



М. А. Мямина, А. А. Грибанькова

КОРРОЗИЯ И НАВОДОРОЖИВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С КАДМИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ В ПРИСУТСТВИИ МИКРОМИЦЕТОВ

Описаны особенности коррозии стали Ст3 с Cd-покрытием в присутствии мицелиальных грибов. Показана биоцидная и ингибирующая роль ряда N- и O-содержащих органических соединений в процессе мицелиальной коррозии и наводороживания стали и покрытия.

This article focuses on the features of corrosion in Cd-coated st.3 steel in the presence of mycelium minces. The authors show the biocide and inhibitory role of certain N- and O- containing organic compounds in the process of mycelium corrosion and hydrogen absorption of Cd-coated steel.

Ключевые слова: коррозия стали, мицелиальные грибы, биоцидное действие, органические соединения, Cd-покрытие, *Aspergillus niger*, *Phialofora fastigiata*, *Penicillium charlesii*, *Penicillium chrysogenum*.

Key words: Corrosion of steel, mycelium minces, biocide action, organic compounds, Cd-coating, *Aspergillus niger*, *Phialofora fastigiata*, *Penicillium charlesii*, *Penicillium chrysogenum*.

Одним из факторов, вызывающих коррозию металлов и сплавов в атмосфере, при контакте с водой и почвой, является жизнедеятельность микроорганизмов [1]. Наибольший ущерб причиняют микроскопические грибы, интенсивно развивающиеся на металлах и выделяющие агрессивные продукты жизнедеятельности, которые приводят к изменению механических, химических и электрохимических характеристик пораженных металлов [2]. В частности, в результате жизнедеятельности микроорганизмов пассивная пленка разрушается и поверхность металла активируется. Все это способствует протеканию электрохимических реакций, ускорению анодного процесса ионизации железа и возрастанию скорости коррозии стали [3–7].

Наиболее перспективно для борьбы с коррозией металла в присутствии мицелиальных грибов применение органических ингибиторов, обладающих также биоцидной активностью на дейтеромицеты – активные разрушители металлических материалов [8–10]. В настоящей работе приводятся результаты исследования эффективности ингибирующего коррозию действия пяти N- и O-содержащих органические соединения на процесс электрохимической коррозии Cd-покрытия в водно-солевой среде, содержащей мицелиальные грибы, и на наводороживание основы и покрытия.

Методика эксперимента

В коррозионных исследованиях применяли стальные образцы с Cd-покрытием с включенными в него ОС в процессе формирования электроосадка в сульфатном электролите кадмирования при плотностях тока 1,0; 2,0 и 3,0 А/дм². ОС вводили в электролит в концентрации 1,0; 2,0 и 5,0 ммоль/л. Кадмий осаждали на пластинки 40×40×1,5 мм из стали Ст3.

Микроскопические грибы *Aspergillus niger*, *Phialofora fastigiata*, *Penicillium charlesii* и *Penicillium chrysogenum* выращивали на агаризированной среде Чапека (в г/л: NaNO₂ – 2,0; MgSO₄ – 0,5; FeSO₄ – 0,01; KCl – 0,5; NaH₂PO₄ – 1,0; агар-агар – 20,0; сахароза – 20,0). Образцы с кадмиевым покрытием помещали в чашки Петри на среду Чапека и инокулировали с помощью бактериальной петли спорами микрогрибов. Посев грибов производили методом штрихов и линий [11]. Экспозиция составляла 21 сут. Рост микрогрибов определяли визуально по балльной шкале, характеризующей степень обрастания материалов мицелием грибов (ГОСТ СССР 9.048-9.053-75). Скорость коррозии определяли гравиметрически.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследуя коррозию стали Ст3 в присутствии микрогрибов, обнаружили, что уже на 3-и сут экспозиции на поверхности образцов появлялись продукты коррозии в результате выделенных клетками микромицетов в коррозионную среду органических кислот. Образцы подвергались значительному разрушению, особенно в присутствии *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Скорость коррозии в контрольных образцах составляет соответственно 2,6 и 2,1 г/м² · сут, прорастание спор соответствует 5 баллам; на 90 и 95 % площади пластин с кадмиевым покрытием присутствовали продукты коррозии. Микромицеты *Penicillium charlesii* и *Phialofora fastigiata* менее сильно ускоряли процесс коррозии, которая составила 1,76 и 1,54 г/м² · сут, рост грибов – 4 балла,



а площадь поражения – 70 и 65 % соответственно. С введением добавок площадь и скорость коррозии уменьшались по сравнению с контролем.

