

УДК 620.193.8

А.М. Коган¹, Е.В. Николаев¹, А.В. Голубев², А.Б. Лаптев¹, Д.А. Мовенко¹

ЭТАПЫ БИООБРАСТАНИЯ И КОРРОЗИИ СТАЛИ В ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94

Представлен анализ биообрастания и коррозии стали в черноморской воде методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) и профилометрии после их экспозиции в Геленджикском центре климатических испытаний в течение 10, 30, 40 и 60 дней. В результате работы установлено, что наибольшее влияние на коррозионное разрушение поверхности образцов стали 20 оказывают организмы вида беспозвоночных – морские губки класса Calcispongiae. Морские губки в процессе жизнедеятельности выделяют большое количество углекислого газа, что вызывает локальное снижение pH морской воды, выпадение солей жесткости и приводит к образованию гальванопар на поверхности стального образца и ускорению его электрохимической коррозии.

Ключевые слова: биокоррозия, микроорганизмы, морские губки, натурные климатические испытания.

А.М. Коган¹, Е.В. Николаев¹, А.В. Голубев², А.Б. Лаптев¹, Д.А. Мовенко¹

STAGES OF BIOFOULING AND CORROSION OF STEEL IN THE BLACK SEA WATER

The paper presents the analysis of biofouling and corrosion of steel in the black sea water by methods of RSMA and profilometry after their exposure to the Gelendzhik center of climatic tests for 10, 30, 40 and 60 days. As a result of the work, it was found that the greatest influence on the corrosion destruction of the surface of steel 20 samples is exerted by organisms of the invertebrate species – marine sponges of Calcispongiae class. Marine sponges in the process of life emit a large amount of carbon dioxide, which causes a local decrease in the pH of sea water, loss of hardness salts, which leads to the formation of galvanopairs on the surface of the steel sample and accelerate its electrochemical corrosion.

Keywords: corrosion, micro-organisms, sponges, full-scale climatic testing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» [State budgetary educational institution of higher education «Ufa State Petroleum Technological University»]; e-mail: info@rusoil.ru

Введение

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии являются одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за ряда нерешенных проблем борьбы с коррозией. Ежегодно в результате коррозии промышленность теряет сотни тысяч тонн металла. Это является наиболее актуальным в промышленно развитых странах с большим металлофондом в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. Экономические убытки от коррозии металлов огромны. Только

из-за подземной биокоррозии железных труб, например, США теряют ежегодно от 500 млн до 2 млрд долларов. Убытки от биокоррозии железных дорог в Германии достигают ежегодно 50 млн евро [1, 2].

Проблемы стойкости материалов в естественных природных средах невозможно решить без учета влияния биологических факторов [3, 4]. Биодеструкция – это процесс разрушения материала под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов или изменения состава окружающей среды при их метаболизме.

Вопросам биокоррозии и биоповреждения материалов уделяется достаточно много внимания, разработаны основные подходы к борьбе с биоповреждениями материалов. В работах [5–7] отражены основные подходы к влиянию поверхностного потенциала поверхности, ингибиторов коррозии, лакокрасочных и гальванических покрытий на развитие локальных видов коррозии, что дает понимание механизмов биокоррозии металлов [8–12]. Наиболее разрушительно для материалов воздействие тропического климата в экваториальных и субэкваториальных районах. Тропический климат характеризуется повышенной относительной влажностью воздуха, высокой температурой воздуха и большим количеством солнечной радиации на протяжении всего года. Эксплуатация техники в тропических регионах затруднена из-за влияния высокой температуры и влажности воздуха, коррозии металлов и сплавов под воздействием морских аэрозолей, повреждений микроорганизмами-биодеструкторами и климатического старения материалов.

Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах являются стратегическими направлениями развития материалов и технологий [13].

Материалы и методы

Исследования проводились в морской акватории, прилегающей непосредственно к территории Геленджикского центра климатических испытаний (ГЦКИ), предназначенной для проведения климатических испытаний образцов, узлов, элементов конструкций в естественной морской среде Черного моря на глубинах до пяти метров, а также позволяющей изучить комплексное влияние естественно воздействующих факторов на изменение параметров, свойств и характеристик материалов и изделий при их эксплуатации. Экспозиция образцов проводилась с августа по сентябрь 2018 г.

