

УДК 620.197.5+ 57.087.1+ 57.033

PACS: 68.90.+g, 43.80.-n

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-60-65

EDN: MUMLZI



**Полевые испытания покрытий из диоксида титана
на металлических поверхностях, предотвращающих биообрастание
в условиях тропического климата**

*В. Я. Печеркин, Е. А. Дешева, Л. М. Василяк, С. Л. Василяк,
А. М. Фатюшин, С. В. Фиалкина, К. К. Хоанг*

В условиях тропического климата проведены полевые испытания тонкослойного фотокаталитического покрытия из диоксида титана на металлических поверхностях для защиты от биообрастания. Слой диоксида титана в кристаллической форме анатаз толщиной 300 нм был нанесен на образцы из нержавеющей стали марки 12X18H10T с размерами 50×50×1 мм с помощью магнетронного напыления. После экспонирования в течение 6 месяцев на открытой площадке климатической испытательной станции в окрестности г. Хошимин во Вьетнаме контрольные образцы без защитного покрытия обрастают мицелиями грибов, а на образцах со слоем диоксида титана биообрастания не обнаружено.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, микроорганизмы, бактерии, плесневые грибы, защита металлических поверхностей, биокоррозия, биообрастание.

Введение

Биообрастание материалов способно вызывать биоповреждения технических изделий, сырья и строений, а также приводить к потере их эксплуатационных свойств. В природных условиях часто появляются новые активные штаммы грибов биодеструкторов в различных климатических зонах, как в лесной, так и в открытой местности. Их активность, скорость роста, численность и состав зависят от клима-

тических условий региона. В связи с этим важным условием является проведение полевых испытаний в естественных условиях эксплуатации для подтверждения корреляции с результатами испытаний материалов в лабораторных условиях. Проблеме защиты материалов и изделий от биоповреждений в тропическом климате отводится важное место. К повреждающим биологическим факторам, в первую очередь, относятся микроорганизмы, среди которых в условиях тропического кли-

 Печеркин Владимир Яковлевич¹, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: vpecherkin@yandex.ru

Дешева Елена Андреевна², в.н.с., к.б.н.Василяк Леонид Михайлович¹, гл.н.с., д.ф.-м.н.Василяк Сергей Леонидович³, ст. инженер.Фатюшин Алексей Михайлович³, ст. инженер.Фиалкина Светлана Владимировна², с.н.с., к.б.н.Хоанг Куанг Кыонг⁴, с.н.с., к.х.н.¹ Объединенный институт высоких температур РАН.

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

² Институт медико-биологических проблем РАН.

Россия, 123007, Москва, Хорошевское шоссе, 76а.

³ Специальное конструкторско-технологическое бюро по электрохимии с опытным заводом.

Россия, 129226, Москва, ул. Сельскохозяйственная, 12.

⁴ Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, отдел биотехнологии.

63 ул. Нгуен Ван Хуен, Нгиа До, Кау Зау, Ха Ной, Вьетнам.

Статья поступила в редакцию 1.11.2023

После доработки 17.11.2023

Принята к публикации 23.11.2023

 © Печеркин В. Я., Дешева Е. А., Василяк Л. М.,
 Василяк С. Л., Фатюшин А. М., Фиалкина С. В.,
 Хоанг К. К., 2023

мата доминирующее положение в качестве агентов процесса биодеструкции материалов занимают грибы – микромицеты [1–6]. Они широко распространены в тропическом регионе, активно и быстро адаптируются к широкому спектру материалов различного химического состава. В качестве своей экологической ниши микромицеты используют поверхности [7], в том числе и поверхности изделий, эксплуатируемых в данной местности. Их развитие на поверхности материалов и изделий может осуществляться за счет внешних загрязнений разной природы, за счет доступных компонентов самого материала и при наличии в симбиотическом конгломерате микроорганизмов, которые временно или постоянно могут использовать химические соединения воздуха в качестве одного из источников питания [8]. Микроорганизмы, развиваясь на поверхности материалов, способны вызывать его прямое повреждение за счет проникновения внутрь материала, а также, косвенное за счет действия продуктов своей жизнедеятельности [9, 10].

