ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1812–1824

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 620.193.82

БИОКОРРОЗИЯ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ

© 2023 г. Д. В. Белов[a,b,*], С. Н. Беляев[a,b], П. А. Юнин[b]

[a] *Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, 603950, Россия*

[b] *Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*

**e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.
После доработки 07.06.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучена микромицетная биокоррозия электротехнической меди М1Е и стеклотекстолита FR4 с медным покрытием, применяющихся для производства печатных плат. С помощью оптической и электронной микроскопии была исследована структура поверхности прокорродировавших образцов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проведен качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне микромицетов. Выполнен рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии меди. Установлено, что на начальном этапе микромицетной коррозии происходит адгезия микроорганизмов на поверхности металла и развитие их колоний. Высказано предположение об участии в биокоррозии меди активных форм кислорода (супероксидного анион-радикала и пероксида водорода) и функционировании системы “нульвалентная медь–пероксид водорода”, которые запускают каскад реакций, ведущих к деструктивному окислению меди. В работе объяснена роль биопленок сообщества микроскопических грибов как основного фактора микологической коррозии меди.

Ключевые слова: биокоррозия меди, микромицетная коррозия, микологическая коррозия, биопленка микроскопических грибов, микромицетная биопленка, адгезия микроорганизмов, биоповреждение, стеклотекстолит, супероксидный анион-радикал, пероксид водорода, АФК, нульвалентная медь, (nanoscale zero valent copper, nZVC)

DOI: 10.31857/S0044453723120051, **EDN:** EYJNZL

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия под влиянием микробов (микробиологическая коррозия) является непосредственной причиной отказов и поломок металлического оборудования, ведущих в итоге к большим экономическим последствиям. Несмотря на обширные исследования в этой области и многочисленные публикации, фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов микробиологической коррозии металлов и защиты от нее, остаются без ответа.

Микроорганизмы, в частности микроскопические грибы, прямо или косвенно влияют на коррозионную стойкость металлов, в зависимости от многих специфических особенностей: химического состава их метаболитов и их коррозионной активности; строения поверхностного слоя металла и его энергетического состояния; участия в биокоррозии кислорода и его активных форм; физико-химических параметров среды.

Микроорганизмы можно найти практически в любой среде с приемлемой влажностью, наличием хотя бы следовых количеств питательных веществ и достаточной для их жизнедеятельности температурой среды.

В реальных условиях эксплуатации металлов, металлического оборудования и металлоконструкций, как правило, невозможно отделить один вид коррозии от другого. Определение вклада конкретного коррозионного воздействия в общий процесс еще более усложняется, поскольку микробиологическая коррозия и все виды абиотической коррозии происходят одновременно или сопровождают друг друга.

Коррозия является межфазным процессом, зависящим от многих факторов: наличия и химического состава электролитов, их электропроводности и значения pH, окислительно-восстановительного потенциала среды и др. Одним из основных факторов аэробной коррозии является концентрация растворенного в среде кислорода и

наличия его активных форм ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 и др.), являющихся высоко коррозионно-активными агентами, способными инициировать коррозию и непосредственно участвовать в ней. При этом на каждый из этих факторов могут оказывать влияние микробные сообщества, которые колонизируют любые интерфейсы и межфазные границы. В свою очередь, микробные сообщества влияют на кинетику коррозионных процессов, в большинстве случаев ускоряя их.

В настоящее время проблема коррозии металлов еще более усугубляется явлением образования бактериальных и грибных биопленок. Доказано, что биопленки образуются на любых металлических поверхностях. Это явление представляет серьезную проблему для многих отраслей промышленности и народного хозяйства.

Коррозионная стойкость меди и ее сплавов становится одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. Биокоррозия меди и покрытий на ее основе приводит к существенным экономическим потерям. В электронике постоянно растут требования в отношении надежности и срока службы печатных плат, коррозионные повреждения которых часто являются главной причиной снижения надежности и сокращения срока службы готовых изделий. Для радиоэлектроники примером может являться ситуация, когда на печатном узле происходит рост и развитие мицелия микроскопических грибов, который в условиях конденсации влаги может оказаться между двумя проводниками. В этом случае возможны временные и постоянные короткие замыкания. Временные короткие замыкания могут приводить к отказу электронных устройств, вызывая сбои в их работе, а постоянные могут вызывать локальный перегрев печатного узла, приводящий к выгоранию компонентов или участка печатной платы. Эти процессы уменьшают надежность и срок службы электронных изделий.

Существуют различные точки зрения на механизмы микромицетной коррозии: образование биопленок, образование коррозионно-активной среды в результате протекания различных метаболических процессов, протекание электрохимических процессов, вызванных ростом и развитием клеток микромицетов на металлических поверхностях, образование коррозионных ячеек дифференциальной аэрации [1, 2]. Вместе с тем, большинство микроскопических грибов, развивающихся на металлических поверхностях, способны вовлекать металлы в процессы функционального роста и метаболизма.

Биопленки микромицетов и внеклеточный матрикс. Биопленки микромицетов являются одним из наиболее важных факторов биокоррозии металлов. Биопленки могут изолировать часть колонизированной поверхности металла от окружающей среды, создавая локальные пограничные зоны, бескислородные или высоко щелочные микрозоны. Следует отметить, что двойной слой, образующий границу раздела “оксид металла–водный раствор”, имеет порядок 3–5 Å, а область вышележащего растворителя может простираться до 20–30 Å, в то время как размер клеток мицелия микромицетов составляет десятки микрометров (сотни тысяч Å), что во много раз толще. Поэтому биопленка микромицетов становится почти бесконечным расстоянием до поверхности металла. В связи с этим, биопленки представляют несомненный интерес с точки зрения физикохимии межфазных границ и поверхностей. Дальнейшее усложнение строения биопленок определяется регуляцией их метаболизма в сообществе биопленок.

Мицелиальные грибы способны организовывать устойчивые сообщества на различных биотических и абиотических поверхностях. Для образования биопленки большое значение имеет внеклеточный матрикс [3]. Он обеспечивает каркас для поверхностной адгезии и клеточной агрегации для поддержания архитектуры биопленки.

Процессы, происходящие с участием микромицетов, образующих сообщества, зависят от субстрата и типа оксида металла, образующего поверхностные защитные пленки на металле. Инициирование окислительных реакций может происходить после диффузии кислорода в толщу микробного сообщества. В свою очередь, серия восстановительных реакций может происходить в зависимости от того, какие акцепторы электронов доступны в окружающей среде и на поверхности оксида металла.

