



Т. И. Арабей, В. П. Полюдова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ГРУНТА-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ
НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ КОРРОЗИИ,
ИНИЦИИРУЕМОЙ *ASPERGILLUS NIGER*

Плесневые грибы представляют собой интерес как разрушающие металл микромицеты. Работа содержит результаты исследования ряда органических соединений как ингибиторов коррозии стали Ст3 и фунгицидов микромицета вида *Aspergillus niger*. В ходе электрохимических, микробиологических и гравиметрических исследований выявлено улучшение защитного действия модифицированного грунта-преобразователя на сталь, корродирующую под действием *Aspergillus niger*.

Mould fungi are of particular interest as metal destroying microorganisms. This paper presents the results of a study on a number of organic compounds as St3 steel corrosion inhibitors and fungicides against the *Aspergillus niger*. Electrochemical, microbiological and gravimetric analyses helped increase the protective action of modified primer on steel corroding under the effect of *Aspergillus niger*.

Ключевые слова: биокоррозия, грунт-преобразователь ржавчины, дейтеромицет *Aspergillus niger*, фунгицидная и ингибирующая активность.

Key words: biocorrosion, rust treatment primer, Deuteromycota, *Aspergillus niger*, fungicidal and inhibitory activity.

Биоповреждения материалов эксплуатирующихся машин и сооружений плесневыми грибами представляют большую опасность [1; 2]. Микромицеты не только сами непосредственно разъедают металл, но часто оказывают влияние на химические, электрохимические и механические факторы, усиливая любой вид разрушения [3; 4]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки новых материалов, обладающих повышенной биостойкостью к различным видам мицелиальных грибов [5–7].

Цели исследования:

1) изучение влияния ряда сложных органических соединений (ОС) ароматического характера в покрытии грунта-преобразователя ржавчины (ГПР) на коррозию стали Ст3, инициируемую микромицетом вида *Aspergillus niger*;

2) выявление фунгицидных и ингибиторных свойств органических соединений в отношении *Aspergillus niger* и их влияния на биостойкость покрытий.

Для модификации ГПР был выбран ряд азосоединений, в структуру молекул которых входят гетероатомы N, S и O и два бензольных кольца с различными функциональными заместителями.

Методика эксперимента

Коррозионную среду готовили из солода по классической технологии [8] и заражали спорами дейтеромицета *A. niger*. Использовали плоские образцы (50×10×1 мм) из листовой стали Ст3 с предварительно сформированным слоем продуктов коррозии не более 100 мкм (согласно ГОСТу 8832-76). Добавки ОС вводили в состав запатентованного грунта-преобразователя ржавчины [9] на стадии приготовления технологической смеси в концентрации 1, 2, 5 и 10 мМоль/л. Грунт-преобразователь ржавчины наносили на образцы кистью в два слоя. Время экспозиции образцов в 4°-ном сусле, содержащем споры *A. niger*, составляло 32 сут. Фунгицидное и ингибирующее действие ряда ОС в отношении *A. niger* изучали, измеряя pH, E_h среды и электродный потенциал стали, защищенной ГПР без добавок и ГПР + ОС при помощи прибора универсального pH-метра-милливольтметра типа pH-150 и прибора комбинированного цифрового Щ-4313. Анализ культуральной жидкости выполнен с помощью газожидкостного хроматографа до заражения спорами *A. niger* и в конце стадии роста гриба. По окончании эксперимента гравиметрическим методом определяли скорость коррозии (согласно ГОСТу 5272-68) и биомассу микромицета (по методике [10]) для оценки влияния ОС на микромицет вида *A. niger*.

Результаты и их обсуждение

Данные анализа продуктов метаболизма микромицета *A. niger*, полученные методом газожидкостной хроматографии культуральной жидкости, показали, что исследуемый вид



является сильным продуцентом органических кислот, образующихся при расщеплении грибом углеводов- или углеводородсодержащего субстрата. Одними из основных продуктов метаболизма *A. niger* являются яблочная и лимонная кислоты, при введении в покрытия ГПР ОС их синтез клетками снижается до 3 раз, что существенно сказывается на биостойкости покрытий и скорости коррозии стали.