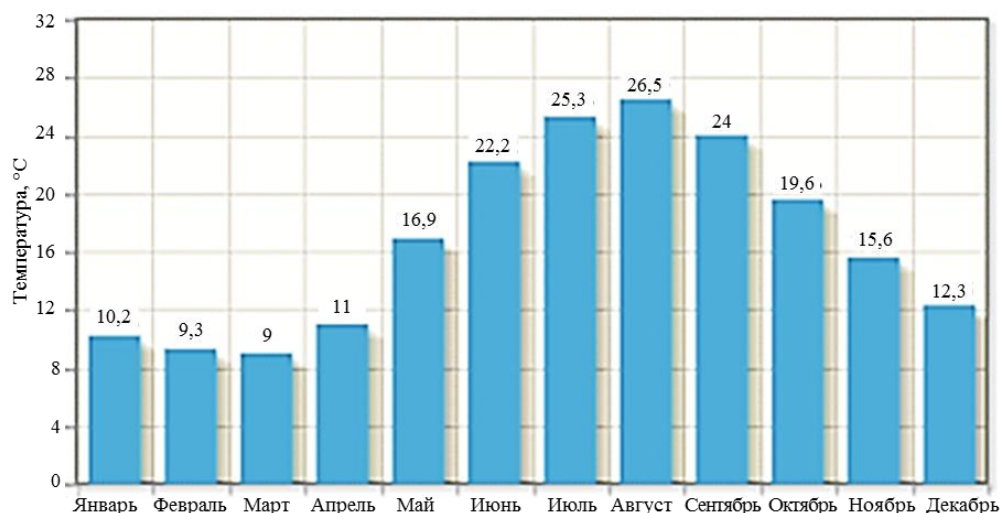


Рис. 1. Температура воды в Геленджикской бухте в течение года

Для оценки влияния микроорганизмов на сталь 20 проведена экспозиция образцов в течение 10, 30, 40 и 60 дней в условиях воздействия морской воды, показатели

которой приведены в табл. 1. Средняя температура воды Черного моря по месяцам приведена на рис. 1. Поверхность стальных образцов перед экспонированием обрабатывали методом плоского шлифования до $R_a=1,6$ мкм (6 класс шероховатости). Из многочисленных исследований известно, что металлы наиболее подвержены деструкции в водных средах по причине интенсивной электрохимической коррозии, которая дополнительно усиливается микроорганизмами [4].

Таблица 1

Среднегодовые показатели воды Черного моря

Показатель	Соленость, %	Растворенный кислород, мл/л	pH
Пределы колебаний	16–18	8–12	7,5–8,5

Состав среды (основные соли в морской воде) – содержание, в %:

Хлористый натрий	77,8
Хлористый магний	10,9
Сернокислый магний	4,7
Кальций	3,6

Профилометрия поверхности образцов проведена на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS3100 при увеличении $\times 50$ (площадь поля зрения 1920×2560 мкм) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287–2014. Съёмка изображений проведена в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Восстановление моделей поверхности и компьютерная обработка с целью удаления шумов проведена с применением программы LEXT-OLS3000.

Исследование микроструктуры поверхности образцов шифра ГМ (Г – Геленджик, М – металл), а также определение локального химического состава образцов ГМ проведены на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром X-Max, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 1,5 нА. Определение локального химического состава образцов ГМ проведено методом качественного электронно-зондового анализа в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Результаты и обсуждение

На рис. 2–5 приведены модели образцов с изображением поверхностей, представленных в топографической цветовой кодировке. Величина арифметического среднего отклонения оцениваемого профиля R_a для оценки шероховатости поверхности рассчитана для каждого образца по результатам 10 измерений и приведена в подписях к рисункам.

Так, рис. 2 иллюстрирует, что через 10 дней экспозиции профиль поверхности не имеет ярко выраженных коррозионных повреждений. Наблюдаются участки с высоким профилем по отношению к другим, выделенные красным цветом. Следовательно, зарастание поверхности относительно равномерное. Средняя высота неровностей профиля на первом этапе составляет 4,7 мкм.

На топографической схеме поверхности образца после 30 дней экспозиции (рис. 3) заметен рост неровностей, средняя высота которых составляет уже 9,2 мкм. Поверхность образца делится на катодные и анодные зоны, имеющие четкую границу.

После 40 дней экспозиции (рис. 4) наблюдаются многочисленные локальные коррозионные повреждения, которые в совокупности ведут к выравниванию профиля поверхности, что подтверждается отсутствием четких границ между анодными и катодными зонами. Средняя высота неровностей уменьшается до 5,7 мкм.

