

## О Т З Ы В

официального оппонента к.х.н. Е.В. Шарлай на диссертационную работу И.В. Костицыной "Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений", представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук

Диссертационная работа И.В. Костицыной посвящена исследованию коррозионно-электрохимического поведения целого ряда специальных сталей, широко используемых в изготовлении труб и сопутствующих компонентов, эксплуатируемых при транспортировке нефти и газа.

Актуальность темы определяется большой потребностью нефтегазового комплекса в первичных данных полевых и лабораторных коррозионных испытаний широко используемых в данной отрасли материалов, а также необходимостью теоретического обоснования наблюдаемых механизмов электрохимической и биокоррозии для вынесения рекомендаций по условиям эксплуатации газо- и нефтетранспортных труб и оптимизации химического состава спецсталей.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных литературных источников и приложений. Во введении кратко обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы, научная новизна, практическое значение, а также представлены основные положения, выносимые автором на защиту.

*В первой главе* на основе проведенного анализа литературных данных о проблемах эксплуатационной надежности трубопроводов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии делается вывод о необходимости изучения влияния химического состава, наличия неметаллических включений и сульфатвосстанавливающих бактерий на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей, применяемых для изготовления труб нефтяного сортамента.

*Во второй главе* приведено детальное описание использованных автором материалов, методик подготовки рабочей поверхности и выбранных методов исследования. Эти методы используются в рамках предложенного автором комплексного подхода к изучению механизма и скорости коррозии, который включает в себя изучение морфологии образцов, временной зависимости изменения массы образцов, вольтамперометрию и наблюдения структуры и химического состава поверхности материалов с помощью самых современных инструментальных методов исследования. Особо следует отметить статистическую значимость результатов измерений. В этой же главе детально описан авторский метод построения диаграмм Пурбэ для сложных многокомпонентных систем.

*В третьей главе* диссертации приведены результаты испытаний по установлению влияния содержания хрома и термодинамического моделирования системы Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Исследования проводили в диапазоне температур 100...200 °С в среде хлорида натрия, раствор которого насыщали углекислым газом в соответствии с предполагаемой областью применения образцов сталей 26ХМФА, 15Х5М и 20Х13. Обнаружено, что в целом повышение температуры способствует уменьшению скорости коррозии всех сплавов. Наиболее устойчивым оказался сплав 20Х13. Метод электронной микроскопии в сочетании с микроанализом показал в случае сплава 26ХМФА уплотнение слоя продуктов коррозии с повышением температуры, при этом

сама пленка продуктов состояла из оксидов железа и обеспечивала хорошую коррозионностойкость. Для сплава 15X5M автор предполагает наличие на поверхности окисленного сплава смешанной хромсодержащей шпинели, которая слабо защищает основной металл от дальнейшего воздействия коррозионной среды. Полученные результаты хорошо согласуются с предсказаниями расчетных диаграмм состояния Пурбэ систем Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при температурах 100, 150 и 200 °С.

**В четвертой главе** рассматриваются результаты термодинамического моделирования электрохимической устойчивости фазовых составляющих неметаллических включений, а также итоги лабораторных и полевых испытаний по установлению влияния состава и природы неметаллических включений на коррозионностойкость сталей Ст.3 и Ст.3сп. Установлено, что в кислых и щелочных средах термодинамически неустойчивы все возможные фазы системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, включая корунд. Силикаты кальция, напротив, устойчивы во всех средах, кроме сильнощелочных. По результатам термодинамического моделирования обнаружено, что сульфид марганца активно растворяется в кислых средах, содержащих сероводород. Сульфид кальция неустойчив во всей области pH и потенциалов и гидролизует до малорастворимого гидроксида кальция, тогда как родственный сульфид магния переходит в растворимую фазу, содержащую ионы Mg<sup>2+</sup>. В целом, скорость растворения сульфидных фаз КАНВ гораздо выше, чем оксидных, поэтому сделан вывод о предпочтительности начала локальной коррозии на сульфидах щелочноземельных металлов.

**В пятой главе** представлены результаты исследования склонности к бактериальной коррозии железоуглеродистых сплавов. Гравиметрия образцов показала, что скорость коррозии в среде СВБ для всех сплавов практически одинакова, единственным исключением явилась сталь 32Г2, для которой скорость коррозии была значительно превышена. Электрохимические испытания в среде Постгейта «С» позволили расположить сплавы в ряд неустойчивости по отношению к бактериальной коррозии 32Г2 > 26ХМФА-2 > 15Х5М.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы.

1. На странице 30 диссертации при описании теории электронных конфигураций приведена такая фраза: «Каждый атом хрома имеет на 3d-уровне некоторое количество свободных мест, что дает возможность ему поглотить пять электронов атома железа, переводя пять атомов железа в пассивное состояние». Не совсем ясен смысл этой фразы, в чем суть перевода в пассивное состояние железа?

2. В части описания использования установки Cortest отсутствует упоминание конкретного способа очистки поверхности предварительно обработанных образцов от продуктов коррозии.

3. Насколько, по вашему мнению, результаты испытаний на стойкость к питтинговой коррозии в модельной среде раствора трихлорида железа соотносятся с реальными условиями эксплуатации материалов? Однозначно ли то, что материал, показавший худший результат в таких жестких условиях будет реагировать на естественную среду подобным образом?

4. При исследовании влияния температуры на скорость коррозии были детально исследованы только три температуры и получены очень интересные данные, но правильнее было бы взять для исследования хотя бы пять температурных точек, поскольку три точки не позволяют делать однозначные выводы о температурной зависимости коррозионностойкости. Кроме того, хотя были получены на всех этапах

статистически значимые результаты, ни на одном графике не указаны «коридоры ошибок» для точек.

5. Ряд неустойчивости по отношению к коррозии при температуре 100 °С, приведенный на странице диссертации 71 не соответствует данным графика рисунка 14.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы. Научная новизна результатов, полученных диссертантом, не вызывает сомнений. Содержание работы в достаточной мере отражено в научных публикациях автора и обсуждено на конференциях и семинарах.

Можно заключить, что диссертация Костицыной Ирины Валерьевны «Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений» **удовлетворяет** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,  
доцент кафедры «Неорганическая химия»  
ФГБОУ ВПО НИУ ЮУрГУ,  
кандидат химических наук

  
Е.В. Шарлай  
**ВЕРНО**  
ВЕД. ДОКУМЕНТОВЕД  
О.В. ГРИШИНА

ФИО: Шарлай Екатерина Валерьевна  
Почтовый адрес 6454080. г. Челябинск, ул. с. Кривой, 79, к. 701 а  
Телефон: 8-351-267-93-01  
E-mail: sharlayev@rambler.ru