Обработка поверхностей химическими реагентами не всегда применима, может разрушать материалы, постоянно требуются реагенты и время на проведение обработки. Воздействие на поверхности различных материалов ультрафиолетовым (УФ) излучением может предотвращать развитие микроорганизмов или разрушать их. Однако, отсутствие пролонгированного действия сильно ограничивает области его применений [11]. В дополнение, повышенный уровень УФ-излучения в тропическом климате также являются важной составляющей повреждающего процесса материалов, особенно полимеров и резин. В этих условиях, прежде всего, происходит их фотоокислительная деструкция в результате совместного действия света, кислорода, температуры и влаги [12]. Обычно фотоокисление начинается с образования свободных радикалов в полимерной цепи, которые затем вступают в цепную реакцию с кислородом. Процесс является автокаталитическим, при котором образуется все большее количество радикалов и активных форм кислорода. Эти реакции приводят к изменению или деструкции полимера и, как следствие, материал становится более хрупким и даже может проис-

ходить его разрушение, при этом естественно, нарушаются и его функциональные свойства.

Защита поверхностей биологически активными защитными слоями для подавления развития грибов и других микроорганизмов является интересным и перспективным направлением для долговременной защиты поверхностей различных материалов. Для защиты материалов от светового старения применяют светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении солнечного света (УФ-абсорберы), так и на уменьшение скорости реакций деструкции. Последние иницируются в полимере светом, но развиваются в его отсутствие. Защитное действие УФ-абсорберов заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку макромолекул. Возвращение к начальной структуре сопровождается выделением теплоты, не опасной для полимера. Активными светостабилизаторами для многих промышленных материалов являются, в частности, неорганические пигменты диоксида титана, сульфида цинка. Ранее мы разработали технологию нанесения тонкого слоя диоксида титана на поверхность металлов для защиты от светового старения и биообрастания и провели испытания в лабораторных условиях [13].

Целью настоящей работы является длительное исследование тонкослойного покрытия из диоксида титана в качестве эффективной защиты от микроорганизмов в полевых условиях на открытой площадке в тропическом климате.

Экспериментальная часть

Для исследований были изготовлены двадцать образцов из нержавеющей стали марки 12X18H10T с размерами 50×50×1 мм. Из них десять образцов с покрытием диоксида титана и десять образцов – контрольные без покрытия. На опытные образцы с помощью магнетронного напыления были нанесены слои диоксида титана толщиной 300 нм с содержанием анатаза около 100 % [13]. Все образцы размещали на открытой площадке климатической испытательной станции во Вьетнаме в условиях тропического климата. Каждый образец закрепляли специальными

фарфоровыми креплениями. На фотографии показан внешний вид экспозиционных стендов и закрепление металлических образцов (рисунок 1). Условия экспозиции определялись естественным состоянием окружающей среды тропического климата: средняя температура в течение дня колебалась $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ за весь срок экспонирования; влажность составляла 100 %; индекс естественного УФ-излучения для данного региона составлял 8–9 баллов по шкале активности [14]. Время непрерывной экспозиции составляло 6 месяцев.

После окончания экспонирования каждый образец помещали в индивидуаль-

ный стерильный пакет и доставляли в лабораторию для проведения исследований. В лаборатории каждый образец в антисептических условиях ламинарного бокса помещали в стерильную чашку Петри. Затем, образцы, не открывая чашки Петри, осматривали невооруженным глазом в рассеянном свете и также при увеличении с помощью стереомикроскопа Stemi 2000 (фирмы Zeiss). Оценивали грибоустойчивость образцов по интенсивности развития на них грибов по 6-балльной шкале по ГОСТ 9.048-75 [15] (таблица 1). В таблице 2 представлены результаты осмотра поверхности образцов.



Рис. 1. Фото экспозиционных стендов для испытаний образцов различных материалов на открытой площадке климатической испытательной станции в условиях тропического климата Вьетнама (Хошимин)

Таблица 1

Оценка роста грибов

Балл	Характеристика балла
0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф и спороношение
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности

Таблица 2

Оценка роста грибов на поверхности образцов после экспонирования (в баллах)

Материал/метод испытаний		Степень развития плесневых грибов	Результат осмотра поверхности
Нержавеющая сталь, 12Х18Н10Т	Контрольные, без покрытия	1–2	Под микроскопом виден мицелий грибов и спорообразование
	С покрытием	0	Рост грибов не обнаружен.

