

УДК 621.891

В. Ф. ЛАБУНЕЦЬ¹, Р. Я. БЕЛЄВЦЕВ², І. О. КОЗЛОВА³, Г. Г. ГОЛЕМБІЄВСЬКИЙ¹

¹Національний авіаційний університет, Україна

²Інститут геохімії землі навколишнього середовища НАН України, Україна

³Інститут мікробіології і вірусології НАН України

ТРИБОБІОМІНЕРАЛОГІЯ – НОВИЙ НАПРЯМОК В НАУЦІ ПРО ТЕРТЯ

Наведені результати досліджень складу і структури біоплівки та їх вплив на зносостійкість авіаційних сплавів

Ключові слова: біоплівка, сульфіти, бактерії, зносостійкість

Загальна постановка проблеми та її зв'язок з науково-практичними задачами. Підвищення якості машин безпосередньо пов'язано зі збільшенням продуктивності праці, економічності, надійності і довговічності, а також зниження маси машин і механізмів. Таким чином, явища пов'язані з енергетичними витратами прямо або побічно погіршують перераховані вище показники. Взаємне контактування робочих поверхонь деталей трибосистем завжди супроводжується енергетичними витратами, часто місцевим нагріванням деталей, прогресуючим зносом а інколи навіть втомним руйнуванням або схопленням робочих поверхонь.

Головним супутником всякого взаємного переміщення поверхонь, що контактують є опір, який визваний тертям і наступний за ним знос. У більшості випадків головною перешкодою зносу є складні хімічні сполуки на основі кисню.

Окрім кисню на інтенсивність зношування впливають хімічні сполуки, у складі яких знаходяться сірка, хлор, фтор та ін., що створюють основу поверхневих захисних шарів (вторинні структури).

На сучасному етапі розвитку біотехнології для утворення вторинних структур перспективним є використання біоплівки, сформованих на поверхні різних матеріалів певними групами бактерій. Біоплівки – високо впорядковані, здатні до самоорганізації біологічні структури, які оптимізують свої життєві функції. Створюючи покриття на поверхні металів, біоплівки можуть забезпечувати працездатність трибосистем шляхом модифікації їх поверхонь за рахунок біогенних мінералів у вигляді наночастинок сульфідів, елементної сірки та ін.

Запропонована стаття є спробою комплексного дослідження матеріалознавців-трибологів, мікробіологів і мінералогів-геохіміків, які застосували відповідні підходи для розкриття механізмів взаємодії між металами і біомінералами і впливу останніх на процеси тертя.

Огляд публікацій та аналіз невирішених проблем. Прогресуючий розвиток науки про тертя в таких напрямках як трибофізика або трибохімія, трибомеханіка, трибоматеріалознавство, триботехнологія, трибоінформатика, трибомоніторинг сприяло виникненню нового напрямку трибомінералізація.

Прикладом активної діяльності бактерій на поверхні металів та їх сплавів є мікробна корозія [1]. Вона супроводжується процесом біомінералізації, тобто утворення продуктів корозії.

В наш час показано існування реальної зони ґрунту прилеглої до металевої поверхні підземних споруд, де особливо активно проходять біогеохімічні проце-

си. Цю зону названо феросферою, оскільки в ній виявлений підвищений вміст Fe - іонів за рахунок мікробної корозії [2].

По суті феросфера, згідно з сучасними уявленнями, являє собою біоплівку завтовшки 1000 – 3000 мкм, де відбуваються процеси взаємодії бактерій ґрунту з поверхнею металу конструкції [3,4]. В залежності від екологічних умов в біоплівці накопичуються біогенні сульфати, сульфіди, елементна сірка. Ці з'єднання за різними механізмами включають електрохімічний процес корозії, перетворюючи його на біоелектрохімічний [5].

Якщо виходити із стверджень багатьох ведучих біогеохіміків світу про біогенне походження сірки в природі, стає очевидним і можливість утворення різноманітних структур елементної сірки в біоплівках різних представників бактерій циклу сірки. Можливо, ця обставина і визначатиме різновиди архітектоники і властивості досліджуваних біоплівок, сформованих тіоновими бактеріями.

