

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 сусло) в дальнейшем будет называться культуральной жидкостью, а 4⁰-ное сусло, 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).

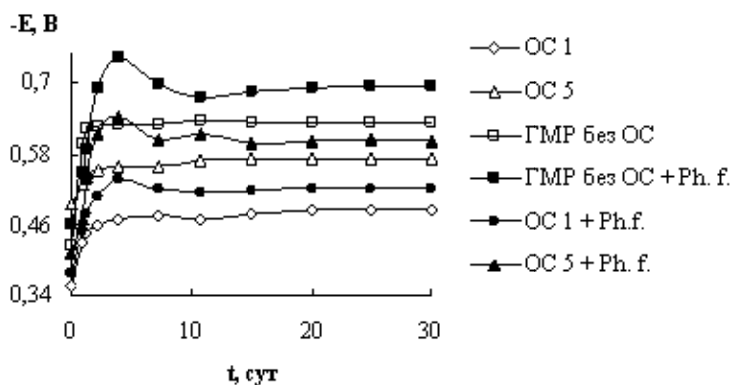


Рис. 1. Изменение во времени потенциала образцов, защищенных системами ГМР, ГМР+ОС, в культуральной жидкости, содержащей микромицет *Ph. f.*, и стерильной среде

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 рисунке 2 представлена зависимость массы микромицета от природы

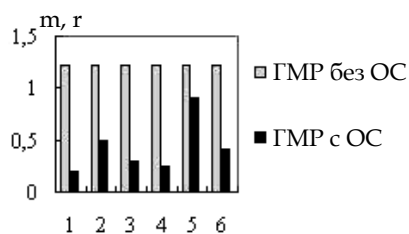


Рис. 2. Зависимость массы микромицета от природы ОС

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.

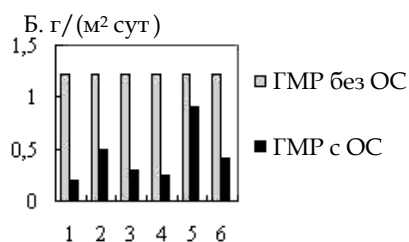


Рис. 3. Зависимость скорости биоповреждения покрытий ГМР с добавками от природы ОС

можно сделать вывод, фунгицидным действием

можно сделать вывод, фунгицидным действием

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-

Выводы

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



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.