

УДК 620.193:661.8

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ И ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА БИОКОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

^{1,2}Джамалова Г.А., ³Ерназарова А.К., ²Мусина У.Ш., ¹Сертай С.А., ¹Сериков Т.А.

¹*Satbaev University, Алматы, e-mail: j.ga@bk.ru;*

²*ТОО «Научно-диагностический центр А-ExpertGroup», Алматы;*

³*НИИ проблем экологии КазНУ имени аль-Фараби, Алматы*

Одной из актуальных проблем промышленной безопасности является проблема коррозии металлов и металлических конструкций. По оценкам специалистов экономические потери от коррозии составляют 2-5% валового национального продукта, а потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических изделий и конструкций, составляют от 10 до 20% годового производства стали. В этой связи обзор научной литературы о процессе биокоррозии и основных факторах, характерных для биокоррозии, а также о технических средствах для защиты от биокоррозии позволит расширить знания в области биокоррозии и методах борьбы с ней. Цель: анализ условий и факторов, влияющих на биокоррозию металлов. Направление научного исследования: биокоррозия металлов. Идея научного теоретического исследования состоит в раскрытии эколого-биологических и технологических закономерностей биокоррозионного процесса в причинно-временной зависимости. Краткое описание научной и практической значимости работы: рассмотрение биокоррозионного процесса в аспекте сложной мозаики «конфликтных» взаимоотношений микроорганизмов и металлических конструкций в условиях окружающей среды (грунта, воды, воздуха) могут подсказать пути, с одной стороны, в создании усовершенствованной классификации биокоррозионных явлений, с другой – к поиску новых способов защиты от биокоррозии. Объект и методология исследования: Объектом исследования послужил биокоррозионный процесс в наземных, почвенных и водных средах. Теоретические исследования были проведены согласно ГОСТ [8] и методическим рекомендациям, изложенным в учебном пособии Шкляр М.Ф. [24]. Основные результаты, анализ и выводы исследовательской работы. Технологически установлено, что металлоконструкции работают в агрессивных средах (до 40-50%), в слабо агрессивных (до 30%) и примерно 10% не требуют активной антикоррозионной защиты. Наибольшие потери от коррозии приходятся на топливно-энергетический комплекс, химию и нефтехимию, сельское хозяйство. Классификация коррозионных процессов определяется: 1) механизмом процесса; 2) видом агрессивных сред; 3) условиями протекания коррозионного процесса; 4) характером изменения металла или сплава. Агентами биокоррозии металлоконструкций, в основном, являются грибы родов *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, сульфатовосстанавливающие бактерии родов *Desulfovibrio*, тионовые бактерии рода *Thiobacillus*, железобактерии рода *Gallionella*. Биокоррозия возникает за счет выделения агрессивных метаболитов (аммиак, органические кислоты, сероводород и др.). Ценность проведенного исследования. Полученные сведения позволяют при дополнительных экспериментальных исследованиях выработать технологические приемы на снижение аварийности и повышение безопасности эксплуатации металлических конструкций путем совершенствования методов борьбы с биокоррозией. Практическое значение итогов работы: получение общего научного представления о поведении биокоррозионного процесса в различных природных средах и технологических условиях позволит найти оптимальные решения в способах защиты металлических конструкций.

Ключевые слова: биокоррозия, биоагенты, металл, железо, сплавы

ANALYSIS OF CONDITIONS AND FACTORS INFLUENCING BIOCORROSIVE OF METALS

^{1,2}Jamalova G.A., ³Ernazarova A.K., ²Mussina U.Sh., ¹Sertai S.A., ¹Serikov T.A.

¹*Satbaev University, Almaty, e-mail: j.ga@bk.ru;*

²*LLP «Scientific and diagnostic Centre A-ExpertGroup», Almaty;*

³*Research Institute of Environmental Problems Al-Farabi KazNU, Almaty*

One of the most urgent problems of industrial safety is the problem of corrosion of metals and metal structures. According to experts, economic losses from corrosion make up 2-5% of the gross national product, and metal losses, including the mass of failed metal products and structures, constitute 10-20% of annual steel production. In this regard, a review of the scientific literature on the process of biocorrosion and the main factors characteristic of biocorrosion, as well as technical means for protection against biocorrosion, will expand knowledge in the field of biocorrosion and methods of combating it. Purpose: analysis of conditions and factors affecting the biocorrosion of metals. The direction of scientific research: the biocorrosion of metals. The idea of a scientific theoretical research consists in revealing the ecological-biological and technological regularities of the biocorrosive process in the causal-temporal relationship. Brief description of the scientific and practical significance of the work: consideration of the biocorrosive process in the aspect of the complex mosaic of «conflict» relationships between microorganisms and metal structures in environmental conditions (soil, water, air) may suggest ways on the one hand to create an improved classification of biocorrosion phenomena, with the other – to find new ways to protect against biocorrosion. Object and methodology of the study: The object of the study was the biocorrosive process in terrestrial, soil and water environments. Theoretical studies were conducted in accordance with GOST 7.32-2001 and methodical recommendations, set out in the training manual Shklyar M.F. (2017). Main results and analysis, conclusions of research work. Technologically, it is established that metal structures work in aggressive environments (up to 40-50%), in slightly aggressive (up to 30%) and about 10% do not require active corrosion protection. The greatest losses from corrosion are in the fuel and energy complex, chemistry and petrochemistry, and agriculture. Classification of corrosion processes is determined by: 1) the mechanism of the process; 2) a kind of aggressive media; 3) the conditions of the corrosion process; 4) the nature of the change in the metal or alloy. Agents for the biocorrosion of metal structures are mainly mushrooms of the genera *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, sulfate-reducing bacteria of the genera *Desulfovibrio*, thiobacteria of the genus *Thiobacillus*, and *Gallionella* genus bacteria. Biocorrosion occurs due to the release of aggressive metabolites (ammonia, organic acids, hydrogen sulphide, etc.). The value of the research. The obtained information allows, with additional experimental studies, to develop technological methods for reducing the accident rate and increasing the safety of operation of metal structures by improving the methods for combating biocorrosion. Practical significance of the results of the work: obtaining a common scientific understanding of the behavior of the biocorrosive process in various natural environments and technological conditions will allow finding optimal solutions in the ways of protecting metal structures.

