

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента Амежнова Андрея Владимировича на диссертационную работу Шibaевой Татьяны Владимировны «Исследование формирования неметаллических включений при внепечной обработке трубных сталей и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

### **Актуальность темы**

Повышение стойкости стальной металлопродукции против общей и локальной коррозии важно для многочисленных конструкций, работающих в атмосферных условиях, в морской воде, для трубопроводов тепловых сетей, внутрипромысловых трубопроводов (нефтепроводы и водоводы), систем водоснабжения и многих других видов. Основная особенность поведения сталей в таких средах – возможность развития коррозионных процессов по классическому электрохимическому механизму. Вопросам повышения коррозионной стойкости сталей, используемых для указанных конструкций и оборудования посвящено большое количество работ, однако на сегодняшний день нет единой точки зрения на оптимальный химический состав и микроструктуру сталей для обеспечения высокой коррозионной стойкости.

Не потеряли актуальности и вопросы влияния неметаллических включений, в том числе коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ), на коррозионную стойкость сталей. Даже на нефтепромысловых трубопроводах из сталей, поставляемых с гарантией чистоты по КАНВ, имеют место сквозные коррозионные повреждения в сроки меньше нормативных. Это свидетельствует об актуальности проведения исследований, направленных на разработку требований к сталям повышенной коррозионной стойкости для нефтепромысловых трубопроводов.

Отдельно стоит отметить, актуальность разработки экспрессной методики оценки коррозионной стойкости сталей, применяемых при

проектировании и строительстве трубопроводов. Так существующие и широко применяемые в настоящее время методики оценки коррозионной стойкости позволяют лишь качественно оценить уровень коррозионной стойкости металла против конкретных видов коррозионного разрушения, таким как водородное растрескивание, сульфидное коррозионное растрескивание, стресс коррозионное разрушение (HIC, SCC, SSC). Известно, что наиболее достоверные результаты оценки коррозионной стойкости трубных сталей могут быть получены в процессе промышленных испытаний, где экспозиция образцов происходит в эксплуатационных условиях. Однако натурные испытания имеют ряд недостатков, к которым в том числе относится длительность испытаний и условия испытаний. В связи с этим целесообразным и всесторонне обоснованным является проведение лабораторных коррозионных испытаний для оценки коррозионной стойкости сталей для нефтепромысловых и магистральных трубопроводов. Для оценки коррозионной стойкости сталей в лабораторных условиях широко используются электрохимические методы. Их главное достоинство заключается в том, что в ходе эксперимента проявляется влияние всех возможных факторов, влияющих на коррозионную стойкость стали, к которым относятся особенности химического состава, содержание примесей, загрязненность неметаллическими включениями (КАНВ), особенности микроструктуры, в том числе ее неоднородность, приводящая к образованию микрогальванопар.

Таким образом, актуальной является и задача разработки метода определения коррозионной стойкости трубных сталей, который будет также эффективен как продолжительные натурные испытания в реальных условиях эксплуатации, при этом будет экспрессным и простым в реализации.

Сказанным определяется актуальность диссертационной работы Шibaевой Т.В., целью которой было изучение влияния технологий внепечной обработки трубных сталей разного сортамента на формирование неметаллических включений, в том числе КАНВ, изучение влияния

оксидных и сульфидных неметаллических включений и микроструктуры на коррозионное поведение трубной стали 20КТ, используемой для нефтепромысловых труб, в хлоридсодержащих водных растворах и проведение анализа технологии внепечной обработки стали 20КТ для повышения ее чистоты по неметаллическим включениям.

**Объектом исследования** были образцы трубных сталей, отобранных на участках трубопроводов, различающихся технологией производства и способом прокатки: 19Г, 17ГС, 17ГСФ, 10Г2ФБЮ, 13Г1С-У, 20КТ. **Предметом исследований** было установление закономерностей формирования неметаллических включений при внепечной обработке трубных сталей и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения.

**Научная новизна диссертационной работы** определяется, сразу несколькими фактами. Однозначно установлено влияние на коррозионную стойкость стали 20КТ в хлоридсодержащих водных растворах структуры, загрязненности стали неметаллическими включениями и их состава. Указанные параметры зависят от технологии ковшевой (внепечной) обработки стали и режимов последующей температурно-деформационной обработки. Показано, что коррозионная стойкость падает в ряду сформированных в металле микроструктур: бейнитная → литая видманштеттова → феррито-перлитная → мартенситная. При этом сера усиливает этот эффект.

Интерес вызывают также разработанные методика коррозионных испытаний трубных сталей и экспресс-методика контроля чистоты трубных сталей по оксидным неметаллическим включениям, в том числе коррозионно-активным, с применением метода фракционного газового анализа.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что результаты диссертационной работы позволили провести корректировку технологии внепечной обработки стали 20КТ на ОАО «Волжский Трубный Завод» с

целью повышения чистоты стали по содержанию оксидных неметаллических включений, а также были использованы ПАО «Северсталь».

