

БІОКОРОЗІЯ ТА ЛОКАЛІЗАЦІЯ ДЕГРАДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ МАГІСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДУ

Є. І. КРИЖАНІВСЬКИЙ¹, М. С. ПОЛУТРЕНКО¹,
П. О. МАРУЩАК², І. М. ЗАКІЄВ³

¹ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;

² Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;

³ Національний авіаційний університет, Київ

Виявлено основні закономірності впливу сульфатвідновлювальних бактерій на біокорозію сталі 17Г1С-У. Узагальнено механізми деградації поверхні сталей методом топографічного аналізу, мікроіндентування та фрактодіагностування. Запропоновано інгібітори біокорозії та обґрунтовано ефективність їх застосування.

Ключові слова: біокорозія, механізми руйнування, захист поверхні, ефективність інгібітора.

Вступ. Вивчення біокорозії сталей магістральних нафто- та газопроводів є частиною мультидисциплінарного етапу до прогнозування цілісності конструкцій з підвищеним експлуатаційним ризиком [1]. Особливої уваги потребує технічне діагностування корозії нафтогазопроводів у підземному середовищі з урахуванням впливу хімічної природи ґрунтів, їх вологості, питомого опору, окисно-відновного потенціалу, сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ), які переважають серед мікробної асоціації ґрунтових мікроорганізмів [2, 3].

Відомо, що тривала експлуатація магістральних газопроводів зумовлює пошкодження ізоляції, локальну та пітингову корозію. Виникають сприятливі умови для зародження та розвитку корозійних проявів, зокрема біокорозії [4]. Значну частину дефектів виявлено на ділянках ґрунту з надлишковою вологістю, де внаслідок прокладання газопроводу змінюються водний та температурний режими, а отже, активується розвиток СВБ [5].

Процеси мікробної корозії металу відбуваються у біоплівці, що формується на поверхні труби та є місцем накопичення клітин СВБ і продуктів їх метаболізму (H_2S , NH_3 , CO_2 , карбонових кислот) [2, 6], які спричиняють локалізовану (виразкову) корозію, що може призвести до наскрізної перфорації труби. Мікроорганізми не лише продукують корозійно-активні метаболіти, але й безпосередньо беруть участь в електрохімічних реакціях на поверхні газопроводів.

Раніше [7, 8] вивчали зв'язок розподілу активних корозійних ділянок з мікроструктурою сталей і виявили, що біокорозія викликає вибіркове розчинення структурних фаз, через що формується розвинутий рельєф. Це поліпшує адгезію СВБ до стінок труб та локалізує корозійні пошкодження [7, 8]. Саме тому важливо оцінити вплив СВБ на кінетику кородування металу магістрального газопроводу та вплив інгібіторів на зниження швидкості біокорозії.

Мета цього дослідження – вивчити вплив СВБ на корозійні ураження та мікроструктуру сталі в стерильному середовищі Постгейта “В” та за наявності інгібіторів корозії.

Матеріали та методи випроб. Модельними слугували металеві зразки зі сталі 17Г1С-У розміром 40×12×1 mm, вирізані з зовнішнього шару нових труб Ø1420 mm і товщиною стінки 10 mm. Накопичувальну культуру СВБ виділяли з пошкодженого бітумного покриття (болотиста ділянка) згідно з ДСТУ 3999-2000 [9].

Зразки заздалегідь занурювали в 6N розчин сульфатної кислоти на 30 s, щоб видалити оксидні плівки та активізувати електрохімічні процеси. В пробірці об'ємом 50 ml розливали стерильне середовище Постгейта "В", інокульоване асоціацією клітин СВБ, занурювали зважені зразки, додавали відповідний інгібітор, доливали доверху стерильне середовище і герметично закривали гумовими корками, витісняючи надлишок середовища.

Випробовували у стерильному середовищі Постгейта "В" (схема А); у цьому ж середовищі + СВБ (схема В); у цьому ж середовищі + СВБ + інгібітор 1 (схема С); у цьому ж середовищі + СВБ + інгібітор 2 (схема D).

