

В. М. Шмаров¹
В. Ф. Лабунець¹
Р. Я. Бєлєвцев²
І. О. Козлова³
В. В. Присяжнюк⁴

УТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МІНЕРАЛЬНИХ СІРКОВМІСНИХ БІОПОКРИТТІВ НА КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

¹Національний авіаційний університет, Київ;

²Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», Київ;

³Інститут мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного Національної академії наук України, Київ;

⁴Вінницький національний технічний університет

Наведені результати досліджень складу, структури та триботехнічних характеристик біоплівки на конструкційних матеріалах.

Ключові слова: біоплівка, сульфіді, молібденіт, триботехнічні характеристики.

Вступ

Підвищення якості, надійності і довговічності машин органічно пов'язано з працездатністю вузлів тертя, яка зумовлена розвитком процесів трибоактивації і пасивації.

Визначальну роль в протіканні процесів адсорбції, дифузії і хімічних реакції піл час тертя грає структурно-термічна активація. В результаті взаємодії активованих поверхневих шарів металу з активними елементами середовища — пасиваторами (киснем, сіркою, фосфором, хлором, азотом та ін.) утворюються нові однофазні або гетерофазні тонкоплівкові об'єкти, що дістали назву вторинних структур. Утворення вторинних структур відбувається у певному діапазоні режимів тертя за наявності динамічної рівноваги процесів активації і пасивації і є необхідною умовою для реалізації явища структурного пристосування матеріалів при терті, мінімізації руйнування поверхневих шарів, екранізації недопустимих процесів захоплення, втомі та ін. [1].

На сьогодні основним методом боротьби зі зношуванням деталей тертя залишається використання модифікації мастильних матеріалів через введення в них різного роду сполук, що містять у своїй структурі сірку, фосфор або хлор. Однак такі способи модифікації мастильних матеріалів, крім позитивних результатів, мають і недоліки, що визначаються значним зносом поверхонь тертя, порушенням цілісності площі фактичного контакту, зниженням опору втомі [2].

Для задоволення всіх зростаючих вимог до експлуатаційних властивостей матеріалів трибосистем необхідними можуть бути досконаліші матеріали і методи підвищення зносостійкості робочих поверхонь деталей вузлів тертя сучасної техніки. Перспективним щодо цього є створення вторинних структур за допомогою біотехнологій з використанням мікроорганізмів.

Огляд публікацій і аналіз невирішених проблем

Взаємодія мікроорганізмів з металами та їх сплавами традиційно розглядається насамперед як фактор мікробної корозії [3], що сприяло поглибленому вивченню груп мікроорганізмів, висока біогеохімічна активність яких має суттєвий вплив у багатьох сферах прикладного матеріалознавства. Сформовані на поверхні різноманітних матеріалів певними групами бактерій біоплівки значно впливають на змінення їх фізико-хімічних властивостей. Біоплівка — це угруповання мікроорганізмів, здатних прикріплюватись, метаболізувати й утворювати асоціативні колонії з іншими організмами. Вона розглядається як високовпорядкована, здатна до самоорганізації біологічна структу-

ра, діяльність якої спрямована на оптимізацію своїх життєвих функцій. В загальному вигляді біоплівки є складними сполуками мікроорганізмів, клітини яких у вигляді мікроколоній зростають у екзополімерному матриксі, пов'язаному з поверхнею, у товщині якого накопичуються продукти взаємодії бактерій з металами у вигляді біомінералів таких як селеніди, молібденіти, сульфіди, елементна сірка та ін. При цьому сульфіди можуть утворюватись як кристалічні, так і аморфні, що є дуже важливим для вирішення трибологічних задач, а саме, підвищення зносостійкості та антифрикційності, що є основою працездатності вузлів тертя.

На сьогодні для забезпечення працездатності вузлів тертя машин і механізмів використовують традиційні технологічні методи, до яких відносяться термічна обробка, хіміко-термічна обробка, плазмова, іонно-плазмова, лазерна обробка та ін. [4]. Але їх висока енергоємність, необхідність поєднання декількох технологічних етапів, дотримання сучасних екологічних вимог приводить до пошуку інших шляхів надання конструкційним матеріалам необхідних триботехнічних характеристик.