Для определения наличия бактерий и грибов проводили отбор микробиологических проб с поверхности образцов в микробиологическом боксе 5 класса чистоты путем протирания поверхности каждого образца специальным стерильным тампоном. Затем каждый тампон помещали в индивидуальную пробирку с 5 мл стерильного физиологического раствора и отбалтывали на приборе Воротокс в течение, не менее двух минут. Далее осуществляли посев на поверхность твердой питательной среды с аликвотой 1,0 мл раствора. Для посева грибов использовали картофельно-декстрозный агар фирмы HiMedia, а для посева бактерий – трипказо соевый агар фирмы HiMedia. Чашки Петри с посевами термостатировали при температуре 28 ± 1 °С: посев бактерий в течение 2 суток, грибов – в течение 5–7 суток. По окончании срока инкубирования проводили подсчет выросших колониеобразующих единиц (КОЕ) микроорганизмов. Затем, при необходимости, проводили идентификацию выросших бактерий и грибов.

В таблице 3 представлены результаты микробиологических исследований. На контрольных образцах без покрытия и опытных образцах с покрытием жизнеспособных бактерий не обнаружено. Жизнеспособные фрагменты грибов обнаружены только на контрольных образцах без покрытия. На образцах с покрытием рост грибов не обнаружен. Анализ полученных результатов показал, что грибостойкость металлических образцов без покрытия на открытой площадке была ниже, чем на образцах без покрытия [13]. Невооруженным глазом не виден рост грибов на контрольных и опытных образцах. Однако, с помощью стереомикроскопа при десятикратном увеличении на контрольных образцах без покрытия фиксировался рост мицелий (рис. 2), что вероятнее всего связано с органическими загрязнениями образцов из окружающей среды, которые дают толчок росту грибов на контрольных образцах. На защищенных образцах фотокаталитическое покрытие предотвращает загрязнение образцов, а, также, разрушает органику, включая споры, и, следовательно, рост грибов и бактерий не происходит (рис. 3).

Таблица 3

Содержание микроорганизмов на поверхности исследуемых образцов из после окончания экспозиции (КОЕ/см²)

№ п/п	Образец	Средняя численность микроорганизмов, КОЕ/см ²	Средняя численность бактерий, КОЕ/см ²	Средняя численность грибов, КОЕ/см ²
1	Контрольные, без покрытия	$2,0 \times 10^2$	0	$2,0 \times 10^2$ Белый мицелий
2	Опытные, с покрытием	0	0	0



Рис. 2. Фото поверхности контрольного образца без слоя диоксида титана после полевых испытаний в условиях естественных минеральных и органических загрязнений. Увеличение – 10



Рис. 3. Фото поверхности образца с нанесенным слоем диоксида титана после полевых испытаний в условиях естественных минеральных и органических загрязнений

Заклучение

В результате проведенных полевых испытаний в условиях тропического климата в течение 6 месяцев было показано, что тонкослойное покрытие диоксида титана в кристаллической форме анатаз, нанесенное магнетронным напылением на поверхность образцов нержавеющей стали 12X18H10T, защищает поверхность от загрязнения органическими веществами из окружающей среды и препятствует росту грибов и бактерий.

Работа выполнена в части изготовления образцов при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00), в части подготовки штаммов плесневых грибов, проведения испытаний и анализа результатов по теме НИР 65.5, в части подготовки методики за счет средств совместной темы Эколан Т-1.18.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова А. В., Сидорова И. И., Туунов А. В. / Микология и фитопатология. 2011. Т. 45. № 1. С. 12–25.
2. Александрова А. В., Калашикова К. А. Современная микология в России. – М.: Национальная академия микологии, 2012.
3. Калашикова К. А., Александрова А. В. / Микология и фитопатология. 2015. Т. 49. № 2. С. 91–101.
4. Telegdi J., Shaban A., Trif L. / International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2020. Vol. 9. № 1. P. 1.
5. Лугаускас А. Ю., Микульскене А. И., Шляужене Д. Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. – М.: Наука, 1987.
6. Жиглецова С. К., Родин В. Б., Кобелев В. С. и др. / Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 6. С. 637.
7. Hueck H. J. / International Biodeterioration & Biodegradation. 2001. Vol. 48. P. 5.
8. Ильичев В. Д. Биоповреждения. – М.: Высшая школа, 1987.
9. Чугунов В. А., Мартовецкая И. И., Миронова Р. И. и др. / Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 6. С. 631.
10. Allsopp D., Seal K. J., Gaylarde C. C. Introduction to Biodeterioration. – UK.: Cambridge. Cambridge University Press, 2004.
11. Vasilyak L. M. / Plasma Phys. Rep. 2021. Vol. 47. P. 318.
12. Печеркин В. Я., Дешевая Е. А., Василяк Л. М., Василяк С. Л., Фатюшин А. М., Фиалкина С. В., Хонг К. К. / Прикладная физика. 2022. № 6. С. 56.
13. Global Solar UV Index: A Praticle Guide. – Switzerland. Geneva. WHO publications. 2002.
14. ГОСТ 9.048-75. Материалы и изделия. Методы испытаний на микробиологическую устойчивость. – М.: Издательство стандартов, 1978.

