

УДК 620.193.82

Влияние N- и S-содержащих органических соединений на процесс электроосаждения меди и микологическая стойкость полученных покрытий

А.А. Михеева и М.А. Агиевич*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

*E-mail: agievichmaria@mail.ru

Аннотация

В работе изучено влияние роданина на водородное охрупчивание при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита и коррозионное разрушение полученных медных покрытий под действием *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Введение роданина в электролит позволяет увеличить выход меди по току, повысить защитные качества покрытия и уменьшить наводороживание электротехнических компонентов, что повысит их надежность и долговечность. Установлена эффективность введения в этилендиаминовый электролит меднения роданина в концентрации 5 ммоль/л, как ингибитора и наводороживания при электроосаждении стали и микромицетной коррозии под действием *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

Ключевые слова: меднение, наводороживание, ингибиторы коррозии, микробиологическая коррозия, выход по току, микологическая коррозия, этилендиаминовый электролит.

Поступила в редакцию 13.10.2025 г. После доработки 14.10.2025 г.; Принята к публикации 14.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-17-34](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-17-34)

Введение

Микробиологическая коррозия – процесс разрушения металла под воздействием микроорганизмов. По данным [1], более 50% коррозионных повреждений техники, эксплуатируемой в природных условиях, связано в той или иной мере с воздействием микроорганизмов, в частности, микромицетов. Непосредственное отношение к коррозии металлов имеют лишь микроскопические грибы – микромицеты [2, 3]. Грибы активно участвуют в разложении органических останков и в почвообразовании.

Повреждая различные промышленные материалы, микроскопические грибы наносят большой экономический ущерб.

Метаболиты многих микроскопических грибов вызывают коррозию чёрных и цветных металлов [4]. Биокоррозия под действием грибов характерна для атмосферных и почвенных условий. В результате жизнедеятельности организмов разрушается пассивная защитная плёнка металлов и сплавов, и поверхность металла активируется. Всё это способствует протеканию электрохимических реакций, ускорению анодного процесса ионизации металла и возрастанию скорости коррозии. В коррозионном процессе существует несколько путей: 1) непосредственное воздействие продуктов метаболизма (CO_2 , NH_3 , органические и неорганические кислоты); 2) образование метаболитов, которые могут действовать как деполяризаторы или промоторы коррозионных реакций; 3) метаболические циклы микроорганизмов, являющиеся отдельными звенями коррозионных реакций.

Развитие микромицетной коррозии можно представить четырьмя стадиями [5]: 1) прорастание спор в соответствии с адаптивными возможностями культуры, стимулирующее контактный обмен; 2) рост мицелия с последующим формированием визуально наблюдаемых колоний гриба, локальное накопление метаболитов и проявление их коррозионной агрессивности; 3) развитие коррозионного процесса, разрушающее действие ферментов на полимерные, лакокрасочные и металлические покрытия; 4) обильное спорообразование грибов, локализация коррозионных повреждений, возникновение катодных зон.

Часто участие микроорганизмов сводится лишь к созданию агрессивных сред, в которых ускоряется анодный процесс коррозии. Микромицеты обладают специфическими ферментами, которые вызывают разнообразные химические превращения сложных субстратов, труднодоступные многим другим микроорганизмам. Особенно опасным метаболитом, вызывающим питтинговую коррозию, является щавелевая кислота [4]. Практически все ионы металлов образуют комплексные соединения с метаболитами МО: аминокислотами, пептидами, нуклеиновыми и карбоновыми кислотами, ферментами, полифосфатами. Для аминокислот установлено ступенчатое комплексообразование с металлами. Прочность связи в таких соединениях убывает в порядке: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} [6].

Повреждение может наступать как при непосредственном контакте мицелия с поверхностью металла, так и при прямом или косвенном влиянии продуктов метаболизма грибов. Внедрение гифов грибов в определённые участки поверхности образца можно рассматривать как первичный механизм повреждения, а действие продуктов их метаболизма – как вторичный.

По зарубежным данным, в среднем только одно из 4 тыс. соединений, испытанных в качестве потенциальных биоцидов, оказывается практически приемлемым [7–10]. Наиболее эффективна защита стальных материалов от коррозии

и наводороживания с помощью ингибиторов (ИК). Ингибиторы коррозии должны обеспечивать высокую степень защиты металла ($Z \geq 90\%$) [11] и соответствовать требованиям экологии, а они в последнее время, в том числе и к ИК, ужесточаются.