Лучшим биоцидным действием на *Aspergillus niger* обладает ОС 5 при концентрации 5,0 мМоль/л и $D_k=1$ А/дм². При этом установили, что при последовательном увеличении концентрации добавки с 1,0; 2,0 и 5,0 мМоль/л скорость коррозии K уменьшается следующим образом: 1,2; 0,91; 0,77 г/м²·сут; защитный эффект Z возрастает: 54; 65 и 70%. Рост грибов соответствовал 2; 1; 0 баллам, площадь поверхности образцов, подвергнувшаяся коррозии, – 65; 50; 35% соответственно. Слабее других исследуемых оказалось ОС 1, которое уменьшало скорость коррозии в присутствии *Aspergillus niger* всего до 1,87 г/м²·сут при $Z=28\%$ при его содержании в электролите кадмирования $C=5$ мМоль/л и плотности тока осаждения кадмия 3 А/дм².

На *Penicillium chrysogenum* самое губительное действие оказало ОС 5. При концентрациях 1,0; 2,0 и 5,0 мМоль/л и плотности тока осаждения кадмия 1 А/дм² получены следующие значения скорости коррозии K : 1,52; 1,44; 1,32 г/м²·сут при Z : 28; 31 и 37%, рост грибов характеризуется как 2; 1; 0 баллов соответственно.

Это же ОС стало лучшим биоцидом и ингибитором для микромицетов *Penicillium charlesii* и *Phialofora fastigiata*. Самым слабым биоцидным действием на все четыре вида мицелиальных грибов обладает ОС 1.

Все исследованные ОС уменьшают наводороживание кадмированной стали в процессе микологической коррозии, причем ОС 5, введенное в электролит кадмирования в концентрации 5 мМоль/л (при формировании осадка при $D_k=1$ А/дм²), проявляет наилучшее ингибирующее наводороживание действие, значительно снижая максимум на концентрационном профиле водорода. На рисунке 1 представлены такие профили, полученные в результате послойного растворения стали с кадмиевым покрытием, содержащим ОС 5, при максимальной исследуемой концентрации 5 мМоль/л и осажденным при $D_k=1$ А/дм², после коррозии под действием четырех дейтеромицетов. Как и в случае коррозии в присутствии СРБ, подтверждено крайне неравномерное распределение водорода по глубине кадмированных образцов. Водород концентрируется в слое покрытия 10–15 мкм, что соответствует его содержанию в металле покрытия, и на глубине 30–40 мкм в слое металла основы.

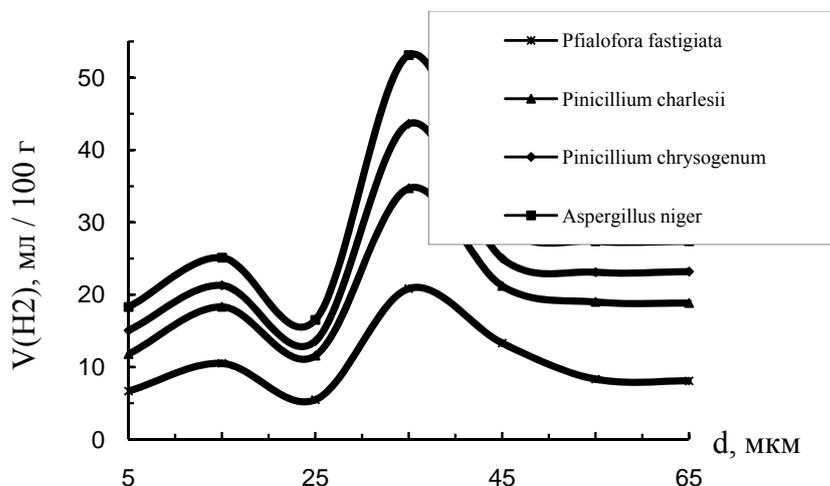


Рис. 1. Концентрационные профили водорода после мицелиальной коррозии стали с кадмиевым покрытием ($D_k=1$ А/дм²), осажденным в присутствии органической добавки 5 ($C=5$ мМоль/л)

При содержании ОС 5 5 мМоль/л в электролите кадмирования и плотности тока его осаждения 1 А/дм² пиковое содержание водорода в слое покрытия составило 10 мл/100 г после коррозии образцов в присутствии *Phialofora fastigiata*; 18 мл/100 г после коррозии в присутствии *Penicillium charlesii*; увеличилось до 21 мл/100 г после коррозии в среде с *Penicillium chrysogenum* и до 25 мл/100 г в среде, содержащей *Aspergillus niger*. Содержание водорода в стальной основе было 21, 35, 44 и 53 мл/100 г соответственно.

Исследование характера наводороживания кадмированной стали в контрольной серии опытов показало сильное преобладание водорода в стальной основе (10–30 мл/100 г) над его количеством в кадмиевом покрытии, как и при СРБ-инициированной коррозии [12]. Можно отметить несколько большее (в 1,25 раза) водородосодержание образцов, корродировавших в присутствии дейтеромицетов, по сравнению с коррозией в присутствии СРБ. При уменьшении концентрации исследованных ОС, вводимых в электролит кадмирования, и увеличении плотности тока осаждения



кадмия наводороживание покрытых образцов увеличивается как в средах, содержащих микромицеты, так и в присутствии СРБ. Увеличение D_k при электроосаждении кадмия из электролитов, содержащих все исследованные ОС, приводит к возрастанию водородосодержания, особенно сильно проявляющемуся у металла основы (рис. 2).