Використовували нітрогеновмісні інгібітори корозії, які проявляли бактерицидні властивості до дії вуглеводеньокиснювальних бактерій та СВБ [10]. Концентрація інгібіторів 0,5 g/l. Час експерименту 432 days. Після закінчення експозиції (100; 160; 325; 382 і 432 days) зразки механічно та хімічно очищали, видаляючи з їх поверхні продукти корозії. Швидкість корозії зразків, занурених у тест-системи, визначали гравіметричним методом.

Ефективність інгібіторів корозії характеризували за коефіцієнтом інгібування (γ) та їх захисною дією (Z). Швидкість корозії в неінгібованому середовищі визначали так:

$$K_{gr} = \frac{m_0 - m_f}{S \cdot \tau} \quad (\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{days})), \quad (1)$$

де m_f – кінцева маса зразка, mg; m_0 – його маса до корозії, mg; S – площа поверхні зразка, dm^2 ; τ – час експозиції, days.

Ступінь їх захисної дії оцінювали згідно з ДСТУ 3999-2000 [9]:

$$Z = \frac{K_{gr} - K_{gr_i}}{K_{gr}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де K_{gr_i} – швидкість корозії в присутності інгібіторів, $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{days})$.

Коефіцієнт інгібування γ [9] розраховували за формулою

$$\gamma = K_{gr} / K_{gr_i}. \quad (3)$$

Рельєф поверхні зразка досліджували з допомогою електронної растрової мікроскопії, застосовуючи мікроскоп РЕМ 106 И.

Результати та їх обговорення. Побудували (рис. 1) залежність швидкості корозії сталі 17Г1С-У від часу експозиції в стерильному середовищі Постгейта "В", у цьому ж середовищі, інокульованому СВБ, та за наявності інгібіторів.

Виявили, що через 100 days експозиції корозійні втрати металу в середовищі Постгейта "В", інокульованому СВБ, майже на 33% (33,1) більші, ніж у стерильному. Цікаво, що з тривалістю експозиції швидкість корозії знизилась, що, можливо, пов'язано з послабленням стимулювальної дії СВБ за анодного розчинення металу. При цьому, ймовірно, можливий перехід сталі з активного в пасивний стан, що викликано утворенням на її поверхні важкорозчинних сульфідів і гідроксидів.

Результати лабораторних досліджень засвідчили, що в стерильному середовищі, інокульованому асоціацією клітин СВБ, поверхня зразків вкрита чорним осадом, а корозивне середовище помутніло, що вказувало на розвиток мікробної корозії з участю СВБ з можливим формуванням біогенного сульфиду заліза [2, 11–13]. Під час опускання зразків у розчин хлоридної кислоти сульфідна плівка руйнувалася з виділенням сірководню. В присутності інгібіторів помутніння середовища не зафіксували, на зразках сталі сульфідна плівка не утворювалась, а

на дні пробірок випадав сіро-чорний осад, що свідчило про загибель значної кількості клітин СВБ і уповільнення мікробної корозії. Отже, ці інгібітори проявляють біоцидні властивості до СВБ.

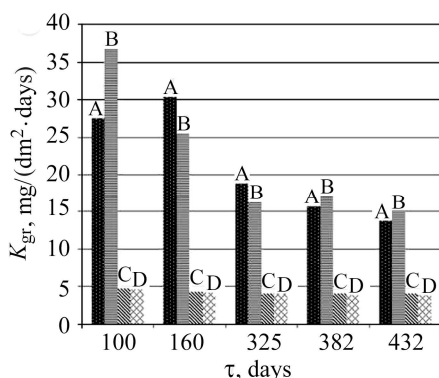


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі 17Г1С-У від часу експозиції: А – у стерильному середовищі Постгейта “В”; В – у цьому ж середовищі + СВБ; С – у цьому ж середовищі + СВБ + інгібітор 1; D – у цьому ж середовищі + СВБ + інгібітор 2.

