

Ірина КОЗЛОВА¹, Жанна КОПТЄВА¹, Рудольф БЕЛЄВЦЕВ², Василь ЛАБУНЕЦЬ³

**НАНОЧАСТИНКИ БІОМІНЕРАЛІВ ЯК ЧИННИК КОРОЗІЇ СТАЛІ
ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ З
ВЕЛИКОЮ ПИТОМОЮ МІЦНІСТЮ**

¹*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
вул. академіка Заболотного, 154, м. Київ, 03143. E-mail: sulphate@ukr.net*

²*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН і МНС України
просп. Палладіна, 34а, м. Київ, 03142*

³*Національний авіаційний університет МОН України
просп. космонавта Комарова 1, м. Київ, 03680*

Iryna KOZLOVA¹, Zhanna KOPTEVA¹, Rudolf BELEVTCSEV², Vasyl LABUNETC³

**BIOMINERALS NANOPARTICLES AS A FACTOR OF STEEL CORROSION AND
MODIFICATION OF MATERIALS WITH HIGH SPECIFIC STRENGTH**

¹*Danylo Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the NAS of Ukraine
154, Zabolotny Str., Kyiv, 03143, Ukraine. E-mail: sulphate@ukr.net*

²*Institute of Environment Geochemistry of the NAS and the MES of Ukraine
34a, Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

³*National Aviation University of the MES of Ukraine
1, Kosmonavt Komarov Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine*

ABSTRACT

The presented article is a definite obtaining of many years joint labour of microbiologists, geochemists and material scientists-tribologists in the direction that unites the appropriate sciences in the ecological-technological problem, namely – the biogeochemistry activity of microorganisms. The manifestation of this activity to the modern presentations is the microbial corrosion (MIC) in the biofilms that are formed on the metal surface and metal surface modification under the influence of biominerals in the tribosystems. It is shown that in the biofilms formed by the bacteria of sulfur cycle on the mild steel, alloys of aluminium and titanium surface in dependence of the ecological conditions accumulate such biominerals as sulfides, elemental sulfur, sulfates. The mentioned biominerals in the definite conditions can act as a corrosion factor or as a surface modifier diminishing the friction in the tribosystem of the aviation alloys.

KEY WORDS: *microbial corrosion, biofilms, biominerals, sulfate-reducing bacteria, thionic bacteria, friction, aluminium and titanium alloys.*

У сучасній біотехнології біоплівка (БП) стає об'єктом, що привертає пильну увагу дослідників у різних галузях науки, техніки і медицини завдяки накопиченню у ній певних біомінералів, які виконують різні функції. Формуючись на поверхні металів і сплавів, БП стають місцем геохімічної діяльності бактерій циклу сірки, результатом якої є утворення наночастинок біогенних моно- і дисульфідів, елементної сірки. Біогенні мінерали залежно від екологічних умов проявляють себе як чинники мікробної корозії (МІК) або як модифікатори поверхонь у трибосистемах [1, 2]. Участь МІК у загальному електрохімічному процесі руйнування металів доведено давно [3]. Механізми цього виду корозії вивчаються вже багато десятиліть. В останні роки сформувались уявлення щодо провідної ролі біоплівок і, відповідно, її біомінералів, які визначають напрям процесу МІК по аеробному або анаеробному шляху [4]. Інтерес до вивчення механізмів МІК зростає у зв'язку з величезними економічними збитками, які несуть всі промислово розвинені країни.

Щодо використання біоплівок у трибосистемах, цей аспект починає тільки розроблятися і є актуальним для вирішення проблем технології літако- та авіадвигунобудування. Конструкція сучасних повітряних суден і авіаційних двигунів є складною багатофункціональною

системою взаємопов'язаних конструктивних елементів, вузлів і з'єднань, деталі яких під час експлуатації піддаються тертю та зношуванню. Так, згідно з останніми даними [5], тільки по гарячій частині авіаційних газотурбінних двигунів знос деталей складає до 46 % у загальній кількості дефектів, а в цілому з недостатньою зносотривкістю деталей пов'язано 30...40 % відмов і дострокового припинення експлуатації ПС [6].