При исследовании микологической коррозии стали Ст3 в присутствии *A. niger* обнаружено, что уже на 3-и сут экспозиции образуется пленка мицелия толщиной около 1 мм. Эти наблюдения подтвердились изменением во времени электродного потенциала стали в присутствии дейтеромицета. После резкого облагораживания потенциала по истечении 3 сут экспозиции происходит его постепенное смещение в сторону отрицательных значений на 200 мВ, и на 6–7-е сут потенциал принимает практически постоянное значение. Колебания потенциала в промежутке между 3-ми и 5-ми сут вызвано непосредственным влиянием *A. niger* на кинетику электрохимических процессов коррозии стали. Для 3 сут характерно образование тонкой пленки мицелия, а на 5-е сут происходит формирование колоний гриба и локальное накопление метаболитов (двухосновных кислот: яблочной, молочной, лимонной, фумаровой и щавелевой) с проявлением их коррозионной активности.

Наиболее существенным фактором, определяющим возможную агрессивность среды, является окислительно-восстановительный потенциал (E_h).

Зависимость во времени E_h среды в присутствии *A. niger* от фунгицидной активности вводимых в покрытие ГПР соединений представлена на рисунке 1.

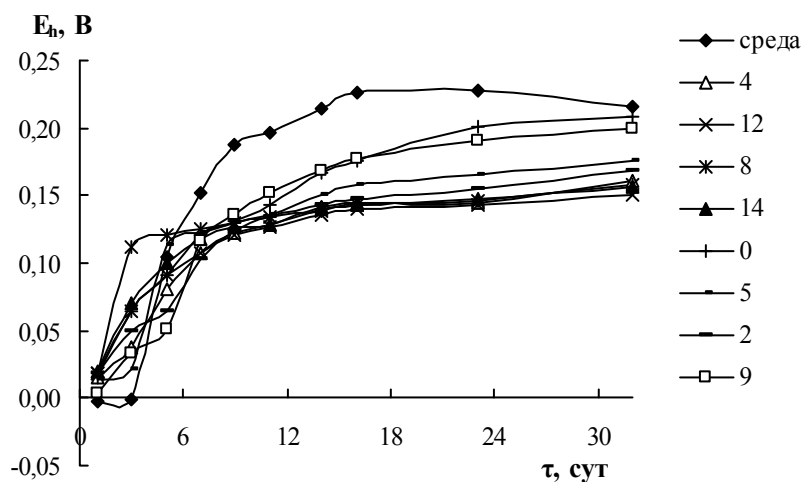


Рис. 1. Изменение во времени окислительно-восстановительного потенциала среды, обусловленное развитием гриба *A. niger*

Добавки ОС 12, 14, 8 и 4 в ГПР проявляют большую фунгицидную активность по сравнению с ОС 9 и ГПР без ОС, о чем свидетельствует смещение E_h коррозионных сред в большей степени в электроотрицательную сторону. В коррозионных средах с образцами, защищенными ГПР + ОС, происходит менее активное продуцирование микроорганизмами органических кислот, чем и объясняется смещение кривых $E_h - \tau$ в отрицательную сторону. Хорошую ингибирующую и фунгицидную активность этих ОС можно объяснить особенностями строения их молекул: в состав молекулы ОС 12 входит гетероатом N и три электроно-донорные функциональные группы: две — $-\text{CH}_3$ и одна — $-\text{COOH}$ бензольных колец; в ОС 14 — гетероатом N, а также две — $-\text{CH}_3$ группы, увеличивающие электронную плотность на бензольном кольце, в ОС 8 — гетероатом O и в ОС 4 — две электроно-донорные — $-\text{NH}_2$ группы. Особенности строения данных молекул проявляются в донорно-акцепторном взаимодействии гетероатомов и п-электронном взаимодействии замещенных бензольных колец с поверхностными атомами металла.

По существу, все коррозионно-активные продукты метаболизма мицелиальных грибов образуются в результате ферментативно-каталитических реакций. Ферменты из группы оксидоредуктаз могут быть и непосредственными участниками коррозионного процесса. Считают [11], что активно промовируют коррозию из оксидоредуктаз — каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза и эстеразы: фосфатаза и некоторые липазы.



Гравиметрические исследования влияния ОС на скорость коррозии стали Ст3 в присутствии *A. niger* (рис. 2) показали, что концентрация 5 мМоль/л является оптимальной для веществ данного ряда при их практическом использовании как ингибиторов-фунгицидов в покрытии ГПР. Дальнейшее увеличение концентрации в 2 раза ведет лишь к незначительному улучшению физико-химических показателей среды, скорости коррозии и биомассы микромицета. Анализ кривых на рисунке 2 показал, что эффективно противодействуют коррозии ОС 14 и 12, позволяя снизить ее скорость на 64 и 72 % соответственно по сравнению с ГПР без ОС.