Fig. 1. Dependence of the corrosion rate of 17Г1С-У steel on the exposure time: А – in the sterile Postgate “В” environment; В – in the same environment + sulfate-reducing bacteria (SRB); С – in the same environment + CRB + inhibitor 1; D – in the same environment + CRB + inhibitor 2.

Вплив інгібіторів на зниження швидкості біокорозії сталі оцінювали за параметром Z , який становив 0,87; 0,82; 0,74; 0,76; 0,72 для інгібітора 1 та 0,87; 0,83; 0,74; 0,77; 0,74 – для інгібітора 2 (рис. 2).

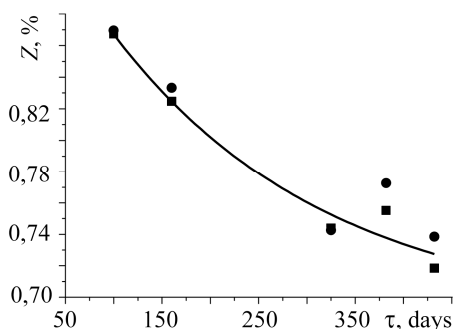


Рис. 2. Вплив інгібіторів 1 (●) та 2 (■) на відносну швидкість корозії сталі 17Г1С-У під дією СВБ.

Fig. 2. Effect of inhibitors 1 (●) and 2 (■) on the relative corrosion rate of 17Г1С-У steel under the SRB influence.

Сталь вразлива до впливу СВБ перші 160 days випробувань, що добре узгоджується з відомими результатами для інших сталей, яким властива понижена біокорозійна тривкість під час мікрولهгування ванадієм [11, 12]. Проте вже після 300 days швидкість кородування стабілізується (рис. 2). Стрімке падіння параметра Z пов'язане не зі зменшенням ефективності інгібітора, а зі стабілізацією швидкості корозії сталі у середовищі В після 160 days випробувань. Загалом обидва інгібітори забезпечують високий ступінь захисту металу від біокорозії. Той факт, що після їх додавання швидкість корозії в тест-системах практично не змінювалася (див. рис. 1), дає підставу вважати їх біорезистентними до СВБ.

Мікроаналіз пошкодженої поверхні. Оскільки СВБ впродовж життєдіяльності виділяють значну кількість сірководню, оцінювали стан поверхні зразків після 432 days випробувань (рис. 3).

Встановили такі закономірності мікропошкодження зразків за досліджених схем випробувань: А – корозія локалізована на окремих ділянках поверхні, зокрема, в околі пластично деформованих зон, зумовлених механічною обробкою (рис. 3a); В – корозію зразків за наявності СВБ визначають розташовані на поверхні сталі клітини, які сформували біоплівку з виділенням значної частини клейкої речовини полісахаридного типу та спричинили пошкодження не лише локальних ділянок з “напливами” та “надривами” та іншими нерівностями, але й суміжних

до них зон зразка (рис. 3b); С – наявні лише локальні ділянки мікропошкоджень, частина поверхні взагалі не бере участь у корозії (рис. 3c); D – корозійне пошкодження поверхні рівномірніше, а також менша кількість бактерій на одиницю площі (рис. 3d).

