

Коррозия металлов – их разрушение вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой – главный бич всех металлических конструкций и сооружений. Проблема защиты металлов от коррозии возникла в самом начале их использования. По оценкам зарубежных специалистов, коррозия наносит ущерб экономике развитых стран, составляющий 3–3,5% от стоимости валового национального продукта. А потери металла достигают 20%. Во всех технически развитых странах сегодня созданы научные центры, активно ведущие исследования самой коррозии и методов борьбы с ней. Защита конструкций от коррозии дает огромный экономический эффект за счет сокращения в разы затрат на их ремонт или полную замену. Различают различные виды коррозии металла: по характеру разрушения – сплошная и местная, по виду протекания химическая и электрохимическая, по условиям протекания – атмосферная, почвенная, морская, биокоррозия, контактная, щелевая, коррозия блуждающими токами, внешним током и др., по особенностям условий эксплуатации – коррозия химического и нефтяного оборудования, трубопроводов, энергетического оборудования, судов, строительных сооружений, материалов и др. [1 – 4]. Атмосферная и почвенная коррозии являются наиболее распространенными видами коррозии, наносящими существенный ущерб народному хозяйству, поэтому изучение законов развития ее и совершенствование методов защиты не теряют своей актуальности [2 – 6]. Наиболее разрушительной, наряду с морской [7, 8], является почвенная коррозия. Ежегодные потери металла вследствие протекания почвенной коррозии достигают 4%. Почвенной коррозии подвергаются различного назначения трубопроводы, резервуары, сваи, опоры, кабеля, обсадные трубы скважин, всякого рода металлоконструкции, эксплуатируемые в почве [9 – 15]. Почва – очень агрессивная среда. Она состоит из множества химических соединений и элементов, многие из них только ускоряют коррозионный процесс. Агрессивность почвы (грунта) зависит от таких факторов, как влажность, аэрация, пористость, pH, наличие растворенных солей, электропроводность [16]. Почвенная коррозия почти всегда протекает по электрохимическому механизму (исключения составляют лишь очень сухие грунты). Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с окружающей электролитической проводящей средой [17]. При этом восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает не одновременно с ионизацией атомов металла, и от электродного потенциала металла зависят их скорости. Первопричиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в окружающих их средах. Огромное влияние на почвенную коррозию металлов оказывают существующие в почве микроорганизмы [14, 15]. Почвенная коррозия металлических сооружений, вызванная жизнедеятельностью живых микроорганизмов, носит название биологической (биокоррозии). Биологическая коррозия – тип коррозионного разрушения в условиях воздействия

микроорганизмов. Продукты жизнедеятельности различных микроорганизмов, которые присутствуют в воде, грунте, интенсифицируют процесс коррозии. Биокоррозию можно рассматривать как самостоятельный вид разрушения, но чаще всего процессы биологической коррозии протекают параллельно с другими, например, почвенной, морской, атмосферной и др. Действие микроорганизмов на металлы может происходить различно. Прежде всего, коррозию металлов могут вызывать агрессивные метаболиты микроорганизмов — минеральные и органические кислоты и основания, ферменты и другие. Они создают коррозионно-активную среду, в которой в присутствии воды протекает коррозия по обычным законам электрохимии. Колонии микроорганизмов могут создавать на поверхности металлов наросты и пленки мицелия или слизи, под которыми может развиваться язвенная (питтинговая) коррозия в результате разности электрических потенциалов на различных участках поверхности металла и ассимиляции ионов металлов самими микроорганизмами [18].

Биологическая коррозия в зависимости от вида микроорганизмов делится на бактериальную и микологическую, а также может быть смешанной [18 - 22]. Чаще всего протекает бактериальная коррозия [23 - 25], она же и наиболее разрушительна. Данный вид встречается в воде, почве, топливе при наличии бактерий. Бактерии очень быстро размножаются и легко приспосабливаются к всевозможным условиям окружающей среды. Последнее объясняется тем, что они могут адаптивно образовывать ферменты, необходимые для превращения среды в питательную. Бактерии, жизнедеятельность которых протекает в кислородсодержащих средах, относят к аэробным, в бескислородных средах — к анаэробным. В природных средах аэробные и анаэробные микроорганизмы существуют совместно. Бактериальная биокоррозия может протекать при pH среды от 1 до 10,5 и температуре (чаще всего) 6 - 40 °C при наличии различных органических и неорганических веществ, содержащих кислород, углерод, водород, железо, азот, калий, серу и т.д. Обычно в коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, связанные между собой и совместно обуславливающие явление биологической коррозии. При этом условия для существования анаэробных бактерий часто могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. В почве наиболее интенсивная коррозия наблюдается в болотистых местах (pH = 6,2 - 7,8), насыщенных органическими остатками, с пониженным содержанием кислорода. Поверхность изделий, имеющих значительную протяженность (трубопровод), становится анодом по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой, и коррозия усиливается. Многие виды бактерий являются активными коррозионными агентами [26 - 28]. Наиболее часто коррозию металлов связывают с деятельностью бактерий, участвующих в превращениях серы: сульфатредуцирующих бактерий родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* и тионовых бактерий рода *Tiobacillus*, окисляющих серу и соединения серы до