Несмотря на важность проблемы изучения биокоррозии меди в литературе этот вопрос освещен недостаточно. Авторы работы [4] отмечают, что накопление внеклеточного полимерного вещества на поверхности меди и образование биопленки, приводит к питтинговой коррозии ее поверхности. В статье [5] приведены данные по исследованию биокоррозионного воздействия микромицета *A. niger* на металлическую медь. Металлическая медь проявила незначительную токсичность, и изучаемые микромицеты оказались способны колонизировать поверхность и развиваться при прямом контакте с медью. Особую роль авторы статьи отводят щавелевой кислоте, как одному из коррозионно-активных метаболитов микромицета. В работе [6] сообщается, что микромицеты *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* способны расти на среде Чапека–Докса с добавлением повышенных концентраций фунгицида оксихлорида меди. О солюбилизации фунгицида в питательной среде свидетельствовало появление прозрачной зоны (гало) вокруг растущих колоний. Как показали результаты исследований, грибы обладают различными механиз-

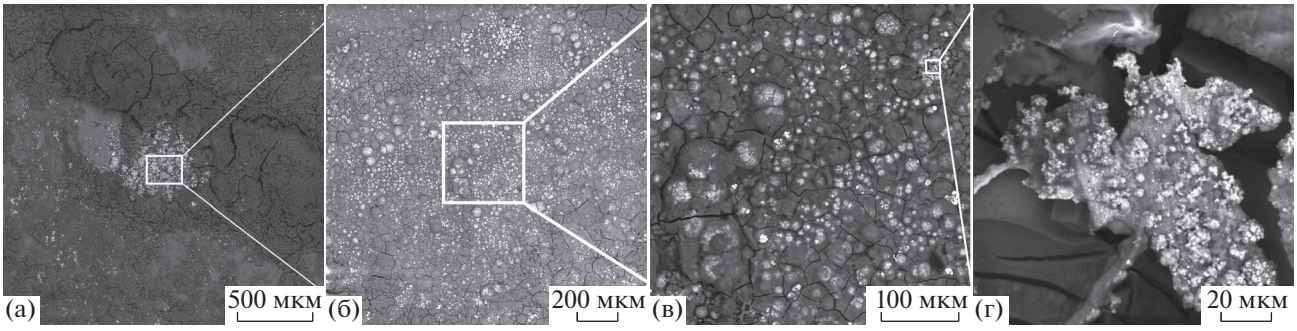


Рис. 1. Микроразмерные агломераты меди в продуктах коррозии Д16Т: ×100 (а), ×130 (б), ×500 (в), ×1700 (г).

мами устойчивости к фунгициду, в том числе за счет комплексообразования и осаждения меди. Это еще раз подчеркивает важность грибов в преобразовании нерастворимых неорганических металлосодержащих соединений, которые потенциально могут участвовать в биогеохимическом круговороте металлов.

В своих предыдущих работах по изучению биокоррозии сплавов алюминия нами было замечено образование в продуктах биокоррозии соединений меди [7, 8], что может быть объяснено компонентно-избирательной коррозией сплавов и селективным вытравливанием алюминия из их структуры. В составе продуктов коррозии сплавов были обнаружены микроразмерные и субмикронные агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения (рис. 1). Можно предположить, что окисление меди с образованием ее кислородных соединений происходит в щелочной среде, формируемой за счет протекания каскада реакций с участием АФК, продуцируемых клетками микромицетов.

Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 представлено СЭМ-изображение участка поверхности образца Д16Т с продуктами биокоррозии, в которых найдены агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа продуктов биокоррозии на данном участке поверхности образца Д16Т.

Целью настоящей статьи является изучение физико-химических особенностей микробиологической коррозии меди марки М1Е и стеклотекстолита марки FR4 со слоем меди в условиях воздействия микроскопических грибов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микробиологические эксперименты. В экспериментах использовали смесь природных штаммов микроскопических грибов, споры которых были выделены из воздуха производственных помещений и из смывов с рабочих поверхностей оборудования. Поверхность плотной питательной среды Чапека–Докса с глюкозой инокулировали спорами микромицетов (смывы с поверхностей оборудования в виде суспензии спор в физиологическом растворе), после чего помещали в термостат для развития газона микромицетов. Далее на газон сообщества микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился не менее 10 месяцев при температуре 27 ± 2°C в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами, помещенными на стерильные питательные среды. Методика эксперимента подробно описана в работах [9–11].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [12, 13].

Объекты исследований и подготовка образцов. Для исследований применяли следующие материалы: образцы электротехнической меди марки

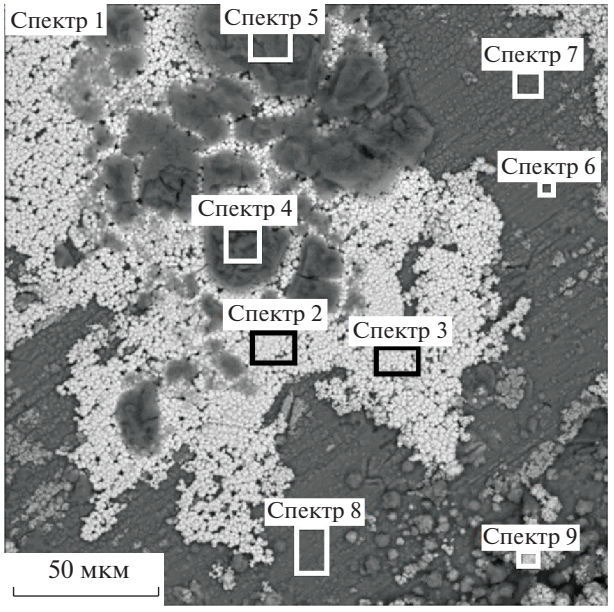


Рис. 2. СЭМ-изображение участка поверхности образца Д16Т с продуктами биокоррозии. Черными прямоугольниками выделены зоны с повышенной концентрацией меди.

Таблица 1. Результаты EDX-анализа продуктов биокоррозии Д16Т, находящихся на разных участках поверхности (в соответствии с обозначениями на рис. 2)

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	20.82	7.13	6.54	51.24	53.70	21.67	25.40	22.72	12.24
Mg	1.35	0.00	0.00	1.95	1.85	1.30	1.38	1.42	0.92
Al	32.87	0.70	0.54	9.65	9.11	67.17	59.18	63.66	2.81
Cu	**35.21**	**89.43**	**90.57**	**4.81**	**3.74**	**3.54**	**4.44**	**3.86**	**77.67**
Прочие (N, P, S)	9.75	2.74	2.35	32.35	31.6	6.32	9.6	8.34	6.36
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00

М1Е (ГОСТ 495-92) в виде пластин 20 × 20 × 5 мм. Заготовки шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. Затем их промывали водой, обезжиривали поверхность гексаном, этиловым спиртом и высушивали. В работе также применяли образцы (20 × × 20 × 5 мм), изготовленные из двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) со слоем меди толщиной не менее 100 мкм.

Приборы и методы. Для выявления микроструктуры наиболее сильных биоповреждений образцы анализировали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле, темное поле, поляризационный контраст, дифференциально-интерференционный контраст (ДИК Номарского), круговой дифференциально-интерференционный контраст (C-DIC).