Важную роль в решении задачи по повышению срока службы металлопродукции играют защитные покрытия, использование которых позволяет увеличить стойкость и долговечность стальных изделий и являются одним из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии [12].

Металлические покрытия наносят для защитных и защитно-декоративных целей. Медные покрытия не применяются как самостоятельные антикоррозионные покрытия, в следствие их малой устойчивости в атмосферных условиях. Медные покрытия не могут также рассматриваться как защитно-декоративные. В условиях с небольшой относительной влажностью медные покрытия тускнеют. При повышенной влажности на беспористых покрытиях со временем образуется зеленая патина, а в порах пористого медного покрытия проявляется рыжий цвет продуктов окисления стали – металла основы. Однако медные покрытия применяют в системах многослойных покрытий Cu–Ni–Cr. Вследствие высокой электропроводности медные покрытия незаменимы в электронике, связи и других цифровых областях, при производстве печатных плат, контактов, электротранзисторов, шин и других электротехнических компонентов [13]. На сегодняшний день большое внимание уделяется атмосферной абиотической коррозии меди и медьсодержащих материалов, однако биокоррозия металлической меди изучена мало [14]. Металлическая медь проявляет небольшую токсичность к *Aspergillus niger*. Микромицет может колонизировать поверхность и развиваться в непосредственном контакте с медью [4].

При электроосаждении меди из водных растворов электролитов (в том числе диаминового электролита) на катоде одновременно с разрядом ионов металла происходит разряд ионов водорода. Адсорбированный водород может проникать вглубь металла основы и вызывать изменение физико-химических свойств электроосадков. Наводороживание приводит к снижению пластичности стали и уменьшению ее прочности.

Органическое соединение роданин (ОС), исследованное как ингибитор микологической коррозии и наводороживания, относится к классу тиазолидинонов. Роданин обладает противосудорожным, антибактериальным, противовирусным и противодиабетическим действием. ОС как хелатирующий агент из-за его уникальной тиокарбонильной группы может применяться в аналитических процедурах, связанных с исследованием фермента таназы, который отвечает за расщепление в микологических культурах танинов. В экологических технологиях очистки водных сред от ионов переходных металлов роданин используют в качестве хелатирующего агента. Это соединение также используют при синтезе функциональных материалов, производстве сенсоров для тяжёлых металлов и создании ингибиторов коррозии.

Целью данной работы было исследование влияния роданина на наводороживание стальной основы при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита, физико-механические свойства медных покрытий и на скорость микологической коррозии в присутствии двух видов дейтеромицетов.

Методика эксперимента

Электроосаждение меди проводили при комнатной температуре и плотностях тока (Δ_k) от 1.0 до 4.0 А/дм² в этилендиаминовом электролите следующего состава (г/л): CuSO₄·5H₂O – 125; C₂H₈N₂, осн. 70% – 120; H₂SO₄ (конц.) – 60. Для удаления примесей электролит прорабатывали 4 часа при $\Delta_k = 1.0$ А/дм².

ОС (Рисунок 1) вводили в электролит в различных концентрациях (ммоль/л): 1, 2 и 5.

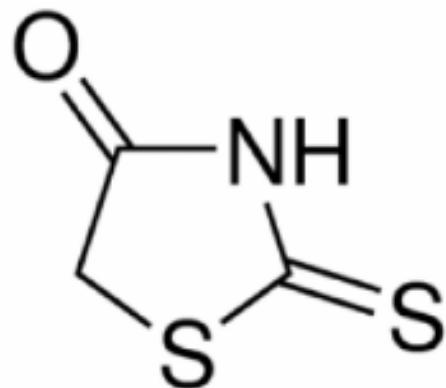


Рисунок 1. Структурная формула ОС.

Влияние состава электролита на катодный процесс электроосаждения меди изучали на плоских образцах 40×40×1.5 мм из конструкционной углеродистой стали обыкновенного качества Ст3 (Таблица 1). Перед покрытием образцы шлифовали, обезжиривали венской известью с последующей тщательной промывкой проточной водой и споласкивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали.