Перспективним напрямком забезпечення високої працездатності деталей трибосистеми є їх біомінералізація. Так, наприклад, біомінералізація робочих поверхонь деталей, виготовлених із залізвуглецевих сплавів під впливом бактерій супроводжується одночасним накопиченням двох видів сульфідів, а саме: піротину (FeS) і піриту (FeS_2) [5, 6].

Мета роботи — з'ясування ролі сірковмісних біомінеральних покриттів у зниженні тертя на конструкційних матеріалах.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктом досліджень слугували біоплівки бактерій циклів сірки, заліза, азоту і вуглецю, які за своїми фізіологічними властивостями могли впливати на фрикційні властивості металів і сплавів. Усі бактерії взяті з колекції культур відділу загальної і ґрунтової мікробіології. З бактерій, що трансформують сірку, були відібрані сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ), представники роду *Desulfovibrio*, тіонові бактерії, *Thiobacillus thioararus*. Враховуючи високу корозійну стійкість СВБ, для подальшої роботи були відібрані бактерії з мінімальною корозійною активністю, тобто малоагресивні. Показником агресивності слугувала швидкість корозії під дією різних штамів СВБ.

Для визначення швидкості корозії використовували загальноприйнятну методику. У посудини місткістю 0,5 л, заповнену стерильним середовищем Постгейта «В» вносили досліджувану культуру СВБ (103 клітин в 1 мл) і поміщали по два зразки випробовуваних сплавів розміром 1,5×4,0 см. Зразки були заздалегідь відшліфовані, зважені і простерилізовані ультрафіолетом. У кожену посудину занурювали по два зразки, які були підвішені на нитці і не торкалися один одного. Контролем слугували зразки, що експонуються в середовищі без бактерій. Через 1—2 місяці зразки витягували з дослідних і контрольних посудин, очищали від продуктів корозії і зважували. За різницею ваги зразка до і після дії СВБ визначалася втрата у вазі, а потім і швидкість корозії. Бактерії, які трансформують азот (денітрифікуючі) і залізо (залізвуглецеві) відбиралися по активності редуказ.

Схема дослідів ґрунтувалася на принципі порівняння впливу середовища на досліджені матеріали, а саме: зразки сплавів витримувалися 0,5 і 1,5 місяців у відповідному середовищі без внесення бактерій (контроль) і у присутності бактерій (дослід). Для культивування СВБ використовували середовище Постгейта «В», для тіонових бактерій (ТБ — середовище Бейерінка, для гетеротрофних бактерій (суміш тих, що денітрифікують і залізвуглецевих) — суміш середовищ Гільтая і Каліненко (1:1) [7].

Для вивчення архітектоніки біоплівок, сформованих на поверхні зразків Al і Ti, останні занурювалися в посудини з культурою відповідних бактерій. Після певної експозиції зразки витягалися з посудин, промивалися стерильною дистильованою водою. Для візуалізації клітин біоплівки використовували флуорохромні зонди, тобто специфічні барвники для фарбування нуклеїнових кислот (ДАПИ, 0,01 % 4,6 діаміно-2-фенілндо́л, що містить 2 % формальдегіду) протягом 10 хв. з подальшим промиванням стерильною дистильованою водою.

Для посилення флуоресцентних властивостей барвника використовували Citi Fluour TM AF2. Мікроскопування здійснювали на скануючому лазерному мікроскопі (CLSM 510 Carl Zeiss, Jena) в комбінації з інвертованим мікроскопом 6 Axiovert 100 MBP (Zeiss). Результати отримані в 10 повторюваннях [7].

Триботехнічні характеристики модифікованих поверхонь сплавів визначали в Національному авіаційному університеті на комп'ютеризованому випробувально-вимірювальному комплексі. Рентгеноспектральний аналіз біоплівок проводили на електронному мікроскопі РЕМ-106И.

Результати досліджень та їх обговорення

Необхідною умовою для проведення трибологічних досліджень є підбір сульфатвідновлювальних бактерій з мінімальною агресивністю. З п'яти штамів СВБ був відібраний *Desulfovibrio desulfuricans* Київ–45, який відповідав такій вимозі (табл.).