Анализ структуры поверхности прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 XMH производства компании TESCAN с катодом из гексаборида лантана LaB_6. Качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне сообщества микромицетов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-метод). Оборудованием для проведения EDX-анализа выступал энергодисперсионный спектрометр на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с безазотным охлаждением, установленный на колонну растрового электронного микроскопа с диапазоном детектируемых элементов от Be(4) до Pu(94).

Рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии образцов выполняли стандартным методом на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (CuK_α-излучение) в симметричной геометрии Брэгга–Брентано. Съемка дифрактограмм осуществлялась θ/2θ-сканированием в угловом диапазоне от 10 до 80° по углу 2θ. Шаг по углу составлял 0.05°. Использовался линейный позиционно-чувствительный детектор LynxEYE со 192 независимыми каналами и угловой апертурой 2° по углу 2θ. Время накопления в точке составляло 2 с. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

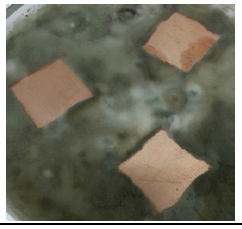
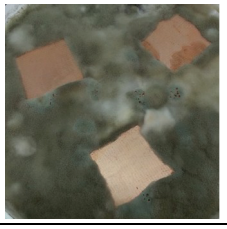
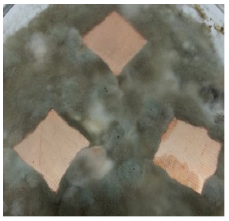
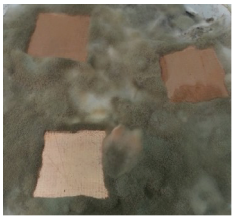
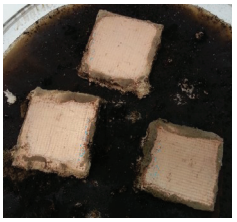
Взаимодействия в системе металл–микромицеты на стадии инициирования биокоррозии следует рассматривать как совокупность физико-химических, химических и биохимических процессов, протекающих на границах раздела поверхностных кислородных соединений меди, образующих его защитную пассивную пленку, и клеток микроскопических грибов, с участием компонентов окружающей среды – кислорода и воды.

В экспериментах мы моделируем условия, близкие к реальным условиям эксплуатации металлов и сплавов, используя для культивирования микромицетов искусственные питательные среды.

Результаты исследований по идентификации микромицетов показали, что микобиота меди представлена в основном следующими родами микромицетов: *Alternaria*, *Aspergillus, Penicillium*. В качестве доминирующих определены *Alternaria alternata, Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium ochrochlóron* и *Penicillium chrysogenum*.

Первым этапом работы было установление (видимых невооруженным глазом) признаков, характеризующих развитие микроскопических грибов. Основным фактором контаминирования материалов, находящихся в открытой системе, являются микроорганизмы, оседающие на поверхность изделий и материалов из атмосферного воздуха. На изучаемых материалах мы фиксировали образование мицелия микроскопических грибов в виде налета или тонкой пленки (отложений), войлочного сетчатопереплетенного роста. В табл. 2 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) со слоем меди около 100 мкм.

Таблица 2. Сравнительная оценка биоповреждений образцов печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита FR4

10 сут	20 сут	30 сут	40 сут	50 сут
				
60 сут	70 сут	80 сут	90 сут	100 сут
				

Во всех наблюдаемых нами случаях (табл. 2) мицелий плесневых грибов отчетливо виден невооруженным глазом и покрывает более 25% испытуемых поверхностей. Уже на ранних стадиях эксперимента поверхность образцов значительно обрастала мицелием микромицетов. Проникновение мицелия микроскопических грибов в приповерхностные слои образцов приводит к нарушению их целостности.

Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов. В течение некоторого периода времени (3–5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, инициирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. При локальном концентрировании экзометаболитов происходит их взаимодействие с компонентами пассивной защитной пленки металла. Это возможно только при участии воды, пленка которой может возникать на поверхности металла вследствие капиллярной конденсации. Этому способствует закрепившийся на поверхности металла мицелий микроскопических грибов. Ввиду энергетической неоднородности поверхности металла различные ее участки будут взаимодействовать с живыми клетками и электролитами с разной интенсивностью. Это приводит к неравномерному формированию коррозионных очагов. Далее в общий механизм включаются электрохимические процессы на поверхности металла, возникает катодная и анодная деполяризации. При разрыхлении поверхностных структур, защищающих основной металл, происходит внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и его взаимодействие с компонентами коррозионно-активной среды.

Изучение морфологии поверхности образцов меди на начальной стадии биокоррозии показало, что мицелий микромицетов способен закрепляться на поверхности образцов и далее проникать сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 3).

Мы предполагаем, что в случае биокоррозии меди на начальных этапах воздействия микроскопических грибов основными коррозионно-активными агентами являются, прежде всего, OH^- и H_2O_2, источником которых является супероксидный анион-радикал, образующийся клетками микромицетов. Нами сообщалось [9, 10], что супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet -}$, образующийся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, может переходить в околоклеточную среду и выполнять роль инициатора физико-химических процессов, ведущих к глубокой деструкции металлов. В результате протекания каскада реакций с участием АФК в среде накапливаются основные коррозионно-активные агенты – OH^--ионы и H_2O_2, инициирующие коррозию металла.

Альтернативным источником OH^--ионов может служить каскад восстановительных реакций с участием молекул воды, протекающих по электрохимическому механизму на микрокатодных участках поверхности корродирующего металла, в то время как на микроанодных участках происходит его окислительное растворение.

На начальной стадии биокоррозии можно наблюдать потускнение поверхности металла. Это можно объяснить хемосорбцией АФК и атмосферного кислорода поверхностью металла. За счет химической реакции окисления между поверхностью металла и поглощенным кислородом образуется тонкий слой оксида. Электроны и ка-

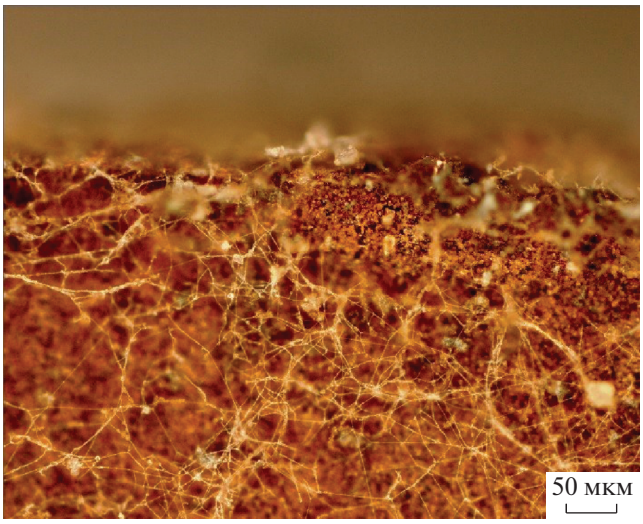


Рис. 3. Адгезия мицелия микромицетов и его закрепление на поверхности меди М1Е.