Keywords: biocorrosion, bioagents, metal, iron, alloys

Всесторонний анализ биоповреждений и создание эколого-технологических основ защиты от биокоррозии на основе обобщения прикладных опытов и результатов фундаментальных исследований актуально, т.к. убытки, причиняемые коррозией металлов огромны.

Основные аспекты ущерба от коррозии металлов [3, 4, 10, 42, 43].

1) экономический аспект проблемы проявляется в непрерывном росте ущерба во времени: например, в США убытки от коррозии в 60-х годах прошлого столетия было на уровне 6–10, в 70-х – более 15, в 80-х – уже 50–82 и в 2004 – 303 млрд. долл. в год, т.е. примерно 3,1 – 4,0% от ВВП;

2) социальный аспект проблемы не поддается оценкам в стоимостном выражении, но значительна, т.к. проявляются в ущербе памятников культуры, гибелью пассажиров и экипажей космических, воздушных и морских лайнеров из-за биоповреждений;

3) экологический аспект проблемы проявляется во взаимоотношениях человека с окружающей средой: в процессе своей жизнедеятельности человек оснащает биосферу новыми изделиями и конструкциями, одни из них биосфера отторгает и разрушает, другие – вовлекает в искусственные и естественные биоценозы.

В дополнение к вышеизложенному следует отметить, что истинные убытки от коррозии складываются из прямых (стоимость разрушившейся конструкции, замены оборудования, затраты на мероприятия по защите от коррозии) и косвенных (простой оборудования при замене прокорродировавших деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов) потерь [23, 22, 50].

Цель: анализ условий и факторов, влияющих на биокоррозию металлов.

Идея научного теоретического исследования состоит в раскрытии эколого-биологических и технологических закономерностей биокоррозионного процесса в причинно-временной зависимости.

Научная и теоретическая значимость работы: рассмотрение биокоррозионного процесса в аспекте сложной мозаики «конфликтных» взаимоотношений микроорганизмов и металлических конструкций в условиях окружающей среды (грунта, воды, воздуха) могут подсказать пути, с одной стороны, в создании усовершенствованной классификации биокоррозионных явлений, с другой – к поиску новых способов защиты от биокоррозии.

Материалы и методы исследования

Объект исследования: биокоррозионный процесс в наземных, почвенных и водных средах.

Методика исследования. Теоретические исследования были проведены согласно методике, изложенной в ГОСТ [8] и методическим рекомендациям, изложенных в учебном пособии Шкляр М.Ф. [24].

Результаты исследования и их обсуждение

Разрушение металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой называют коррозией [16, 20, 68, 69]. В общем случае это разрушение любого материала, будь то металл или керамика, дерево или полимер.

Среда, вызывающая коррозию, является коррозионной (агрессивной). Продуктом коррозии является металл, перешедший в окисленное состояние [1, 41]. Процесс коррозии зависит от факторов внутренних (влияние на вид и скорость коррозии природы металла) и внешних (влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозионного процесса) [16, 37, 56].

Более всего подвержены коррозии чистые металлы. Сплавы, пластики и прочие материалы в этом отношении характеризуются термином «старение». Вместо термина «коррозия» также часто применяют термин «ржавление» [44, 49].

Коррозионный фактор зависит от природы металла. Известны различные классификации коррозии в зависимости от окружающей среды, от условий использования коррозирующих материалов (постоянный или переменный контакт; находятся ли они под напряжением; контактируют ли с другой средой) и от множества других факторов [43, 47].

Почти все металлы, приходят в соприкосновение с окружающей их газообразной или жидкой средой, более или менее быстро подвергаются с поверхности разрушению. Причиной его является химическое взаимодействие металлов с находящимися в воздухе газами, а также с водой и растворенными в ней веществами [20, 46].

Из литературных источников [1, 16, 20, 29, 55, 56] известно, что классификация коррозионных процессов определяется: 1) механизмом процесса; 2) видом агрессивных сред; 3) условиями протекания коррозионного процесса; 4) характером изменения металла или сплава.

В первом случае различают: *химический* коррозионный процесс (процессы окисления металла и восстановления окислительного компонента среды протекают синхронно). Если поверхность металла соприкасается с коррозионно-активной средой, и при этом нет электрохимических

процессов, то имеет место химическая коррозия. Например, образование окалины при взаимодействии металлов с кислородом при высоких температурах; *электрохимический* коррозионный процесс (ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала). Корродировать могут два различных металла, соединенных между собой, если на их стык попадет, например, конденсат из воздуха. У разных металлов различные окислительно-восстановительные потенциалы и на стыке металлов образуется фактически гальванический элемент. При этом металл с более низким потенциалом начинает растворяться, в данном случае, корродировать. Это проявляется на сварочных швах, вокруг заклепок и болтов. Для защиты от такого вида коррозии применяют, например, оцинковку. В паре металл-цинк корродировать должен цинк, но при коррозии у цинка образуется оксидная пленка, которая сильно замедляет процесс коррозии.

Во втором случае – по типу агрессивных сред, в которых протекает процесс разрушения, коррозию различают: *газовую* (в газовой среде при влажности 0,1%); *атмосферную* (в атмосфере воздуха или любого влажного газа); *подземную* (в почвах, грунтах); *биокоррозионную* (под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов); *контактную* (при контакте металлов с разными стационарными потенциалами в данном электролите: коррозия в неэлектролитах; коррозия в электролитах); *радиационную* (под действием радиоактивного излучения); *под током* (возникает под воздействием тока от внешнего источника или коррозия под воздействием блуждающих токов) и *напряжением* (под одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений); *кавитацию* (под одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды) и *фреттинг* (под одновременным коррозионным и вибрационным воздействием внешней среды) *коррозию*.

В третьем случае – по условиям протекания различают следующие виды коррозионного процесса: *сплошной* (охватывается коррозией вся поверхность металла); *структурно-избирательный* (разрушается одна структурная составляющая или один компонент сплава); *локальный* (отдельные участки поверхности металла: питтинг, т.е. точки и «язвы» глубоко проникают в металл, пятна – не сильно углубляются в толщу металла); *поверхностный* (распространяется в глубине и приводит к расслоению ме-

таллоконструкций); *межкристаллический* (неэлектрохимическое межкристаллическое локальное разрушение по границам зерен металла; процесс быстротечный с продвижением в глубь) и *целевой* (разрушение под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях) коррозионный процесс [16, 18, 20, 53, 54, 56, 58].