Агресивність сульфатвідновлювальних бактерій

Об'єкт дослідження	Продукція сірководню, міліграм/л	Швидкість корозії г/м ² /годин
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> Київ – 45	352 ± 5,1	9,0×10 ⁻²
<i>Desulfovibrio indonensis</i> Індонезія	—	2,9×10 ⁻¹
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> Аляска	—	2,7×10 ⁻¹
<i>Desulfovibrio</i> sp. 10	291 ± 4,4	2,5×10 ⁻¹
<i>Desulfobulbus</i> sp. Портсмут	—	1,5×10 ⁻¹

Слід звернути увагу на роль утворюваного сульфиду заліза в процесі сульфатредукції, який може грати двояку роль: протектора або корозійного агента. У першому випадку утворюється тонка плівка, яка щільно прилягає до поверхні металу. У другому — товста нерівномірна плівка, що виконує роль катода по відношенню до металу, який стає анодом і кородує. Властивості утворених сульфідів залежать від кількості Fe(II) в середовищі. У разі концентрації останнього вище за 5 г/л утворюється саме агресивна плівка сульфиду. Згідно з R. Jeffrey [8], в процесі трансформації заліза в сульфід заліза можуть накопичуватися і оксиди заліза, які також можуть відновлюватися до сульфідів. Вони можуть бути аморфними або кристалічними.

Формування біоплівки СВБ на Al і Ti вивчали в двох варіантах: на середовищі Постгейта «В» з сульфатом закису заліза і на тому ж середовищі з сульфатом натрію, тобто без Fe(II). В присутності СВБ середовище змінює колір, тобто стає чорною за рахунок утворення і накопичення сульфиду заліза. Сульфід заліза накопичувався і в біоплівках, сформованих на поверхні цих сплавів.

Як видно з огляду літератури, наночастки і з'єднання молібдену (MoS₂ та ін.) грають істотну роль в трибосистемах. В зв'язку з цим були підібрані концентрації солей Мо для культивування низки гетеротрофних бактерій, що мають редуктазну активність і здатних відновлювати частки молібдену. Показано, що всі досліджувані штами ГБ мали поліредуктазну активність і росли на відповідних середовищах, викликаючи їх помутніння.

Мікроскопічні дослідження біоплівки (КЛСМ) показали, що в першому варіанті плівка сульфиду заліза щільно прилягала до поверхні зразків Al і Ti і перекривала відбитий сигнал (з довжиною хвилі 405 нм) нуклеїновмістних компонентів, тобто клітин СВБ, внаслідок чого їх візуалізація стала неможливою, а в другому варіанті утворювався невеликий осад сульфідів.

Культивування СВБ на середовищі без заліза, з сульфатом натрію, давало іншу картину. У дослідних посудинах утворився невеликий осад сульфідів (рис. 1).

Ці спостереження свідчать про роль Fe(II) як екологічного чинника, що чинить істотний вплив на структуру біоплівки, сформованою СВБ. Зокрема, рівномірний розподіл клітин СВБ зумовлює і рівномірний розподіл сульфідів, що грають важливу роль в модифікації поверхні металів, що вивчаються.

У сучасній трибології як модифікатор поверхні використовується елементна сірка, яка отримана хімічним шляхом. Біогенна елементна сірка утворюється в процесі окислювальних процесів відновлених з'єднань сірки. У глобальному циклі сірки ці процеси здійснюють тіонові бактерії. Саме елементна сірка біогенного походження притягує увагу як модифікатор поверхні.

Вплив 3 % молібденової кислоти на біоплівки, сформовані СВБ на поверхні, на авіаційних сплавах, вивчався в двох аспектах. Головну увагу приділено пошуковим експериментальним дослідженням для утворення молібденітового покриття на поверхні біоплівки з СВБ з використанням РСМА. За даними РСМА, молібденіт утворює покриття на сплавах алюмінію значно краще, ніж на титані. Досліджено утворення наночасток сполук Мо на поверхні бактеріальних клітин та в екзо-

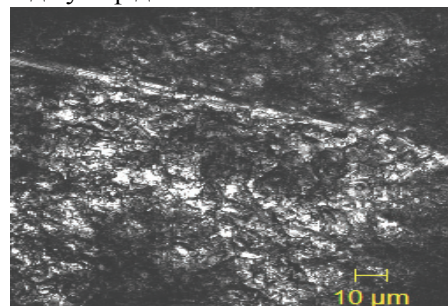
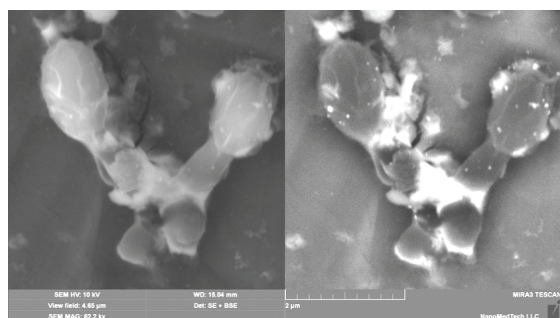