серной кислоты; железобактерий родов *Callionella* и *Sperotilus*, окисляющих закисное железо до окисного. Характерной особенностью коррозии металлоконструкций под действием сульфатредуцирующих бактерий является то, что она протекает в анаэробных условиях и характерна для подземных сооружений и конструкций, находящихся в плотных глинистых и водоносных слоях грунта [19, 29]. Источником углерода для них служат органические вещества. Следует отметить, что микробиологическая коррозия этого типа, как правило, является вторичным процессом и развивается вслед за обычной электрохимической коррозией. При этом под слоем ржавчины — продукта коррозии — создаются благоприятные анаэробные условия для развития сульфатредуцирующих бактерий. С деятельностью железобактерий связывают микробную аэробную коррозию металлоизделий. Поселяясь на них, бактерии образуют слизистые скопления, обладающие высокой механической прочностью, обусловленной волокнистой структурой оболочек железобактерий. Коррозия начинается с образования на поверхности желтых или темно-коричневых налетов или каверн, состоящих из гидроксида трехвалентного железа. Каверны образуются, как правило, на неровностях изделий, доступ кислорода к ним затруднен. Таким образом, развитие железобактерий приводит к образованию на поверхности металла зон с различной степенью аэрации. Возникновение коррозионного тока обусловлено образованием пар дифференциальной аэрации с различными значениями электродных потенциалов, устанавливающихся на участках, покрытых кавернами и свободных от них. Участки под кавернами функционируют как аноды, на хорошо аэрируемых участках с более высоким потенциалом протекает катодная реакция деполяризации. В местах скопления железобактерий наблюдается большое количество нерастворимых железистых соединений, которые увеличивают гетерогенность поверхности [30]. Это явление также оказывает большое влияние на скорость почвенной коррозии. Кроме того, в результате интенсивного потребления кислорода железобактериями и роста отложений $Fe(OH)_3$ анаэробные условия на анодных участках усугубляются, что приводит к увеличению разности потенциалов между катодом и анодом, а, следовательно, к ускорению процесса коррозии. Таким образом, механизм микробиологической коррозии с участием железобактерий объясняется совокупностью перечисленных выше процессов [31]. Микологическая коррозия — разрушение металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности мицелиальных (несовершенных, плесневых) грибов. Она является частным случаем биоразрушения материалов [32]. Видовое многообразие грибов и их высокая приспособляемость к условиям обитания приводят к тому, что объем поврежденных ими материалов значительно превышает объем материалов, поврежденных бактериями. Метаболиты многих микроскопических грибов вызывают коррозию черных и цветных металлов [32].

Биокоррозия под действием грибов характерна для атмосферных и почвенных условий. В местах с ограниченным воздухообменом, где создаются благоприятные для развития грибов температурно-влажностные условия, попавшие на поверхность металла вместе с загрязнениями споры грибов, могут вызвать коррозию металлов. Выросшие на загрязненных поверхностях мицелии грибов способны в дальнейшем удерживать влагу даже при снижении относительной влажности окружающего воздуха до 60% и ниже. Местное повышение влажности в присутствии мицелия создает дополнительные благоприятные условия для развития коррозии. Типичными представителями грибов, вызывающих биокоррозию в различных климатических зонах, являются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium* и др. Биокоррозия, вызываемая мицелиальными грибами, имеет характерные признаки и особенности [32, 33]. Мицелиальные грибы не содержат хлорофилла и по способу питания относятся к гетеротрофам, т. е. потребляют углерод из готовых органических соединений, в том числе из ядов (цианидов, фенола и др.). Поэтому на поверхности чистого, незагрязненного металла, не имеющего контакта с органическими материалами, например смазками, полимерными пленками, красками и др., они не могут развиваться. Биокоррозия металлов под действием грибов носит в связи с этим как бы вторичный характер. Вначале грибы поселяются и развиваются на органических материалах, контактирующих с металлом, а затем мицелий, распространяясь на металл, вызывает коррозию своими метаболитами — кислотами, ферментами. Грибы размножаются разрастанием гиф и спор. Воздушные среды, содержащие углекислоту, аммиак, этиловый спирт и другие вещества, могут стимулировать развитие отдельных видов грибов. Основным фактором, способствующим развитию грибов, является вода, которая составляет главную часть клеточного тела гриба. Пылевидные частицы, оседающие на поверхность изделия, могут содержать споры грибов, органические соединения, необходимые для питания грибницы, и, наконец, являясь гигроскопичными, сохранять влагу на поверхности материала. Большое влияние на прорастание спор оказывает температура. Температурный интервал жизнедеятельности грибов достаточно широк (0—45° С), при этом каждый вид мицелиальных грибов имеет свой температурный оптимум. Отрицательное влияние на рост грибов оказывает движение воздуха, которое препятствует оседанию спор на поверхности материала и повреждает мицелий. Значительное увеличение pH (защелачивание) или уменьшение pH (подкисление) также неблагоприятны для развития грибов. Биохимические реакции жизнедеятельности мицелиальных грибов можно разделить на две группы: реакции, идущие с поглощением энергии, ведут к образованию клеточного материала; реакции, идущие с освобождением энергии, ведут к образованию метаболитов. Последние интенсифицируют коррозионные процессы, так как содержат различные органические кислоты. Грибы являются продуцентами

