

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193.82

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БИОКОРРОЗИИ МЕДИ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ

© 2023 г. Д. В. Белов¹*, С. Н. Беляев¹, П. А. Юнин²

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики Российской академии наук”,
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

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

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Коррозионная стойкость конструкционных материалов стала одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. В частности, биоповреждения и биокоррозия приводят к отказам при эксплуатации и большим экономическим потерям. В настоящей работе изучена биокоррозия меди и базовых материалов, применяющихся для производства печатных плат. Необратимое изменение свойств и разрушение текстолита и стеклотекстолита, используемых в составе электрорадиоизделий и контактирующих с медью, часто обуславливает нарушения работоспособности приборов и оборудования. В работе сделана попытка объяснить роль биопленок микроскопических грибов как основного фактора микологической коррозии меди в составе некоторых изделий электронной промышленности.

Ключевые слова: биокоррозия меди, микромицетная коррозия, микологическая коррозия, биопленка микроскопических грибов, микромицетная биопленка, адгезия микроорганизмов, биоповреждение, текстолит, стеклотекстолит

DOI: 10.31857/S0044185623700250, EDN: SZLGVС

ВВЕДЕНИЕ

Обрастание днищ судов, оснований нефтяных платформ, металлических конструкций морских буровых и нефтедобывающих платформ различными живыми организмами (бактерии, микроскопические грибы, водоросли, моллюски, беспозвоночные), а также воздействие продуктов их жизнедеятельности на конструкционные материалы объектов морской инфраструктуры снижает их эксплуатационные характеристики, а зачастую причиняет разрушительный ущерб.

В “Век паруса” одним из самых распространенных способов защиты днищ деревянных кораблей стала обшивка медью. Впервые такой подход применили на Королевском флоте Великобритании и эту практику продолжали во всем мире вплоть до начала XX века. Он состоял в обивке подводной части корпуса судна листами из меди, а позже из мунц-металла (латуни). В современном мире для борьбы с обрастанием поверхности морских объектов их покрывают специальными средствами, в состав которых входят вещества, губительно влияющие на живые организмы. Однако это сопряжено с экологическими трудностями. Из всех применяемых биоцидов

наиболее безопасными являются соединения меди. В частности, Исполнительным регламентом Комиссии Европейского союза 2016/1089 от 5 июля 2016 г., оксид меди утвержден в качестве активного вещества для использования в биоцидных продуктах для покрытий против обрастания [1].

Коррозионная стойкость меди и ее сплавов становится одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. Биокоррозия медных покрытий и изделий приводит к отказам при эксплуатации и существенным экономическим потерям. Так в электронике постоянно растут требования в отношении надежности и срока службы печатных плат. Коррозионные повреждения поверхности печатных плат 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 оказывать между двумя проводниками. В этом случае возможны временные и постоянные короткие замыкания. Временные короткие замыкания могут

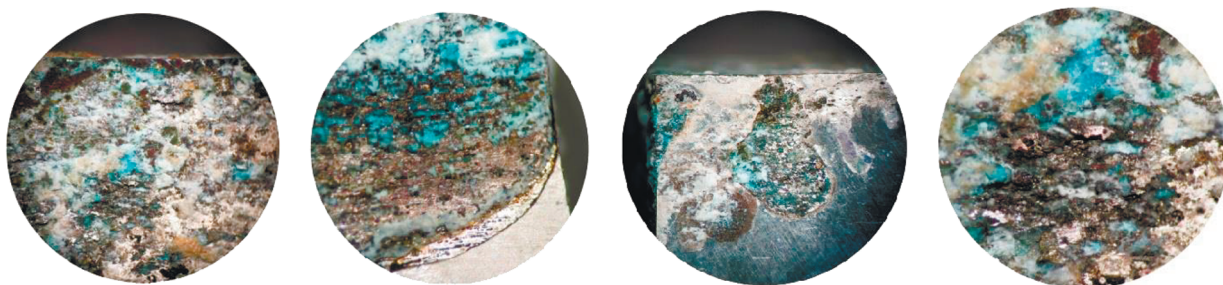


Рис. 1. Продукты коррозии меди на поверхности сплава Д16Т.

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 и являются причиной отказов, связанных с работой в агрессивных условиях окружающей среды.

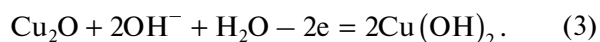
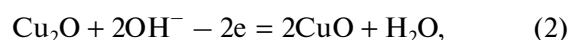
Целью настоящей статьи в рамках данных исследований является микробиологическая диагностика биоповреждений конструкционных материалов электронной промышленности на основе меди (образцы печатных плат с покрытием на основе меди), экспонируемых в модельных условиях. Для сравнения в работе были исследованы биоповреждения текстолита и стеклотекстолита, широко применяющихся для производства печатных плат. Диагностика основывалась на сравнительной оценке биоповреждений материалов в исходном состоянии и после воздействия на них микробных консорциумов. Проведено исследование аэробной биокоррозии меди, опосредованной метаболической активностью биопленок ассоциации микроскопических грибов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В своих ранних экспериментальных работах по изучению биокоррозии сплавов алюминия Д16Т и АМг6 нами было замечено образование продуктов коррозии меди [2, 3]. На рис. 1 приведены фотографии поверхности сплава Д16Т с участками, на которых четко видны продукты коррозии меди.

Наличие в составе продуктов биокоррозии сплава Д16Т соединений меди мы объяснили компонентно-избирательной коррозией сплава и селективным вытравливанием из его структуры алюминия. В поверхностных слоях Д16Т происходит более интенсивное разрушение алюминия. Кроме того, термодинамически возможно взаимодействие меди с активными формами кислорода (АФК) при $\text{pH} > 7$, которые инициируют биокоррозию сплава. Это было подтверждено EDX-анализом продуктов коррозии, находящихся на поверхности образца [3].

Мы предположили, что окисление меди в щелочной среде реализуется с образованием кислородных соединений меди по схемам (1)–(3):



В составе продуктов коррозии сплава Д16Т нами обнаружены микроразмерные агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения (рис. 2).

На рис. 3 представлены данные EDX-анализа продуктов коррозии Д16Т на поверхности образца, в которых найдены агломераты и кластеры меди и ее кислородсодержащих соединений (рис. 2, 3). Образование продуктов коррозии меди можно объяснить разрушением реакционноспособных поверхностных кластеров меди, являющихся продуктом избирательного растворения интерметаллидов сплава Д16Т.

Адгезия клеток микроорганизмов как первичная стадия биокоррозии металлов. Способность микроорганизмов адсорбироваться из внешней среды на материалах зависит от адгезивных свойств микробных клеток. Адгезивные свойства характерны для многих бактериальных ассоциаций и мицелий-образующей микрофлоры, способных к росту при нормальных условиях. Очень часто для микроорганизмов свойство адгезии служит пусковой системой в образовании биопленок. На первых этапах эти конгломераты микроорганизмов дислоцируются на поверхности материала, плотно прикрепляясь друг к другу. В процессе метаболизма они продуцируют внеклеточные биополимерные вещества и погружаются в их матрикс. В работе [4] изучена биокоррозия меди. Авторы отмечают, что накопление внеклеточного полимерного вещества на поверхности меди и образование биопленки, приводит к питтинговой коррозии ее поверхности. С явлением биокоррозии медных труб авторы статьи [5] определяющую роль отводят бактериальным биопленкам.