Рис. 1. Біоплівка, сформована СВБ (*D. desulfuricans*–45) на поверхні титану без Fe(II)

полімерній речовині. Вдалося спостерігати іммобілізацію Мо як дифузно — на бактеріях і екзополімері, так і у вигляді сферичних наночастинок (рис. 2).



а)

б)

Рис. 2: а — електронно-мікроскопічне зображення клітин СВБ на поверхні Al з наночастинками молібдену; б — елементний склад

Елемент	Весовий %	Атомний%
C	29.84	50.43
O	24.60	31.20
Na	0.35	0.31
Al	0.15	0.11
Si	0.17	0.12
P	0.25	0.17
S	1.73	1.10
Cl	0.14	0.08
Ca	0.16	0.08
Ti	28.32	12.00
Fe	9.08	3.30
Mo	5.20	1.10
Итого	100.00	

Використання біоплівки поліпшує припрацювання поверхонь тертя. Припрацювання поверхонь тертя є обов'язковим технологічним процесом, що має велике значення для одержання зносостійких поверхонь. Під припрацюванням розуміють процес зміни поверхонь тертя та фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалу в початковий період контактної взаємодії. У результаті припрацювання змінюється шорсткість, фактична площа контакту, структура і властивості поверхневого шару. Паралельно зі зменшенням шорсткості поверхні відбувається її зміцнення.

Вплив біоплівки на процеси припрацювання титанового сплаву ВТ4 показано на рис. 3.

На всіх трьох періодах зношування (а — початковий, б — сталий, в — підсилений) наявність біоплівки на поверхні титанового сплаву зменшує його інтенсивність. Що пояснюється тим, що в процесі початкового зношування 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 (лінія 2, рис. 3), яка виконує роль захисного покриття від руйнування вершин шорсткої поверхні. Мікроскопічні дослідження робочих поверхонь свідчать про більш гладкі припрацьовані поверхні з біоплівками, ніж поверхні без біоплівок.

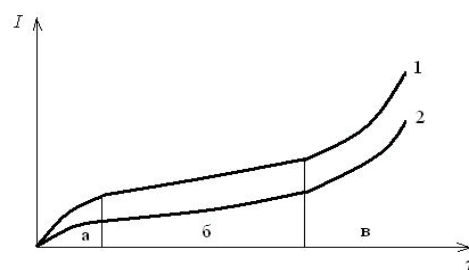


Рис. 3. Залежність інтенсивності зношування від часу випробування в умовах тертя ковзання без мастильного матеріалу титанового сплаву:

1 — без біоплівки; 2 — з біоплівкою

Висновки

Аналізуючи результати проведених досліджень, автори дійшли позитивного висновку щодо використання мікробної біотехнології в трибологічному матеріалознавстві та визначили напрями досліджень застосування продуктів життєдіяльності мікроорганізмів для модифікації робочих поверхонь вузлів тертя.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Поверхностная прочность материалов при трении / [Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов и др.]. — К. : Техніка, 1976. — 296 с.
2. Трибология: підруч / [М. В. Кіндрачук, В. Ф. Лабунец, М. І. Пашечко, Е. В. Корбут]. — К. : вид-во НАУ «НАУ — друк», 2009. — 392 с.
3. Билай В. И. Микробная коррозия и ее возбудители / В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. — К. : Наукова думка, 1980. — 288 с.
4. Лабунец В. Ф. Проблемные вопросы трения и изнашивания и перспективы их решений / В. Ф. Лабунец // Проблеми тертя та зношування. — К. : НАУ, 2006. — Вип. 46. — С. 5—28.
5. Лабунец В. Ф. Формування вторинних структур тертя в умовах мікробної корозії / [В. Ф. Лабунец, В. Г. Лазарев, І. П. Козлова, Р. Я. Белевцев] // Проблеми тертя та зношування. — К. : НАУ, 2010. — Вип. 53. — С. 116—119.