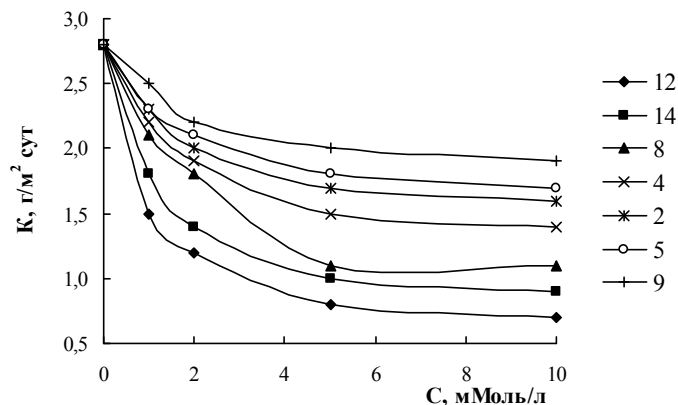


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в присутствии *A. niger* от концентрации ОС, вводимых в ГПР

Высокий ингибиторный эффект ОС на коррозию, инициируемую дейтеромицетом *A. niger*, достигается в результате адсорбции молекул ОС на поверхности металла и в порах полимерного покрытия. Эффективное ингибирование коррозии исследованными нами сложными органическими соединениями ароматического характера с азогруппой можно объяснить особенностями строения их молекул. В структуру молекул взятых соединений входит азогруппа, два бензольных кольца с различными функциональными заместителями ($-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и гетероатомы N, S и O. Благодаря такому строению молекулы могут адсорбироваться «плашмя» на поверхности стали в результате взаимодействия π -электронов колец и гетероатомов N, S и O. При коррозионном воздействии окружающей среды они действуют как ингибиторы коррозии. Наилучшим образом сочетают в себе свойства фунгицидов и ингибиторов коррозии ОС 12 и 14, проявившие наибольшую фунгицидную активность в отношении *A. niger* (соответственно 64 и 60 %) и защитное от коррозии действие (72 и 64 %) в покрытии ГПР.

Выводы

1. Все исследованные органические соединения замедляли скорость коррозии стали Ст3 вследствие их большей или меньшей ингибиторной активности, связанной с особенностями строения их молекул.
2. Наилучшим образом сочетают в себе ингибиторные и фунгицидные свойства в покрытии грунта-преобразователя соединения 12 и 14, а защитный эффект покрытий на их основе составил 72 и 64 % соответственно.
3. Выявлена целесообразность модификации покрытий грунта-преобразователя ржавчины ингибиторами-фунгицидами для повышения их защитных свойств на стали Ст3 от коррозии, инициируемой *Aspergillus niger*.

Список литературы

1. Кузнецов М. В. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. М., 1992.
2. Андреюк Е. И., Билай В. И., Коваль Э. З. и др. Микробная коррозия и ее возбудители. Киев, 1980.
3. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2 т. Т. 1 / под ред. А. А. Герасименко. М., 1987. С. 54–70.
4. Воинцева И. И., Цейтлин Г. М., Скороходова О. Н. Борьба с микроорганизмами: современный этап // Наука в России. 2003. №6. С. 18–23.
5. Lugauskas A., Levinskaite L., Peculyte D. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials // International biodeterioration & biodegradation. 2003. №52 (4). P. 233–242.
6. Gu J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances // International biodeterioration & biodegradation. 2003. №52 (2). P. 69–91.
7. Gu J.-D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration // International biodeterioration & biodegradation. 2007. №59 (3). P. 170–179.



8. *Практикум по микробиологии: учеб. пособие для вузов / под ред. А.И. Петрусова. М., 2005.*
9. *Белоглазов С.М., Арабей Т.И. Грунт-преобразователь ржавчины. Патент на изобретение №2391367. Оpubл. 10.06.2010. Бюл. №16.*
10. *ГОСТ 9.048-75, ГОСТ 9.053-75 ЕСЗКС. Материалы и изделия. Методы испытания на микробиологическую устойчивость. М., 1975.*
11. *Билай В.И. Метаболиты почвенных микромицетов. Киев, 1971.*

Об авторах

Татьяна Ивановна Арабей – ассист., Российский государственный университет им. И. Канта, e-mail: arabeyti@rambler.ru

Валентина Павловна Полюдова – канд. хим. наук, доц., Российский государственный университет им. И. Канта.

Authors

Tatyana Arabey, Lecturer, IKSUR, e-mail: arabeyti@rambler.ru

Dr. Valentina Polyudova, Associate Professor, IKSUR.