тионы металла обычно мигрируют к наружной поверхности металла (реже кислород диффундирует внутрь слоя металла), где в конечном итоге формируются различные оксиды и растет их пористость. Уже на этом этапе работоспособность медной платы может нарушаться.

Изучение коррозионных разрушений образцов после воздействия ассоциации микромицетов в течение 100 сут (табл. 2) показало наличие заметных коррозионных разрушений поверхности образцов. Большее количество коррозионных дефектов сосредоточено на краях образцов.

Анализ изображений, полученных с помощью электронного микроскопа, позволил идентифицировать на поверхности меди как единичные, так и сгруппированные споры микроскопических грибов, а также остатки мицелия (рис. 4). Споры распределены по всей поверхности образца. После промывания поверхности изучаемых образцов дистиллированной водой количество спор несколько уменьшилось (рис. 4в, г) по сравнению с исходной поверхностью (рис. 4а, б). Это свидетельствует об эффективной адгезии мицелия и спор микромицетов на поверхности меди.

На рис. 5 представлена топография поверхности образцов меди М1Е и стеклотекстолита FR4 спустя 30 сут экспозиции на газоне сообщества микромицетов. На всех изучаемых образцах можно видеть значительные изменения поверхности после длительного контакта с микромицетами. Уже на начальных этапах экспозиции наблюдалось потускнение поверхности и ухудшение ее шероховатости.

После адсорбции и закрепления гиф микромицетов на определенных энергетически выгодных участках поверхности металла, гифы и конидии микромицетов внедряются в рыхлые и дефектные места поверхностных слоев металла. В этих местах впоследствии обнаруживаются питтинги и язвы (рис. 5), заполненные продуктами коррозии.

Коррозионная стойкость металлических изделий и конструкций определяется структурой их поверхности. Увеличение скорости коррозии металлов в присутствии микроскопических грибов происходит вследствие локального депассивирования и разрушения защитных и пассивных пленок на поверхности металлов. В свою очередь, увеличение шероховатости поверхности и рост пористости поверхностных защитных слоев за счет их разрыхления мицелием, создают более благоприятные условия для роста и развития микроскопических грибов. Дальнейшее внедрение гиф гриба в доступные участки поверхности металла и действие их продуктов метаболизма на металл, ускоряет коррозию.

Оценка коррозионных повреждений. Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта металла с мицелием микромицетов с образованием губчатых очагов (рис. 6).

После 10 месяцев экспозиции около 80% поверхности образцов, находящейся в контакте с мицелием микроскопических грибов, была подвергнута коррозионным поражениям. Характерными признаками финальной стадии биокоррозии меди являются глубокие язвы (до 2–3 мм) и каверны различной формы, заполненные продуктами коррозии (рис. 7).

Наряду с продуктами коррозии желтого, черного и коричнево-красного цвета в виде скоплений неправильной формы, мы наблюдали значительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, которые характерны для соединений меди (рис. 8).

EDX-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородсодержащих соединений меди. На рис. 9 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов меди М1Е с продуктами биокоррозии. В табл. 3–5 приведены результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди на разных участках поверхности образца (см. рис. 9). Помимо кислорода были найдены фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются остатки клеток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

На рис. 10 представлены дифрактограммы и результаты рентгенофазового анализа образца стеклотекстолита FR4 с покрытием меди, который экспонировался на газоне сообщества микромицетов в течение 10 сут.

Из рис. 10 следует, что в исходном образце видны фазы поликристаллов меди и незначитель-

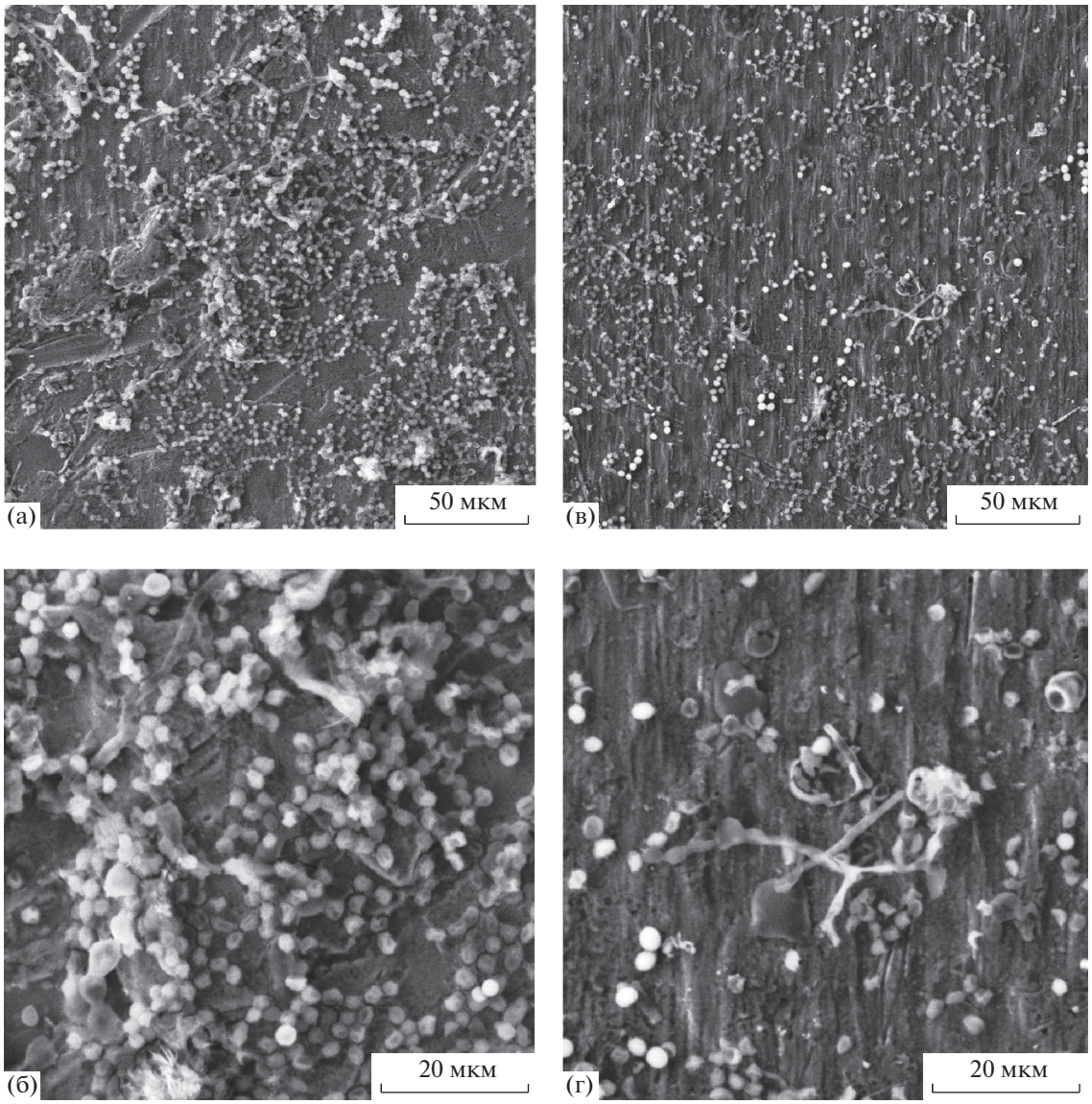


Рис. 4. Адгезия остатков мицелия и спор микроскопических грибов на поверхности меди М1Е: а, б – до промывания водой; в, г – после промывания водой.