Зазначимо, що біоплівки дуже широко розповсюджені у природі. Це і поверхні каміння особливо у воді, і ризосфера, і феросфера, зарощування катеторів, мікрофлора зубного нальоту та багато інших.

Останніми роками біоплівка привертає увагу трибологів з точки зору отримання біомінералів, здатних модифікувати металеві поверхні і знижувати їх тертя. На сучасному етапі розвитку біотехнології перспективним являється використання біоплівок, сформованих на поверхні різних матеріалів [6,7]. Очевидно, що для визначення механізмів впливу біоплівок на матеріал як чинника корозії або модифікатора поверхні, необхідно досліджувати особливості її структури та властивостей.

Мета дослідження. Дослідити структуру і склад біоплівок на авіаційних сплавах.

Методика досліджень. Об'єктами досліджень були ацидофобні тіонові бактерії *Thiobacillus thioaragus*, виділені з феросфери газопроводу. Культивування проводили в середовищі Бейерінка з наступним висівом на тіосульфатний агар для отримання окремих колоній [8]. Морфологію колоній вивчали за допомогою стереомікроскопа Nikon SMZ 1000 та растрового електронного мікроскопа РСМ – 106И.

Елементну сірку для рентгеноструктурного аналізу отримували з колоній тіонових бактерій, які виростили на тіосульфатному агарі, біоплівки сформовані на поверхні алюмінієвого сплаву і алюмінієвої фольги, а також із планктонної суміші. Біоплівку з поверхні алюмінію знімали за допомогою ультразвуку (частота 22 кГц). Біоплівкову і планктонну сірку концентрували в роторному випаровувачі до 50 мл і ліофільно висушували при температурі – 40 °С, минаючи при цьому фазу відтавання.

Рентгеноструктурний аналіз використовували для визначення кристалічної структури сірки. За допомогою дифракції рентгенівських променів ідентифікували аллотроп елементної сірки [9].

Вивчення біоплівки проводили з використанням конфокальної лазерної скануючої мікроскопії (КЛСМ) [10].

Спектр ЯМРН записували на спектрометрі AVANCE 400 (Німеччина, Брукер), розміщуючи порошок елементної сірки в ампулі діаметром 5 мм [11].

Триботехнічні характеристики модифікованих поверхонь сплавів визначали на комп'ютеризованому випробувально-вимірювальному комплексі Національного авіаційного університету.

Результати досліджень та їхній аналіз. В процесі експерименту було добре помітно результат окислювальної активності тіонових бактерій при зануренні зразків в культуру *Thiobacillus thioaragus* по помутнінню середовища Бейерінка за рахунок накопичення сірки. У контрольних посудинах, без бактерій, середовище залишалося прозорим.

Якість біогенних мінералів залежить від належності бактерій до певних фізіолого-екологічних груп. У цій роботі показано тіонові ацидофобні бактерії *Thiobacillus thioaragus*, які беруть участь в глобальному циклі сірки. Окислюючи відновлені з'єднання сірки, вони утворюють елементну сірку, яка накопичується в біоплівці. Біогенна сірка взаємодіє з бактеріальними екзополімерами і утворює певні структури, які обумовлюють архітектоніку біоплівки. Нами раніше показано, що біоплівки, сформовані асоціацією *Thiobacillus thioaragus* і його гетеротрофним супутником *Stenotrophomonas maltophilia*, були потужнішими і структурованими в порівнянні з такою чистою культурою тіонові бактерії. Отже, структура біоплівки залежить не лише від наявності і властивостей елементної сірки, але і від природи екзополімера, що потребує подальшого вивчення.

КЛСМ-дослідження дозволили встановити, що в біоплівках, сформованих на поверхні металів чистою культурою *Thiobacillus thioaragus*, клітини бактерії були розподілені нерівномірно. Культивування *Thiobacillus thioaragus* і *Stenotrophomonas maltophilia* сприяло рівномірному розподілу клітин на поверхні сплавів.

Почата робота з виявлення кореляції між морфологією колоній *Thiobacillus thioaragus* і структурою елементної сірки. Рентгеноструктурний аналіз показав наявність S_α в колоніях обох типів. Цей аллотроп (існують ще S_β і S_γ) забезпечує міцність біоплівки, яка формується на поверхні металів.