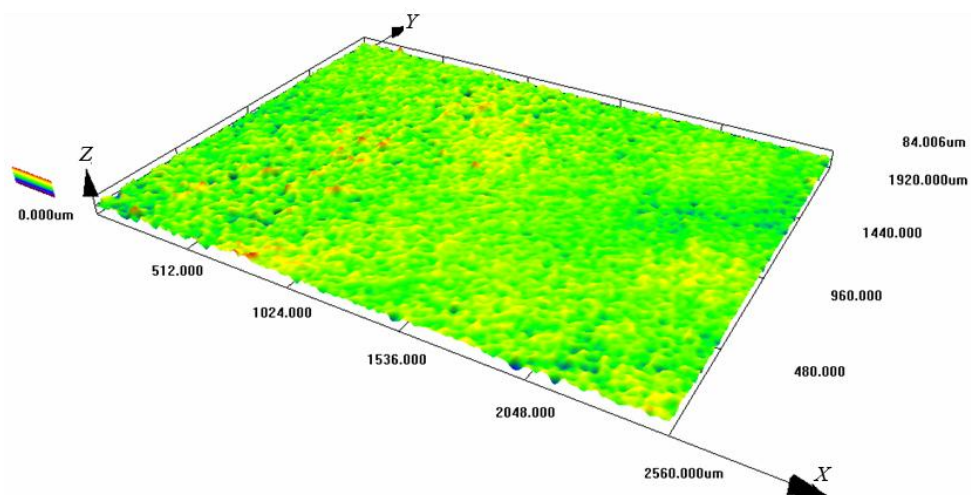


Рис. 2. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ1 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 10 дней: шероховатость $R_a=4,7$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

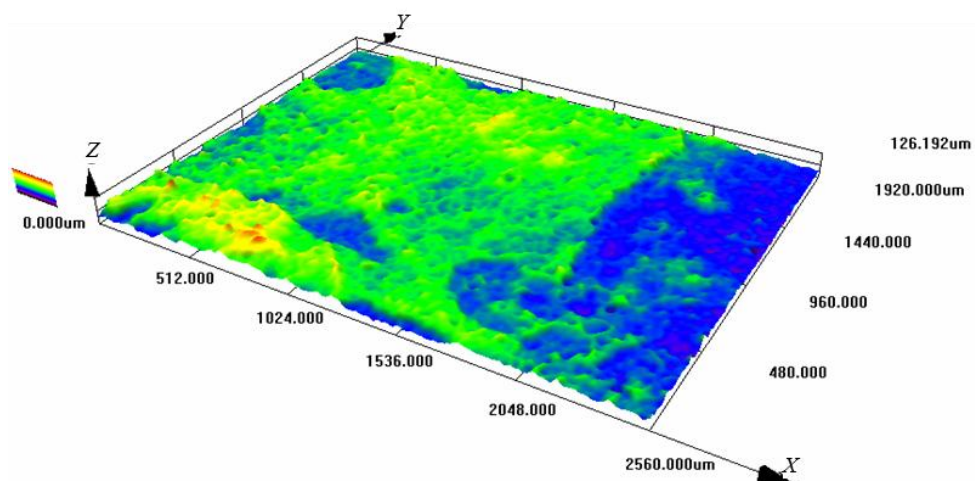


Рис. 3. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ2 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 30 дней: шероховатость $R_a=9,2$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

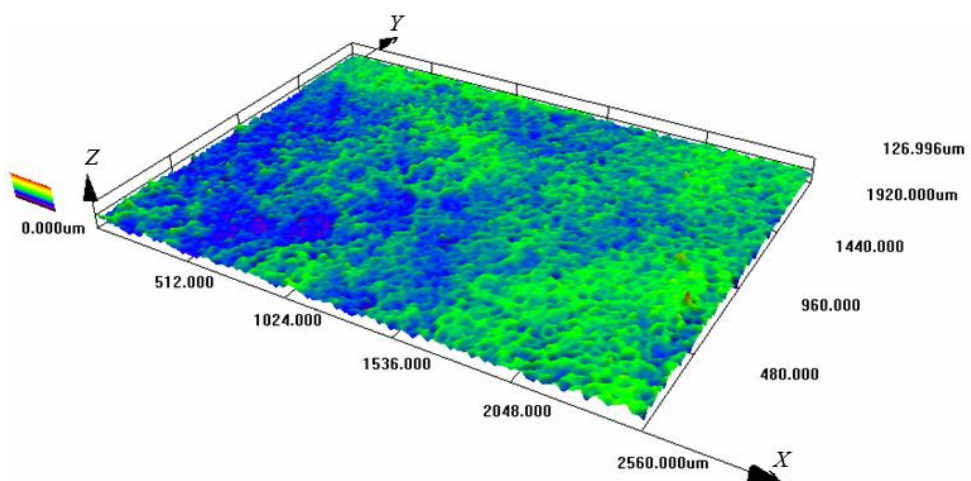


Рис. 4. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ3 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 40 дней: шероховатость $R_a=5,7$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям).

На рис. 5 видно, что средняя высота неровностей практически не изменилась по сравнению с выдержкой в течение 40 дней и составляет 5,5 мкм. Однако внешний вид отложений несколько отличается от отложений на образце ГМ3 – после 60 дней выдержки поверхность обросла более плотным и равномерным слоем. При этом коррозия металла протекает в меньшей степени, а именно – идет сплошная равномерная коррозия, которая не представляет опасности. Однако в местах отсутствия отложений наблюдаются локальные коррозионные поражения, вызываемые метаболизмом губок и бактерий. Скорость коррозии в местах отсутствия отложений выше, чем на поверхности под биопленкой.