Часто к коррозионным процессам третьего типа относят: контактную коррозию; коррозию при неполном погружении; коррозию при полном погружении; коррозию при переменном погружении; коррозию при трении; коррозию под напряжением.

В четвертом случае – по характеру разрушения различают: сплошную коррозию, охватывающую всю поверхность: равномерную; неравномерную; избирательную; локальную (местная) коррозию, охватывающую отдельные участки: пятнами; язвенную; точечную (или питтинг); сквозную; межкристаллитную (расслаивающая в деформированных заготовках и ножевая в сварных соединениях) [40, 58].

В работе Stricher M. (1974) [58] отмечено, что металл (на примере стали в морской воде) корродирует со скоростью 0,13 мм/год или 2,5 г/(м²·сут). Сокол И.Я. и др. (1989) [18] обратили внимание на то, что при питтинге железо корродирует в почве с образованием мелких язв, нержавеющей сталь в морской воде и при быстром потоке жидкости – глубоких язв, растрескивание металлоконструкций происходит в агрессивной коррозионной среде при постоянном растягивающем напряжении, при этом на долю последних приходится 20-40% всех коррозионных разрушений в энергетике, химической и нефтехимической отраслях промышленности.

Технологически установлено, что металлоконструкции работают в агрессивных средах (до 40-50%), в слабо агрессивных (до 30%) и примерно 10% не требуют активной антикоррозионной защиты. Наибольшие потери от коррозии приходятся на топливно-энергетический комплекс, химию и нефтехимию, сельское хозяйство [16; 28].

На коррозионные исследования влияют *ресурсосберегающие* (сохранность металлического фонда), *технологические* (повышение надежности металлоконструкций) и *экономические* (снижение затрат на возмещение потерь) факторы. Подсчитано, что ежегодно 20-25 млн. т. металла теряется безвозвратно вследствие коррозии [5], при этом общая сумма коррозионных потерь в мире составляет примерно 2-5% валового национального продукта [17].

Главным рабочим металлом является железо и его сплавы. Механизм образова-

ния коррозии [25, 51]: на полированной поверхности малоуглеродистой стали при обычных температурах в чистом сухом воздухе возникает оксидная тонкая защитная пленка, но в присутствии в воздухе, воде и почве электролитов разрушается:

Анодная реакция: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; Катодная в деаэрированных растворах: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Катодная реакция быстро протекает в кислотах; медленно – в щелочных и нейтральных растворах, а в присутствии кислорода в них идет реакция: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. При взаимодействии ионов OH^- и Fe^{2+} образуется гидрат закиси железа: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. Последний окисляется до простой формы ржавчины – гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Окончательный продукт – бурая ржавчина $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет целый ряд модификаций.

В анаэробных условиях в присутствии сульфатовосстанавливающих бактерий почвы и воды (*Desulphovibrio desulphuricans*) анодная реакция остается без изменения, тогда как катодная проходит сложнее и приводит она к восстановлению неорганических сульфатов до сульфидов и образованию ржавчины и сульфида железа (FeS).

В табл. 1 представлена зависимость коррозионных свойств сплавов на основе железа.

В дополнение к табл. 1 следует отметить, что коррозия незащищенной поверхности стали в атмосфере, определяется влажностью (70-80% является критической) и степенью загрязненности воздуха двуокисью серы (например, в промышленных зонах), хлоридами (например, вблизи морского побережья коррозия может протекать и при 40% влажности) и солями аммония. Скорость протекания коррозионного процесса находится, по оценкам разных авторов [25, 39, 50], в интервале 0,005-0,950 мм/год.

Коррозия стали в водных средах обусловлена такими факторами, как состав стали и состояние ее поверхности (сварочное железо более стойка, чем малоуглеродистая сталь; для повышения стойкости стали в водных средах рекомендуют вводить более 3% легирующих добавок, например, хрома; скорость коррозии сварных швов

на ледоколах может достигать в морской воде 10 мм/год), свойства воды (природа воды, количество растворенных твердых веществ: хлориды и сульфаты усиливают процесс электрохимической коррозии; pH: кислая среда более агрессивна, менее щелочная, но в щелочной образуется питтинг; жесткость: жесткие водные среды менее агрессивны; содержание двуокиси углерода, которая влияет на кислотность воды и на образование защитной карбонатной окалины, и кислорода, критическая концентрация последнего 12 моль/л; наличие органических веществ: торф, делая воду кислой, усиливает коррозию; сульфатовосстанавливающие бактерии корродируют металл, дополнительно процесс усиливают в морской воде ракушки вследствие обрастания судна, в пресной – водоросли), условия эксплуатации (температура: при повышении скорости коррозионного процесса увеличивается; скорость потока: в морской воде из-за высокой концентрации хлоридов скорость коррозии возрастает с увеличением скорости потока, в среднем 0,12-0,83 мм/год; особенности конструкции; блуждающие токи) [12, 14, 15, 19, 25, 26, 39, 52, 56].

Коррозия стали в почве зависит от условий эксплуатации (сильные коррозионные процессы происходят в местах выхода тока из металла, это происходит либо, когда трубопроводы проходят по участкам с различными грунтами, что приводит к образованию коррозионных токов дифференциальной аэрации, либо по трубопроводу протекают блуждающие токи от близлежащих электрических коммуникаций), состава металла (подземная коррозия имеет, в основном, электрохимический характер и протекает со скоростью, в среднем 0,035-0,050 мм/год; питтинговая коррозия 0,25-30 мм/год), вид почвы (сухие песчаные или известковые почвы с высоким электросопротивлением наименее, глинистые и сильно соленые почвы наиболее агрессивны) [2, 9, 25, 31, 56].

Коррозия цветных металлов и сплавов. Вследствие коррозии ежегодно разрушается такое количество стали, которое приблизительно равно 1/4 всей мировой выработки [9, 13, 20, 48].