В работе [6] изучена коррозионная стойкость и смачиваемость супергидрофобной поверхности медной подложки в условиях воздействия бакте-

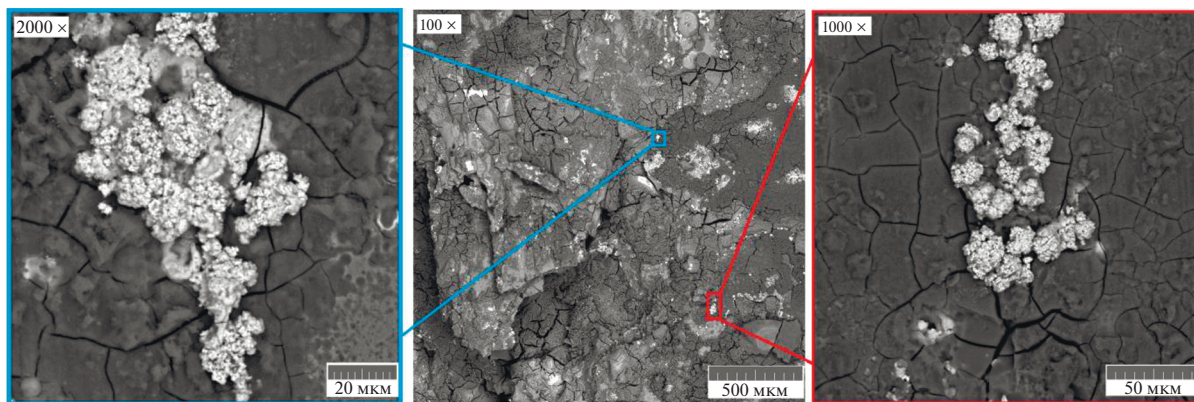
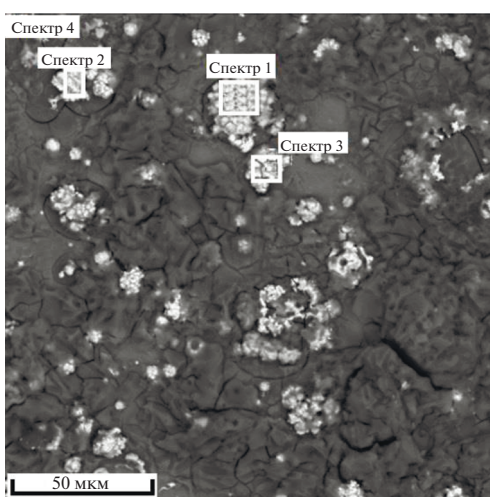


Рис. 2. Наноразмерные частицы меди и ее соединений в продуктах коррозии Д16Т.



Элемент	Номер спектра			
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
Al	2.982	3.77	2.07	41.77
Cu	75.83	79.81	88.21	14.85
Mg	1.36	1.16	0.58	3.69
O	18.55	14.67	8.55	38.67
Прочие	1.34	0.58	0.59	1.03
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 3. Образование кислородсодержащих соединений меди в продуктах коррозии дюралюминия. Показаны зоны с повышенной концентрацией меди.

рии *Escherichia coli*. Регулируя смачиваемость поверхности возможно сохранять бактерицидный эффект медных поверхностей, одновременно контролируя биокоррозию.

В статье [7] 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 шавелевой кислоте, как одному из коррозионно-активных метаболитов микромицета.

В исследовании [8] представлен экологически безопасный способ получения противомикробных анодных покрытий на алюминиевом сплаве 5052, легированных ионами меди. Покрытия продемонстрировали высокую антимикробную активность в отношении бактерий *S. aureus* и *E. coli*.

В работе [9] сообщается, что микромицеты *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* способны расти на среде Чапека–Докса с добавлением повышенных концентраций фунгицида оксихлорида меди. О солиubilизации фунгицида в питательной среде свидетельствовало появление прозрачной зоны (гало) вокруг растущих колоний. Как показали результаты исследований, грибы обладают различными механизмами 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.

Биопленки микромицетов. Рост и развитие микромицетов на поверхности металлов оказывает большое влияние на их структурную целостность. Коррозионное разрушение металлических поверхностей определяется продуцируемыми ими метаболитами, которые позволяют им быстро

адаптироваться к новым условиям окружающей среды и питания. Большинство микроскопических грибов, развивающихся на металлических поверхностях, способны вовлекать металлы в процессы функционального роста и метаболизма. Существуют различные точки зрения на механизмы микромицетной коррозии: образование биопленок, образование коррозионно-активной среды в результате протекания различных метаболитических процессов, протекание электрохимических процессов, вызванных ростом и развитием клеток микромицетов на металлических поверхностях, образование коррозионных ячеек дифференциальной аэрации [10, 11].

Мицелиальные грибы способны организовывать многоклеточные консорциумы, которые создают устойчивые сообщества на различных биотических и абиотических поверхностях. В модели образования биопленок микроскопическими грибами можно выделить несколько стадий [12]:

- фрагментация мицелия – это наиболее простой и распространенный способ вегетативного размножения микроскопических грибов. Он заключается в отделении от мицелия неспециализированных частей (пропагулы, диаспоры), способных дать начало новому мицелию;

- прикрепление (адгезия) клеток микроорганизмов к поверхности, позволяющее им колонизировать свои среды обитания. Адгезия опосредована большим количеством дифференциально регулируемых адгезинов, связанных с клеточной стенкой;

- образование и развитие микроколоний микроскопических грибов;

- созревание или репродуктивное развитие;

- дисперсионная или планктонная фаза.

Первым важнейшим этапом адгезии считается неспецифическое взаимодействие поверхностей клетки и субстрата, когда наибольшую роль играют электростатические и гидрофобные взаимодействия. Это адгезионное взаимодействие усиливается за счет образования химических связей, взаимодействия рецепторов и изменения конфигурации клеток. Специфичность клеточной адгезии определяется наличием на ее поверхности определенных структур – адгезинов. Адгезины – это участки поверхности грибов (белки, углеводные части маннопротеинов клеточной стенки и др.), обеспечивающие прикрепление микроорганизма к твердому субстрату. Адгезины микромицетов различаются по специфичности и дают им возможность фиксироваться на разных лигандах и сайтах связывания.

В настоящее время под термином адгезия понимают не только прикрепление клеток к твердой поверхности, но и их прорастание в структуру субстрата. При благоприятных условиях (температура, влажность, рН и др.) процессы адгезии сменяются процессом проникновения микроорганизмов в микротрещины, где они накапливают

свою биомассу, в результате чего происходит расширение и разветвление трещин, и как следствие, механическое разрушение материалов. Действие микроорганизмов на полимерные образцы вызывает их биодegradацию в разной степени. Это обусловлено как составом полимерных материалов, так и различной активностью разных видов микроорганизмов с высокоактивными внеклеточными гидролазами, фосфатазами и другими ферментами. Прежде всего, это микромицеты из родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Fusarium* и др.

Внеклеточный матрикс. Производство внеклеточного матрикса является одной из отличительных характеристик как эукариотических, так и прокариотических биопленок [13]. Внеклеточный матрикс имеет большое значение для образования биопленки, обеспечивая каркас для поверхностной адгезии и клеточной агрегации для поддержания архитектуры биопленки. У некоторых организмов матрикс помогает удерживать воду и поглощать питательные вещества. Кроме того, материал может разлагаться в условиях ограничения питательных веществ ферментами, вырабатываемыми микроорганизмами [14]. Одним из наиболее важных свойств внеклеточного матрикса является его способность обеспечивать защиту от воздействий окружающей среды. В работе [15] показано, что биопленки непосредственно вызывают коррозию металлов. За счет увеличения массопереноса реагентов и продуктов коррозии изменяется кинетика процесса коррозии.