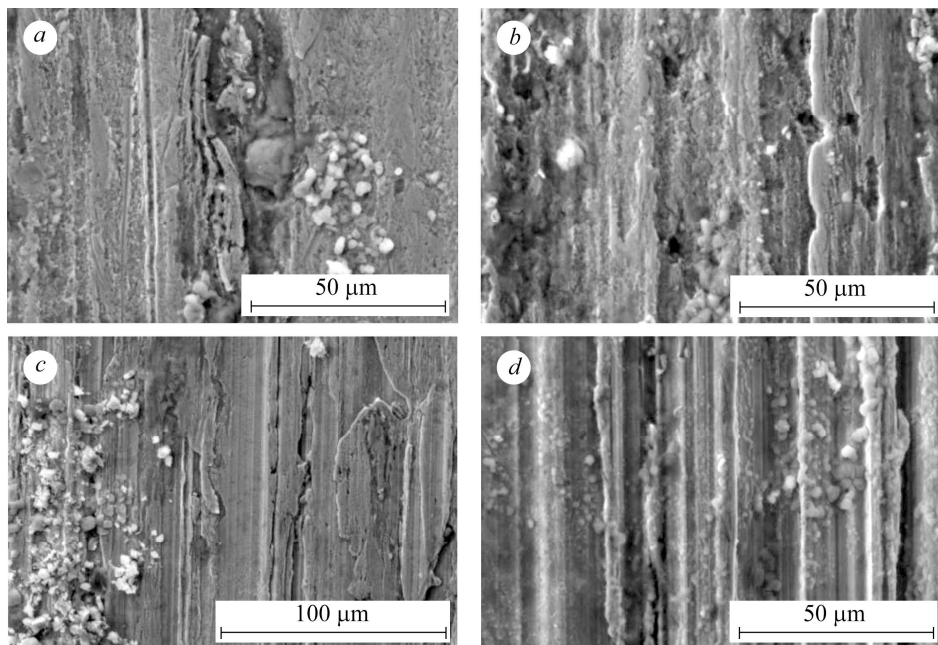


Рис. 3. Морфологія мікропошкоджень сталі 17Г1С-У від біокорозії після 432 days експозиції: *a-d* – схеми випроб А, В, С, D відповідно.

Fig. 3. Morphology of microdamages of 17Г1С-У steel caused by biocorrosion after 432 days of testing: *a-d* – test schemes A, B, C, D, respectively.

Слід зауважити, що найпошкодженішою виявилась поверхня зразків за схеми випроб В. Внаслідок локалізації корозії та збільшення шорсткості поверхні впродовж експозиції зростає неоднорідність мікрорельєфу, протравлюються окремі ділянки зразка та пошкоджуються межі зерен. Корозія на межах зерен сталі зумовлює додаткову структурну неоднорідність поверхні та активує електрохімічні процеси на найдеградованіших ділянках [7, 13].

Топографія біокородованої поверхні зразків. Слід зазначити, що плівка з клітин бактерій рівномірно вкривала поверхню зразків лише впродовж першого періоду випробувань [10, 14]. Далі вони об'єднувались у кластери, які власне і спричиняли локалізовані корозійні дефекти. Тому морфологію поверхні після 432 days випробувань аналізували методом інтерференційної 3-D профілометрії приладом “Мікрон-альфа”. На поверхні майже всіх аналізованих зразків (рис. 4) виявили локальні корозійні пошкоди $\varnothing 10...12 \mu\text{m}$, завглибшки $4,5...6 \mu\text{m}$, морфологія яких мала певні особливості.

У середовищі Постгейта “В” поверхня пошкоджена рівномірно, без надмірної локалізації корозії. На топограмі видно гребінь деформаційного її рельєфу, зумовлений механічною обробкою, та канавку поряд з ним. Низькоамплітудні коливання рельєфу можуть свідчити про розчинення структурних складників сталі – фериту та перліту. Ця неоднорідність проявляється як уздовж зразка (вздовж рельєфного утворення), так і в поперечному напрямку (рис. 4a).

У середовищі Постгейта “В” + СВБ біопошкодження локалізовані в околі пластично деформованих ділянок, що добре узгоджується з літературними результатами [2, 12–14], де це пов'язують з формуванням активних ділянок розчи-

нення внаслідок накопичення структурних дефектів через зростання густини дислокацій [7, 15]. Ці структурно неоднорідні та пластично деформовані ділянки є осередками розвитку кластерів клітин СВБ. Численні корозійні дефекти на поверхні свідчать про нерівномірність розвитку корозії (рис. 4b).

