представляет собой литературный обзор, в котором описаны особенности состава сталей, используемых в нефтегазовом деле. Показано влияние легирующих компонентов и неметаллических примесей на коррозионные процессы.

Большое внимание уделено возможности использовать диаграммы Пурбэ для построения термодинамических моделей процессов, протекающих при коррозии сталей в различных электролитах, прогнозировать коррозионное поведение металлов и сплавов в конкретных условиях. Автором обращено внимание на то, что существенным фактором, влияющим на коррозионно-электрохимическое поведение сталей в реальных средах нефтедобычи, являются сульфат-восстанавливающие бактерии, продукты их жизнедеятельности.

На основании анализа литературных данных были обоснованы предположения о недостаточности тех термодинамических моделей и подходов, которые используются для объяснения и прогнозирования коррозионного поведения металлов и сплавов в сложных по составу коррозионных средах.

Вторая глава рассматривает объекты и методы исследования. Это восемь образцов сталей как углеродистых нелегированных, так и специальных хромистых, используемых в трубной промышленности. Характеристика металлических материалов была получена с помощью большого количества физических и физикохимических методов исследования. Это оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, рентгенофазовый анализ. Использовалась специальная методика контроля загрязнений, вызывающих снижение коррозионной стойкости сталей.

Коррозионные процессы изучались по потере массы образцов в автоклавной установке, где моделировались некоторые среды нефтедобычи. Испытания проводили также в реальных условиях на Самотлорском месторождении. Использовались также и электрохимические методы.



Отметим, что использование перечисленных методов, современного лабораторного оборудования обеспечило высокую надежность и достоверность получаемых результатов.

Особое место среди использованных методов исследования занимает метод анализа гетерогенных равновесий в сложных системах, широко применяемый и разработанный научным руководителем соискателя А.Г. Тюриным. Существенное отличие методики построения диаграмм «электродный потенциал – рН», использованной в работе, от аналогичных «классических» диаграмм, это максимально полное моделирование реальных систем «металлический материал-коррозионная среда». Построенные таким образом диаграммы Пурбэ для многокомпонентных систем учитывают взаимное влияние компонентов сплава, состава раствора на термодинамические характеристики электродного и химического равновесий. Это, в свою очередь, является основой для достоверных выводов о химической и электрохимической устойчивости металлических материалов. Использование такого метода является существенным достижением рассматриваемой работы.

Третья глава посвящена результатам исследования коррозионного поведения хромистых сталей в средах с повышенным содержанием углекислого газа, а также термодинамике системы  $\text{Fe}(\text{Cr}) - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Использовались марки стали с содержанием хрома от 1,5 до 13% масс. Температура испытаний и парциальное давление углекислого газа вполне соответствовали условиям эксплуатации этих сталей. Получено, что скорость коррозии стали 20Х13 практически не зависит от температуры, а сталей 26ХМФА и 15Х5М с ростом температуры падает. С помощью сканирующей зондовой спектроскопии объяснена причина этого, которая кроется в термодинамике образования соответствующих оксидных защитных слоев.

Опуская обсуждение логично построенного объяснения данных результатов, отметим, что в зависимости от температуры, парциального давления углекислого газа и содержания хрома в стали возможно образование защитных слоев, состоящих как из оксидов хрома (III), так и из смешанных оксидов железа (III) и хрома (III) со шпинельной структурой. Вполне достоверно объяснена и роль углекислого газа.

Исходя из принятой концепции многофакторного анализа диаграмм «потенциал – рН» были построены соответствующие диаграммы для систем  $\text{Fe} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Термодинамические выводы о роли  $\text{CO}_2$ , карбонатных слоев и оксидных пленок находятся в полном соответствии с экспериментальными данными.

Полученные результаты дали основание для разработки технических требований к химическому составу насосно-компрессорных труб, устойчивых в реальных агрессивных средах. Особо отметим, что согласно этим рекомендациям произведена опытная партия труб из стали 20Х13, успешно эксплуатирующихся на одном из предприятий Роснефти.

Одним из факторов, отрицательно влияющих на коррозионную стойкость сталей, в том числе и легированных, является наличие



коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). Этому посвящена четвертая глава.

Для выявления их роли и прогнозирования их влияния на коррозию сталей были построены соответствующие диаграммы «потенциал – рН» с учетом действия сероводорода, хлорида натрия, уксусной кислоты и наличия некоторых КАНВ. Равновесия в указанных системах достаточно сложные, отличаются многообразием продуктов. Тем не менее, автору удалось привести все это многообразие в определенную систему, а по построенным диаграммам прогнозировать роль и влияние КАНВ различной природы на коррозию сталей. Прямые коррозионные испытания, в том числе и на питтинговую коррозию, полностью подтвердили прогностические возможности термодинамического анализа. Отметим, что, с точки зрения развития теории коррозии, весьма значимым представляется результат о корреляции скорости питтингообразования и общей скорости коррозии в зависимости от содержания серы в сталях, а по сути- содержания сульфидов.