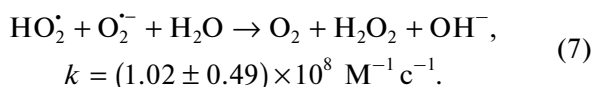
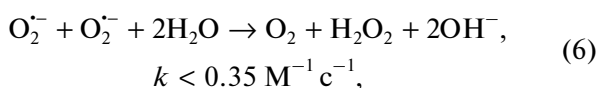
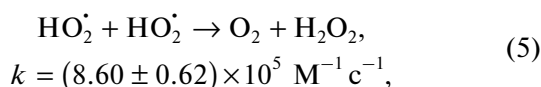
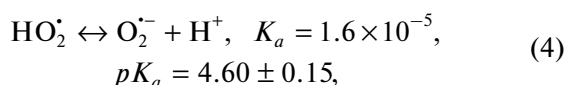
Биопленки микромицетов являются одним из наиболее важных факторов биокоррозии металлов. Биопленки могут изолировать часть колонизированной поверхности металла от окружающей среды, создавая локальные пограничные зоны, бескислородные или высоко щелочные микрзоны. Биопленки микромицетов содержат вещества, обладающие сильными и специфически хелатирующими ионы металлов свойствами. Поэтому они способны к сорбции катионов, анионов и органических веществ в зависимости от природы производимых биопленкой внеклеточных полимеров.

Процессы, происходящие с участием микромицетов, образующих сообщества, прежде всего, зависят от субстрата и типа оксида металла, образующего поверхностные защитные пленки на металле. Иницирование 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.

Следует отметить, что двойной слой, представляющий интерес для моделирования границ раздела оксид металла и водный раствор, имеет порядок 3–5 Å, а область вышележащего растворен-

теля 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.

О роли супероксидного анион-радикала в иницировании биокоррозии металлов. В своих предыдущих работах [16, 17] мы показали, что супероксидный анион-радикал $O_2^{\cdot -}$, образующийся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, может переходить в околоточечную среду и выполнять роль инициатора физико-химических процессов, ведущих к глубокой деструкции металлов. Известно, что $O_2^{\cdot -}$ в водном растворе существует в виде равновесной смеси основания и сопряженной кислоты – гидропероксидного радикала (HO_2^{\cdot}). При $pH > 7$ равновесие сдвинуто в сторону $O_2^{\cdot -}$, радикалы равновесной смеси в водных растворах быстро превращаются в устойчивые продукты в результате протекания параллельных реакций [18, 19] в соответствии со схемами реакций (4)–(7):



В результате протекания каскада этих реакций в среде накапливаются основные коррозионно-активные агенты – OH^- -ионы и H_2O_2 , инициирующие коррозию металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микробиологические эксперименты. В экспериментах использовали консорциум 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 сахарозой 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 консорциума микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился не менее 10 мес. при температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами, помещенными на стерильные питательные среды. Методика эксперимента подробно описана в работах [16, 17, 20].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [21, 22].

Подготовка образцов и оценка биокоррозионных повреждений. Для исследований применяли следующие материалы: образцы электротехнической меди марки М1Е (ГОСТ 495-92) в виде пластин $20 \times 20 \times 5$ мм. Заготовки шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. Затем их промывали водой, обезжировали поверхность гексаном, этиловым спиртом и высушивали.

В работе применяли образцы ($20 \times 20 \times 5$ мм), изготовленные из двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) с толстым слоем меди (>105 мкм). Для сравнительной оценки также применяли стеклотекстолит марки СТЭФ (ГОСТ 12652-74), текстолит электротехнический марки А (ГОСТ 2910-74) и стеклотекстолит фольгированный марки СФ-1-35Г (ГОСТ 10316-78) в виде образцов 20×20 мм, толщиной 3 мм.

Обоснование выбора материалов. Текстолит марки А применяется как изоляционный материал, а также для изготовления печатных плат. Стеклотекстолит СТЭФ – электротехнический слоистый композиционный материал, предназначенный для работы в условиях нормальной и повышенной влажности. Стеклотекстолит СФ представляет собой композитный пластик, который изготавливается из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой. Материал облицован с одной стороны медной электролитической гальваностойкой фольгой толщиной 35 мкм. Он применяется для изготовления печатных плат в радиоэлектронике, приборостроении и других отраслях промышленности.

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 (С-DIC).

Анализ тонкой структуры прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 XMH производства компании TESCAN с катодом из гексабо-

рида лантана LaB_6 . Качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне консорциума 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 $\text{Be}(4)$ до $\text{Pu}(94)$.

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 $\theta/2\theta$ -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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействия в системе “металл–микромицеты” на стадии иницирования 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 данных экспериментах мы моделировали 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 ochrochloron* и *Penicillium chrysogenum*.

Первым этапом работы было установление (видимых невооруженным глазом) признаков, характеризующих развитие биомассы 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. 1 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов меди М1Е, текстолита А, стеклотекстолита СТЭФ и фольгированного стеклотекстолита СФ-1–35Г.

В табл. 2 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) с толстым слоем меди (>105 мкм).

Во всех наблюдаемых нами случаях (табл. 1, 2) мицелий плесневых грибов отчетливо виден невооруженным глазом и покрывает более 25% испытываемых поверхностей.

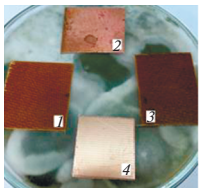
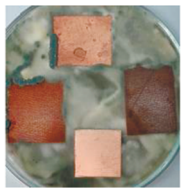
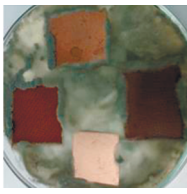
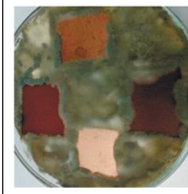

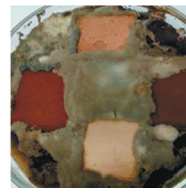
Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов. В течение некоторого периода времени (3–5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, инициирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. 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 деполяризация. При разрыхлении поверхностных структур, защищающих основной металл, происходит внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и его взаимодействие с компонентами коррозионно-активной среды.

Один из самых доступных и простых методов, характеризующих микробную адгезию и взаимодействие микроорганизмов с металлической поверхностью – это микроскопия.

Изучение морфологии поверхности образцов меди на начальной стадии биокоррозии показало, что мицелий микромицетов способен закрепляться на поверхности образцов (рис. 4) и далее проникать сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 5).



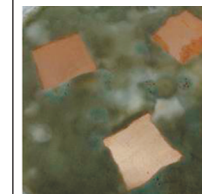
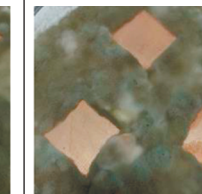
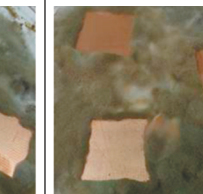
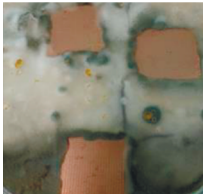


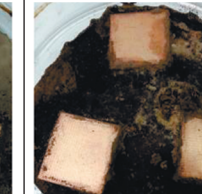
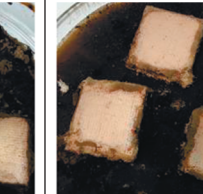
Изучение морфологических коррозионных разрушений на металлических поверхностях после воздействия ассоциации микромицетов в течение 100 сут (табл. 2) показало наличие заметных пятен на поверхности образцов. Большее количе-

Таблица 1. Сравнительная оценка биоповреждений образцов меди, текстолита, стеклотекстолита и фольгированного стеклотекстолита

Начало эксперимента	5 сутки	10 сутки	20 сутки	35 сутки	45 сутки
					

Примечание. В табл. 1 приняты следующие обозначения: 1 – стеклотекстолит СТЭФ; 2 – медь М1Е; 3 – текстолит А; 4 – стеклотекстолит СФ-1–35Г.