Отже, метою презентованої роботи було дослідити участь сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) *Desulfovibrio desulfuricans* і тіонових бактерій (ТБ) *Thiobacillus thioeparus* і в корозії маловуглецевої сталі, і у фрикційних явищах на поверхні алюмінієвих і титанових сплавів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Об'єктами досліджень слугували біоплівки бактерій циклу сірки, які за своїми фізіологічними властивостями були здатні діяти як чинник МІК і впливати на фрикційні властивості металів і сплавів. Сульфатвідновлювальні бактерії роду *Desulfovibrio* і тіонові бактерії, *Thiobacillus thioeparus* взято з колекції культур відділу загальної та ґрунтової мікробіології ІМВ НАН України. Враховуючи високу корозійність СВБ, для подальшої роботи відібрано бактерії з мінімальною корозійною активністю, тобто малоагресивні. Показником агресивності слугувала швидкість корозії під впливом різних штамів СВБ. Для її визначення використовували загальноприйнятну методику [1]. Для культивування СВБ використовували середовище Постгейта «В», для ТБ – середовище Бейеринка [7]. Для вивчення архітеконики біоплівок, сформованих на поверхні авіаційних сплавів, останні занурювались в ємності з культурою відповідних бактерій. Після певної експозиції зразки виймали з ємностей і промивали стерильною дистильованою водою. Мікроскопіювання проводили на конфокальному лазерному сканівному мікроскопі (CLSM 510 Carl Zeiss, Jena) в комбінації з інвертованим мікроскопом Axiovert 100 MBP (Zeiss). Для підсилення флуоресцентних властивостей барвника використано Citi Fluor TM AF2. Результати отримано в 10 повторюваностях [8].

Для визначення біомінералів користувались рентгеноспектральним аналізом [9].

Під час виконання роботи, пов'язаної з триботестуванням, використовували наступні методи досліджень: металографічний, електронно-мікроскопічний, рентгенографічний, дюротричний, трибоспектральний та ін. [10].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що в умовах біоплівкового росту сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) на маловуглецевій сталі, що кородує, утворюється двошаровий корок: нижній шар, пірротинний, дефіцитний за залізом; верхній – піритний, сіркозбагачений. Завдяки градієнту термодинамічних параметрів (зменшенні концентрації сірки і підвищенні відновленості середовища від розчину до металу) у даній БП відбувається зональна біомінералізація у вигляді наночастинок моно- і дисульфідів заліза, які значною мірою пришвидшують МІК [11].

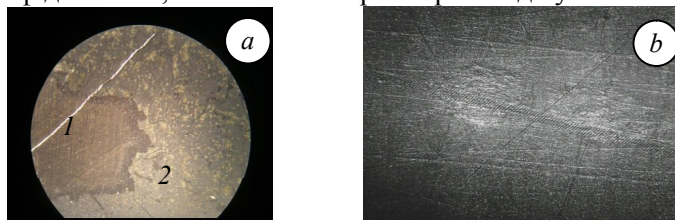


Рис. 1. а) Зональна біомінералізація на поверхні сталі (1 – пірротинний шар; 2 – піритний шар); б) виразка на поверхні сталі як результат корозійного впливу біогенних сульфідів на сталь.

Fig. 1. а) Zone biomineralization on the surface of the steel (1 – pirrotine layer; 2 – piryte layer); б) – Cavity on the surface of the steel as a result of the corrosion influence of the biogenic sulfides on the steel.

За наявності окиснювальних умов у біоплівці відбуваються процеси аеробної МІК під впливом елементарної сірки, утвореної тіоновими бактеріями *Thiobacillus thioeparus*. Асоціація *T. thioeparus* + *Stenotrophomonas maltophilia* була більш агресивною по відношенню до сталі 3 проти монокультури *T. thioeparus* [12]. Це пояснюється тим, що *S. maltophilia* є основним продуцентом екзополімеру, тобто слизу, який формує біоплівку і концентрує елементарну сірку у вигляді конгломератів, створюючи допоміжні анодні зони і пришвидшуючи МІК. Швидкість коро-

зії сталевих зразків під впливом *T. thioparus* складає 3,48 мг/ дм² на добу, а під впливом асоціації *T. thioparus* + *S. maltophilia* – 6, 53 мг/ дм² на добу [13].

Отже, з наведених прикладів анаеробної та аеробної МІК впливає, що інтенсивність корозійного відгуку, або швидкість мікробної корозії маловуглецевої сталі залежить від якісного складу агресивного угруповання у біоплівці і відповідно хімічної природи біомінералів: сульфідів, сульфатів, елементної сірки, тощо.

Необхідною умовою для проведення трибологічних випробувань є підбір СВБ з мінімальною агресивністю. Було відібрано штам *Desulfovibrio desulfuricans*, Київ-45, який відповідає цій вимозі.