Таблица 1

Зависимость коррозионных свойств от состава металла: сплавы на основе железа [25]

Легко поддаются коррозии	Поддаются коррозии	Не поддаются коррозии
Обычные чугуны, стали без легирующих добавок, сварочное железо	Низколегированные стали (содержат 2-3% Cu, Cr, Ni)	Нержавеющие стали с высоким содержанием легирующих добавок (18% Cr, 8% Ni, 3% Mo)

Высокая коррозионная стойкость алюминия и алюминиевых сплавов обеспечивается образованием на металле в считанные секунды защитной окисной пленки толщиной примерно 10 \AA , дальнейшее увеличение толщины зависит от окружающей среды: ускоряется при повышении температуры и влажности. Коррозия алюминия чаще всего проявляется в некоторых нейтральных растворах в виде электрохимического питтинга на различных дефектах и далее распространяется вследствие того, что внутри питтинга раствор окисляется. Для алюминия, растворы, содержащие хлориды, да еще с действием локальных гальванических ячеек, агрессивны. Межкристаллическая электрохимическая коррозия вызывается какой-либо неоднородностью структуры сплава, вызванной легирующими добавками или малыми количествами примесей. Например, в сплавах Al-Cu, если не были соблюдены правильная технология производства и не был выбран правильный режим термообработки, то на границах зерен частиц CuAl_2 соседние области твердого раствора становятся анодными и, следовательно, склонными к коррозии. Для высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu и Al-Mg (деформируемых и литейных) с повышенным Mg-содержанием характерна межкристаллическая коррозия под напряжением. В материалах с волокнутой структурой медьсодержащих сплавов, образованных под прокаткой или прессованием, могут возникнуть частично разделенные слои, которые и представляют собой одну из форм коррозионного растрескивания. Такие легирующие элементы и примеси, как Cu повышают чувствительность к межкристаллической и общей коррозии (Cu-содержащие алюминиевые сплавы менее коррозионностойкие). Но сплав Al-Zn-Cu имеет повышенную стойкость к коррозии под напряжением. Mg-содержащие (до 5%) алюминиевые сплавы коррозионностойки в морской воде. При контакте Al с другими металлами между ними может возникнуть разность потенциала и ток, приводящие к контактной коррозии, например, в морских водах контакты меди с латунью и бронзой, в воде свинца и алюминия ускоряет коррозию алюминия. Также для алюминия неблагоприятен контакт со ртутью и всеми драгоценными металлами [6, 20, 28, 56].

Агрессивными для алюминия являются морские среды и промышленные атмосферы с большим количеством кислых газов, например, с двуокисью серы, хлориды и кислые сульфаты совместно с сыростью скорость коррозии усиливают, образуя очень объемные и рыхлые продукты коррозии [6, 7, 56].

В жесткой воде концентрация $0,02 \text{ мг/л}$ Cu приводит к питтинговой коррозии алюминия [6, 7, 56].

Коррозия в почве определяется влажностью, способной вымывать растворимые составляющие. Агрессивными по отношению к алюминиевому сплаву является насыпной грунт, содержащий шлак. В растворах солей тяжелых металлов (серебро, медь, золото) на поверхности металла образуется контактная коррозия [6, 7, 11, 56].

Медь и медные сплавы подвержены селективным формам коррозии (наименее стойки коррозии латуни: обесцинкование или сезонное растрескивание, ударная коррозия в мягкой воде с быстрым потоком и большим содержанием свободной двуокиси углерода, хлоридов и сульфатов, питтинг в скважинах с холодной водой, в медных водяных цилиндрах). Торф (pH 2,6), шлак (pH 7,6) и болотистый грунт в зоне прилива (pH 6,9) являются наиболее агрессивными для медных сплавов [6, 7, 47, 56].

Свинец и свинцовые сплавы берегут от контакта с дистиллированной водой. Хотя в них коррозия свинца невелика, но ее скорость возрастает в присутствии кислорода, двуокиси углерода. Дождевая вода способна растворять свинец. Застойные воды, содержащие нитраты, двуокись углерода также вызывают коррозию свинца. Подземные металлические конструкции являются причиной повреждения подземных конструкций (свинцовые трубы, оболочки кабелей) [6, 7, 66].

Микроорганизмы – источники биокоррозии. Особый интерес для исследования представляет биокоррозия микробиологической природы.

Микроорганизмы корродируют металл после определенного периода адаптации, необходимого для образования колоний и консорциума [6, 7, 27, 56]:

– специфически, т.е. когда микроорганизмы материалы конструкции потребляют в качестве источников питания (биохимическая коррозия),

– косвенно, т.е. когда продукты жизнедеятельности микроорганизмов повышают агрессивность среды и стимулируют процессы коррозии металлов (электрохимическая коррозия трубопроводов, связанная с жизнедеятельностью железобактерий).

Бактерии и грибы – источники биокоррозии. Бактерии, участвующие в коррозии металлов, в основном, относятся к хемотрофам (рис. 1).

Как видно из рис. 1:

1) наиболее активными литотрофными агентами биокоррозии являются сульфатредуцирующие (десульфатирующие), нитрифицирующие, тионовые и железобактерии;

2) биокоррозионные процессы протекают благодаря тому, что многие бактерии могут:

а) существовать без использования органических веществ из среды;

б) адсорбироваться на поверхности металлических конструкций;

в) сохранять жизнеспособность в экстремальных условиях среды:

– при высокой температуре: для хемолитотрофных и гетеротрофных бактерий температурный предел роста может превышать 90°C (например, активные возбудители биокоррозии *Thiobacillus*, сульфатредуцирующие характеризуются высокой термостойкостью своих белков, ферментов и липидов их мембран (липиды много содержат насыщенных и разветвлённых жирных кислот с большим числом атомов углерода),

– при высоком давлении (сульфатредуцирующие бактерии были выделены из нефтяных скважин на глубине 3500 м и более при температуре до 105°C и давлении 400 атм и более):

– при сильной кислотности ($\text{pH} = 1$) или щелочности ($\text{pH} = 10$) растут *Thiobacillus*;

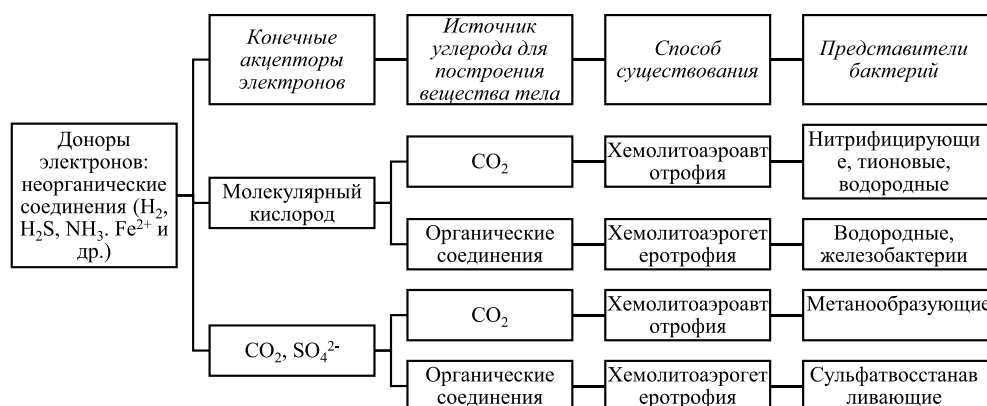
– при больших концентрациях солей (археи галофилы);

– при интенсивном облучении, например, некоторые виды *Pseudomonas*.