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

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

ство 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. 6). Споры распределены по всей поверхности образца. После промывания поверхности изучаемых образцов дистиллированной водой количество спор несколько уменьшилось (рис. 6б, 6г) по сравнению с исходной поверхностью (рис. 6а, 6в). Это свидетельствует об эффективной адгезии спор и мицелия микромицетов к поверхности меди.

На рис. 7 представлены топографические исследования поверхности меди и наноморфологический вид поверхности образцов спустя 30 сут экспозиции на газоне консорциума микромицетов. На всех изучаемых образцах можно видеть значительные изменения поверхности после дли-

тельного 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. 7).

Биокоррозионные разрушения металлов носят характер автокаталитических процессов. Как известно, коррозионная стойкость металлических изделий и конструкций определяется структурой их поверхности. Увеличение скорости коррозии металлов в присутствии микроскопических грибов происходит вследствие депассивирования и разрушения защитных и пассивных пленок на поверхности металлов. В свою очередь, увеличение шероховатости поверхности и рост пористо-

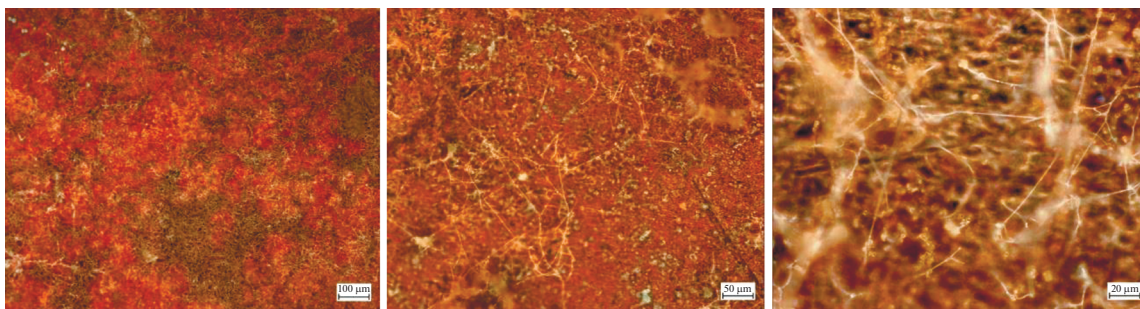


Рис. 4. Адгезия мицелия ассоциации микроскопических грибов на поверхности меди.

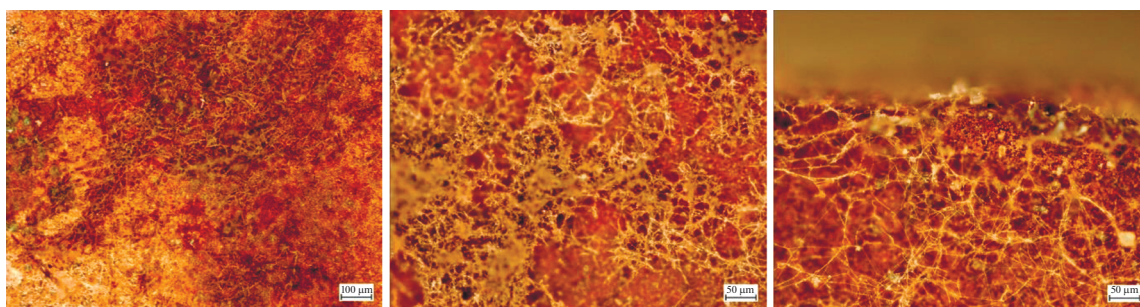


Рис. 5. Внедрение мицелия вглубь металла и его закрепление на энергетически выгодных участках поверхности.

сти поверхностных защитных слоев за счет их разрушения мицелием, создают более благоприятные условия для роста и развития микроскопических грибов. Дальнейшее внедрение гифов гриба в доступные участки поверхности металла и действие их продуктов метаболизма на металл, ускоряет коррозию.

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. 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 катионы металла обычно мигрируют к наружной поверхности металла (реже кислород диффундирует внутрь слоя металла), где в конечном итоге

формируются различные оксиды и растет их пористость (рис. 4, 5). Уже на этом этапе работоспособность платы может нарушаться.

Оценка коррозионных повреждений. Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта металла с мицелием микромицетов (рис. 8).

После 10 мес. экспозиции 80% поверхности образцов, находящаяся в контакте с мицелием консорциума 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. 9).

Наряду с продуктами коррозии желтого, черного и коричнево-красного цвета в виде скоплений неправильной формы, мы наблюдали незначительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, характерных для соединений меди (рис. 10).

EDX-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородсодержащих соединений меди. На рис. 11 приведены результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди, находящихся на разных участках поверхности образца. Помимо кислорода среди неметаллов были зафиксированы фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются

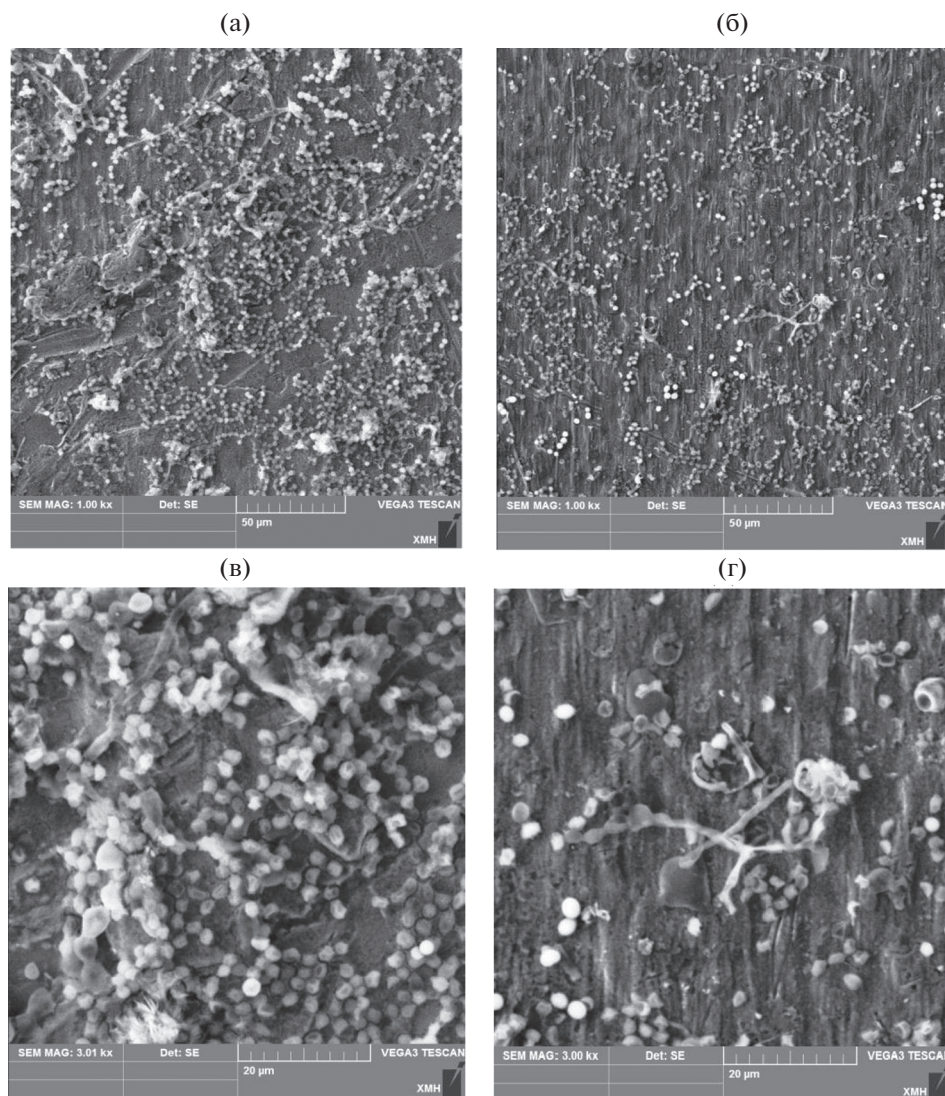


Рис. 6. Адгезия остатков мицелия и спор микроскопических грибов на поверхности меди: (а), (в) до промывания водой; (б), (г) после промывания водой.