десятков органических кислот. Кислотообразующая способность грибов зависит от их вида. К сильным кислотообразователям относятся грибы рода *Aspergillus* и др. [21, 32]. Процесс развития микологической коррозии можно представить следующим образом: первая стадия – образование микроколоний, их рост, появление метаболитических продуктов и локальное накопление электролитов с избыточным содержанием водородных ионов; вторая стадия – появление электрохимических элементов на поверхности металла; третья стадия – возникновение катодной (анодной) деполяризации в результате захвата протонов (электронов) грибами и продуктами их жизнедеятельности. Защита конструкций от биокоррозии. Защита подземных трубопроводов и сооружений от коррозии позволяет не допустить быстрого их разрушения. Для защиты металлоизделий от почвенной коррозии применяются самые разнообразные методы [20, 26, 27, 31, 34 – 39]. Основные методы защиты металлоконструкций от почвенной коррозии: нанесение защитных покрытий и изоляция изделий, создание искусственной среды, электрохимическая защита, применение специальных методов укладки. Очень часто, особенно в высококоррозионных грунтах, применяют комплексную защиту от подземной коррозии. Защиту от почвенной (биологической) коррозии можно разделить на пассивную (изоляция изделия от воздействия окружающей среды, специальные способы укладки и т.д.) и активную (электрохимическую). Металлические конструкции покрывают материалом, который способен задержать процесс коррозии, защищая металл от воздействия окружающей среды (лакокрасочный, полимерный, содержащий антикоррозионные вещества и др.). Для защиты конструкций от биологической коррозии эффективным и основным способом является обработка поверхности изделий бактерицидными средствами (содержащие хлор, формалин и т.п.). Очень часто бактерицидные вещества вводят в состав лакокрасочных материалов и других видов покрытий. Но такой способ защиты достаточно дорогой и не всегда возможен. В практике защиты металлов от почвенной коррозии очень часто применяется катодная защита [40 – 47]. Это существенно снижает (сводит к минимуму) скорость почвенной коррозии. Для защиты буровых платформ, сварных металлических оснований, подземных трубопроводов их подключают в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используются вспомогательные инертные электроды (старые стальные трубы, рельсы и другие отходы черного металла, которые помещают в грунт рядом с трубопроводом). При протекторной защите трубопровод превращается в катод без постороннего источника тока [45, 48, 49]. В качестве анода используется металлический стержень, помещаемый в грунт рядом с трубопроводом. Металл анода подбирается так, чтобы он имел более отрицательный электрохимический потенциал, чем железо, например, цинк, магний, алюминий и их сплавы. В образованной гальванической паре корродирует протектор (анод), а трубопровод защищен от коррозии. В

результате протекания процессов коррозии металлов в среду попадают продукты коррозии – ионы металлов. Известно, что микроорганизмы могут использовать ионы металлов в качестве источников микроэлементов, энергии или акцепторов электронов. Однако известно и обратное, токсическое воздействие металлов на клетки [50, 51]. Существует много гипотез, объясняющих механизм токсического действия ионов металлов на микроорганизмы. В свете современных воззрений ионы металлов сорбируются клеточной оболочкой, которая выполняет защитную функцию. Проникая внутрь клетки, они ингибируют ферменты дыхательной цепи, а также разобщают процессы окисления и окислительного фосфорилирования, в результате чего клетка гибнет. Кроме того, возможно свертывание белков цитоплазмы [52]. Изучение воздействия металлов на клетки имеет важное значение как для выявления механизмов адаптации микроорганизмов к экстремальным условиям существования, так и для выявления их биоцидного действия.