6. Белевцев Р. Я. О новых технологиях модификации трибосистем с уменьшением трения на поверхности авиационных сплавов при биоминералообразовании / [Р. Я. Белевцев, С. Д. Спивак, В. Ф. Лабунец и др.] // Экологічна безпека: проблема і шляхи вирішення. : наук. техн. зб. — Харків : УкрНДІЕП, 2012. — С. 212—216.

7. Мікробна корозія підземних споруд / [К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева та ін.] — Київ : Наук. думка. — 2005. — 259 с.

8. Jeffrey R. Bacteriological influence in the development on iron sulphide species in marine immersion environment / R. Jeffrey, R. Melchers // Corros.Management. — 2012, No. 5. — P. 3—11.

Рекомендована кафедрою метрології та промислової автоматики ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 11.12.2014

Шмаров Валерій Миколайович — д-р техн. наук, професор, директор Аерокосмічного інституту;
Лабунець Василь Федорович — канд. техн. наук, професор кафедри машинознавства Аерокосмічного інституту.

Національний авіаційний університет, Київ;

Белевцев Рудольф Якович — д-р геолого-мінерал. наук, чл. кор. НАНУ, завідувач відділом Інституту геохімії землі навколишнього середовища;

Козлова Ірина Опанасівна — д-р біол. наук, старший наук співробітник Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного.

Національна академія наук України, Київ;

Присяжнюк Василь Васильович — старший викладач кафедри метрології та промислової автоматики, e-mail: pvv_vin@mail.ru.

Вінницький національний технічний університет

V. M. Shmarov¹
V. F. Labunets¹
R. Ya. Bielievstev²
I. O. Kozlova³
V. V. Prysiazhniuk⁴

Mineral formation antifriction sulfur-containing mineral biocovers on structural materials

¹National Aviation University;

²Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine;

³Danylo Zabolotnyi Institute of Microbiology and Virology of National Academy of Sciences of Ukraine;

⁴Vinnitsia National Technical University

The results of studies of the composition, structure and tribological characteristics of biofilms on construction materials are suggested in the paper.

Keywords: biofilm, sulfides, molybdenite, tribological characteristics.

Shmarov Valerii M. — Dr. Sc. (Eng), Professor, Director of the Aerospace Institute of the National Aviation University;

Labunets Vasyl F. — Cand. Sc. (Eng), Professor of the Chair of Mechanical Engineering, Aerospace Institute, National Aviation University;

Bielievstev Rudolf Ya. — Dr. Sc. (Geology and Mineralogy), Member of NAS, Head of the Department of the Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine;

Kozlova Iryna O. — Dr. Sc. (Biology), Senior Researcher of D. K. Zabolotnyi Institute of Microbiology and Virology;

Prysiashniuk Vasyl V. — Senior Lecturer of the Chair of Metrology and Industrial Automation, e-mail: pvv_vin@mail.ru

В. Н. Шмаров¹
В. Ф. Лабунец¹
Р. Я. Белевцев²
И. А. Козлова³
В. В. Присяжнюк⁴

Образование антифрикционных минеральных серосодержащих биопокрытий на конструкционных материалах

¹Национальный авиационный университет, Киев;

²Институт геохимии окружающей среды Национальной академии наук Украины, Киев;

³Институт микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного Национальной академии наук Украины, Киев;

⁴Винницкий национальный технический университет

Приведены результаты исследований состава, структуры и триботехнических характеристик биопленок на конструкционных материалах.

Ключевые слова: биопленка, сульфиды, молибденит, триботехнические характеристики

Шмаров Валерий Николаевич — д-р техн. наук, профессор, директор Аэрокосмического института;

Лабунец Василий Федорович — канд. техн. наук, профессор кафедры машиноведения Аэрокосмического института;

Белевцев Рудольф Яковлевич — д-р геолого-минерал. наук, член. кор. НАН Украины, заведующий отделом Института геохимии окружающей среды;

Козлова Ирина Афанасьевна — д-р биол. наук, старший научный сотрудник;

Присяжнюк Василий Васильевич — старший преподаватель кафедры метрологии и промышленной автоматизации, e-mail: pvv_vin@mail.ru