остатки клеток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

Важным аспектом применения метода рентгеновской дифракции служит исследование продуктов коррозии. Рентгенофазовый анализ позволяет определять качественный и количественный фазовый состав продуктов коррозии вне зависимости от типа коррозионного процесса, механизма коррозии, вида коррозионной среды и характера разрушения поверхности металла. Это делает его основным и единственным методом определения фазового состава продуктов коррозии, обладающих кристаллической структурой.

На рис. 12 представлены дифрактограммы и результаты рентгенофазового анализа образца стеклотекстолита с покрытием меди, который экспонировался на газоне консорциума микроорганизмов в течение 30 сут.

Из рис. 12 следует, что в исходном образце видны фазы поликристаллов меди и незначительное количество куприта Cu_2O (<1 вес. %), составляющего поверхностные тонкие слои. После экспозиции в условиях воздействия микромицетов доля куприта возрастает до 5 вес. %. 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 [23–26] предполагают, что куприт (Cu_2O) является основным продуктом коррозии, образующимся на корродирующей поверхности меди. Защитная пас-

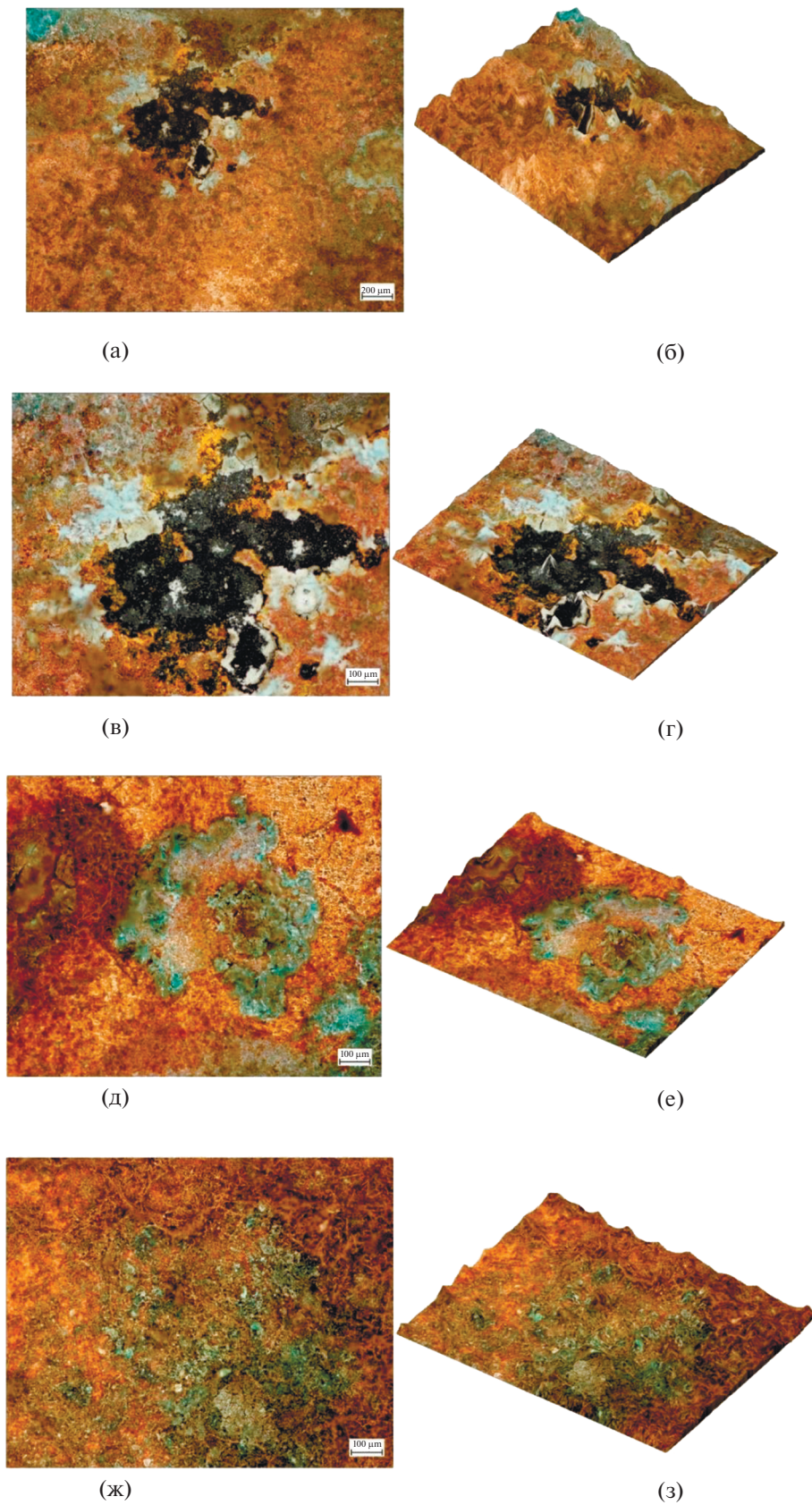


Рис. 7. Структура поверхности меди после воздействия микроскопических грибов (а, в, д, ж). Топография поверхности изучаемых образцов (б, г, е, з).

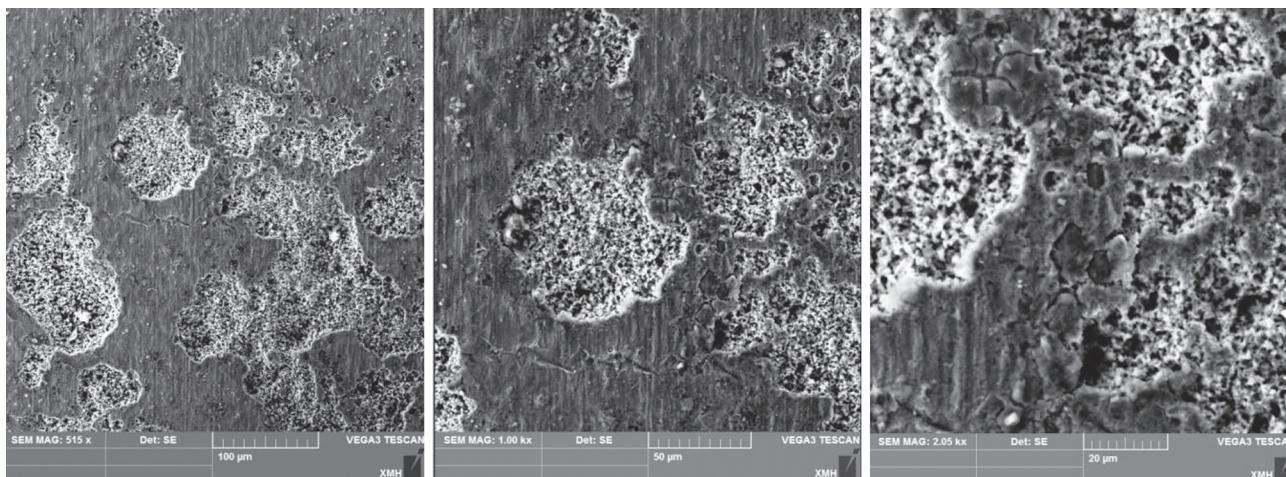


Рис. 8. Структура рыхлых поверхностных очагов коррозии меди.