Таблица 1. Химический состав Ст3.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	N	Cu	As	Fe
0.14– 0.22	0.15– 0.3	0.4– 0.65	до 0.3	до 0.05	до 0.04	до 0.3	до 0.008	до 0.3	до 0.08	остальное

Время электролиза рассчитывали по (1):

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho}{\Delta_k \cdot g_{Cu} \cdot BT_{Cu}}, \quad (1)$$

где g_{Cu} – электрохимический эквивалент осаждаемого металла ($\text{г}/\text{A} \cdot \text{ч}$), ρ – плотность меди ($\text{г}/\text{см}^3$), δ – толщина слоя осаждаемого покрытия (2 мкм), Δ_k – плотность тока на катоде ($\text{А}/\text{дм}^2$), BT_{Cu} – выход по току меди.

Силу тока для осаждения меди на плоский образец определяли по (2):

$$I = \Delta_k \cdot S, \quad (2)$$

где S – обрабатываемая поверхность стальной пластинки.

Выход металла по току при электроосаждении меди (электрод сравнения – хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод) определяли с помощью медного кулонометра и рассчитывали по (3):

$$\text{BT}_{\text{Cu}} = \frac{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot g_{\text{Cu}}}{\Delta m'_{\text{Cu}} \cdot g'_{\text{Cu}}}, \quad (3)$$

где Δm_{Cu} – разность масс стального катода до и после электроосаждения Cu, $\Delta m'_{\text{Cu}}$ – разность масс медного катода кулонометра до и после электролиза, g_{Cu} – электрохимический эквивалент меди ($\text{г}/\text{A} \cdot \text{ч}$), g'_{Cu} – электрохимический эквивалент меди ($\text{г}/\text{A} \cdot \text{ч}$).

В процессе электроосаждения меди (Рисунок 2) на плоские стальные образцы определяли потенциал катода.

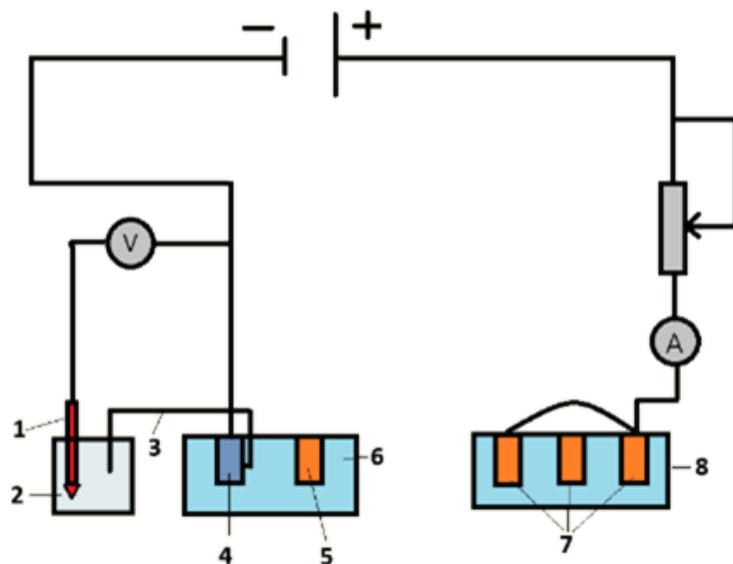


Рисунок 2. Схема установки для изучения влияния ОС на катодный процесс электроосаждения меди из этилендиаминового электролита и определения BT_{Cu} (1 – Ag/AgCl электрод, 2 – раствор KCl (насыщенный), 3 – электролитический ключ, 4 – стальной образец, 5 – медный анод, 6 – электролитическая ванна с этилендиаминовым электролитом и исследуемым ОС, 7 – медные электроды, 8 – кулонометр с раствором следующего состава (г): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 5, H_2SO_4 – 5, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 5, дистиллированная вода – 100).

Блеск покрытия определяли с помощью фотоэлектрического одноуглового 60°/60° блескометра ФБ 2.

Наводороживание металла-основы при электроосаждении меди изучали на машине К-5 по изменению пластичности проволочных образцов из инструментальной качественной нелегированной стали У10 (Таблица 2) диаметром 1 мм и длиной 100 мм.