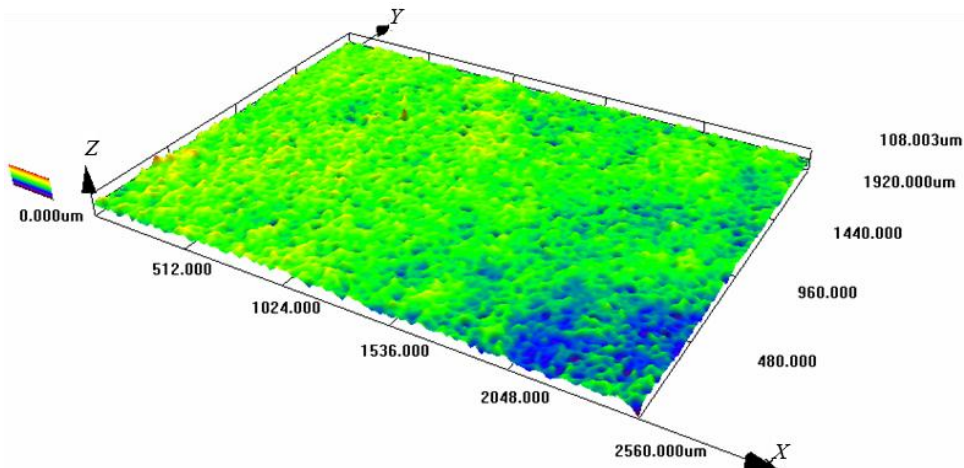


Рис. 5. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ4 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 60 дней: шероховатость $R_a=5,5$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

Первыми на поверхности образца поселяются губки, которые имеют достаточную силу сцепления с поверхностью (рис. 6). Большинство губок отфильтровывают мелкие пищевые частицы из воды, которая протекает через их тело [14, 15]. Размеры частиц обычно находятся в пределах от 1 до 50 мкм, но могут быть еще меньше [16]. Удалению из тела губки подлежат непереваренные остатки пищи, а также неорганические частицы, попавшие в губку с током воды [17]. Кроме того, с током воды губка выводит из своего тела токсичные вещества и продукты метаболизма, углекислый газ [18]. Результатом жизнедеятельности губки является локальное подкисление поверхности и образование анодных и катодных зон (рис. 7).

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 1–3, приведены в табл. 2.

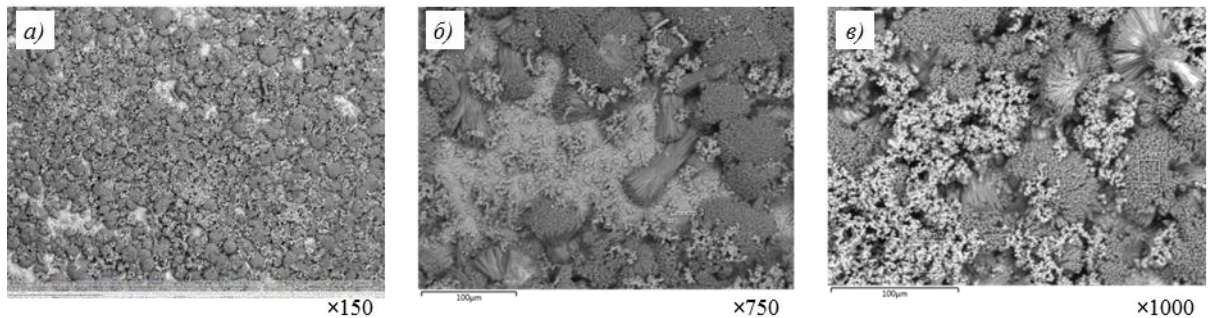


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца ГМ1 после экспозиции в течение 10 дней