В дополнение к рис. 1 приводятся табл. 2, где расписаны экологические аспекты для возбудителей биокоррозии металлов – литотрофных бактерий.

Как видно из табл. 2, к литотрофным бактериям, вызывающих биокоррозию, относят сульфатредуцирующие, нитрифицирующие, тионовые и железобактерии. При этом, последняя группа – это не таксономическая, а экологическая.

Литотрофные бактерии (*Pseudomonas*) получают энергию для своей жизнедеятельности за счет превращения неорганических веществ. Биокоррозия возникает за счет выделения литотрофами агрессивных метаболитов (аммиак, органические кислоты, сероводород и др.) [10, 34, 56].



а) доноры электронов: неорганические соединения (H_2 , H_2S , NH_3 , Fe^{2+} и др.)

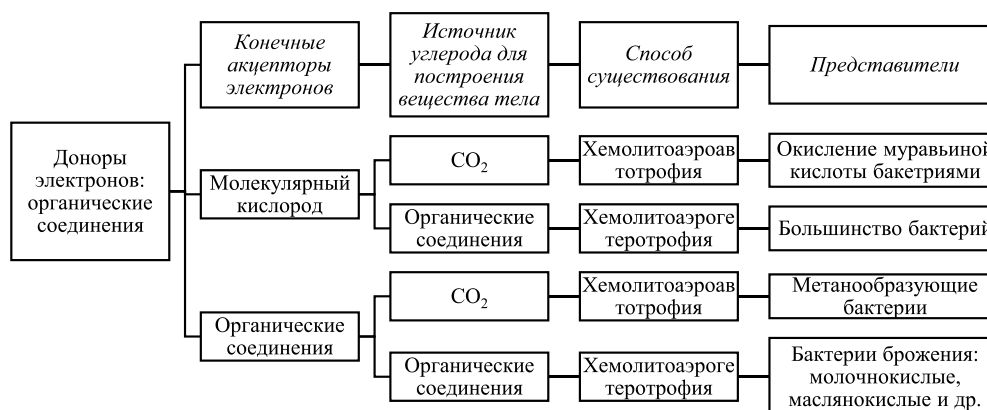


Рис. 1. Способы существования хемотрофов (по М.В. Гусеву, Л.А. Минеевой, 1978) [10, 56, 61]

Таблица 2

Литотрофные бактерии – возбудители биокоррозии [10, 21, 30, 32, 33, 45, 56, 57]

Показатель	Краткая характеристика литотрофных (коррозийных) бактерий	железобактерии
Распространение	сульфатредуцирующие В почве, в воде (пресной, соленой), геологических отложениях серы и нефти	В почве, воде, железосодержащих рудах
Представители (роды)	Desulfovibrio (неспорные грамотрицательные подвижные, клетки с разными типами кривизны): <i>D. africanus</i> (монополярный политрих), <i>D. desulfuricans</i> , <i>D. vulgaris</i> , <i>D. salexigenes</i> (монополярные монотрихи). <i>Desulfotomaculum</i> (перитрихи: термофил Dtm. Nigriticans (развивается в системах центрального отопления, теплообменниках), Dtm. Orientis: эндоспорные грамотрицательные прямые или изогнутые палочки, иногда образующие цепочки). Первый род обнаруживается преимущественно в воде, второй – в почве.	Представители нитчатых бактерий, цианобактерии, флексибактерии, микроплазмы. Различают две группы: облигатно ацидофильные хемолитоавтотрофы (<i>T. ferrooxidans</i> , <i>Lerospirillum ferrooxidans</i>); Растущие в слабощелочной и нейтральной среде
Акцепторы электронов	Сульфат, сульфит, тиосульфит, тетрационат. Конечным продуктом анаэробного дыхания является сероводород	Доноры электронов: Fe ²⁺
Особенность	Возбудители анаэробной коррозии железа, стали и алюминия	Окисляют восстановленные формы железа, откладывают окислы железа на поверхности своих клеток
Механизм вызываемой коррозии	1) стимуляция катодной деполаризации твердыми сульфидами железа; 2) вследствие потребления поляризованного водород	Образуют дифференцированно аэрируемые ячейки (слизистые скопления) на поверхности корродируемого субстрата
Основной ущерб	Газо- и нефтетрубопроводы, стальные хранилища нефти, трубопроводы и гидранты обратного водоснабжения, железобетонные стены подводных тоннелей	Металлические конструкции всех видов
Особенность «функционального»	Образуют часто ассоциации с аэробными слизеобразующими микроорганизмами, которые создают для первых анаэробные условия	Источником энергии для первых служит процесс окисления закисного железа; источником углерода – CO ₂ , для вторых – окисление Fe ²⁺ ; происходит при реакции с H ₂ O, или с участием каталазы
Условия роста некоторых культур	От 3-5 до 35-104 °C; рН 4,2-10,5; до 1000 атм	-



Рис. 2. Классификация биокоррозии металлов [14, 56]

В основе биокоррозионного действия, безусловно, находятся ферментативные процессы, регулируемые, в основном, такими ферментами, как оксидоредуктазами и гидролазами [6, 7, 35, 56, 57]. Ферментативная активность проявляется в водной среде, при этом вода, достаточная для коррозионного процесса, может вноситься самим микроорганизмом.

Классификация биокоррозии металлов представлена на рис. 2 [14, 56].

Как видно из рис. 2, коррозия классифицируется по среде обитания микроорганизмов, по природе микроорганизмов и по механизму протекания коррозионного процесса.