Слід звернути увагу на роль сульфиду заліза, що утворюється у процесі сульфатредукції і може відігравати подвійну роль: протектора або корозійного агента. У першому випадку утворюється тонка плівка, що щільно прилягає до поверхні металу. В другому – товста нерівномірна плівка, яка виконує роль катоду по відношенню до металу. Властивості утворених сульфідів залежать від кількості Fe (II) у середовищі. У випадку концентрації останнього вище 5г/л утворюється саме агресивна плівка сульфиду. Згідно з даними Jeffrey, у процесі трансформації заліза в сульфід заліза можуть накопичуватися і оксиди заліза, які також можуть відновлюватися до сульфідів. Вони можуть бути аморфними або кристалічними [14].

Формування біоплівок СВБ на алюмінії і титані вивчали у двох варіантах: на середовищі Постгейта «В» з сульфатом закису заліза і на тому ж середовищі з сульфатом натрію, тобто без Fe (II). За присутності СВБ середовище змінює колір, тобто стає чорним за рахунок утворення і накопичення біогенного сульфиду заліза. Сульфід заліза накопичується і в біоплівках, сформованих на поверхні цих сплавів.

Мікроскопічні дослідження біоплівок на конфокальному лазерному сканівному мікроскопі (КЛСМ) показали, що у варіанті, де плівка сульфиду заліза щільно прилягала до поверхні зразків і алюмінію, і титану і перекривала відбитий сигнал (за довжини хвилі 405 нм) клітин СВБ, у результаті чого їх візуалізація стала неможливою. Культивування СВБ на середовищі без заліза, з сульфатом натрію являла іншу картину. У дослідних ємностях утворювався невеликий рівномірний осад сульфиду натрію.

КЛСМ-дослідження підтвердили рівномірність розподілу клітин *D. desulfuricans* на поверхні сплавів алюмінію і титану (рис. 2 а, b).

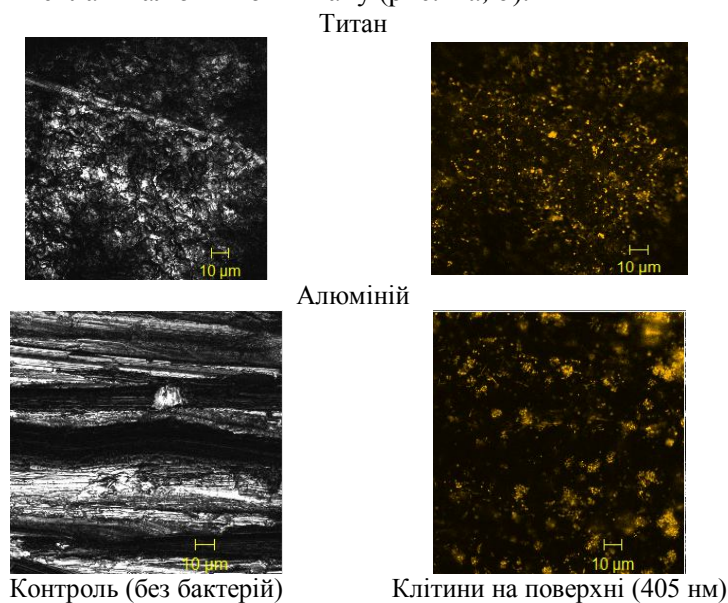


Рис. 2. Біоплівка, сформована *D. desulfuricans* на поверхні титану і алюмінію у середовищі без заліза.

Fig. 2. Biofilm formed by *D. desulfuricans* on the titan and aluminium surfaces in the medium without Fe.

Рівномірний розподіл клітин СВБ у біоплівці зумовлює і рівномірний розподіл біогенних сульфідів, які відіграють важливу роль у модифікації поверхні досліджуваних металів.

Проведені дослідження з додаванням молібденової кислоти в експериментальні ємності з СВБ дозволили отримати біоплівки з молібденітом. Рентгеноспектральний аналіз показав, що молібденіт утворює покриття на алюмінієвих сплавах значно краще, ніж на титані [15]. Вміст

молібденіту в біоплівці становив 15-25 %, квасців 20-30% і гідроксидів – 10-20%, товщина мінерального покриття – 5...10 мкм (рис. 3).

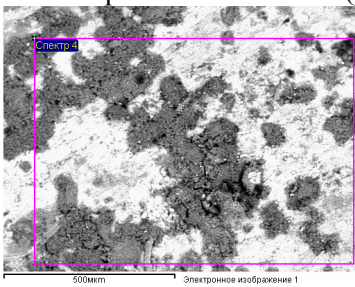


Рис. 3. Біомінерали на поверхні алюмінію, утворені СВБ. На площині: світле – молібденіт, темне – квасці, гідроксиди і кальцит. Товщина покриття 5...10 мкм.