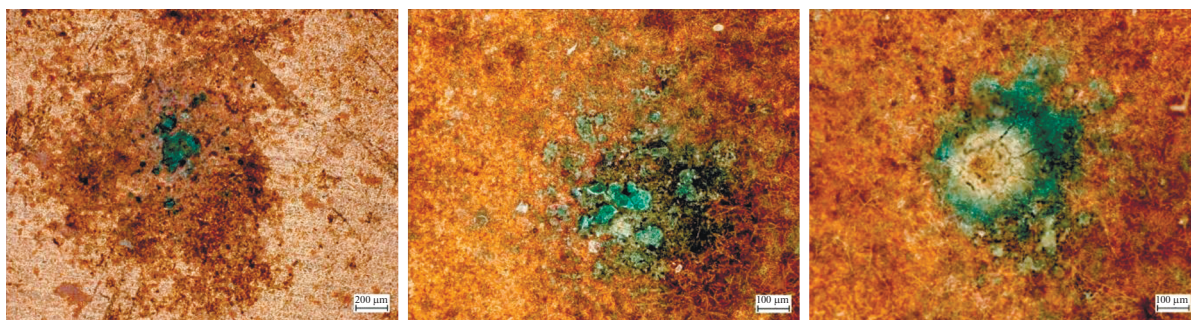


Рис. 9. Очаги коррозии на поверхности меди с продуктами коррозии.

сивная пленка на поверхности меди образована двухслойной купритной пленкой. Эта концепция получила название “модель дулексной 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 силь-

но 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

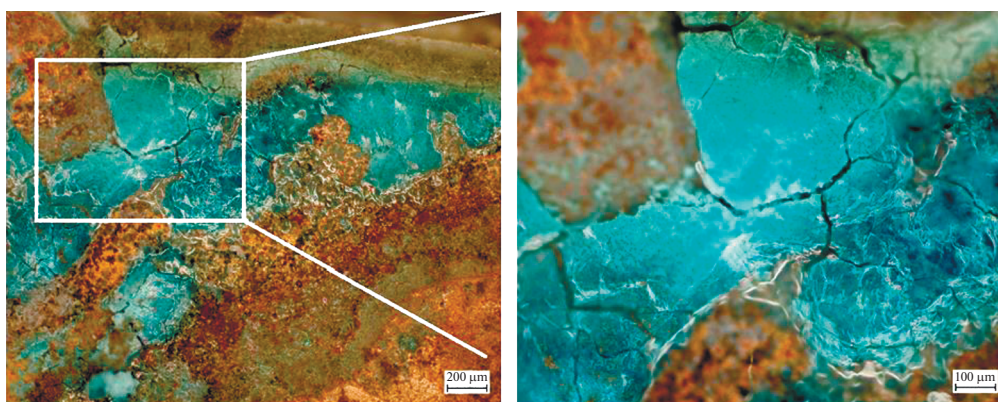


Рис. 10. Характерный внешний вид продуктов коррозии меди.

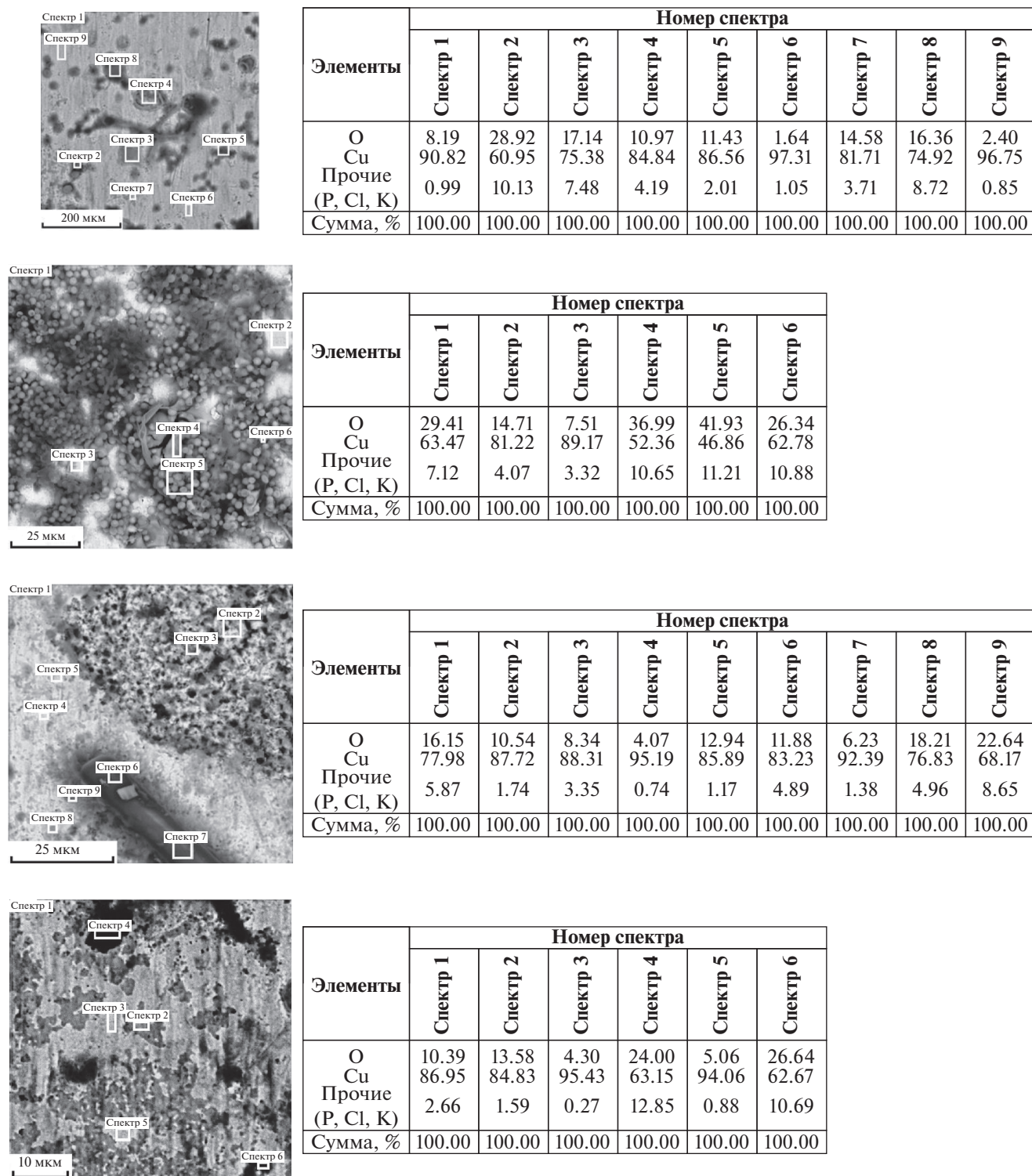


Рис. 11. Данные EDX-анализа продуктов коррозии меди.

Cu^{2+}) можно получить пленки оксида Cu_2O с *n*-типом проводимости [27, 28]. Ширина запрещенной зоны оксида составляла около 1.9–2.1 эВ. Установлено соответствие между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора:

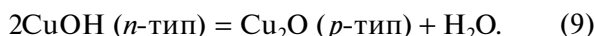
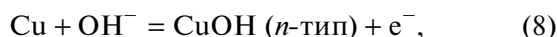
при pH 4–6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

В водной среде медь склонна к коррозионному окислению даже следами растворенного кисло-

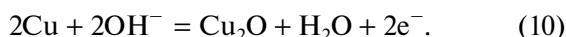
рода с образованием оксида Cu_2O , причем формирование даже очень тонкого подслоя оксида меди (I) затрудняет ее дальнейшее окисление. Известно, что анодное окисление меди в щелочных средах, как правило, приводит к формированию оксида меди (I) с p -типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [29–31]. 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 - [32], так и n -типом проводимости [33]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с p -типом проводимости с шириной запрещенной зоны ~ 0.6 эВ [34]. Оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [35]. В щелочной среде CuO может окисляться до Cu(III) : $\text{CuO} + \text{OH}^- = \text{CuOOH} + e^-$.