Аэробная биокоррозия протекает под действием тионовых, нитрифицирующих и железобактерий в присутствии растворенного O_2 . Метаболизм тионовых и нитрифицирующих бактерий приводит к созданию агрессивных коррозионных сред за счет накопления конечных продуктов – серной и азотной кислот, а железобактерий – образует дифференцированно аэрируемые ячейки. Анаэробная биокоррозия – это результат действия сульфатредуцирующих бактерий рода *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*, ответственных за восстановление сульфатов до сероводорода [10, 36, 56].

Биокоррозионное действие может привести к отказу конструкции. Например, ходовые части кораблей снижаются вследствие обрастания и биокоррозии, что приводит к перегреву и преждевременному износу систем и двигателей [6, 7, 12, 56].

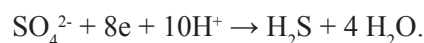
Исследования показали, что до 65-70% применяемых металлоконструкций не обладают достаточной стойкости к микроорганизмам и до 50% коррозионных процессов связано с микробиологической активностью [15, 56].

Агрессивное, по отношению к металлоконструкциям, влияние бактерий (сульфатовосстанавливающие и тионовые бактерии, железобактерии) и мицелиальных грибов (микромицеты) проявляется при аэробных и анаэробных условиях. Поэтому биокоррозии могут иметь бактериальное, микромицетное и смешанное происхождение [10, 56, 67].

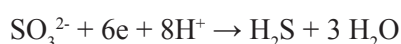
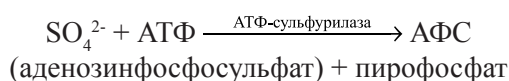
Таким образом, агентами биокоррозии металлоконструкций являются грибы родов *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ) родов *Desulfovibrio*, тионовые бактерии рода *Thiobacillus*, окисляющих серу и соединения серы до серной кислоты; железобактерии рода *Gallionella*, окисляющих закисное железо до окисного.

Биохимические механизмы бактериальной коррозии металлов вкратце описаны ниже.

Облигатно анаэробные сульфатредуцирующие бактерии используют сульфат (конечный акцептор электронов) для образования H_2S (диссимиляторная сульфатредукция: для активации одной молекулы сульфата требуется одна молекула АТФ) [10, 56, 59]:



Фермент аденозин-5'-фосфосульфатредуктаза восстанавливает аденозинфосфосульфат до сульфата и АМФ [56, 59, 64, 65]:



Особенность сульфатредуцирующих бактерий при механизме биокоррозии: не способны к автотрофной ассимиляции углекислоты и для размножения нуждаются в готовых органических веществах. В качестве доноров электронов (водорода) для них служат конечные продукты брожения (лактат, малат, этанол окисляются до ацетата и углекислого газа) других видов микроорганизмов. Так, в глинистых почвах в анаэробных условиях водопроводные трубы с толщиной стенки 6 мм разрушаются полностью в течение 3-4 лет [10, 56, 60, 65].

Тионовые бактерии окисляют восстановленные соединения серы (сульфиды и др.) до сульфатов (скорость тионового окисления в миллионы раз выше химического). Метаболизм тионовых бактерий, с одной стороны, для биокоррозии образует агрессивную среду за счет продуцирования серной кислоты, и с другой, окисляет закисное серноокисное железо до окисного. Последний обладает агрессивностью к метал-

лическим конструкциям. Окисное железо, принимая электроны с поверхности металлической конструкции, восстанавливается до закисного, после чего последний опять окисляется сульфатредуцирующими бактериями до окисного. В результате, постоянно образуется окисное железо и разрушается металлическая конструкция [10, 56, 62].

Нитрифицирующие бактерии окисляют аммиак до нитратов: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Образующаяся азотная кислота агрессивно вызывает коррозию металлов. Нитрифицирующие бактерии создают кислые агрессивные среды в помощь другим биокоррозионным таксонам. В процессе нитрификации образуется азотная кислота за счет окисления аммиака. Представители *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis* стимулируют первую фазу нитрификации: $\text{NH}_3 + 1,5 \text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 73 \text{ ккал.}$, а *Nitrobacter vinogradskii* – вторую фазу: $\text{HNO}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{HNO}_3 + 17 \text{ ккал}$ [10, 56, 63].

Железобактерии корродируют металлические конструкции, соприкасающиеся с водой. На месте сварных швов образуются благодаря железобактериям, слизистые скопления, омываемые водой (катод), под которыми образуются дифференцированно аэрируемые ячейки (анод). В анодной зоне металл корродирует: $\text{Fe} \xrightarrow{-2e} \text{Fe}^{2+}$. Ионы Fe^{2+} на аноде образуют $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который в свою очередь на аноде усиливает его анаэробность, увеличивает разность потенциалов, ускоряет биокоррозию [10, 38, 56, 61].



Рис. 3. Методы борьбы с коррозией

Способы борьбы с коррозией чрезвычайно разнообразны. Наиболее простой из них заключается в защите поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой путем покрытия масляной краской, лаком, эмалью, высокомолекулярными пленками тонким слоем другого металла. Кроме цинка из более активных металлов иногда применяют кадмий, действующий подобно цинку. Из менее активных металлов для покрытия стали чаще всего кроме олова используют медь и никель. Никелированные стальные изделия красивы, кроме того, при повреждении слоя никеля коррозия происходит менее интенсивно, чем при повреждении слоя меди или олова, так как разность потенциалов для пары никель-железо гораздо меньше, чем для пары медь-железо [10, 14, 16, 23, 44, 56].

В целом, основные методы борьбы с коррозией представлены на рисунке 3.

Заключение

(Био)коррозия металлов и сплавов (разрушение в результате химического, биохимического и электрохимического взаимодействия с агрессивными условиями окружающей среды) проявляется в ущербе экологическом, социальном и экономическом. Процесс коррозии зависит от факторов внутренних и внешних. Продуктом коррозии является металл, перешедший в окисленное состояние.

Технологически установлено, что:

- металлоконструкции в промышленных условиях функционируют в средах, различающиеся по степени агрессивности: в агрессивных до 40-50% от всех используемых металлических сооружений и конструкций, в слабо агрессивных – до 30% и в неагрессивных – примерно 10%. Наибольшие потери от коррозии приходятся на топливно-энергетический комплекс, химию и нефтехимию, сельское хозяйство. Классификация коррозионных процессов определяется механизмом процесса, видом агрессивных сред, условиями протекания коррозионного процесса и характером изменения металла или сплава;

- до 65-70% применяемых металлоконструкций не обладают достаточной стойкости к микроорганизмам и до 50% коррозионных процессов связано с микробиологической активностью.

