



УДК 620.193.83

Т. И. Арабей, С. М. Белоглазов

**КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ,
ЗАЩИЩЕННОЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ,
В ПРИСУТСТВИИ PHIALOPHORA FASTIGIATA**

Микробиологическая активность – один из основных факторов разрушения металлических и неметаллических материалов. Плесневые грибы представляют собой интерес как разрушающие металл микроорганизмы. Изучался микромицет вида *Phialophora fastigiata* как содействующий коррозии низкоуглеродистой стали. Показана биоцидная и ингибирующая роль ряда органических соединений в процессе коррозии стали в присутствии дейтеромицета *Phialophora fastigiata*. Защитный эффект, проявляемый лучшими из исследованных соединений, достигает 70–90 %.

The microbiological activity is a principal factor of metallic and nonmetallic material damage. Mould fungi, as metal destroying microorganisms, are of particular interest in this connection. The Phialophora fastigiata mould fungi are studied as mild steel corrosion promoters. The authors show the biocidal and inhibitory role of a number of organic substances in steel corrosion under the influence of deuteromycetes Phialophora fastigiata. The protective effect observed in the best organic compounds reaches 70-90 %.

Ключевые слова: биокоррозия, грунт-модификатор ржавчины, дейтеромицет *Phialophora fastigiata*, фунгицидная и ингибирующая активность.

Key words: biocorrosion, rust treatment primer, deuteromycetes *Phialophora fastigiata*, fungicidal and inhibitory activity.

Большинство металлоконструкций эксплуатируется в естественных природных средах, являющихся благоприятными для роста и развития микроскопических грибов. Микроорганизмы не только принимают участие, но и могут играть первостепенную роль в иницировании и развитии коррозионного процесса [1; 2]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки новых лакокрасочных материалов, обладающих повышенной биостойкостью к различным видам патогенных бактерий и мицелиальных грибов [3; 4].

Особое место при биокоррозионном поражении строительных материалов занимают плесневые грибы, для которых характерна высокая адаптационная способность к экстремальным условиям среды, широкая амплитуда изменчивости, легкость возникновения новых форм (мутации) [5; 6].

Целями исследования были: 1) изучение влияния ряда сложных органических соединений (ОС) ароматического характера с азогруппой на процесс коррозии стали Ст3, защищенной модифицированным грунтом-модификатором ржавчины (ГМР), в присутствии *Phialophora fastigiata*; 2) выявление фунгицидных свойств ОС, введенных в ГМР, в отношении *Phialophora fastigiata* и исследование их в качестве ингибиторов коррозии.

В настоящей работе изучалась биокоррозия низкоуглеродистой стали Ст3, защищенной модифицированным ГМР, в среде 4⁰-ного суслу, содержащего споры плесневого гриба *Phialophora fastigiata*. Эта среда (4⁰-ное суслу) в дальнейшем будет называться культуральной жидкостью, а 4⁰-ное суслу, не содержащее спор микромицета, – стерильной средой. *Phialophora fastigiata* относится к дейтеромицетам (плесневые грибы), обнаружен во влажном тропическом климате (Куба). Микромицеты, идентифицированные в тропиках, обладают коррозионной активностью на один-два порядка выше, чем у других культур [7].

Для модификации ГМР 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 *Phialophora fastigiata* (*Ph. f.*). Использовали плоские образцы (50×10×1 мм) из листовой стали Ст3 с предварительно сформированным слоем продуктов коррозии не более 100 мкм (согласно ГОСТ 8832–76). Добавки ОС вводили в состав ГМР [9] в концентрации 5 мМоль/л. ГМР наносили на образцы кистью в два слоя. Время экспозиции образцов в 4°-ном сусле, содержащем споры *Ph. f.*, составляло 30 сут. Каждые сутки производили замеры pH, Eh среды и электродного потенциала образцов (E, В). Анализ на наличие органических кислот в культуральной жидкости выполнен с помощью тонкослойной хроматографии до заражения спорами *Ph. f.* и в конце стадии роста микромицета. По окончании эксперимента гравиметрическим методом определяли скорость биоповреждения полимерного покрытия (Пк) и биомассу дейтеромицета [10].

Результаты и их обсуждение

Данные анализа продуктов метаболизма микромицета *Ph. f.*, полученные методом тонкослойной хроматографии культуральной жидкости, показали, что исследуемый вид является слабым продуцентом органических кислот, образующихся при расщеплении грибом углеводов- или углеводородсодержащего субстрата.