Пятая глава содержит результаты исследования коррозии трубных сталей в присутствии СВБ. Сразу же отметим, что это один из немногих примеров, когда электрохимические исследования проводятся в той же среде, где культивируются микроорганизмы. Именно поэтому данный раздел работы особенно информативен. Оказалось, что в среде Постегейта – С скорость коррозии исследованных сталей выше в присутствии СВБ, чем в бактериально чистой среде. Естественно все это связать с продуцируемым сероводородом. Далее, в зависимости от содержания хрома в стали, может наступить и замедление растворения электрода. Различные формы сульфидных образований, выполняющих либо тормозящую, либо стимулирующую роль, хорошо прогнозируются в результате анализа всех возможных равновесий с участием легирующего компонента хрома, сероводорода и воды при различных значениях рН. Построение такой E-pH диаграммы весьма информативно.

Заканчивая анализ диссертационной работы И.В. Костицыной, считаю необходимым еще раз подчеркнуть актуальность исследования, научное обоснование полученных результатов, в том числе теоретических выводов и технологических рекомендаций, достоверность и новизну сформулированных положений и выводов.

На основании изложенного считаю, что рассмотренная диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены некоторые фундаментальные задачи физикохимии сложных равновесий в системе «металлический материал сложного состава – электролит, содержащий коррозионно-активные компоненты». Не менее важен и технологический аспект результатов диссертации в части разработки регламента производства более коррозионно-стойких трубных сталей.

Диссертация характеризуется внутренним единством, а сформулированные в виде выводов научные результаты свидетельствуют о



личном вкладе автора в развитие физикохимии взаимодействия в системе «металл-электролит».

Теоретические аспекты работы, особенно в части детального рассмотрения возможных равновесий в системе «металл-электролит», могут быть использованы, в частности, при разработке учебных курсов в области электрохимии и коррозии металлов. Технологические аспекты, подтверждаемые актами внедрения, являются существенным дополнением к действующим регламентам производства насосно-компрессорных труб.

Таким образом, рассмотренная диссертация полностью соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного 24.09.2013 г.

Считаю необходимым высказать по рассматриваемой работе некоторые замечания.

Рассматривая влияние сероводорода на процесс коррозии ряда испытуемых сталей, автор использует результаты, полученные в МГУ под руководством профессора З.А. Иофа. Однако надо отметить, что, во-первых, в работах З.А.Иофа объектом исследования было железо высокой чистоты, а не легированные стали. Как следует из результатов диссертации, именно наличие хрома делает высокохромистую сталь мало чувствительной к сероводороду. Кроме того, в работах З.А.Иофа рассматривался анодный процесс, а также катодный, который ускоряется под влиянием  $H_2S$ , а не коррозия железного электрода. Поэтому простой перенос этих результатов на коррозию легированных сталей не правомерен.

При изучении электрохимического поведения хромистых сталей в части влияния СВБ, автор судит о торможении процесса по наклонам  $b_a$  линейных тафелевских участков, выбранных на анодных поляризационных кривых. Отметим, что теоретические модели анодного растворения, приводящие к вполне конкретным значениям  $b'_a$ , разработаны для индивидуальных металлов, а не сплавов. Поэтому в случае легированной стали трудно определить, к какому фарадеевскому процессу относится данный линейный участок поляризационной кривой. Наличие на катодных поляризационных кривых достаточно четких тафелевских участков дает возможность определить токи коррозии в среде Постегейта. На наш взгляд, это было бы более информативно в части влияния СВБ на скорость коррозии.

Диссертация написана хорошим научным языком, оформлена в соответствии с существующими требованиями. Однако в тексте встречаются пунктуационные ошибки, на некоторых рисунках электродный потенциал обозначен буквой «ф», на большинстве – буквой «Е». Целесообразно было бы в пределах одного текста использовать одно из них.

Отмеченные замечания ни в коей мере не влияют на положительную оценку диссертации, изложенную выше.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание. Опубликованные научные статьи и тезисы также полностью отражают содержание диссертации.

Все изложенное выше дает основание считать, что рассмотренная диссертация И.В.Костицыной вполне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
д.х.н, профессор кафедры  
фундаментальной и  
прикладной химии ФГБОУ ВПО  
«Удмуртский  
государственный университет»

Решетников Сергей Максимович

426034, г. Ижевск,  
ул. Университетская, 1.  
ФГ БОУ ВПО «Уд.ГУ»  
кафедра фундаментальной  
и прикладной химии.  
тел. 8(3412) 916-423  
сот. 8-912-856-62-77

Подпись профессора С.М. Решетникова заверяю  
Ученый секретарь ФГ БОУ ВПО «Уд.ГУ»

Н.Ф. Военкова

17 декабря 2014 г.