Выводы:

1) биокоррозии могут иметь бактериальное, микромицетное и смешанное происхождение;

2) агентами биокоррозии металлоконструкций, в основном, являются:

- грибы родов *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*,

- сульфатвосстанавливающие бактерии родов *Desulfovibrio*, тионовые бактерии рода *Thiobacillus*,

- железобактерии рода *Gallionella*;

3) агрессивное влияние бактерий (сульфатвосстанавливающие и тионовые бактерии) и мицелиальных грибов (микромицеты) к металлоконструкциям проявляется при аэробных и анаэробных условиях.

Список литературы

1. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. Коррозия и защита металлов. Часть 1 // Химическая коррозия металлов. – Харьков: ХНУ, 2007. – 187 с.
2. Алдыбеева А.А., Левин С. Ингибиторы коррозии металлов. // Л.: Химия, 1968. – 262 с.
3. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. // М.: Химия, 1984. – 248 с.
4. Воробьева Г.А., Складнова Е.Е., Ерофеев В.К., Устинова А.А. Конструкционные стали и сплавы / Под ред. Г.А. Воробьевой. – СПб.: Политехника, 2013. – 440 с.
5. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. – М.: Наука, 1994. – 240 с.
6. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 1. / [под ред. А.А. Герасименко]. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
7. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений 3-40 машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 2. / [Под ред. А.А. Герасименко]. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
8. ГОСТ 7.32-2001. Межгосударственный стандарт. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.
9. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
10. Ильичев В.Д. Биоповреждения: Учеб. пособие для биол. Спец. Вузов / В.Д. Ильичев, В.Б. Бочаров, А.А. Анисимов и др. [Под ред. В.Д. Ильичева]. – М.: ВШ, 1987. – 352 с.
11. Мальшев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. – М.: Металлургия, 1976. – 311 с.
12. Попилов Л.Я. Советы заводскому технологу. – Л.: 1975. – 263 с.
13. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. – М.: Наука, 1995. – 200 с.
14. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – Мир, 1982. – 519 с.
15. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350 с.
16. Семенова И.В., Флорионович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / [Под ред. И.В. Семеновой]. М. ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
17. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Мир, 1978. – 224 с.
18. Сокол И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. Изд. / Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др. – М. Металлургия, 1989. – 400 с.
19. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. – Л.: Химия, 1967. – 709 с.
20. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / [Под ред. А.М. Сухотина]. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
21. Федоров А.А. Жизнь растений. В 6-ти т. Т.1 / [под ред. А.А. Федорова]. – М., 1974. – 487 с.
22. Федорченко В.И. Коррозия металлов. – М.: Бибком, 2009. – 655 с.