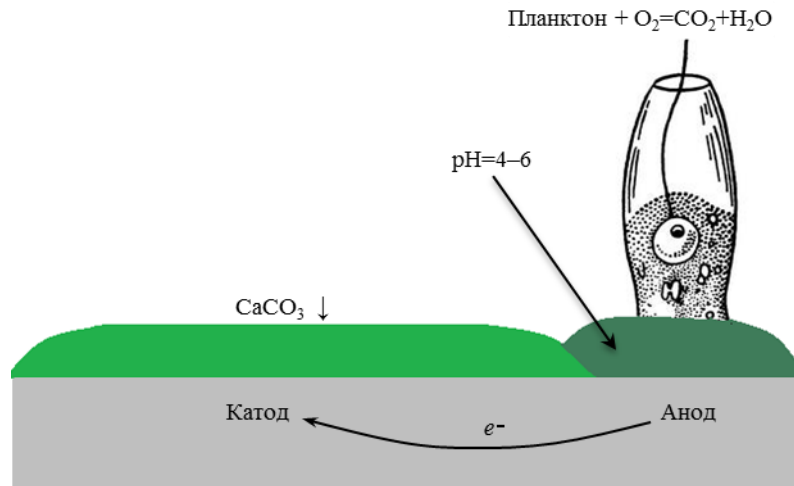


Рис. 7. Результаты жизнедеятельности губки на поверхности образца

Таблица 2

Химический состав отложений в спектрах 1–3

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)							Σ
	C	Ca	O	Fe	—	—	—	
1	18,63	44,72	34,78	1,86	—	—	—	100
	5,07	67,57	20,28	3,37	3,71	—	—	
2	Ca	O	Fe	Si	Cl	—	—	100
	5,07	67,57	20,28	3,37	3,71	—	—	
3	Ca	O	Fe	Cr	Cl	Mg	Mn	100
	4,57	28,96	42,68	7,62	8,53	4,57	3,05	

На основании данных, полученных со спектров 1 и 2, можно сделать вывод, что на рис. 6, в (спектр 1) наблюдается зарастание поверхности образца отложениями нерастворимых солей жесткости (солей кальция – CaCO_3 , CaSO_4), а также продуктов коррозии стали – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (спектр 2). Таким образом, первые 10 дней экспозиции характеризуются образованием продуктов коррозии стали на поверхности образца, а также образованием отложений солей кальция на катоде, где начинают расти губки, которые выделяют кислоту, снижая pH среды.

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 4–10, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав отложений в спектрах 4–10

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)								Σ
	Fe	Cl	O	—	—	—	—	—	
4	17,28	9,87	72,84	—	—	—	—	—	100
	5,88	70,59	23,53	—	—	—	—	—	
5	Ca	O	Fe	—	—	—	—	—	100
	5,88	70,59	23,53	—	—	—	—	—	
6	C	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	17,42	36,36	40,91	3,03	2,73	—	—	—	
7	C	Ca	O	Fe	Mg	P	S	Cl	100
	37,80	11,02	23,62	2,99	5,51	3,46	2,99	12,60	
8	Cr	Ca	Fe	—	—	—	—	—	100
	26,11	6,01	67,89	—	—	—	—	—	
9	Si	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	15,59	9,83	50,85	15,25	8,47	—	—	—	
10	C	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	42,16	6,72	28,99	3,69	18,45	—	—	—	

Спустя 30 дней экспозиции образцов на поверхности наблюдается разнообразие форм и химического состава отложений. Имеются нетронутые участки стали, о чем свидетельствует спектр 4 на рис. 8, а. Видны также отложения солей кальция на рис. 8, б, наличие которых подтверждается данными со спектра 6. Данные спектра 5 свидетельствуют об избыточном содержании кальция и кислорода, т. е. об образовании на поверхности отложений солей жесткости – карбоната кальция. Наличие таких химических элементов, как фосфор, сера, кальций, хлор и др. на спектре 7, доказывает, что данный участок содержит элементы живого организма, так же как и спектр 10.