У середовищі Постгейта "В" + СВБ + інгібітор 1 рельєф рисок внаслідок механічного оброблення чіткий, у корозії задіяні зони поверхні з незначними мікропошкодженнями (рис. 4c).

У середовищі Постгейта "В" + СВБ + інгібітор 2 рельєф поверхні такий, як у вихідному стані, ділянки між рисками механічної обробки також неущкожені (рис. 4d).

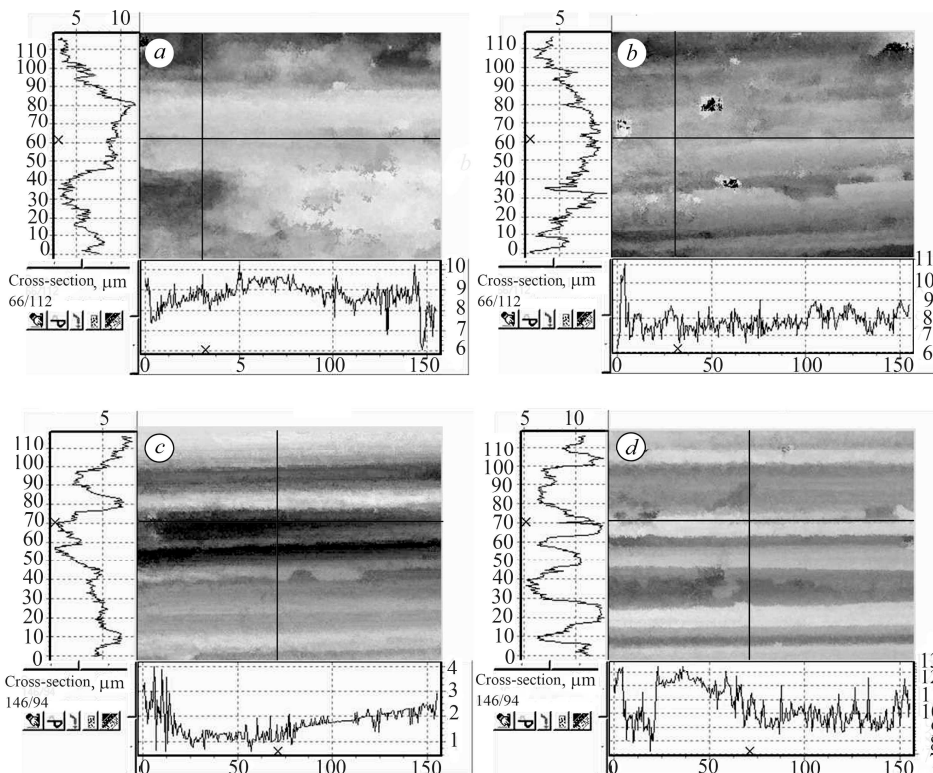


Рис. 4. Топографія ділянки зразка сталі 17Г1С-У, пошкодженої біокорозією, після 432 days випробувань: *a-d* – схеми випробувань А, В, С, D відповідно.

Fig. 4. Topography of a piece of 17Г1С-Y steel damaged by biocorrosion after 432 days of testing: *a-d* – scheme of testing A, B, C, D, respectively.

Мікротвердість та види біопшкоджень. Мікротвердість поверхні зразків, підданих біокорозії, аналізували шляхом автоматизованого мікроіндентування приладом "Мікрон-гамма". Слід зазначити, що вона мала певну надлишкову кривизну та розвинений рельєф, що могло вплинути на результати, оскільки вимірювали без щупа. Тому одержані дані використовували лише для порівняльного аналізу.

Загалом мікротвердість H_{μ} зразків становила 1,6...2,25 GPa. Діапазон розкиду вказує на значну неоднорідність властивостей поверхні, що проявляється у зміні форм кривих індентування. Руйнування поверхні спричинила загальна (рис. 5a, c, d) та локальна (рис. 5b) корозія. При цьому остання пов'язана з дислокаційною структурою матеріалу після фрезерного оброблення.