Кроме того, результаты диссертационной работы о влиянии различных типов включений и структур на коррозионную стойкость сталей были использованы ОАО «РосНИТИ» для повышения эксплуатационной надежности бесшовных нефтегазопроводных и разработки технологии их производства на предприятиях ПАО «ТМК».

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** определяется большим объемом выполненных экспериментов, применением современных стандартных методов исследования, согласованностью с известными экспериментальными данными других исследователей.

**Общая характеристика диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложений. Объем диссертации составляет 133 страницы текста, включая 35 рисунков и 22 таблицы. Список литературы содержит 145 источников.

**Во введении** дано разностороннее обоснование актуальности темы диссертации, четко сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость. Также приведены сведения о публикациях и перечислены конференции, на которых проведена достаточная апробация работы.

**В первой главе** проведен аналитический обзор литературы, подтверждающий актуальность выбранной темы диссертации. Хорошо составленный, структурированный литературный обзор показывает, что диссертант хорошо изучил существующие подходы к изучаемой им проблеме. При этом в обзоре представлены работы не только ведущих российских ученых, но и достаточно большое количество иностранных источников, большая часть которых опубликована за последние 5 лет. Детально представлен обзор по существующим сталям и эволюции требований, предъявляемым к ним в соответствии с различными стандартами. Подробно рассмотрены основные виды коррозионных

повреждений трубопроводов, а также влияние различных компонентов транспортируемых сред на развитие коррозионных процессов. Представлены основные методы оценки коррозионной стойкости трубных сталей. Показано, что электрохимический метод является экспрессным и позволяет провести качественную и количественную оценку коррозионного поведения металла.

**Во второй главе** подробно описаны исследуемые марки трубных сталей, а также использованные методы исследования. Наибольший интерес представляет метод фракционного газового анализа (ФГА). Показана возможность его использования для оценки чистоты стали по оксидным неметаллическим включениям. Представлены результаты металлографических исследований структуры и неметаллических включений методом оптической микроскопии и состава неметаллических включений методом электронной микроскопии и локального рентгено-спектрального микроанализа. Показано, что результаты ФГА хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии.

**В третьей главе** проведен детальный анализ влияния структурных характеристик сталей на их коррозионную стойкость. Для оценки коррозионной стойкости сталей была использована разработанная электрохимическая методика. Отработка методики потребовала проведения ряда вольтамперметрических измерений с различными скоростями развертки и различной концентрацией NaCl.

По результатам испытаний стали 20КТ различных плавок однозначно установлена зависимость скорости коррозии от содержания оксидных неметаллических включений, с увеличением которого возрастает и скорость коррозии. Дополнительно проведено исследование влияния сульфидных включений на коррозионную стойкость, установлено, что увеличение содержания серы до 0,048% масс. приводит к ускорению протекания коррозионных процессов на 83%. При оценке влияния типа микроструктуры стали 20КТ на коррозионную стойкость выявлено, что бейнитная и литая

видманштеттова (феррито-перлитная) микроструктура менее склонна к протеканию коррозионных процессов. Наиболее неблагоприятной с точки зрения коррозионной стойкости является мартенситная микроструктура стали. Достоверность полученных результатов подтверждается дополнительно проведенными экспериментами по длительной (340 ч) выдержке образцов в коррозионной среде.

**В четвертой главе** представлен эффект промышленного опробования и внедрения разработанных методов и основных научных результатов, полученных в ходе выполнения работы. Подтверждена перспективность использования метода ФГА для анализа загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями. С помощью указанного метода проведен анализ технологии внепечной (ковшевой) обработки стали 20КТ и даны рекомендации по ее оптимизации. Внедрение рекомендаций по количеству вводимого силикокальция, времени и интенсивности продувки расплава аргоном в условиях ОАО «Волжский трубный завод» позволило в значительной степени повысить чистоту стали 20КТ по оксидным неметаллическим включениям. Показано, что разработанный и используемый в работе метод (ФГА) оценки загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями является в 10 раз более представительным, чем используемые в настоящее время металлографические методы.

Работа прошла достаточную апробацию: основные результаты опубликованы в журналах из перечня ВАК, доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. Диссертация написана и оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

К работе имеются следующие замечания.

1. Стр. 10, некорректно соотнесены классы прочностей «К» и «Х». Так автор утверждает: «Согласно таблиц 1 и 2 классы прочности российского и

американского стандартов соотносятся следующим образом: K52 (X56), K56 (X65), K60 (X70), K65 (X80).» Однако из таблиц 1 и 2 следует, что класс прочности K52 по значениям временного сопротивления ближе к классу прочности X60, класс прочности K56 и K65 и вовсе отсутствуют в таблице.

5. Стр. 27, здесь и далее на протяжении всей диссертационной работы, в том числе в выводах к отдельным главам и общих выводах к работе, некорректное обозначение методики контроля КАНВ, как методики ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина» (методика ЦНИИчермет). По всей видимости речь идет о контроле коррозионно-активных неметаллических включений по методике ОАО «Северсталь» и института НИФХИ им. Л.Я.Карпова: «Методика оценки степени загрязненности. коррозионно-активными неметаллическими. включениями». Указанная методика была разработана при участии специалистов ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», однако никогда не принадлежала ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина».