Електронномікроскопічні дослідження колоній *Thiobacillus thioaragus* показали наявність в них щільно упакованих часток елементної сірки (рис. 1).

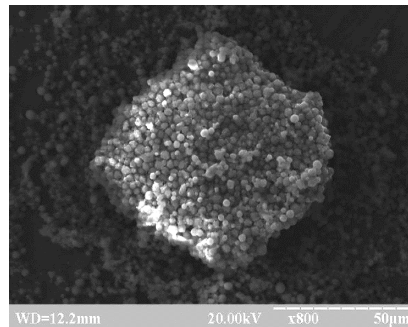


Рис. 1. Колонія *T.thioaragus* на поверхні металу, $\times 800$

Розшифровка рентгенограм досліджених зразків показала наступне:

– у біоплівці, яка сформована на металі, присутній аллотроп елементної сірки у формі S_α , яка є кристалічною ромбічною сіркою, стійкою до високої температури;

– разом з біогенною сіркою в біоплівці виявлена значна кількість органічної речовини (екзополімерний матрикс, клітини бактерій);

– планктонна сірка також представлена у формі S_α .

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз виявив наявність тільки одного аллотропа біогенної елементної сірки (S_α) як в колоніях *T.thioaragus*, які відрізня-

ються по морфології, так і в біоплівці, і планктоні. Слід зауважити, що елементарна сірка у формі S_a забезпечує стійку структуру біоплівок і її тривале функціонування відбувається завдяки фізичним властивостям саме такої форми.

Проведено також порівняльне дослідження зразків елементарної сірки із біоплівки і планктону за допомогою ядерного магнітного резонансу. Спектри ЯМРН представляють собою суперпозицією сигналів від протонів атомів водню, які відрізняються по функціональній належності фрагментів або речовин, до складу яких вони входять. Отримані спектри ЯМРН біоплівки вказують на вищий вміст протонів (з параметрами) порівняно з планктоном (рис. 2)

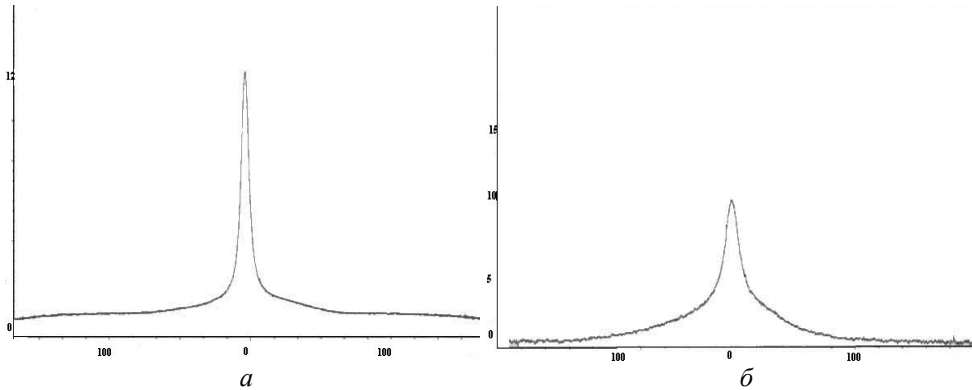


Рис. 2. Спектри ЯМРН сірковмісних композицій: *a* – біоплівка, *b* – планктон

У обох зразках (*a* – біоплівка і *b* – планктон) спостерігається три стадії атомів водню (I, II, III, див. табл.), які відрізняються по параметрах: хімічному зрушенню (δ) і ширині (Δ).

Спектральна картина в обох випадках є накладенням спектрів у вигляді суми від окремих складових: $\Sigma = \Sigma I + \Sigma II + \Sigma III$.

Таблиця

Параметри ЯМРН сірковмісних композицій

Стан атомів водоводу	δ , мільйонна доля	Δ , кГц	Відносний вміст форм в сумарному спектрі	
			біоплівка	планктон
I	4,4	3,0	0,4	0,2
II	3,6	5,0	0,1	0,2
III	1,0	20,0	0,5	0,6

Стан протонів у формі I (чи атомів водню 4,4) близький до стану таких, як у води (4,8). Різниця, яка спостерігається, вказує на можливість існування молекул води саме в біоплівці у вигляді мікрокапсул. Останні при з'єднанні з ЕПК тіонових бактерій і біогенної S_a створюють міцну структуру, подібну до камеді.