Fig. 3. Biominerals on the aluminium surface formed by SRB: molibdenit – light, alum – dark. Thickness – 5...10 μm .

Трибологічні дослідження показали, що за наявності біоплівки інтенсивність зношування робочих поверхонь уповільнюється завдяки відсутності безпосереднього контакту двох поверхонь, що взаємодіють, оскільки між ними знаходиться проміжний шар біомінералів. У процесі проведення досліджень було виявлено, що за наявності біоплівки хімічна взаємодія кисню з ювенільними поверхнями уповільнюється, адгезія поверхонь, що контактують, зменшується. Все це свідчить про позитивний вплив біоплівки на процеси тертя та зношування в умовах фре-тінг-корозії.

Вплив біоплівки на процеси припрацювання титанового сплаву ВТ4 подано на рис. 4, 5.

На всіх трьох періодах зношування (*a* – початковий, *b* – сталий, *c* – підсилений) наявність біоплівки на поверхні титанового сплаву зменшує його інтенсивність, що зумовлюється наступним. У процесі початкового зношування (рис. 4, *a*) величина фактичної площі контакту збільшується, середній питомий тиск і середня температура зменшуються, але зношування титанового сплаву відбувається з меншою інтенсивністю на поверхнях, де знаходиться біоплівка, яка виконує роль захисного покриття від руйнування вершин шорсткої поверхні. Мікроскопічні дослідження робочих поверхонь свідчать про більш гладкі припрацьовані поверхні з біоплівками (рис. 4, *a*), ніж поверхні без біоплівки.

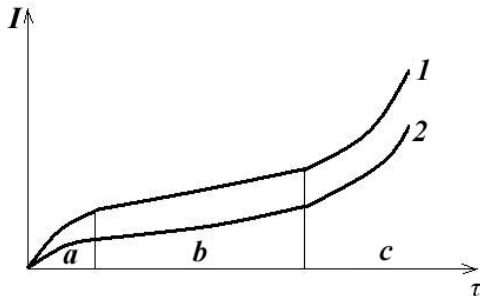


Рис. 4. Залежність інтенсивності зношування від часу випробування в умовах тертя ковзання без мастильного матеріалу титанового сплаву: 1 – без біоплівки; 2 – з біоплівкою.

Fig. 4. Dependence of the wear test of time in terms of sliding friction without lubricant titanium alloy: 1 – without biofilm; 2 – with biofilms.

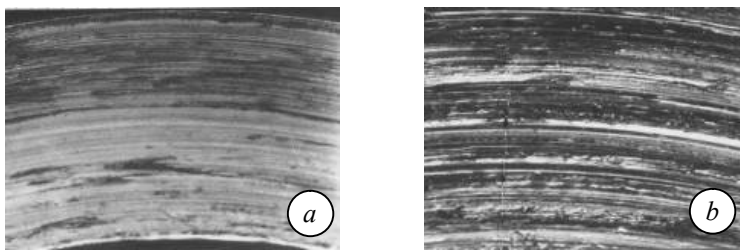


Рис. 5. Стан поверхні титанового сплаву: *a* – з біоплівкою СВБ; *b* – без біоплівки.

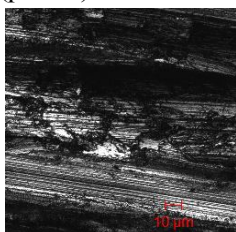
Fig. 5. Titanium alloy surface condition : *a* – with biofilm; *b* – without biofilm.

У сучасній трибології як модифікатор поверхні використовується елементарна сірка, яку отримують хімічним шляхом. Біогенна елементарна сірка утворюється в процесі окиснення відновлених сполук сірки. В глобальному циклі сірки ці процеси здійснюють тіонові бактерії. Саме біогенна елементарна сірка привертає увагу як модифікатор поверхні.

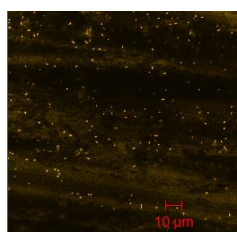
Результатом окиснювальної активності тіонових бактерій *Thiobacillus thioparus* і накопичення біогенної сірки спостерігалось помутніння середовища, а на поверхні зразків сплавів в сформованих біоплівках відмічено відкладення біогенної сірки.