3. На стр. 37 вероятно допущена ошибка: реакция (4) не отличается от реакции (5).

4. На стр. 56, рис. 4 б, приведен пример результата ФГА анализа по определению типа оксидных включений в зависимости от характеристических температур для каждого оксида, однако современная технология обработки жидкой стали характеризуется многообразием присадочных материалов, вводимых в сталь с целью как модификации неметаллических включений, так и улучшение качественных характеристик сталей, в частности помимо традиционных кальцийсодержащих материалов, широко применяются материалы содержащие РЗМ и цирконий, которые также участвуют в образовании комплексных оксидных неметаллических включений. Отдельно стоит отметить, что современная металлургия, особенно электросталеплавильное производство, характеризуется использованием в качестве основного шихтового материала лома, который зачастую загрязнен такими примесями, как свинец, олово, сурьма и др.

Указанные примеси также могут входить в состав оксидов, изменяя при этом их термодинамические характеристики, в том числе температуры начала плавления. В связи с этим возникает вопрос, имеются ли в используемом программном обеспечении «OxSeP» данные по оксидам более сложного состава? Есть ли границы применимости указанной программы? Кроме того, из рис 4б видно, что температурные значения для большей части оксидов перекрываются, так практически для всех представленных вариантов оксидов температура начала растворения следующего меньше, чем температура окончания растворения предыдущего оксида. В связи с чем возникает вопрос корректности отнесения тех или иных пиков к определенному виду оксида.

5. На стр. 58, таблица 5, не даны пояснения к отнесению сталей к разным поколениям. Так, к примеру, стали марок 19Г, 17Г1С и 17ГСФ характеризуются одинаковыми технологиями производства, однако первые две стали отнесены к условно первому поколению, а сталь марки 17ГСФ отнесена к стали условно второго поколения.

6. К недостаткам работы следует отнести отсутствие подтверждения адекватности разработанной методики результатами натурных испытаний или данными о реальном сроке эксплуатации.

7. В тексте главы 3 и выводах к ней (вывод 3), автор пишет, что «Установлено более отрицательное влияние сульфидных включений по сравнению с оксидными на коррозионную стойкость сталей.». Данный вывод основан на определении тока коррозии металла в области активного анодного растворения, характеризующего начальную стадию растворения, и является не подтвержденным и противоречащим литературному обзору и реальной ситуации. Известно, что большая часть труб произведенных в 70-80-е годы и ранее, характеризовались повышенным содержанием серы (от 0,035 до 0,040% масс.), при этом часть из них эксплуатируется по сей день, а у большей части из них срок эксплуатации составлял 30 лет и более.

8. На стр. 101 приведен рис 32, диаграмма содержания кислорода, в том числе в оксидных включениях, однако не понятно с чем связана столь



значимая разница (более чем в 2 раза) по содержанию включений, отнесенных по результатам ФГА к  $Al_2O_3$  для вариантов сталей №2 и №5 при том, что технология производства указанных сталей не отличалась, кроме того, согласно Приложению 1 химический состав указанных сталей характеризуется примерно равным содержанием алюминия (для образца 2 – 0,015% масс, для образца №5 – 0,014% масс.).

9. Термодинамический расчет количества восстановленного кальция из шлака (раздел 4.2, стр. 97-99) представлен очень кратко, в результате чего возникает ряд вопросов:

9.1 Приводятся формулы для равновесного состояния реакций восстановления  $CaO$  из шлака и последующий расчет, однако сами методики не приводятся, отсутствует баланс масс;

9.2 Для реакций (16)-(18) автор приводит значения  $\Delta G^0$ , однако не дает ссылку на источник;

9.3 Непонятно каким образом определялись активности компонентов шлаковой смеси, в том числе  $CaO$ .

10. В Приложении 1, химический состав сталей, не указана размерность представленных величин. Также отсутствуют данные по определению содержания кальция, с учетом того, что автором количественно оцениваются кальций-содержащие неметаллические включения, в том числе предлагаемым методом ФГА для оценки загрязненности сталей неметаллическими включениями, а часть сталей обрабатывалась кальций-содержащими присадками (10Г2ФБЮ, 13Г1С-У) и силикокальцием марки СК30.

Сделанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертации Т.В. Шибяевой, которая является законченным научным исследованием. Представленная работа полностью соответствует требованиям, сформулированным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени

кандидата наук, а сам автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Старший научный сотрудник  
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»  
кандидат технических наук



А.В. Амежнов

Амежнов Андрей Владимирович, кандидат технических наук, специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» и 05.16.02 – «Metallургия черных, цветных и редких металлов».

Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2;

Тел.: +7 (903) 687 20 07

Email: amejnov@mail.ru

Подпись Амежнова А.В. заверяю:



Ученый секретарь

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»

кандидат технических наук



Москвина Татьяна Павловна