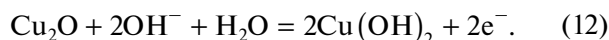
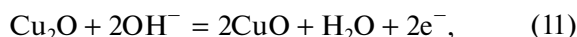
В условиях окисления меди в щелочной среде может образовываться нестехиометрический оксид Cu_2O с преобладанием донорных дефектов структуры, прежде всего, катионов меди. В таких условиях вполне вероятным является образование гидроксида меди (I) CuOH с n -типом проводимости, который в ходе дегидратации превращается в оксид Cu_2O с p -типом электронной проводимости, схемы (8)–(9):



Данные по кинетике и маршруту формирования пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Следует полагать, что Cu_2O формируется по брутто-реакции (10):



Этот процесс идет через следующие стадии: адсорбция OH^- -ионов, образование адсорбционно-поверхностного интермедиата $\text{CuOH}_{\text{ads}}^-$ 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 гидроксикомплексов в соответствии с термодинамически возможными реакциями (11), (12):



Существование на поверхности меди оксида Cu_2O , покрытого слоем CuO или Cu(OH)_2 , подтверждено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектропии [36, 37]. В работе [38] методом спектроскопии комбинационного рассеяния

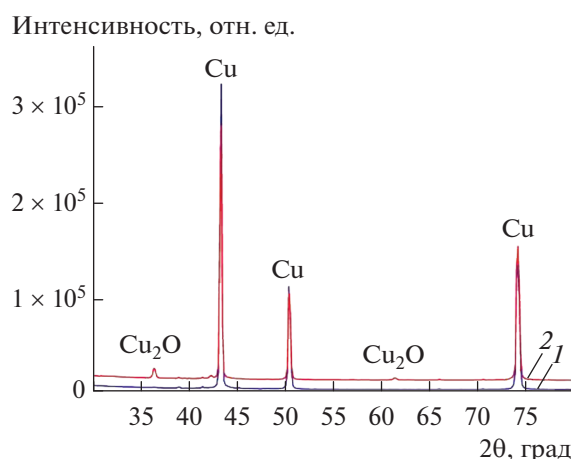


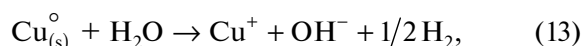
Рис. 12. Дифрактограммы образцов стеклотекстолита с медным покрытием: 1 – исходный; 2 – после экспозиции на газоне микромицетов.

света установлено, 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 [39]. На рис. 13 предложена схема процесса биокоррозии меди.

Об иницировании аэробной биокоррозии меди АФК, образующимися в процессе жизнедеятельности микромицетов. В своих работах мы постулируем образование микромицетами и выделение во внешнюю среду АФК ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot} , H_2O_2 и др.). О роли супероксидного анион-радикала в иницировании биокоррозии нами сообщалось в предыдущих работах [2, 3, 40]. Кроме этого, мы полагаем, что в биокоррозии металлов принимает непосредственное участие пероксид водорода, который образуется микромицетами или в результате восстановительной активации молекулярного кислорода на поверхности частиц наноразмерной нульвалентной меди (nanoscale zero valent copper, $n\text{ZVC}$) [41].

Подобно коррозии нульвалентного железа [42] и алюминия [43], высвобождение катионов меди Cu^+ во время коррозии наночастиц меди $n\text{ZVC}$ ($\text{Cu}_{(\text{s})}^{\circ}$) может происходить тремя возможными путями [44]:

– не прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с водой по схеме (13):



– прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с H_2O_2 по схеме (14):

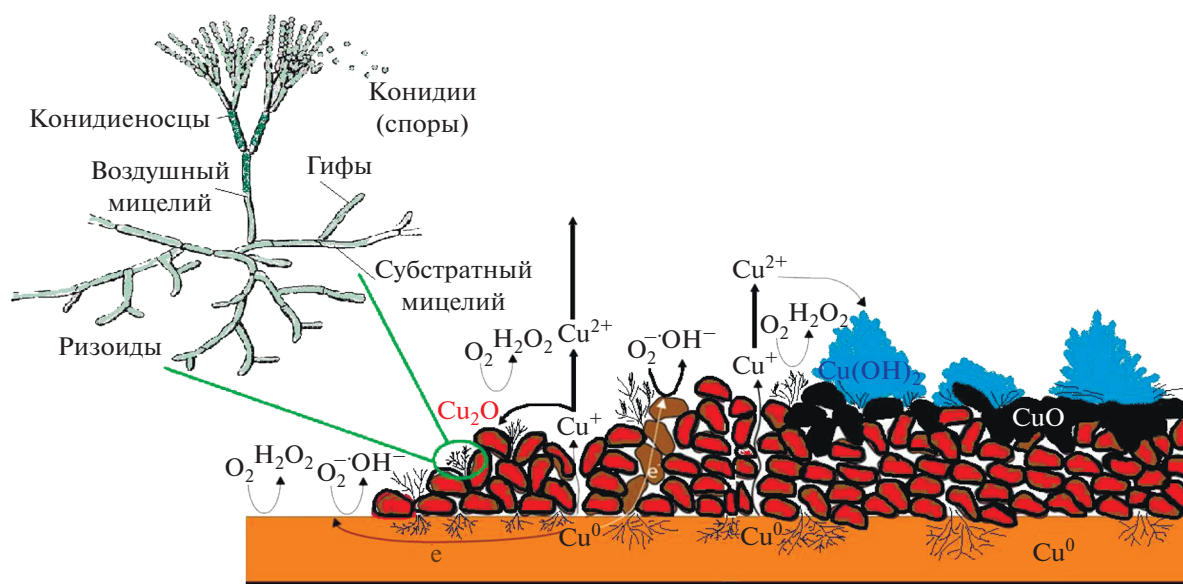
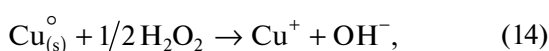
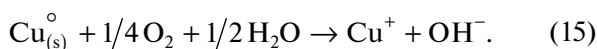


Рис. 13. Схема биокоррозии меди микроскопическими грибами.

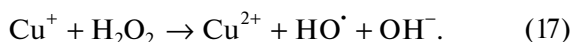
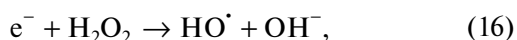


– не прямое высвобождение Cu^+ за счет взаимодействия с кислородом и водой (аэробная коррозия) по схеме (15):



В этом случае пероксид водорода H_2O_2 и ионы Cu^+ , высвобождаемые в результате поверхностной коррозии наночастиц меди, образуют новую систему $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$, подобную Фентоновской, в которой непрерывно образуются АФК.