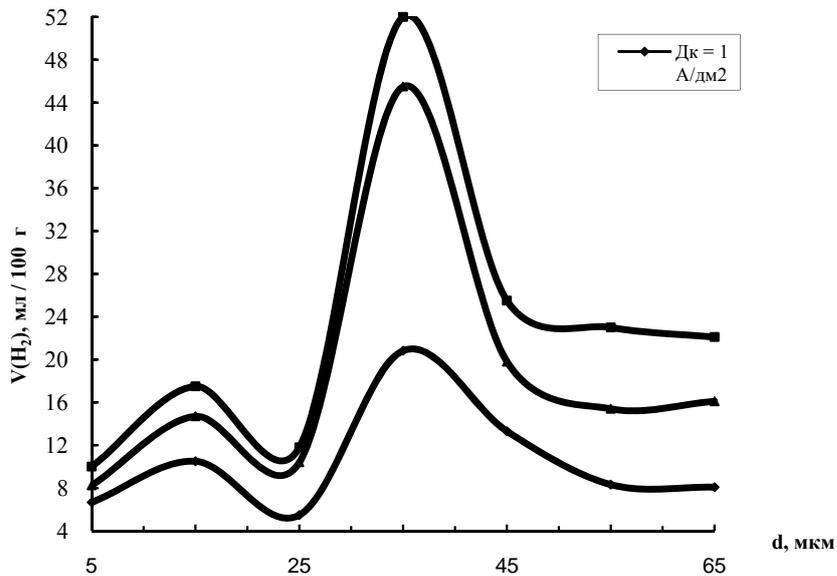


Рис. 2. Распределение водорода по глубине кадмированных образцов с органической добавкой 5 ($C = 5 \text{ мМоль/л}$), введенной в электролит кадмирования, после коррозии в присутствии *Phialofora fastigiata*

Выводы

1. Установлено значительное снижение скорости коррозии кадмированной стали с включенными в покрытие ОС в присутствии *Penicillium charlesii*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger* и *Phialofora fastigiata*.

2. Получены водородные концентрационные профили в Cd-покрытии и стальной основе после коррозии кадмированной стали в водно-солевой среде в присутствии четырех видов мицелиальных грибов.

3. Установлено, что по агрессивности на коррозию и наводороживание стали с Cd-покрытием микромицеты располагаются в ряд: *Aspergillus niger* > *Penicillium chrysogenum* > *Penicillium charlesii* > *Phialofora fastigiata*.

Список литературы

1. Iverson W.P. Biological corrosion // Adv. Corros. Sci. And Technol. 1972. Vol. 2. P. 1–42.
2. Каневская И. Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л., 1984.
3. Гоник А. А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М., 1976.
4. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М., 1984.
5. Iyer R.N., Pickering H.W., Takeuchi I., Zamanzadeh H. Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry into Iron // A Mechanistic Study. Corrosion. 1990. Vol. 46(6). P. 460–467.
6. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник / ред. А. А. Герасименко. Т. 1. М., 1983.
7. Лебедева Г. Д. Обрастание в пресных водах // Биоповреждения материалов и изделий. М., 1971. С. 5–75.
8. Коваль Э. З., Сидоренко Л. П. Микродеструкторы промышленных материалов. Киев, 1989.
9. Ермилова И. А., Каневская И. Г., Семенов В. И. Влияние ингибиторов коррозии на микробиологическую стойкость металлических изделий народного потребления и их упаковку // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. М., 1979. С. 133–135.
10. Кочкин Д. А. Элементарноорганические мономеры и полимеры как средства защиты от биоповреждений: олово-, свинец-, мышьякорганические соединения. Химия и применение // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев, 1978. С. 26–31.
11. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л., 1975.
12. Белоглазов С. М., Мямлина М. А., Мямлина А. А. Микробиологическая коррозия стали Ст3 с кадмиевым покрытием, из электролита с органическими добавками // Практика противокоррозионной защиты. 2008. №2(48) С. 38–41.



Об авторах

Мария Алексеевна Мямина — канд. хим. наук, доц., Российский государственный университет им. И. Канга, e-mail: mmyamina@kantiana.ru

Анжела Алексеевна Грибанькова — канд. хим. наук, доц., Российский государственный университет им. И. Канга, e-mail: agribankova@kantiana.ru

Authors

Dr. Mariya Myamina, Associate Professor, Department of Chemistry, IKSUR, , e-mail: MMyamina@kantiana.ru

Dr. Anzhela Gribankova, Associate Professor, head of the Department of Chemistry, IKSUR, e-mail: AGribankova@kantiana.ru