Таблица 2. Химический состав стали У10 в мас. %.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Fe
0.96–1.03	0.17–0.33	0.17–0.33	до 0.25	до 0.028	до 0.03	до 0.2	до 0.25	остальное

Показатель сохранения пластичности N рассчитывали по (4):

$$N = \frac{n_0 \cdot 100\%}{n}, \quad (4)$$

где N – показатель сохранения пластичности (пластичность) в %, n_0 – среднее число оборотов до электролиза, n – среднее число оборотов после электролиза.

Расчет силы тока для проведения электроосаждения по схеме, изображенной на Рисунке 3, на проволочные образцы проводили по (5):

$$I = 2\pi \cdot r \cdot n \cdot l \cdot \Delta_k, \quad (5)$$

где r – радиус проволоки (дм), l – длина проволоки (дм), n – число проволочных образцов, Δ_k – катодная плотность тока ($\text{A}/\text{дм}^2$).

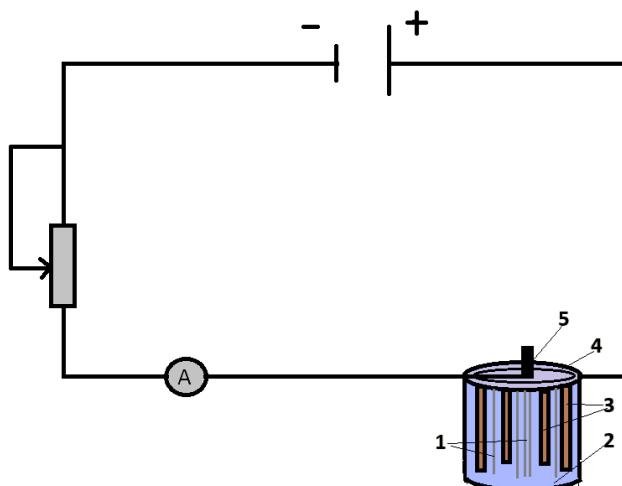


Рисунок 3. Схема установки для изучения влияния ОС на изменение пластичности проволочных образцов при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита (1 – стальные катоды, 2 – электролит, 3 – медные аноды, 4 – клемма подключения медных анодов, 5 – клемма подключения проволочных образцов).

Время электролиза при нанесении покрытия на образцы из проволоки рассчитывали по (6):

$$\tau = \frac{\delta}{D_k \cdot g_{Cu} \cdot BT_{Cu}}. \quad (6)$$

Микроскопические грибы *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* выращивали на предварительно стерилизованной в автоклаве при давлении 1 атм и температуре 385 К в агаризованной среде Чапека (Таблица 3).

Таблица 3. Состав среды Чапека.

№	Наименование	Количество, г/л
1	NaNO ₃	2.0
2	KH ₂ PO ₄	1.0
3	MgSO ₄	0.5
4	KCl	0.5
5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
6	Агар-агар	20.0
7	Сахароза	30.0

В исследованиях использовали плоские образцы стали с медными покрытиями, полученными при различных плотностях тока. Предварительно взвешенные исследуемые образцы помещали в чашки Петри и заражали водной суспензией спор грибов. На питательную среду в контрольной чаше Петри для контроля жизнеспособности грибов с помощью бактериальной петли наносили споры микромицета методом штрихов и посева уколом. Экспозиция в камере составляла 28 суток.

После испытаний образцы извлекали из камеры и тотчас осматривали при освещенности 200–300 лк, затем под микроскопом при увеличении 56–60x и оценивали грибостойкость каждой детали изделия по интенсивности развития грибов, согласно ГОСТу 9.048-89 (изделия электронной техники). Продукты коррозии со стальных пластинок снимали жесткой щеткой и химически: путем выдержки в течение 12 мин при 350 К в смеси ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, после чего образцы высушивали и взвешивали. Потерю массы определяли гравиметрическим методом. Рассчитывали скорость коррозии K (7). Рост грибов выражается в баллах, указывающих степень обрастаания материалов мицелием грибов.

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (7)$$

где Δm – изменение массы образца (г), S – площадь поверхности образца (м^2), τ – время экспозиции (сут).