При коррозионных испытаниях обрастание дейтеромицетом поверхности культуральной жидкости происходит на 3-и сут, образуется пленка мицелия толщиной около 1 мм и начинается споруляция, что отражается на ходе зависимости pH – t. В течение первых 3 сут экспозиции образцов, покрытых и не покрытых ГМР, в культуральной жидкости с микромицетом происходит резкий спад значений pH от 6,8 до 5,4...5,0. На 4–5-е сут наблюдается максимальное за все время экспозиции снижение pH среды до 4,5...4,0. Закисление среды объясняется накоплением в культуральной жидкости продуктов метаболизма микромицета *Ph. f.* Характер изменения pH культуральной жидкости, содержащей *Ph. f.*, зависит от фунгицидного действия ОС в покрытии ГМР. Наибольшей фунгицидной активностью обладают ОС 1 и 4, введение которых в ГМР позволило уменьшить подкисление культуральной жидкости на 1...2 единицы pH (в зависимости от природы ОС). ГМР без добавок также в некоторой степени действует на плесневый гриб угнетающе. Эти результаты согласуются с данными изменения во времени электродного потенциала стали, защищенной системами ГМР, ГМР+ОС, в культуральной жидкости, содержащей микромицет, *Ph. f.* и в стерильной среде (рис. 1).

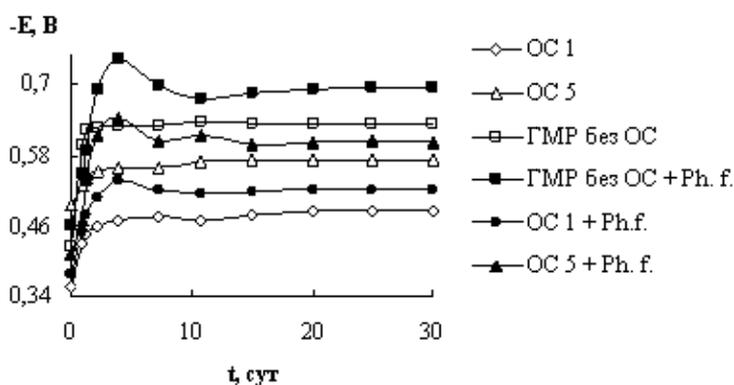


Рис. 1. Изменение во времени потенциала образцов, защищенных системами ГМР, ГМР+ОС, в культуральной жидкости, содержащей микромицет *Ph. f.*, и стерильной среде

Как видно из рисунка 1, в течение первых 4 сут экспозиции образцов в культуральной жидкости *Ph. f.* наблюдается резкий сдвиг потенциала в более отрицательную сторону, что свидетельствует о начале разрушения покрытий ГМР под действием выделяемых в среду продуктов метаболизма. На 6-е сут происходит некоторое облагораживание потенциала стальных образцов, что можно объяснить активацией ОС в покрытии ГМР. К 10-м сут эксперимента потенциал образцов, экспонирующихся в культуральной жидкости с *Ph. f.*, приобретает относительно стабильные значения. Более эффективно ингибируют коррозию стали ОС 1, 3, 4 и 6, смещая потенциал в присутствии *Ph. f.* на 91...172 мВ в электроположительную сторону. Хорошую ингибирующую активность этих ОС можно объяснить особенностями строения их молекул: в состав молекулы ОС 1 входит гетероатом N



и три электроно-донорные функциональные группы: две $-CH_3$ и одна $-COOH$ бензольных колец; в ОС 4 – гетероатом N, а также две $-CH_3$ группы, увеличивающие электронную плотность на бензольном кольце; в ОС 3 – гетероатом O и в ОС 6 – две электроно-донорные $-NH_2$ группы. Особенности строения данных молекул проявляются в донорно-акцепторном взаимодействии гетероатомов и π -электронном взаимодействии замещенных бензольных колец с поверхностными атомами металла. Выявлено стимулирующее коррозию действие дейтеромицета *Ph. f.*, что подтверждается смещением кривых «потенциал-время» в большей степени в электроотрицательную сторону для образцов в присутствии *Ph. f.* – по сравнению с образцами, экспонируемыми в стерильной среде.

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, с. 55], что коррозию из оксидоредуктаз активно промовируют каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза и эстеразы: фосфатаза и некоторые липазы.

Добавки ОС 1, 3, 4 и 6 в ГМР проявляют большую фунгицидную активность по сравнению с ОС 5 и ГМР без ОС, о чем свидетельствует смещение E_h коррозионных сред в большей степени в электроотрицательную сторону уже на 4-е сут экспозиции. Отсутствие гетероатомов и функциональных групп в бензольных кольцах молекулы ОС 5 заметно ослабляет ее адсорбцию на металле, что сказывается на ингибирующем и фунгицидном действии. В коррозионных средах с образцами, защищенными ГМР+ОС, происходит продуцирование органических роорганизмами, чем и объясняется рисунок 2 представлена зависимость массы микромицета от природы

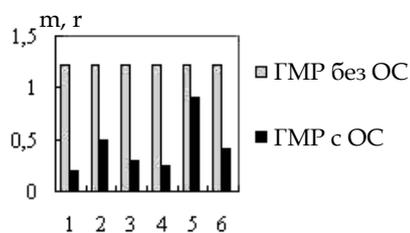


Рис. 2. Зависимость массы микромицета от природы ОС

Анализируя гистограммы, что все ОС обладают выраженным действием на *Ph. f.*, о чем свидетельствует уменьшение биомассы тел мицелиального добавок. На основании можно утверждать, что

фунгицидную активность, которая составила соответственно 83 и 80 %, проявили ОС 1 и 4.