На кривих індентування виявили чіткі відмінності між максимальною глибиною занурення індентора до та після розвантаження (рис. 5), що є свідченням

пластичності матеріалу. Розкид кривих інденування, на нашу думку, є наслідком стохастичного руйнування поверхневого рельєфу зразків. На діаграмах помітно незворотну деформацію, тому порівнювали криві навантаження та розвантаження. Зміна шорсткості поверхні та локалізовані корозійні ділянки спричиняють відмінності у глибині проникнення індентора в матеріал зразка, зокрема, для схеми А вона становила 3,2...5,4 μm ; для схеми В – 2,58...2,78; для схеми С – 2,72...4,72 μm і для схеми D – 3,28...4,28 μm .

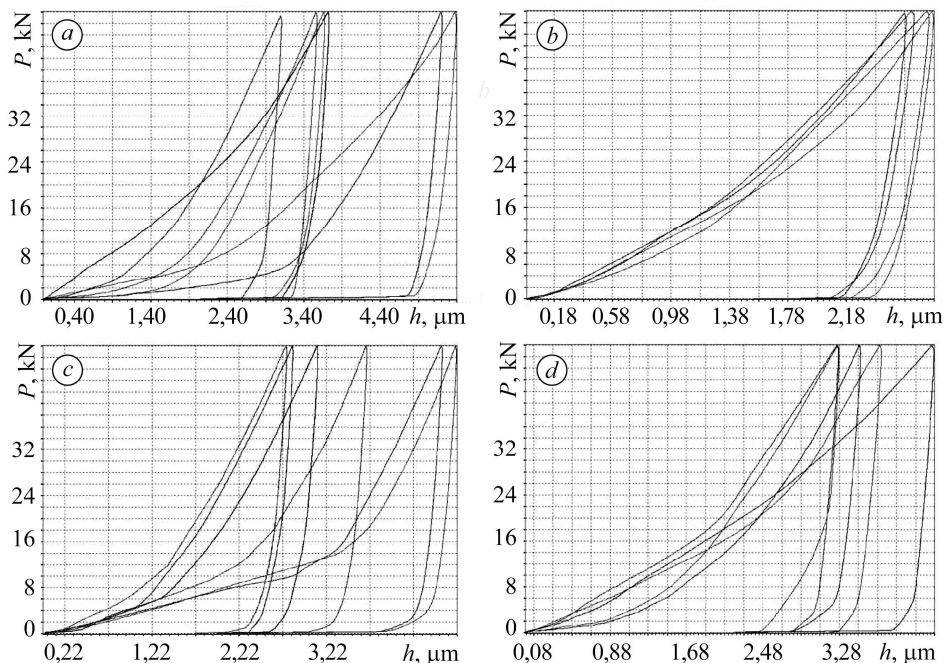


Рис. 5. Діаграми інденування сталі 17Г1С-У, пошкодженої біокорозією, після 432 days випробувань: *a-d* – схеми досліджень А, В, С, D відповідно.

Fig. 5. Diagrams of indentations of 17Г1С-У steel damaged by biocorrosion after 432 days of testing: *a-d* – test schemes А, В, С, D, respectively.

Таблиця 1. Характер біопшкоджень сталі 17Г1С-У

Схема випробувань (див. рис. 5)	Вид руйнування поверхні	Причини
А	Переважає рівномірна корозія з невеликими локальними ділянками	Рівномірна корозійна плівка середовища на досліджуваній поверхні
В	Значна локальна корозія за незначної загальної	Пластичне деформування локальних ділянок матеріалу
С	Рівномірна корозія без пітингоутворення	Біоплівка СВБ розташована невеликими фрагментами, клітини СВБ тонкі та напівпрозорі, що зумовлено впливом інгібітора
Д		

На діаграмах інденування зразків, випробовуваних за схемами А, С, D, помітні “провальвання” індентора, що вказує на полегшене деформування суміж-

них рельєфних утворень. Індентування таких ділянок і зумовлює “стрибки” та “провали” на кривих. Біокорозія сталі спричиняє локальні пошкодження, рельєф, сформований фрезеруванням, розчиняється, що особливо притаманне зразкам, випробуваним за схемою В. Тут (рис. 5b) пошкоди зосереджені переважно у локальних корозійних утвореннях, навколишня поверхня стає “рівніша”, а отже, й розкид значень параметрів на кривих індентування знижується.