ное количество куприта Cu_2O (<1 мас. %), составляющего поверхностные тонкие слои. После экспозиции в условиях воздействия микромицетов доля куприта возрастает до 5 мас. %. Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера дает значение 30 нм для фазы меди в исходном образце. В образце после биокоррозии размер кристаллитов фазы меди не меняется, для фазы куприта он составляет 25 нм.

Механизм биокоррозии меди. Медь имеет сильную тенденцию реагировать с растворенным кислородом. Основываясь на термодинамических расчетах и кинетических исследованиях [14–17], мы предполагаем, что куприт (Cu_2O) является основным продуктом коррозии, образующимся на корродирующей поверхности меди. Защитная пассивная пленка на поверхности меди образована двухслойной купритной пленкой. Эта концепция получила название “модель дуплексной пленки”. Первый плотный слой, прилегающий к поверхности металла, имеет толщину ~2 мкм. Второй слой куприта имеет высокую пористость. Из-за этих структурных различий на границе между компактной и пористой пленками куприта сильно возрастает электрическое сопротивление, что приводит к дальнейшему окислению пористой пленки куприта.

Как известно, оксид меди (I) (Cu_2O) и оксид меди (II) (CuO) являются полупроводниками *p*-типа: с шириной запрещенной зоны для Cu_2O 2.0–2.2 эВ. В условиях коррозии меди (в присутствии ионов Cu^{2+}) можно получить пленки окси-

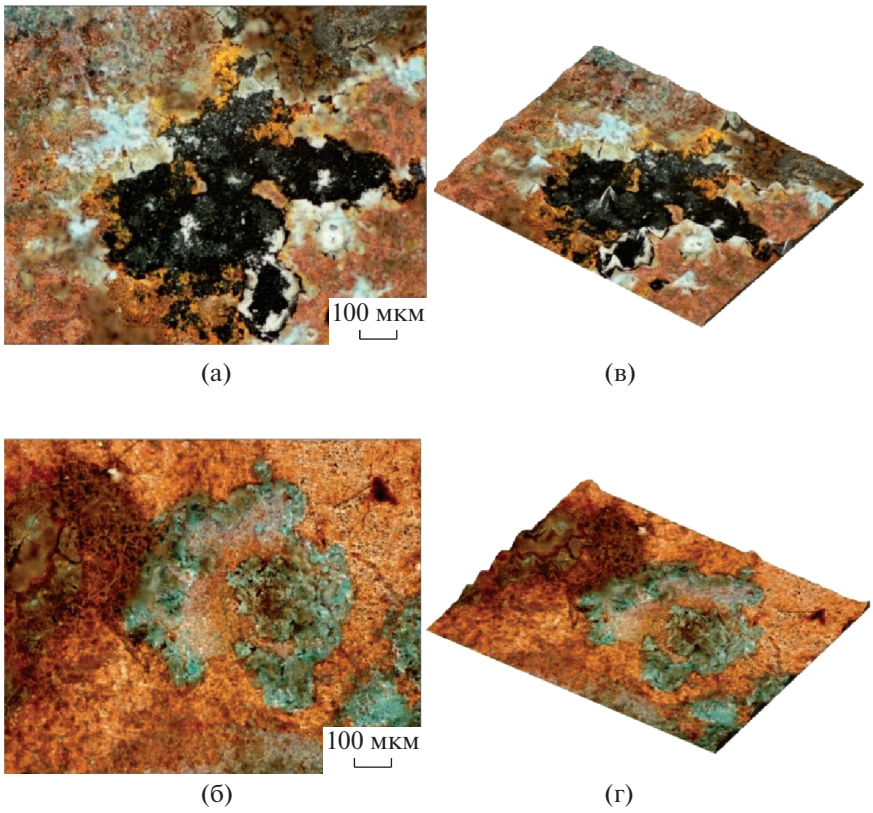


Рис. 5. Структура поверхности меди М1Е (а) и стеклотекстолита FR4 со слоем меди (б) после воздействия микроскопических грибов. Топография поверхности изучаемых образцов (в,г).

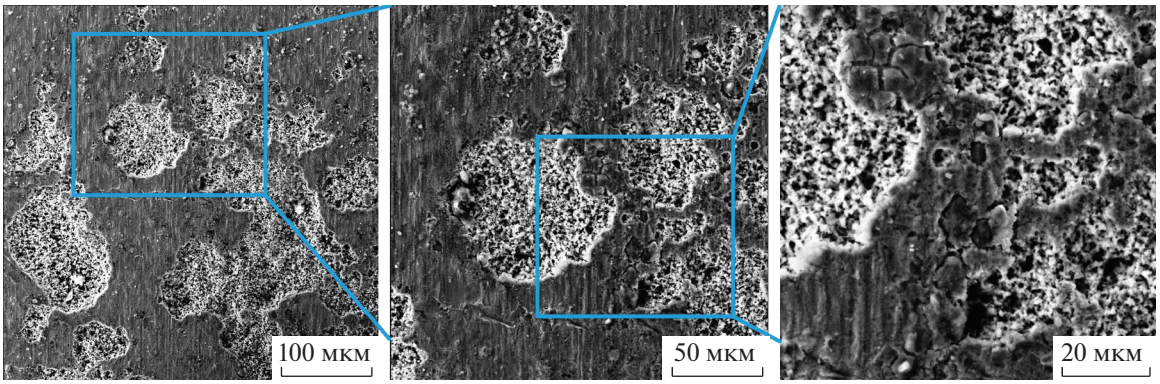


Рис. 6. Структура губчатых поверхностных очагов коррозии меди.

да Cu_2O с *n*-типом проводимости [18, 19]. Ширина запрещенной зоны оксида составляет около 1.9–2.1 эВ. Установлено соответствие между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора: при pH 4–6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

В водной среде медь склонна к коррозионному окислению даже следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu_2O, причем формирование даже очень тонкого подслоя оксида меди (I) затрудняет ее дальнейшее окисление. Известно, что анодное окисление меди в щелочных средах, как правило, приводит к формированию оксида меди (I) с *p*-типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [20–22]. Ширина запрещенной зоны в оксиде Cu_2O составляет 2.3–2.9 эВ, но с ростом толщины пленки значения ширины запрещенной зоны снижаются до 2.0–2.4 эВ соответственно.