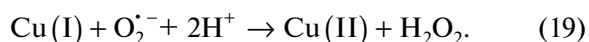
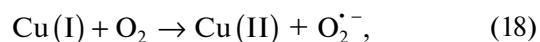
Механизм работы системы $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$. В системе $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$ катионы Cu^+ , высвобождаемые во время коррозии меди, являются основными эффективными частицами для активации H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов HO^{\cdot} [45]. Причем, поверхность корродирующего металла можно рассматривать в качестве эффективного источника (донора) электронов (схемы (16), (17)):



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” ($n\text{ZVC}-\text{O}_2$) возможна генерация H_2O_2 подобно тому, как образуется H_2O_2 в системах ZVI и ZVAI

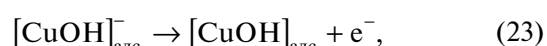
in situ [44]. Образованные частицы Cu^+ могут реагировать с кислородом с образованием H_2O_2 по уравнениям (18) и (19):



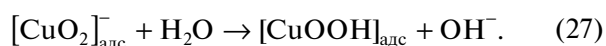
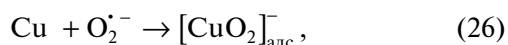
В свою очередь, побочным процессом будет взаимодействие ионов Cu^+ с гидроксильными ионами OH^- , в результате чего образуется гидроксид меди (I), который в водной среде подвергается самопроизвольному разложению с образованием Cu_2O и H_2O по схемам (20), (21):



На наш взгляд не следует исключать на участках активного растворения меди адсорбционное взаимодействие меди с гидроксильными ионами с образованием поверхностного адсорбционного комплекса $[\text{CuOH}]_{\text{адс}}^-$, который в щелочной среде окисляется и превращается в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в соответствии со схемами (22)–(24). Дальнейшее окисление может приводить к образованию промежуточных высокореакционных частиц Cu(III) по уравнению (25):



В разрушении участков поверхности, непосредственно контактирующих с клетками микроскопических грибов, может принимать участие супероксидный анион-радикал. Альтернативным путем образования Cu(III) (схемы (26), (27)) может выступить пул реакций меди с O₂⁻. В литературе широко обсуждается роль частиц CuOОН в процессах биологического окисления [46–50].



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 текстолита и стеклотекстолита микроорганизмами различных таксономических принадлежностей. Как показали результаты, все образцы оказались неустойчивыми в условиях экспериментов. 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. Иницирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Это может являться их защитной стратегией, направленной на разрушение ксенобиотического материала.

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 ОН⁻ 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.

Конечной целью исследований микробной коррозии металлов является разработка молекулярных инструментов, направленных на диагностику возникновения, изучения механизмов и скорости биокоррозии металлов. Это позволит реализовать наиболее эффективные стратегии защиты от биоразрушений материалов. Необходим системный биологический подход, включающий инновационные методы выделения и характеристики коррозионно-активных штаммов микроскопических грибов; проведение функциональных геномных исследований; изучение особенностей функционирования микробных сообществ и динамично развивающихся взаимоотношений с занимаемыми ими средами обитания; уникальных метаболитов, являющихся конечными точками специфических клеточных процессов. Для определения диагностических признаков биокоррозионных процессов металлов необходимо осуществлять систематическое изучение уникальных химических и биохимических процессов, протекающих в живых клетках, в том числе, изучение их низкомолекулярных метаболитических профилей.

Изучение механизмов коррозии металлов с участием микробных сообществ приведет к новым стратегиям защиты от биокоррозии. Наши успехи в понимании механизмов коррозии металлов в условиях воздействия различных микробиомов явно находятся в зачаточном состоянии, но междисциплинарные электрохимические, микробиологические и молекулярные инструменты поспособствуют развитию быстрого прогресса в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2016/1089/oj.
2. Белов Д.В., Беляев С.Н., Геворгян Г.А., Максимов М.В. // Журн. физической химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1075. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080052>
Belov D.V., Belyaev S.N., Gevorgyan G.A., Maksimov M.V. // Russian J. Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 8. P. 1599. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080052>
3. Белов Д.В., Беляев С.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 2. С. 155. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>
Belov D.V., Belyaev S.N. // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V. 13. № 6. P. 1640. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>
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. Vargas I., Fischer D., Alsina M., Pavissich J., Pastén P., Pizarro G. // Materials. 2017. V. 10. № 9. P. 1036. <https://doi.org/10.3390/ma10091036>
6. Emelyanenko A.M., Pytskii I.S., Kaminsky V.V., Chulkova E.V. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.

2019. 110622.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110622>
7. Zhao J., Csetenyi L., Gadd G. // International Biodeterioration & Biodegradation. 2020. V. 154. 105081.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081>
 8. Santos J.S., Marquez V., Buijnsters J.G., Praserthdam S., Praserthdam P. // Applied Surface Science. 2023. V. 607. 155072.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155072>
 9. 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>
 10. Okorie I.E., Chukwudi N.R. // Zastita Materijala. 2021. V. 62. № 4. P. 333.
<https://doi.org/10.5937/zasmat21043330>
 11. Picioreanu C., Loosdrecht M.V. // J. Electrochemical Society. 2002. V. 149. № 6. B211–B223.
<https://doi.org/10.1149/1.1470657>
 12. Siqueira V.M., Lima N. // J. Mycology. 2013. 152941.
<https://doi.org/10.1155/2013/152941>
 13. Rather M.A., Gupta K., Mandal M. // Brazilian J. Microbiology. 2021. V. 52. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s42770-021-00624-x>
 14. Flemming H.-C., Wingender J. // Nature Reviews. Microbiology. 2010. V. 8. № 9. P. 623.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>
 15. Lewandowski Z., Beyenal H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. Springer Series on Biofilms / Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P. 35–64.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-69796-1_3
 16. Белов Д.В., Челнокова М.В., Калинина А.А., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.П. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19.
 17. Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Калинина А.А., Карташов В.П. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133.
 18. Aubrey D.N.J. de Grey // DNA and Cell Biology. 2002. V. 21. № 4. P. 251.
<https://doi.org/10.1089/104454902753759672>
 19. Bielski B.H.J., Allen A.O. // J. Physical Chemistry. 1977. V. 81. № 11. P. 1048.
<https://doi.org/10.1021/j100526a005>
 20. Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.П. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43.
 21. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
 22. Ринальди М., Саттон Д., Фотергилл А. Определятель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир. 2001. 486 с.
 23. Aruchamy A., Fujishima A. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 125.
 24. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
 25. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755.
 26. Modestov A.D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B.H. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 380. № 1–2. P. 63.
 27. Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B.B. // J. Solid State Electrochem. 2009.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0650-z>
 28. Wilhelm S.M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N. // Corr. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791.
 29. Chaudhary Y.S., Argaval A., Shrivastav R., Satsangi V.R., Dass S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131.
 30. Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Belinskii V.N. // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161.
 31. Kautek W., Gordon J.G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672.
 32. Shoosmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790.
 33. Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553.
 34. Abd El Halem S.M., Ateya B.G. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309.
 35. Ambrose J., Barradas R.G., Shoosmith D.W. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65.
 36. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 447.
<https://doi.org/10.1149/1.2425445>
 37. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 452.
<https://doi.org/10.1149/1.2425446>
 38. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 458.
<https://doi.org/10.1149/1.2425447>
 39. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 462.
<https://doi.org/10.1149/1.2425448>
 40. Белов Д.В., Беляев С.Н., Максимов М.В., Геворгян Г.А. // Вопросы материаловедения. 2021. Т. 3. № 107. С. 163.
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183>
 41. 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.hjcx.201803215>
 42. Liu A., Liu J., Han J., Zhang W. // Journal of Hazardous Materials. 2017. V. 322. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070>
 43. Ribeiro J.P., Nunes M.I. // Environmental Research. 2021. V. 197. 110957.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
 44. Zhou P., Zhang J., Zhang Y., Liang J., Liu Y., Liu B., Zhang W. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 424. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.022>
 45. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y. // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 284. P. 582.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
 46. 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>
 47. 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>
 48. Elwell C.E., Gagnon N.L., Neisen B.D., Dhar D., Spaeth A.D., Yee G.M., Tolman W.B. // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 3. P. 2059.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636>
 49. Itoh S. // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48. № 7. P. 2066.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00140>
 50. Bailey W.D., Dhar D., Cramblitt A.C., Tolman W.B. // J. American Chemical Society. 2019. V. 141. № 13. P. 5470.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00466>