Вплив інгібіторів. Найдієвіше знижують інтенсивність кородування та захищають металоконструкції інгібітори. Обидва досліджені інгібітори блокували ростову активність СВБ, а отже, знижували швидкість біокорозії (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив природи інгібітора на коефіцієнт інгібування (γ) зразків зі сталі 17Г1С-У від мікробної корозії

Тривалість експозиції t , days	Середовище Постгейта “В” + СВБ + інгібітор 1	Середовище Постгейта “В” + СВБ + інгібітор 2
	γ	
100	8,2	8,6
160	5,9	6,0
325	4,1	4,0
382	4,2	4,6
432	3,6	3,7

Інгібітори 1 та 2 забезпечили ступінь захисту від біокорозії на 87,8 та 88,4% відповідно, зменшили її локалізацію та анодне розчинення мікроділянок металу, через що знизилась швидкість біокорозії [16]. Вони ефективно гальмують мікробну корозію сталі, тому перспективні для розроблення інноваційних композицій для протикорозійного захисту підземних трубопроводів [17–19].

ВИСНОВКИ

Розкрито роль біологічного чинника в корозійних ураженнях металу підземних трубопроводів. Проаналізовано макро- та мікрозакономірності корозії сталі 17Г1С-У. Виявлено, що СВБ локалізують біокорозійні пошкодження поверхні, які виникають в місцях структурної неоднорідності та у пластично деформованих ділянках матеріалу. Досліджено основні закономірності біокорозії та морфологію поверхні пошкоджених зразків методом електронної сканівної мікроскопії та оцінено вплив природи інгібіторів на ступінь захисту зразків. За морфологічними закономірностями розвитку пошкоджень вдалося скоротити час та підвищити точність визначення глибини дефектів, особливо локальних неправильної форми. Крім того, розмежовано процеси загальної та локалізованої корозії. Виявлено характер зміни швидкості корозії сталевих зразків у присутності інгібіторів у реакційному середовищі. Одержано фрактографічні зображення уражених ділянок, за якими оцінено мікомеханізми біокорозії поверхні.

РЕЗЮМЕ. Установлены основные закономерности влияния сульфатредуцирующих бактерий на закономерности биокоррозии стали 17Г1С-У. Оценены механизмы деградации поверхности стали методом топографического анализа, микроиндентирования и фрактодиагностики. Предложены ингибиторы биокоррозии и обоснована эффективность их использования.

Ключевые слова: биокоррозия, механизмы разрушения, защита поверхности, эффективность ингибитора.

SUMMARY. The main regularities of the influence of sulfate-reducing bacteria on the regularities of biocorrosion of 17Г1С-У steel are established. The mechanisms of degradation of the steel surface by the method of topographic analysis, microindentation and fractographic analysis are evaluated. Inhibitors of biocorrosion are proposed and the effectiveness of their use is grounded.

Keywords: *biocorrosion, fracture mechanisms, surface protection, inhibitor effectiveness.*