Полупроводниковый оксид CuO может характеризоваться как *p*- [23], так и *n*-типом проводимости [24]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с *p*-типом про-

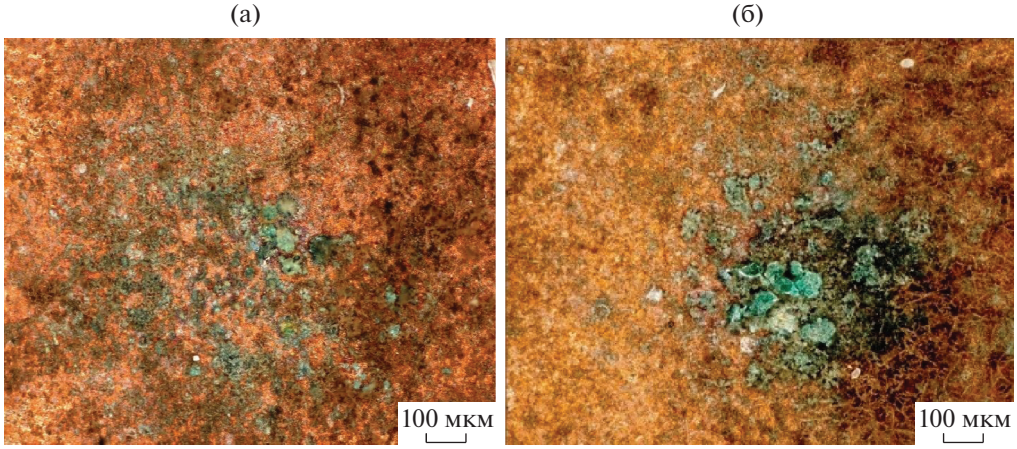


Рис. 7. Очаги коррозии (а,б) на поверхности меди М1Е.

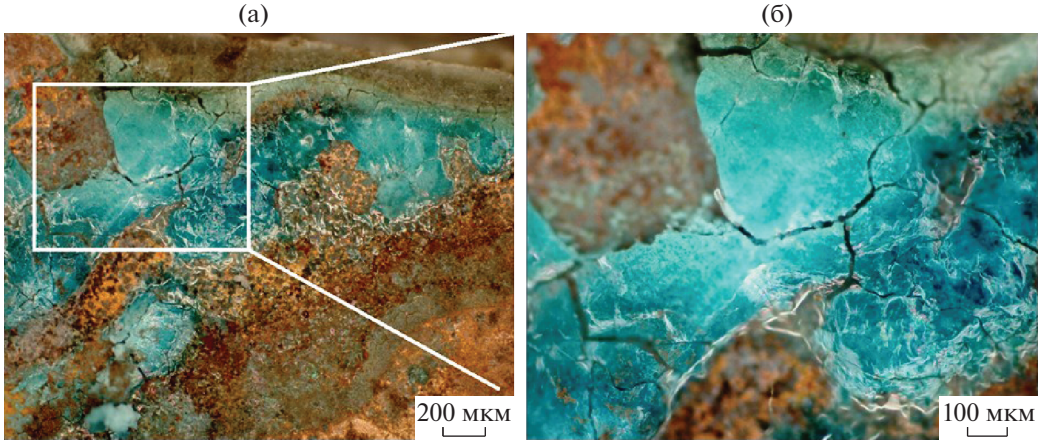


Рис. 8. Характерный внешний вид продуктов коррозии меди (а,б).

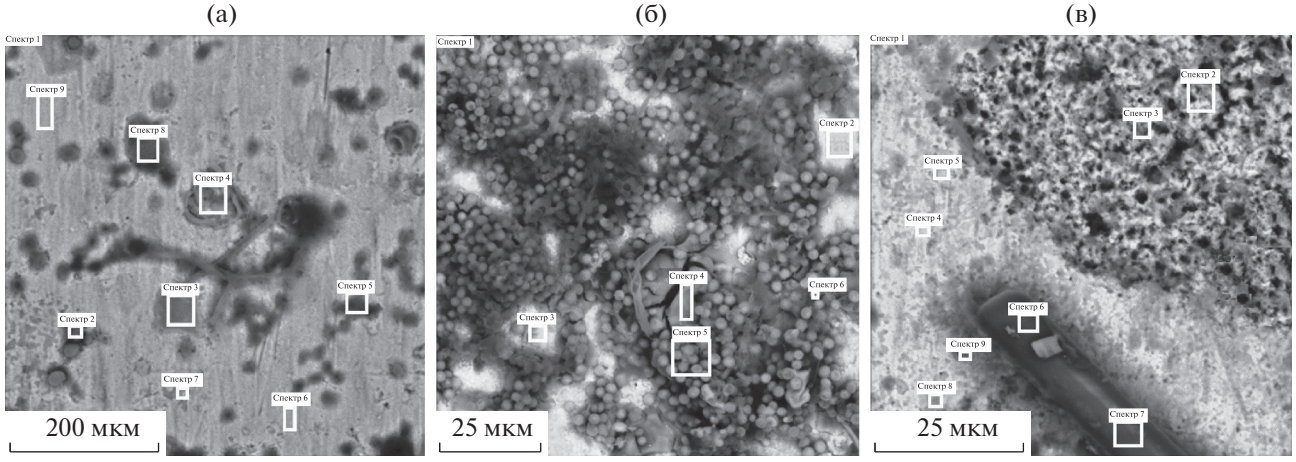


Рис. 9. СЭМ-изображения (а–в) поверхности меди М1Е.

водимости с шириной запрещенной зоны ~0.6 эВ [25]. Оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [26]. В щелочной среде CuO может окисляться даже до Cu(III):

$$CuO + OH^- = CuOOH + e^-.$$

В условиях окисления меди в щелочной среде может образовываться нестехиометрический оксид Cu_2O с преобладанием донорных дефектов структуры, прежде всего, катионов меди. В таких условиях вполне вероятным является образование гидроксида меди (I) CuOH с *n*-типом прово-

Таблица 3. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди М1Е, рис. 9, участок (а)

Элементы	Номер спектра								
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	8.19	28.92	17.14	10.97	11.43	1.64	14.58	16.36	2.40
Cu	90.82	60.95	75.38	84.84	86.56	97.31	81.71	74.92	96.75
Прочие (P, Cl, K)	0.99	10.13	7.48	4.19	2.01	1.05	3.71	8.72	0.85
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 4. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди М1Е, рис. 9, участок (б)

Элементы	Номер спектра					
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
O	29.41	14.71	7.51	36.99	41.93	26.34
Cu	63.47	81.22	89.17	52.36	46.86	62.78
Прочие (P, Cl, K)	7.12	4.07	3.32	10.65	11.21	10.88
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 5. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди М1Е, рис. 9, участок (в)

Элементы	Номер спектра								
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	16.15	10.54	8.34	4.07	12.94	11.88	6.23	18.21	22.64
Cu	77.98	87.72	88.31	95.19	85.89	83.23	92.39	76.83	68.71
Прочие (P, Cl, K)	5.87	1.74	3.35	0.74	1.17	4.89	1.38	4.96	8.65
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