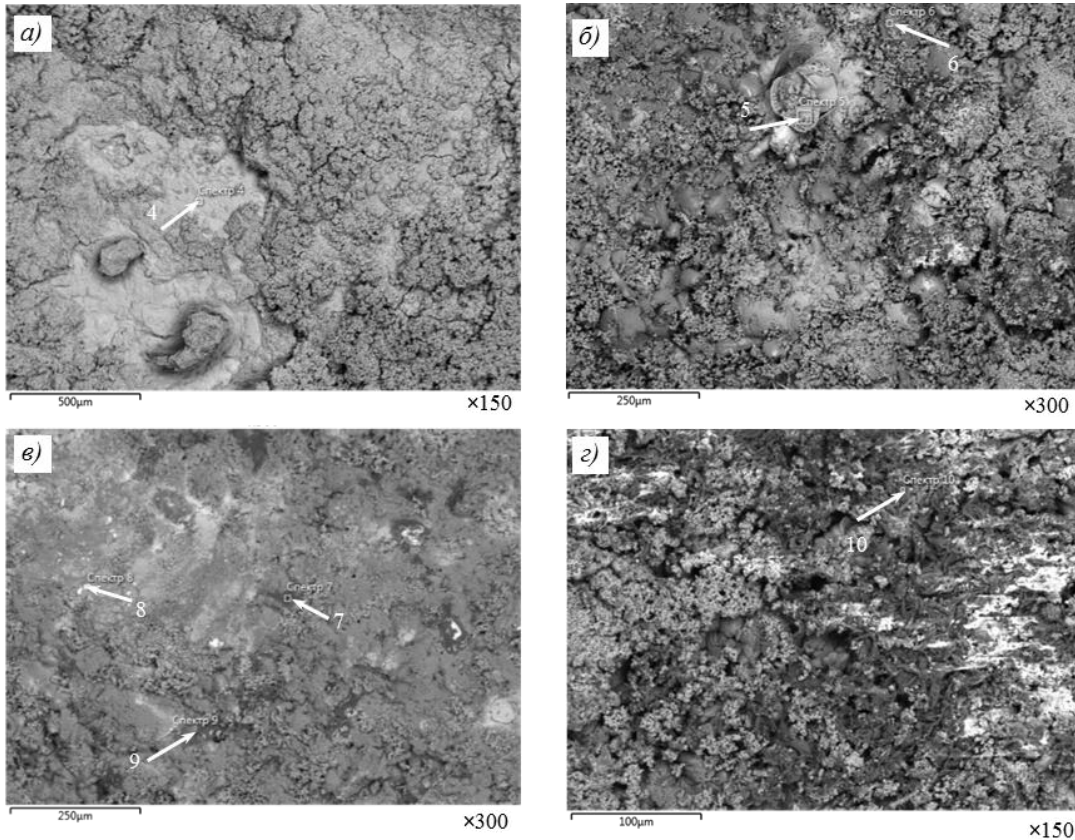


Рис. 8. Микроструктура поверхности образца ГМ2 после экспозиции в течение 30 дней

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 11–16, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав отложений в спектрах 11–16

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)									Σ
	Cr	Ca	O	Fe	Na	Mg	Si	Al	–	
11	15,45	2,81	30,90	33,43	4,21	5,48	4,63	3,09	–	100
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
12	C	Ca	O	Fe	Al	Sr	P	S	Cl	100
	17,86	28,71	40,00	2,14	2,29	2,29	2,43	1,57	2,71	
13	Ca	O	Fe	P	S	Cl	–	–	–	100
	5,54	62,50	14,20	7,53	2,98	7,24	–	–	–	
14	C	Ca	O	Fe	Na	Mg	P	S	Cl	100
	45,83	8,98	29,33	1,10	3,76	3,57	1,83	1,74	3,85	
15	C	Ca	O	Na	–	–	–	–	–	100
	25,22	24,21	47,92	2,65	–	–	–	–	–	
16	S	Ca	O	Fe	Cl	–	–	–	–	100
	2,88	6,00	73,14	13,19	4,80	–	–	–	–	

Отложения солей кальция являются плотными и жесткими, поэтому защищают поверхность стали от морской воды. Однако они могут быть частично удалены с поверхности путем механического воздействия. На рис. 9, в наблюдается процесс развития трещины, результатом которого может быть отрыв отложений и образование участков локальной коррозии, на которых начинается язвенная коррозия. Спектры 11–16 свидетельствуют о наличии множества живых организмов на поверхности образца – в частности, на спектре 11 значительно превышено содержание кремния, что свидетельствует о росте на данном участке поверхности диатомовых водорослей (рис. 9, а).

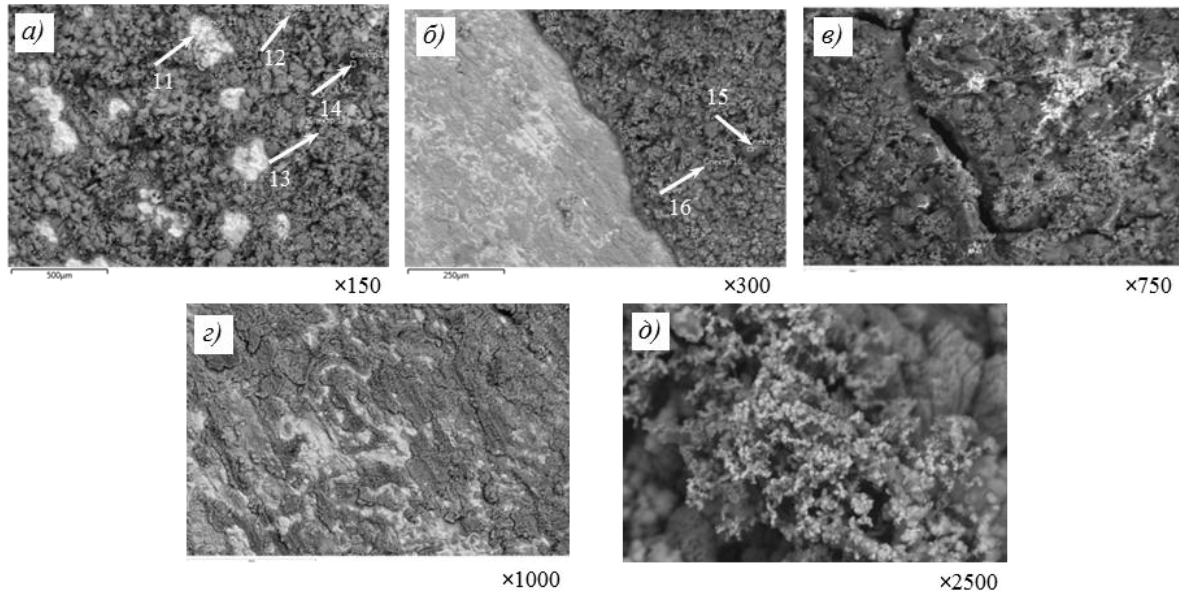


Рис. 9. Микроструктура поверхности образца ГМЗ после экспозиции в течение 40 дней