PACS: 68.90.+g, 43.80.-n

Field testing of titanium dioxide coatings on metal surfaces to prevent biofouling in tropical climates

V. Ya. Pecherkin¹, E. A. Deshevaya², L. M. Vasilyak¹, S. L. Vasilyak³, A. M. Fatyushin³,
C. V. Fialkina² and Q. C. Hoang⁴

¹ Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia
E-mail: vpecherkin@yandex.ru

² Institute of Biomedical Problems of Russian Academy of Sciences
76a Khoroshevskoye shosse, Moscow, 123007, Russia

³ Joint-stock company Special Design Engineering Bureau in Electrochemistry with
Experimental Factory
12 Selskokhozyaystvennaya st, Moscow, 129226, Russia

⁴ Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center
63 Nguyen Van Huyen, Nghia Do, Cau Giay, Ha Noi, Viet Nam

Received 1.11.2023; revised 17.11.2023; accepted 23.11.2023

In a tropical climate, field tests of a thin-layer photocatalytic coating made of titanium dioxide on metal surfaces to protect against biofouling were carried out. A layer of titanium dioxide in the crystalline form of anatase with a thickness of 300 nm was applied to samples of stainless steel grade 12X18H10T with dimensions of 50x50x1 mm using magnetron sputtering. After exposure for 6 months on the open site of the climate test station in the vicinity of Ho Chi Minh City in Vietnam, control samples without a protective coating are overgrown with mycelium fungi, however, biofouling was not detected on samples with a layer of titanium dioxide.

Keywords: titanium dioxide, anatase, microorganisms, bacteria, mold fungi, protection of metal surfaces, biocorrosion, biofouling.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-60-65

REFERENCES

1. Alexandrova A. V., Sidorova I. I. and Tiunov A. V., Mycology and Phytopathology, № 1, 12 (2011) [in Russian].
2. Alexandrova A. V. and Kalashnikova K. A., Modern Mycology in Russia, Moscow, National Academy of Mycology, 2012.
3. Kalashnikova K. A. and Alexandrova A. V., Mycology and Phytopathology № 2, 91 (2015) [in Russian].
4. Telegdi J., Shaban A., Trif L., International Journal of Corrosion and Scale Inhibition **9** (1), 1 (2020).
5. Lugauskas A. Yu., Mikulskene A. I. and Shlyauzhene D. Yu., Catalog of micromycetes – biodestructors of polymer materials, Moscow, Nauka, 1987.
6. Zhigletsova S. K., Rodin V. B. and Kobelev V. S., Applied biochemistry and microbiology **36** (6), 637 (2000).
7. Hueck H. J., International Biodeterioration & Biodegradation **48**, 5 (2001).
8. Ilyichev V. D., Bio-injuries, Moscow, Higher School, 1987.
9. Chugunov V. A., Martovetskaya I. I. and Mironova R. I., Applied biochemistry and microbiology **36** (6), 631 (2000).
10. Allsopp D., Seal K. J. and Gaylarde C. C., Introduction to Biodeterioration, UK, Cambridge, Cambridge University Press, 2004.
11. Vasilyak L. M., Plasma Phys. Rep. **47**, 318 (2021).
12. Pecherkin V. Ya., Deshevaya E. A., Vasilyak L. M., Vasilyak S. L., Fatyushin A. M., Fialkina S. V. and Hoang K. K., Applied Physics, № 6, 56 (2022) [in Russian].
13. Global Solar UV Index: A Practical Guide. Switzerland. Geneva. WHO publications. 2002.
14. GOST 9.048-75. Materials and products. Methods of testing for microbiological resistance, Moscow, Publishing House of Standards, 1978.