После экспозиции чашки Петри помещали в автоклав для стерилизации.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Катодная поляризация

Трудность получения высокой прочности сцепления меди со сталью объясняется тем, что потенциал покрываемого металла электроотрицательнее равновесного потенциала электроосажденной меди, вследствие чего возможен контактный обмен, обуславливающий переход в раствор ионов железа и ухудшение связи кристаллизующегося на катоде осадка со стальной основой. Отмечено, что подавление контактного обмена не является достаточным условием получения прочно сцепленных со стальной основой медных покрытий и предлагается повышать качество покрытий посредством воздействия поверхностно-активных веществ на электродные процессы [15–17]. В большинстве случаев добавки этих веществ повышают катодную поляризацию и способствуют образованию более мелкозернистых, плотных, иногда блестящих осадков меди на катоде. Подобное действие оказывают органические соединения, которые препятствуют свободному росту зародышей кристаллов и обеспечивают их более плотную упаковку.

В присутствии ОС потенциал катода смещается в положительную сторону. При увеличении плотности тока от 1 до $4 \text{ А}/\text{дм}^2$ наблюдалась значительная катодная поляризация и смещение значения потенциала катода в отрицательную область (Рисунок 4).

Смещение потенциала катода при электроосаждении из этилендиаминового электролита в отрицательную сторону свидетельствует о затруднении катодного процесса восстановления ионов меди и вызвано образующимися на поверхности катода адсорбционными соями органических молекул. Зависимость потенциала катода от плотности тока описывается кинетическими параметрами электрохимических реакций и выражается уравнение Батлера–Фольмера, которое показывает, что при увеличении плотности тока потенциал катода смещается в сторону более отрицательных значений за счет перенапряжения, а также зависит от концентрационных потерь, возникающих при диффузии реагентов к поверхности электрода. При увеличении плотности тока реагентам становится сложнее достигать поверхности, что также способствует смещению потенциала.