1. Крижанівський Є. І. Деградація матеріалів нафтогазових об'єктів довготривалої експлуатації та шляхи забезпечення їх працездатності // Розробка родовищ. – 2014. – 8. – С. 241–253.
2. Мікробна корозія підземних споруд / К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева, А. І. Піляшенко-Новохатній, В. В. Заніна. – К.: Наук. думка, 2005. – 260 с.
3. Вплив мікроорганізмів на корозію підземних металокопункцій / М. Полутренко, Є. Крижанівський, Л. Побережний, П. Марущак, Б. Бусько, І. Данилюк // Вісник Тернопільськ. нац. техн. ун-ту. – 2014. – № 2. – С. 48–54.
4. Analysis of corrosion defects on oil pipeline surface using scanning electron microscopy and soil thionic and sulfate-reducing bacteria quantification / M. G. Chesnokova, V. V. Shalaj, Y. A. Kraus, N. V. Cherkashina, A. Y. Mironov // Proc. Engng. – 2016. – 152. – P. 247–250.
5. Synergistic effect of sulfate-reducing bacteria and elastic stress on corrosion of X80 steel in soil solution / T. Wu, J. Xu, M. Yan, C. Sun, C. Yu, and W. Ke // Corr. Sci. – 2014. – 83. – P. 38–47.
6. Javed M. A., Stoddart P. R., and Wade S. A. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions // Corr. Sci. – 2015. – 93. – P. 48–57.
7. Little B. and Lee J. Microbiologically Influenced Corrosion. – Hoboken; NJ: John Wiley & Sons, 2007. – 272 p.
8. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Наук.-техн. пос. в 3-х т. / За ред. В. В. Панасюка. – Т. 2: Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М. Деградація нафтопроводів і резервуарів та її запобігання. – Івано-Франківськ: Вид-во Івано-Франківськ. нац. техн. ун-ту нафти і газу, 2011. – 448 с.
9. ДСТУ 3999-2000. Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість. – К.: Держстандарт України, 2001. – 16 с.
10. Polutrenko M. S., Maruschak P. O., and Prentkovskis O. The role of the biological factor in the corrosion damage of the metal of underground oil and gas pipelines // Proc. of the 20th Int. Conf. “Transport Means 2016” (Juodkrantė, October 5–7, 2016). – P. 424–427.
11. Influence of soil microorganisms on metal corrosion of underground pipelines / M. Polutrenko, P. Maruschak, A. Tymoshenko, A. Sorochak // Korozje a ochrana materiálu. – 2018. – 62 (2). – P. 65–70.
12. Abbas F. M. and Mishra B. Microbiologically influenced corrosion of pipelines in the oil and gas industry / Ed.: F. Marquis // Proc. of the 8th Pacific Rim Int. Congr. on Adv. Mat. and Proc., Springer. – 2013. – P. 3441–3448.
13. Videla H. A. and Herrera L. K. Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview // Int. Biodeterioration & Biodegradation. – 2009. – 63 (7). – P. 896–900.
14. Полутренко М., Крижанівський Є., Марущак П. Корозійні ураження металу під дією ґрунтових мікроорганізмів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – Спец. вип. № 11 “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”. – С. 319–322.
15. Ранжування ґрунтів за небезпекою розвитку корозійномеханічних процесів у трубопроводах на пізній стадії експлуатації / А. Станецький, П. Марущак, В. Запужляк, Р. Пасяка, Л. Побережний // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – Спец. вип. № 12 “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”. – С. 270–275.
16. Автоматизований аналіз складноструктурованої поверхні трубної сталі, пошкодженої біокорозійними дефектами / П. Марущак, М. Полутренко, С. Гунцелізер, Т. Невідомий // Матеріали VI наук.-техн. конф. “Інформаційні моделі, системи та технології” (Тернопіль, 12–13 грудня 2018 р.). – Тернопіль: ТНТУ, 2018. – С. 37.
17. Методика визначення областей підвищеної корозійної та біокорозійної активності як складова комплексного моніторингу нафтогазопроводів / Л. Я. Побережний, А. І. Станецький, М. С. Полутренко, П. О. Марущак // Вісник Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2013. – № 13. – С. 161–166.
18. Newman R. C., Rumash K., and Webster B. J. The effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solutions containing sulfide: relevance to microbially influenced corrosion // Corr. Sci. – 1992. – 33. – P. 1877–1884.
19. Вигдорович В. И., Рязанов А. В., Завершинский А. Н. Закономерности коррозии и ингибирование углеродистой стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8. – С. 35–43.

Одержано 30.10.2018