23. Хохлачева Н.М. Коррозия металлов и средства защиты от коррозии. Учебное пособие / Н.М. Хохлачева, Е.В. Ряховская, Т.Г. Романова. – М.: ИНФРА-М, 2016. – 118 с.
24. Шкляр М.Ф. Основы научных исследований. – М., Дашков и К., 2017. – 244 с.
25. Шрайдер Л.Л. Коррозия. Справочник / Сокр. пер. с англ. [Под ред. В.С. Синявского]. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
26. Эванс Ю.П. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машгиз, 1962. – 855 с.
27. Abdollahi H.; Wimpenny J.W.T. Effects of oxygen on the growth of *Desulfovibrio desulfuricans* // *J. Gen. Microbiol.* – 1990. Vol. 136. – P. 1025–1030.
28. Akalezi C.O., Enenebaku C.K., Oguzie E.E. Application of aqueous extracts of coffee senna for control of mild steel corrosion in acidic environments // *Int J Ind Chem.* – 2012. Vol. 3. – P. 13–25.
29. Ameh P.O., Eddy N.O. *Commiphora pedunculata* gum as a green inhibitor for the corrosion of aluminium // *Res Chem Intermed.* – 2014. Vol. 40(8). – P. 2641–2649.
30. Angell P., Luo J.-S., White D.C. Microbially sustained pitting corrosion of 304 stainless steel in anaerobic seawater // *Corr. Sci.* – 1995. Vol. 37. – P. 1085–1096.
31. Argo J. A qualitative test for iron corrosion products // *Studies in Conservation.* – 1981. Vol. 26. – P. 140–142.
32. Bak F., Cypionka H.A. Novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulfur compounds // *Nature.* – 1987. Vol. 326. – P. 891–892.
33. Barton L.L. (ed.) *Sulfate-reducing bacteria* // Plenum Press, New York. – 1984.
34. Beech I.B., Cheung C.W.S., Chan C.S.P., Hill M.A., Franco R., Lino A.R. Study of parameters implicated in the biodegradation of mild steel in the presence of different species of sulphate-reducing bacteria // *Internat. Biodet. Biodeg.* – 1994. Vol. 34. – P. 289–303.
35. Beech I.B., Cheung C.W.S. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions // *Internat. Biodet. Biodeg.* – 1995. Vol. 35. – P. 59–72.
36. Beech I.B., Zinkevich V., Tapper R., Gubner R., Avci R. The interaction of exopolymers produced by marine sulphate-reducing bacteria with iron // W. Sand (ed.), *Biodegradation and Biodegradation*, 10th International Biodegradation and Biodegradation Symposium, Hamburg, Dechema Monographs. – Frankfurt, 1996. Vol. 133. – P. 333–338.
37. Behrens C. New Light on Corrosion // *Society for Science & the Public. Science News.* – 1968. Vol. 93. – P. 164–165.
38. Costain C., Logan J. To Assess the Effectiveness of Various Iron Treatments // *ICOM Committee for Conservation. Metals working Group N 1.* – 1985. – P. 8–9.
39. Duncan K.E., Davidova I.A., Nunn H.S., Stamps B.W., Stevenson B.S., Souquet P.J., Suffita J.M. Design features of offshore oil production platforms influence their susceptibility to biocorrosion // *Appl Microbiol Biotechnol.* – 2017. Vol. 101(16). – P. 6517–6529.
40. Eddy N.O., Ita B.I. Theoretical and experimental studies on the inhibition potentials of aromatic oxaldehydes for the corrosion of mild steel in 0.1 M HCl // *J. Mol. Mod.* – 2011. Vol. 17. – P. 633–647.
41. Hazlewood P.E., P.E. Sing P.E., Hsieh J.S. Role of wood extractives in black liquor corrosiveness // *Corrosion.* – 2006. Vol. 62. – P. 911–917.
42. Klimesmith D.E., McCuen R., Albrecht P. Effect of environmental condition on corrosion rate // *J. Mater. Civil Eng.* – 2007. Vol. 19. – P. 121–129.
43. Landolfo R., Di Lorenzo G., Guerrieri, M.R. Modelling of the damage induced by atmospheric corrosion on 19th century iron structures // *In Proceedings of the Italian National Conference on Corrosion and Protection, Senigallia (Ancona), Italy, 25 June – 1 July 2005.*
44. Landolt, Dieter. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals* // EPFL Press. – 2007. – P. 400.
45. Lenhart T.R., Duncan K.E., Beech I.B., Sunner J.A., Smith W., Bonifay V., Biri B., Suffita J.M. Identification and characterization of microbial biofilm communities associated with corroded oil pipeline surfaces // *Biofouling.* – 2014. Vol. 30(7). – P. 823–835.
46. Lin C.S., Chiu C.C. Formation of the layered etch films on AA1050 aluminum plates etched in nitric acid using alternating currents // *J Electrochem Soc.* – 2005. Vol. 152. – P. 482–487.
47. Mattias P.F., Maura G., Riinaldi G. The degradation of Lead antiquities from Italy // *Studies in Conservation.* – 1985. Vol. 29. – P. 87–92.
48. Mendoza A.R., Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals // *Corrosion Science.* 2000. Vol. 42(7). – P. 1123–1147. URL: <https://www.sciencedirect.com>. (дата обращения: 14.01.2018).
49. Ramana M. Pidapartia, Babak Seyed Aghazadeha, Angela Whitfield, A.S.Rao, Gerald P. Mercierb Classification of corrosion defects in NiAl bronze through image analysis // *Corrosion Science.* – 2010. Vol. 52(11). – P. 3661–3666.
50. Ricker, Richard E. Analysis of Pipeline Steel Corrosion Data From NBS (NIST) Studies Conducted Between 1922–1940 and Relevance to Pipeline Management // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* – 2010. Vol. 115(5) – P. 373–392. PMC. Web. 14 Jan. 2018.
51. Roberge, Pierre R. *Handbook of Corrosion Engineering* // New York: McGraw-Hill. – 2000. – P. 1139.
52. Rosenfel'd I.L. *Rroc. Ist. Congr. Met. Corros* // London. Butterworths. – 1962. – P. 243.
53. Sahin M., Gece G., Karci F., Bilgic S. Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. Vol. 38. – P. 809–815.
54. Sramek J., Jakobsen T.B., Pelikan J.B. Corrosion and conservation of a silver Visceral vessel from the beginnings of the seventeenth century // *Studies in Conservation.* – 1978. Vol. 23. №3 – P. 114–117.
55. Srinivasan H.S., Mital C.K. Studies on the passivation behavior of Al–Zn–Mg alloy in chloride solutions containing some anions and cations using electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim Acta.* – 1994. Vol. 39. – P. 2633–2637.
56. Skovhus T.L., Enning D., Lee J.S. *Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry* // CRC Press. – 2017. – P. 559.
57. Skovhus T.L., Eckert R.B., Rodrigues E. Management and control of microbiologically influenced corrosion (MIC) in the oil and gas industry-Overview and a North Sea case study // *Biotechnology.* – 2017. Vol. 256. – P. 31–45.
58. Stricher M. *Corrosion.* – 1974. Vol. 30. – P. 115.
59. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Esina M.N., Nazina T.N., Dubinskaya E.V. *Bioelectrochemistry.* – 2014. Vol. 97. – P. 154–161.
60. Videla H.A., Characklis W.G. Biofouling and microbially influenced corrosion // *Internat. Biodegrad. Biodeter.* – 1992. Vol. 29. – P. 195–207.
61. Vigneron A., Alsop E.B., Chambers B., Lomans B.P., Head I.M., Tsesmetzis N. Complementary Microorganisms in Highly Corrosive Biofilms from an Offshore Oil Production Facility. // *Appl Environ Microbiol.* – 2016. Vol. 82(8) – P. 2545–2554.
62. Wagner D. Chamberlain A.H.L.; Fischer, W.R.; Wardell, J.N.; Sequeira, C.A.C. Microbiologically influenced corrosion of copper in potable water installations // a European project review. *Mat. Corr.* – 1997. Vol. 48(5). – P. 311–321.
63. Wagner D., Fischer W.R., Paradies H.H. Test methods on microbial induced corrosion in different loops // *In Proceedings of the 12th Scandinavian Corrosion Congress and Eurocorr, Dipoli, Finland.* – 1992. – P. 651–665.
64. Wagner P., Little B., Ray R., Jones-Meehan J. Investigation of microbiologically influenced corrosion using environmental scanning electron microscopy // *Proc. NACE Corrosion 92, NACE, Houston, TX, Paper No 185, 1992.*
65. Wathinson D. Degree of mineralization its significance for the stability and treatment of excavated ironwork // *Studies in Conservation.* – 1983. Vol. 28. – P. 85–90.
66. Westphal H. Die Restaurierung und Untersuchung eines karolingischen Schwentes // *Arbeitsblatuer fur Hestauratoren. Heft 2.* – 1980. – P. 141–148.
67. Widdel F. Microbiology and ecology of sulfate and sulfur-reducing bacteria // *In: A.J.B. Zehnder (ed.), Biology of Anaerobic Microorganisms, Wiley-Liss, John Wiley and Sons, Inc., New York.* – 1988. – P. 469–586.
68. Zelinka S.L., Rammer D.R. Corrosion rates of fasteners in treated wood exposed to 100% relative humidity // *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering.* – 2009. Vol. 21(12). – P. 758–763.
69. Zelinka S.L., Stone D.S. Corrosion of metals in wood: Comparing the results of a rapid test method with long-term exposure tests across six wood treatments // *Corrosion Science.* – 2011. Vol. 53 (3). – P. 1708–1714.