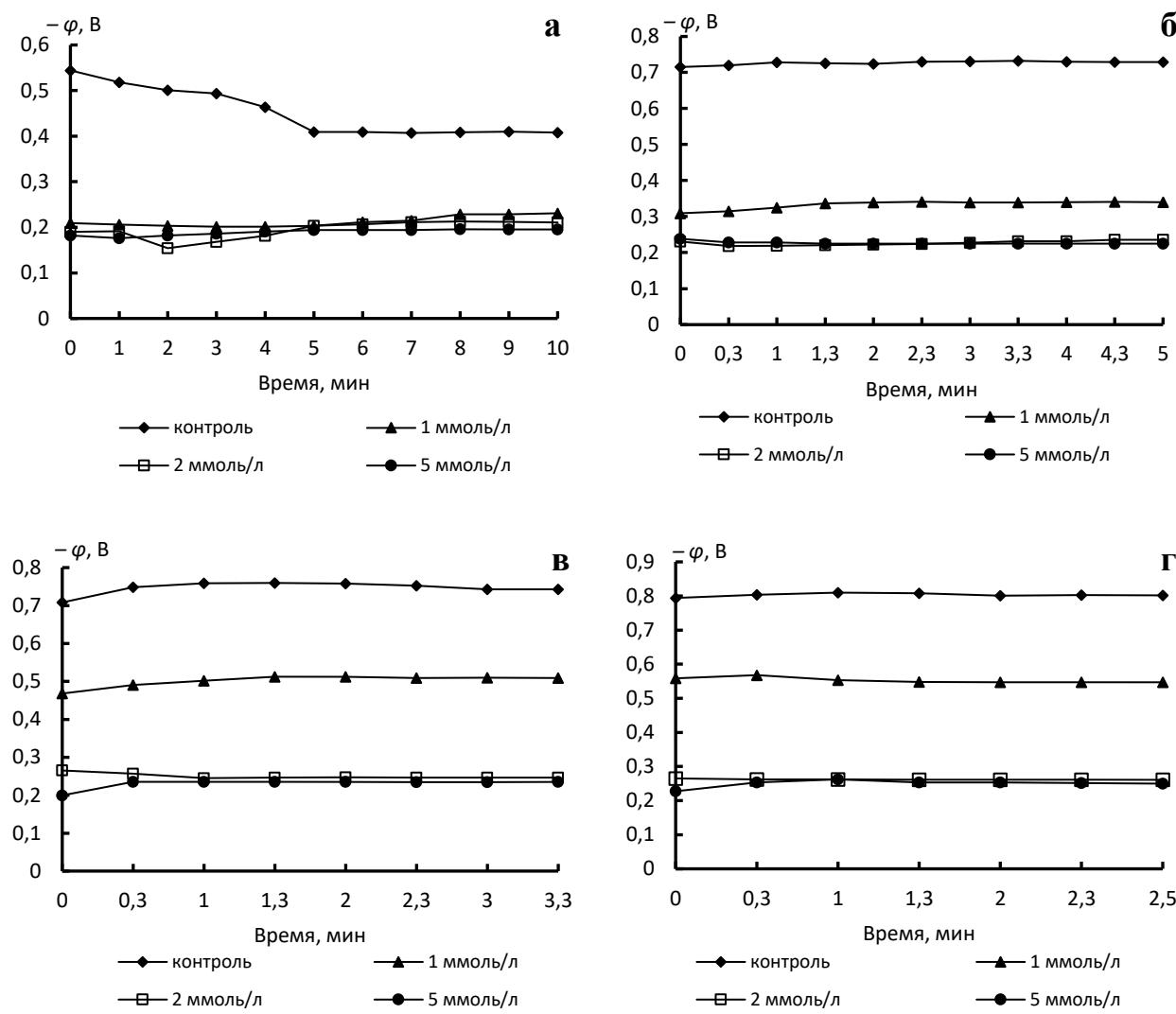


Рисунок 4. Зависимость потенциала катода ($-\varphi$, В) от времени электроосаждения меди при различных \mathcal{D}_k : (а) 1 А/дм^2 ; (б) 2 А/дм^2 ; (в) 3 А/дм^2 ; (г) 4 А/дм^2 в этилендиаминовом электролите без ОС (контроль) и в электролите, содержащем ОС в концентрациях 1, 2 и 5 моль/л.

Наибольшее смещение потенциала в положительную область наблюдается в присутствии ОС при концентрации 5 моль/л, достигая значений $\varphi = -0,196$ В при $\mathcal{D}_k = 4 \text{ А/дм}^2$ (Таблица 4).

Выход меди по току и качество полученных осадков

Возможность применения металлических покрытий характеризуется прочностью сцепления покрытия со стальной основой. С повышением плотности тока до 4 А/дм^2 осадки меди получались гладкими и мелкозернистыми, однако при $\mathcal{D}_k = 5 \text{ А/дм}^2$ были получены рыхлые осадки. В электролите без ОС (контроль) с увеличением плотности

тока происходит закономерное увеличение выхода по току BTC_{Cu} от 76% при $D_k=1 \text{ A/dm}^2$ до 92% при $D_k=4 \text{ A/dm}^2$ (Таблица 4).

Таблица 4. Свойства медных осадков, полученных из этилендиаминового электролита без (контроль) и в присутствии ОС.

Электролит	$C, \text{ммоль/л}$	$D_k, \text{A/dm}^2$	Блеск, γ отн.ед.	$BTC_{Cu}, \%$	$-\phi, \text{В}$
Контроль		1	40	76	0.407
		2	30	81	0.728
		3	28	84	0.745
		4	20	90	0.8
1		1	отсутствует	73	0.228
		2	отсутствует	78	0.338
		3	отсутствует	83	0.508
		4	отсутствует	89	0.558
ОС	2	1	отсутствует	76	0.214
		2	20	83	0.235
		3	отсутствует	88	0.246
		4	отсутствует	92	0.261
5		1	отсутствует	78	0.252
		2	отсутствует	85	0.225
		3	отсутствует	87	0.235
		4	отсутствует	94	0.196

Применение ОС в концентрации 1 ммоль/л привело к уменьшению выхода по току и ухудшению качества покрытий по сравнению с покрытиями, полученными из электролита без ОС. Покрытия получились плохо сцепленные с основой, без блеска, на всех покрытиях присутствуют нитевидные дендриты. А выход по току при концентрации 1 ммоль/л и всех плотностях тока осаждения меньше или равен BTC_{Cu} , чем в электролите без ОС.