димости, который в ходе дегидратации превращается в оксид Cu_2O с *p*-типом электронной проводимости, схемы:

$$Cu + OH^- = CuOH(n\text{-тип}) + e^-,$$

$$2CuOH(n\text{-тип}) = Cu_2O(p\text{-тип}) + H_2O.$$

Данные по кинетике и маршруту формирования пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Следует полагать, что Cu_2O формируется по брутто-реакции:

$$2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-.$$

Этот процесс идет через следующие стадии: адсорбция OH^--ионов, образование адсорбционно-поверхностного интермедиата $CuOH^-_{ads}$ и формирование фазы гидроксида меди (I) CuOH, являющейся исходной для перестройки в оксид Cu_2O. Далее следует более глубокое окисление с образованием оксида CuO и растворимых продуктов в виде гидроксокомплексов в соответствии с термодинамически возможными реакциями:

$$Cu_2O + 2OH^- = 2CuO + H_2O + 2e^-,$$

$$Cu_2O + 2OH^- + H_2O = 2Cu(OH)_2 + 2e^-.$$

Существование на поверхности меди оксида Cu_2O, покрытого слоем CuO или $Cu(OH)_2$, подтверждено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии [27, 28]. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено [29], что внутренний слой анодной пленки состоит из оксида Cu_2O, а внешний – из оксида CuO. По данным гальваностатических исследований процесса окисления меди в щелочной среде, вторая ступень стадийного окисления меди связана с образованием гидроксида меди (II). Тем не менее, с течением времени соединение $Cu(OH)_2$ переходит в CuO, являющийся конечным, устойчивым продуктом второй ступени окисления меди [30]. Результаты наших экспериментов свидетельствуют в пользу образования $Cu(OH)_2$ с незначительным содержанием CuO.

Инициирование аэробной биокоррозии меди АФК, образующимися в процессе жизнедеятельности микромицетов. В своих работах мы постулируем образование микромицетами и выделение во внешнюю среду АФК ($O_2^{-\bullet}$, $HO^\bullet$, H_2O_2 и др.) [7, 8, 31]. Мы полагаем, что в биокоррозии металлов принимает непосредственное участие пероксид водорода, который образуется как микромицета-

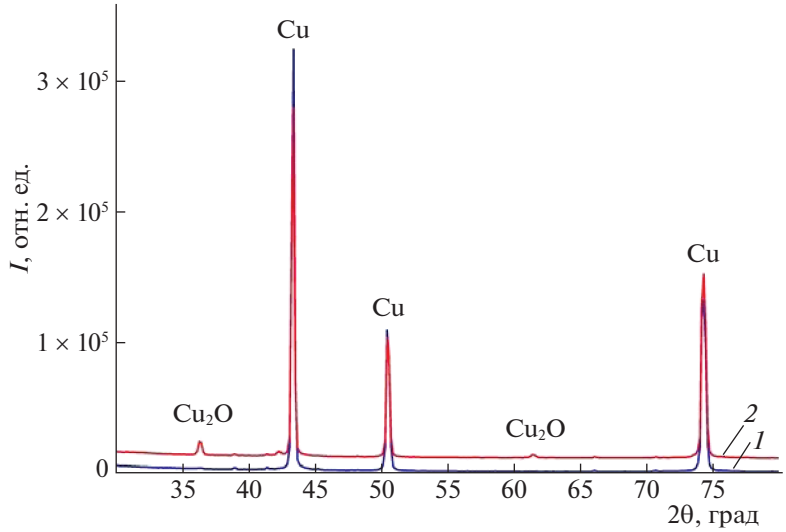


Рис. 10. Дифрактограммы образцов стеклотекстолита FR4 с медным покрытием: *1* – исходный; *2* – после экспозиции на газоне микромицетов.

ми, так и в результате восстановительной активации молекулярного кислорода на поверхности кластеров и частиц наноразмерной нульвалентной меди (nanoscale zero valent copper, nZVC) [32].

Подобно коррозии нульвалентного железа [33] и алюминия [34], высвобождение катионов меди Cu^+ во время коррозии наночастиц меди nZVC ($Cu^{\circ}_{(s)}$) может происходить тремя возможными путями [35]:

– непрямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с водой по схеме:

$$Cu^{\circ}_{(s)} + H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^- + 1/2H_2,$$

– прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с H_2O_2 по схеме:

$$Cu^{\circ}_{(s)} + 1/2H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + OH^-,$$

– непрямое высвобождение Cu^+ за счет взаимодействия с кислородом и водой (аэробная коррозия) по схеме:

$$Cu^{\circ}_{(s)} + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^-.$$

В этом случае пероксид водорода H_2O_2 и ионы Cu^+, высвобождаемые в результате поверхностной коррозии наночастиц меди, образуют новую систему $nZVC/H_2O_2$, подобную Фентоновской, в которой непрерывно образуются АФК.

О механизме работы системы $nZVC/H_2O_2$. В системе $nZVC/H_2O_2$ катионы Cu^+, высвобождаемые во время коррозии меди, являются основными эффективными частицами для активации H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов $HO^{\bullet}$ [36]. Причем, поверхность корродирующего металла можно рассматривать в качестве эффективного источника (донора) электронов:

$$e^- + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + OH^-,$$

$$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + HO^{\bullet} + OH^-.$$

Очевидно, что большинство микромицетов, активно развивающихся на металлических поверхностях и инициирующих их коррозию, способны воздействовать на них, вовлекая ту или иную форму металла в свой метаболизм, используя при этом электроны металла для физиологически важных процессов.

В системе “нульвалентная медь–кислород” ($nZVC - O_2$) возможна генерация H_2O_2 подобно тому, как образуется H_2O_2 в системах ZVI и ZVAl *in situ* [35]. Образованные частицы Cu^+ могут реагировать с кислородом с образованием H_2O_2 по уравнениям:

$$Cu(I) + O_2 \rightarrow Cu(II) + O_2^{\bullet -},$$

$$Cu(I) + O_2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow Cu(II) + H_2O_2.$$

В свою очередь, побочным процессом будет взаимодействие ионов Cu^+ с гидроксильными ионами OH^-, в результате чего образуется гидроксид меди (I), который в водной среде подвергается самопроизвольному разложению с образованием Cu_2O и H_2O по схемам

$$Cu^+ + OH^- \rightarrow CuOH,$$

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O.$$

На наш взгляд не следует исключать на участках активного растворения меди специфического адсорбционного взаимодействия меди с гидроксильными ионами с образованием поверхностного адсорбционного комплекса $[CuOH]_{адс}$, кото-

рый в щелочной среде окисляется и превращается в $Cu(OH)_2$ в соответствии со схемами:

$$Cu + OH^- \rightarrow [CuOH]^-_{адс},$$

$$[CuOH]^-_{адс} \rightarrow [CuOH]_{адс} + e^-,$$

$$[CuOH]_{адс} + OH^- \rightarrow [Cu(OH)_2]_{адс} + e^-.$$

Дальнейшее окисление может приводить к образованию промежуточных высокореакционных частиц Cu(III) по уравнению:

$$[Cu(OH)_2]_{адс} + OH^- \rightarrow [CuOOH]_{адс} + H_2O + e^-.$$

В разрушении участков поверхности, непосредственно контактирующих с клетками микроскопических грибов, может принимать участие супероксидный анион-радикал. Альтернативным путем образования Cu(III)

$$Cu + O_2^{\bullet -} \rightarrow [CuO_2]^-_{адс},$$

$$[CuO_2]^-_{адс} + H_2O \rightarrow [CuOOH]_{адс} + OH^-$$

может выступить пул реакций меди с $O_2^{\bullet -}$. В литературе широко обсуждается роль частиц CuOOH в процессах биологического окисления [37–41].