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участке 17, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав отложений в спектре 17

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)										Σ
	C	Ca	O	Na	Mg	Si	Cl	K	P	S	
17	57,67	3,44	23,31	3,80	1,35	3,68	1,35	0,86	1,10	3,44	100

Результат выдержки образца в течение 60 дней иллюстрирует рис. 10. Высокое содержание углерода и кислорода на спектре 17, а также снимок поверхности (рис. 10, в) позволяют сделать вывод о наличии водорослей на поверхности образца. По всей площади поверхности наблюдается равномерное зарастание. Скорость коррозии минимальна, характер коррозии – сплошная равномерная. Однако в местах прикрепления микроорганизмов наблюдаются глубокие коррозионные поражения. Видна многослойная система. Установилась постоянная скорость коррозии вследствие изоляции поверхности стали от морской воды с помощью образовавшихся слоев. Однако в случае откалывания с поверхности кальциевых отложений, бактерий, а также самих губок, на этом месте образуется чистая поверхность, на которой высока вероятность развития питтинга, язв либо коррозионного разрушения другого типа.

Из проведенных исследований поверхности и анализа спектров методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) видно, что процесс разрушения образцов имеет несколько стадий. Сначала на поверхности начинается образование очагов коррозии и отложений нерастворимых солей кальция (образец ГМ1). Затем происходит заселение поверхности губками класса *Calcispongiae*, бактериями и водорослями. Вследствие неоднородности процесса обрастания поверхности и образования отложений начинается локализация коррозионных процессов, что заметно по изменению рельефа поверхности на образцах ГМ2–ГМ4.