Гравиметрические биоповреждения покрытий ГМР показали, что добавки ОС 1, 4 и 3 биоповреждения в присутствии 6 и 4 раза по сравнению с Пк без на основе данных о скорости защитный эффект покрытий, 1, 4, 3, 6, 2 и 5, составил в % 73, 70, 63 и 60; а ГМР без добавок ГМР без добавок также оказывает Ст3 при коррозии в присутствии ингибиторный эффект ОС на руюемую дейтеромицетом *Ph. f.*, достигается в результате адсорбции молекул ОС на поверхности металла и в порах полимерного покрытия.

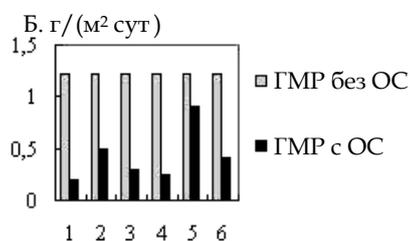


Рис. 3. Зависимость скорости биоповреждения покрытий ГМР с добавками от природы ОС

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 ($-CH_3$, $-COOH$, $-NH_2$) 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 выступают в качестве ингибиторов коррозии. Наилучшим образом сочетают в себе свойства фунгицидов и ингибиторов коррозии ОС 1 и 4, проявившие наибольшую фунгицидную активность в отношении *Ph. f.* (соответственно 83 и 80 %) и защитное от коррозии действие – 90 и 83 % в покрытии ГМР.

Выводы

1. Исследованные сложные органические соединения ароматического характера с азогруппой обладают выраженной фунгицидной активностью в отношении дейтеромицета вида *Phialophora*

менее активное кислот мик-сдвиг кривых $E_h - t$. На мость интегральной ОС.

можно сделать вывод, фунгистатическим тельствует уменьшение гриба в присутствии полученных данных наибольшую

исследования скорости и ГМР+ОС (рис. 3) снижают скорость *Ph. f.* соответственно в 10, добавок. Рассчитанный биоповреждения Пк, модифицированных ОС соответственно: 90, 83, – 50 %. Следовательно, защитное действие на *Ph. f.* Высокий коррозию, иници-



fastigiata, что подтверждается данными изменения рН, Eh среды, биомассы микромицета и скорости биоповреждения покрытий грунтом-модификатором ржавчины.

2. Установлено ингибирующее действие коррозии стали всеми исследованными соединениями, изменяющееся в зависимости от строения их молекул. Наиболее эффективно тормозят коррозию в присутствии *Phialophora fastigiata* ОС 1 и 4.

3. Выявлена целесообразность модификации покрытий грунтом-модификатором ржавчины ингибиторами-фунгицидами для придания им биостойкости.

Список литературы

1. Коррозия металлов и защита от коррозии с помощью органических соединений. Охрана окружающей среды: сб. науч. тр., посвящ. 25-летию образования хим. ф-та КГУ. Калининград, 2002. С. 23–28.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник в 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. М., 1987. Т. 1. С. 54–70.
3. Воинцева И.И., Цейтлин Г.М., Скороходова О.Н. Борьба с микроорганизмами: современный этап // Наука в России. 2003. №6. С. 18–23.
4. Lugauskas A., Levinskaite L., Peciulyte D. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials // International biodeterioration & biodegradation. 2003. №52 (4). P. 233–242.
5. Gu J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances // International biodeterioration & biodegradation. 2003. №52 (2). P. 69–91.
6. Gu J.-D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration // International biodeterioration & biodegradation. 2007. №59 (3). P. 170–179.
7. Герасименко А.А. Микромицетная коррозия металлов. Идентификация, культивирование микромицетов, коррозионные гравиметрические исследования // Защита металлов. 1998. Т. 34, №2. С. 192–207.
8. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для вузов / под ред. А.И. Нетрусова. М., 2005.
9. Белоглазов С.М., Барбадым Т.А., Полодова В.П. Грунт-модификатор ржавчины. АС №780509. 1980.
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

Т. И. Арабей – асп., РГУ им. И. Канта, arabeyti@rambler.ru
С. М. Белоглазов – д-р хим. наук, проф., РГУ им. И. Канта.

About authors

T. I. Arabey, PhD student, IKSUR, arabeyti@rambler.ru
Professor S. M. Beloglazov, IKSUR.