Таким образом, биокоррозию меди в условиях взаимодействия с микроскопическими грибами необходимо рассматривать как автокаталитический процесс, в котором продукты реакции катализируют промежуточные реакции. В частности, продукты коррозии меди могут катализировать наработку коррозионно-активных агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиологическими исследованиями установлена контаминация опытных образцов меди М1Е и стеклотекстолита FR4 микромицетами различных таксономических принадлежностей. Оба материала оказались неустойчивыми к воздействию микроскопических грибов и подвержены обрастанию и биоповреждению. По окончании экспозиции все образцы были существенно поражены плесневыми грибами, основные контаминанты которых представлены родами *Aspergillus* и *Penicillium*.

В процессе жизнедеятельности ассоциации микроскопических грибов образуются активные формы кислорода, инициирующие биокоррозию меди. Начальная стадия биокоррозии обусловлена нарушением сплошности защитной пассивной пленки меди за счет проникновения мицелия микроскопических грибов в структуру материала. На стадии интенсивной биокоррозии образуются кислородсодержащие соединения меди. Конидии и гифы микроскопических грибов адгезируются, механически закрепляются на поверхности металла и проникают в поверхностные слои и далее вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов, язв и каверн. Инициирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Зарождение и развитие питтинга на поверхности меди протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений меди и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами OH^- и АФК. Пероксид водорода, как промежуточный продукт метаболизма микромицетов, на поверхности меди может участвовать в фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя параллельный путь развития биокоррозии.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Белов Д.В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Беляев С.Н. – проведение экспериментальных исследований, написание литературного обзора и редактирование текста. Юнин П.А. – выполнение рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований, участие в обсуждении результатов.

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов, интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okorie I.E., Chukwudi N.R.* // Zastita Materijala. 2021. V. 62. № 4. P. 333. https://doi.org/10.5937/zasmat2104333O
2. *Picioreanu C., Loosdrecht M.V.* // J. of The Electrochemical Society. 2002. V. 149. № 6. B211–B223. https://doi.org/10.1149/1.1470657
3. *Rather M.A., Gupta K., Mandal M.* // Brazilian J. of Microbiology. 2021. V. 52. № 12. P. 1. https://doi.org/10.1007/s42770-021-00624-x
4. *Li X.L., Narenkumar J., Rajasekar A., Ting Y.-P.* // 3 Biotech. 2018. V. 8. № 3. P. 178. https://doi.org/10.1007/s13205-018-1196-0
5. *Zhao J., Csetenyi L., Gadd G.* // International Biodeterioration & Biodegradation. 2020. V. 154. 105081. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081
6. *Gharieb M.I., Ali M.I., El-Shoura A.A.* // Biodegradation. 2004. V. 15. № 1. P. 49. https://doi.org/10.1023/B:BIOD.0000009962.48723.df
7. *Белов Д.В., Беляев С.Н., Геворгян Г.А., Максимов М.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1075. DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N., Gevorgyan G.A., Maksimov M.V.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 8. P. 1599. https://doi.org/10.1134/S0036024422080052. https://doi.org/10.31857/S0044453722080052
8. *Белов Д.В., Беляев С.Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 2. С. 155.

DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N.* // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 2. P. 155. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256.

9. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Калинина А.А. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19.
10. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н. и др.* // Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133.
11. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43.
12. *Коваль Э.З., Сидоренко Л.П.* Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
13. *Ринальди М., Саттон Д., Фотергилл А.* Определитель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир. 2001. 486 с.
14. *Aruchamy A., Fujishima A.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 125.
15. *Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
16. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755.
17. *Modestov A.D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B.H.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 380. № 1–2. P. 63.
18. *Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B.B.* // J. Solid State Electrochem. 2009. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0650-z
19. *Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N.* // Corr. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791.
20. *Chaudhary Y.S., Argaval A., Shrivastav R. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131.
21. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Belinskii V.N.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161.
22. *Kautek W., Gordon J.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672.
23. *Shoesmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790.
24. *Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G.* // Ibid. 1990. V. 137. № 2. P. 553.
25. *Abd El Halem S.M., Ateya B.G.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309.
26. *Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W.* // Ibid. 1973. V. 47. № 1. P. 65.
27. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // J. of The Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 447. https://doi.org/10.1149/1.2425445
28. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid. 1962. V. 109. № 6. P. 452. https://doi.org/10.1149/1.2425446.
29. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid. 1962. V. 109. № 6. P. 458. https://doi.org/10.1149/1.2425447.
30. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid.1962. V. 109. № 6. P. 462. https://doi.org/10.1149/1.2425448.
31. *Белов Д.В., Беляев С.Н., Максимов М.В., Геворгян Г.А.* // Вопросы материаловедения. 2021. Т. 3. № 107. С. 163. DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N., Maksimov M.V., Gevorgyan G.A.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V. 13. № 6. P. 1640. https://doi.org/10.1134/S2075113322060028. https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183
32. *Ni Y.J., Cheng Y.Q., Xu M.Y., Qiu C.G. et al.* // Huan jing ke xue= Huanjing kexue. 2019. V. 40. № 1. P. 293. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.201803215
33. *Liu A., Liu J., Han J., Zhang W.* // J. of Hazardous Materials. 2017. V. 322. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070
34. *Ribeiro J.P., Nunes M.I.* // Environmental Research. 2021. V. 197. 110957. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957
35. *Zhou P., Zhang J., Zhang Y. et al.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 424. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.022
36. *Cheng M., Zeng G., Huang D. et al.* // Chemical Engineering J. 2016. V. 284. P. 582. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001
37. *Li B., Fan Y., Li C., Zhao X., Liu K., Lin Y.* // Electroanalysis. 2018. V. 30. P. 1. https://doi.org/10.1002/elan.201700574
38. *Ensafi A.A., Abarghoui M.M., Rezaei B.* // Electrochimica Acta. 2014. V. 123. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.031
39. *Elwell C.E., Gagnon N.L., Neisen B.D. et al.* // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 3. P. 2059. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636
40. *Itoh S.* // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48. № 7. P. 2066. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00140
41. *Bailey W.D., Dhar D., Cramblitt A.C., Tolman W.B.* // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141. № 13. P. 5470. https://doi.org/10.1021/jacs.9b00466