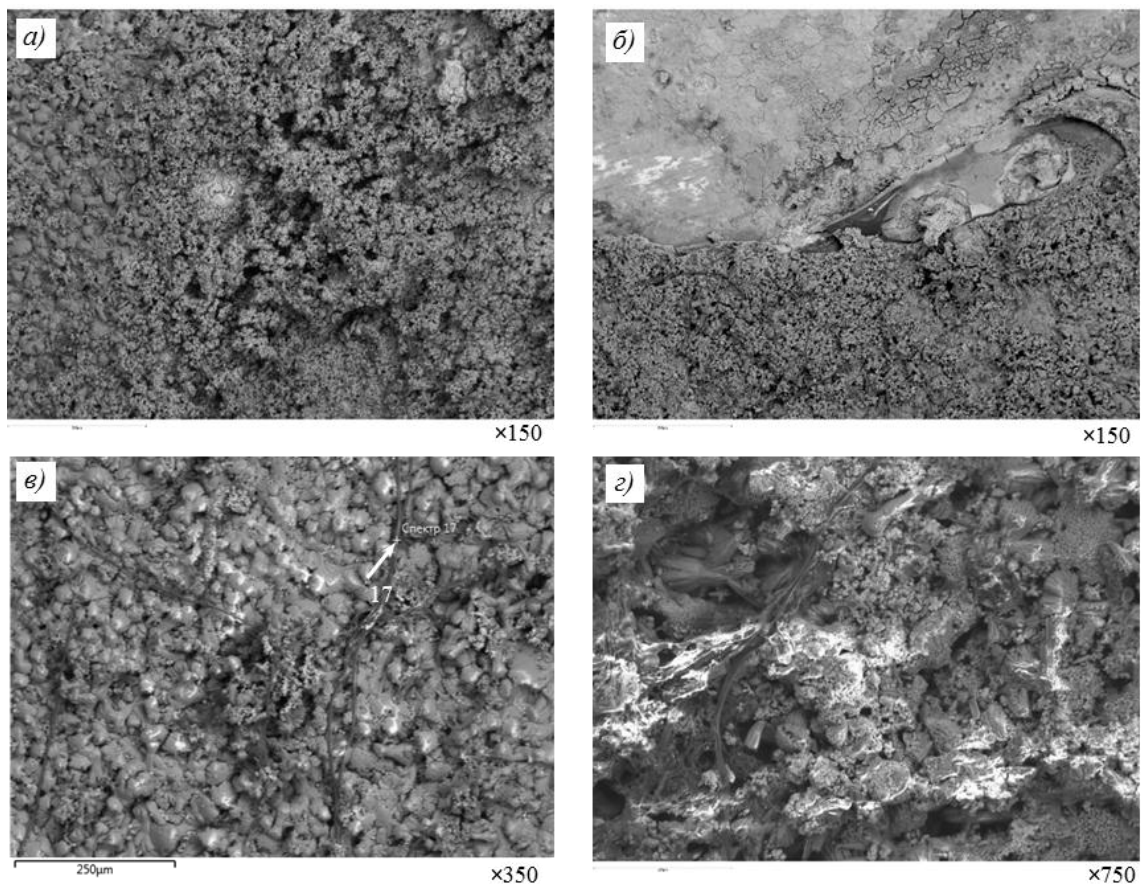


Рис. 10. Микроструктура поверхности образца ГМ4 после экспозиции в течение 60 дней

Отложения солей кальция достаточно хрупкие и могут быть частично удалены с поверхности в результате механического воздействия. Результатом отрыва отложений является образование участков локальной коррозии.

Губки прикрепляются к субстрату с помощью базопинакоцитов – уплощенных клеток, формирующих базальную поверхность губок и обеспечивающих прикрепление к поверхности за счет синтеза спонгина и хитина [19]. У обыкновенных губок, имеющих массивный арагонитовый скелет, базопинакоциты участвуют в синтезе карбоната кальция, который обнаружен на поверхности (спектр б).

Заключения

Результаты исследований свидетельствуют, что в прибрежных черноморских водах коррозия низкоуглеродистой стали носит неравномерный характер. Одной из наиболее коррозионноопасных групп микроорганизмов являются организмы вида

беспозвоночных – морские губки класса *Calcispongiae*, которые первыми прикрепляются к поверхности. Продукты их метаболизма вызывают локальное подкисление воды углекислым газом, что вызывает деструкцию образцов и образование отложений в виде солей кальция. Затем поверхность заселяется бактериями и водорослями. В результате наложения данного ряда факторов происходит синергизм биоповреждений, взаимное стимулирование процессов разрушения материалов при развитии биоценозов.

Отсутствие обработки поверхности стали приводит к заселению поверхности микроорганизмами. Во избежание этого необходимо принимать меры для уменьшения адсорбирующей способности поверхности – например, с помощью ее гидрофобизации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Договор №18-29-05033/18 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».

ЛИТЕРАТУРА

1. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G. et al. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Washington D.C.: FHWA, 2001. P. 1–36.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник. М.: Машиностроение, 1987. Т. 1. 688 с.
4. Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. 1. Особенности процесса биокоррозии. Микробная коррозия в природных средах // *Практика противокоррозионной защиты*. 1998. №4. С. 14–26.
5. Арабей Т.И., Белоглазов С.М. Улучшение защитного действия грунта-модификатора ржавчины на сталь, корродирующую в морской воде и под действием *Aspergillus niger* // *Практика противокоррозионной защиты*. 2010. Вып. 1 (55). С. 17–22.
6. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И. и др. Локальная коррозия сталей в условиях эквипотенциальности поверхности // *Практика противокоррозионной защиты*. 2011. Вып. 3 (61). С. 55–63.
7. Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной промышленности // *Практика противокоррозионной защиты*. 2001. №2. С. 35–36.
8. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // *Нефтепромысловое дело*. 2009. №3. С. 44–46.
9. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // *Деловая слава России*. 2013. №2. С. 4–9.
10. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // *Нефтепромысловое дело*. 2008. №9. С. 61–65.
11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Nomoto N., Hatamoto M., Ali M. et al. Characterization of sludge properties for sewage treatment in a practical-scale down-flow hanging sponge reactor: Oxygen consumption and removal of organic matter, ammonium, and sulfur // *Water Science and Technology*. IWA Publishing, 2018. P. 608–616.
15. Song J.E., Kim A.R., Lee C.J. et al. Effects of purified alginate sponge on the regeneration of chondrocytes: In vitro and in vivo // *Carbohydrate Polymers*. Polymer Edition, 2013. P. 1470–1476.
16. Lazzeri L., Cascone M.G., Danti S. et al. PLLA sponge-like scaffolds: Morphological and biological characterization // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007. P. 1399–1405. DOI: 10.1007/s10856-006-0594-8, 10.1007/s10856-007-0127-0.
17. Zdarta J., Antecká K., Frankowski R. et al. The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by *Trametes versicolor* laccase immobilized on *Hippospongia communis* spongin scaffolds // *Science of the Total Environment*. 2018. P. 784–795.
18. Sun L., Li B., Jiang D., Hou H. Nile tilapia skin collagen sponge modified with chemical cross-linkers as a biomedical hemostatic material // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. P. 89–96.
19. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 476 с.