КЛСМ–дослідження показали, що біоплівка *Thiobacillus thioparus* на поверхні сплавів нерівномірн. Сумісне культивування ТБ з природним слизоутворюючим супутником *Stenotrophomonas maltophilia* сприяло рівномірному розподілу клітин в біоплівках досліджу-

ваних сплавів, а також формуванню потужнішої біоплівки за рахунок слизу і накопиченню сірки (рис. 6).



Контроль (Al без бактерій)



Клітини на поверхні (405 нм)

Рис. 6. Біоплівка, сформована *Thiobacillus thioeparus* і *Stenotrophomonas maltophilia* на поверхні алюмінію.

Fig. 6. Biofilm formed by *Thiobacillus thioeparus* and *Stenotrophomonas maltophilia* on the surface of aluminium.

За умов рівномірної колонізації ТБ поверхня зразку відповідно вкривається рівномірним шаром біогенної сірки, що позитивно впливає на фрикційні властивості металу або сплаву. Утворення біоплівок, сформованих асоційованими культурами тіонових бактерій, сприяло створенню вторинної структури (елементної сірки). Результатом цього було підвищення стійкості різального інструменту при обробці титанового сплаву в 2,5 рази.

Отже, комплексне дослідження біоплівок, сформованих на маловуглецевій сталі і на авіаційних сплавах з високою питомою міцністю, показало, що в них відбуваються процеси біомінералізації. Утворені наночастинки моно- і дисульфідів, молібденіту, елементної сірки за певних екологічних умов відіграють подвійну роль: як чинник корозії або як модифікатор поверхонь у трибосистемах. Встановлено, що для ефективної модифікації поверхонь авіаційних сплавів важливим чинником є рівномірність розподілення біомінералів у біоплівках.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. – Київ: Наук. думка, 2005. – 258 с.
2. Микробная модификация поверхности материалов / Кудрин А.П., Лабунец В.Ф., Лазарев В.Г. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 5. – С. 68-75.
3. Von Kuhr C., Van der Vlugt L. Grafication of cast-iron as an electrobiological process in anaerobic soils // Water. – 1934. – 18. – P. 147-165.
4. Минералообразование на поверхности алоуглеродистой стали в процессе ее коррозии / Белевцев Р.Я., Козлова И.А., Спивак С.Д. и др. // Екологічна безпека: проблема і шляхи вирішення, Харків. – 2007. – Т. 1. – С. 22-27.
5. Богуслаев В.А., Ившенко Л.И., Качан А.Я., Мозговой В.М. Контактное взаимодействие сопряженных деталей газотурбинных двигателей. – Запорожье: изд-во ОАО «Мотор Сич». – 2009. – 328 с.
6. Кудрін А.П., Мельник О.В. Основні види зношування деталей вузлів тертя сучасної авіаційної техніки // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друку», 2007. – Вип. 48. – С. 24-38.
7. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
8. Boretska M., Bellenberg S, Moshinets O. et al. Change of *Thiobacillus thioeparus* in presence of sulfur et steel // J. Microb. Biochem. Technol. – 2013. – 5. – P. 068-073.
9. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968 – 368 с.
10. Кіндрачук М.В., Лабунец В.Ф., Пашечко М.І., Корбуг С.В. Трибологія, Київ: НАУ – друку, 2009. – 391 с.
11. Козлова І., Коптева Г., Белевцев Р., Спивак С. Біомінералізація на поверхні маловуглецевої сталі як прояв мікробної корозії // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Спец. вип. № 6. – С. 45-48.
12. Антоновская Н.С., Козлова И.А., Андреюк Е.И. *Thiobacillus thioeparus* – активный агент коррозии стали // Микробиол. журн. – 1986. – 48, № 1. – С. 36-40.
13. Інтенсивність корозійного розчинення маловуглецевої сталі в залежності від архітектоніки біоплівки / А. Піляшенко-Новохатний, М. Протасова, А. Андреева та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5. – С. 906-910.
14. Jeffrey R. and Melchers R. Bacteriological influence in the development on iron sulphide species in marine immersion environment // Corros. Manigment. – 2012. – 5. – P. 3-11.
15. Формирование молибденитовых покрытий с низким трением на поверхности авиационных сплавов при биоминералообразовании / Р.Я. Белевцев, С.Д. Спивак, Э.В. Соботович и др. // Екологічна безпека: проблема і шляхи вирішення, Харків. – 2013. – Т. 1. – С. 15-19.