Дослідження конструкційних матеріалів в умовах тертя ковзання показали, що біоплівка підвищує їх зносостійкість в 1,8 – 2,6 рази.

Висновки: Таким чином, забезпечення працездатності деталей вузлів тертя виготовлених з легких авіаційних сплавів може бути реалізовано формуванням на їх робочих поверхнях антифрикційних біоплівок, що є перспективним з позиції енергозбереження, так як технологія проста, доступна, екологічна і не потребує вагомих матеріальних затрат.

Список літератури

1. Андренюк Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е.И.Андренюк, В.И.Билай, Э.З.Коваль, И.А. Козлова. – К.:Наукова думка. – 1980. – 288 с.;
2. Андренюк К.І. Микробна корозія підземних споруд / [К.І. Андренюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін.] – Київ: Нук.думка. – 2005. – 258 с.;
3. Козлова І.П. Новий підхід до вивчення мікробно індукованої корозії у біоплівках / І.П. Козлова, Ж.П. Коптева, Л.М. Пуріш та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – 23. – №3. – С. 714-717;
4. Козлова І., Піляшенко-Новохатний А., Андренюк К. Мікробно індукована корозія в біоплівці як модельна система у вивченні метал-мікробної взаємодії / І.П. Козлова, А. Піляшенко-Новохатний, К.І. Андренюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец.вип №4. – С.817-820;
5. Hamilton W.A. Microbially influenced corrosion in context of metal microbe interaction / W.A. Hamilton. – Microbial corrosion. – Ed.By C.A.C. Seguria.-London: European Federation of corrosion. – IOM Communication. – 2000. – P.3-17;
6. Кудрин А.П. Микробная модификация поверхности материалов /А.П.Кудрин, В.Ф.Лабунец, В.Г.Лазарев и др.//Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков. –2005. – №5. – (17). – С.68-75;
7. Maliszewska I. Microbial synthesis of metal nanoparticles / I. Maliszewska // In: Metal nanoparticles in microbiology. Springer-Verlag. – Berlin-Heidelberg. – 2011. – P.153-176;
8. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов в пресных водоемах / В.И. Романенко, С.И. Кузнецов. – Л.:Наука. – 1974. –194 с.;
9. Walting J. The determination of uranium in low grade ores by x-ray spectrographic technique. Pamphlet AM.81, London, H.M. Stationary Office.-1961.-P.7.;
10. Boretska M. Change of Thiobacillus thoparus in presents of sulfur and steel / M. Boretska, S. Bellenberg, L. Moshinets et al. // J.Microbiol. Biochem. Technol. – 2013. – P.68-73;
11. Гюнтер Г. Введение в спектроскопию ядерного магнитного резонанса / Г. Гюнтер. – М.:Мир. – 1990. – 315 с.

Стаття надійшла до редакції 06.12.2016

V. F. LABUNETS, R. Y. BELEVTSSEV, I. O. KOZLOVA, G.G. GOLEMBIEVSKIY **TRIBOBIOMINERALOGY – NEW DIRECTION IN SCIENCE OF FRICTION**

These results and structure of biofilms and their impact on durability of aircraft alloys. Established that biomineralization surface layers of aircraft light alloy improves durability in 1.8-2.6 times

Keywords: biofilm, sulfides, bacteria, durability

Лабунець Василь Федорович – к.т.н., професор кафедри машинознавства Навчально-наукового Аерокосмічного інституту Національного авіаційного університету, Київ.

Бєлєвцев Рудольф Якович – д-р. геолого-мінералічних наук, чл. кор. НАНУ, зав. відділом Інституту геохімії землі навколишнього середовища НАН України.

Козлова Ірина Опанасівна – д-р. біологічних наук, с.н.с. Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України.

Голембієвський Григорій Григорійович – доцент кафедри механіки Навчально-наукового Аерокосмічного інституту Національного авіаційного університету, Київ.