Значения выхода по току в пределах 84–94% свидетельствуют о том, что ионы двухвалентной меди восстанавливаются без затруднений. Выход по току при осаждении меди при $D_k=4 \text{ A/dm}^2$ из этилендиаминового электролита, содержащего 5 ммоль/л, достигал максимального значения 94% (Рисунок 5), что указывает на эффективность электрохимического процесса. Электрический ток расходуется на восстановление ионов меди на катоде, а не на побочный процесс растворения анода.

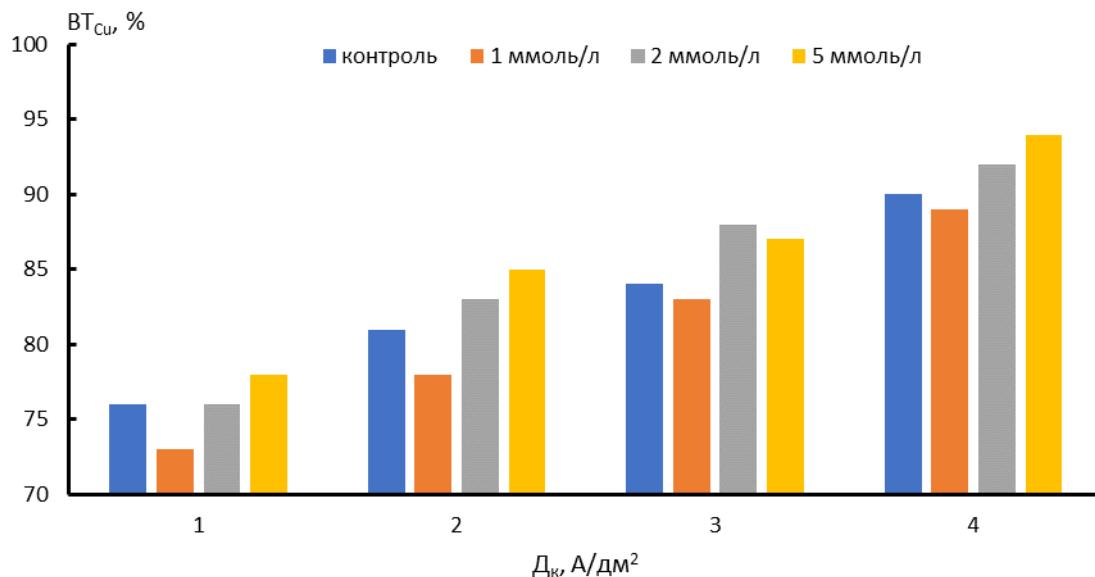


Рисунок 5. Зависимость выхода по току ВТ_{Cu} от плотности тока D_k при электроосаждении меди из этилендиаминового электролита, содержащего ОС в различных концентрациях.

Снижение значения выхода по току из электролита, модифицированного ОС, в сравнении с электролитом без ОС, можно объяснить образованием адсорбционных слоев органических молекул, затрудняющих разряд ионов двухвалентной меди.

Блестящие покрытия имеют ряд преимуществ перед обычными матовыми. Они твердые и износостойкие. Наряду с преимуществами, имеются и недостатки. К основным недостаткам относится сильное наводороживание как блестящих осадков, так и покрываемого металла [18].

Исследование влияния ОС на наводороживание стальной основы

Известно, что при электроосаждении металлов из кислых электролитов основной процесс сопровождается реакцией разряда ионов H₃O⁺ с образованием H_{ад} на поверхности катода, часть которых рекомбинируется в молекулярный водород и удаляется из раствора, а часть проникает в металл – основу, что приводит к ухудшению прочностных свойств стали. Одним из методов, снижающих наводороживание при электролизе, является применение ингибиторов наводороживания. При электроосаждении меди из этилендиаминового электролита без ОС было установлено падение пластичности при увеличении плотности тока от 1 до 4 A/dm² (Рисунок 2). При электроосаждении меди из этилендиаминового электролита в контрольной серии без ОС в электролите наблюдается уменьшение пластичности проволочных образцов на 13% – с 90 до 77%. Исследованное ОС способствовало сохранению пластичности, причем пластичность образцов с медным покрытием, полученным из электролита, содержащего 5 ммоль/л ОС, была максимальной и достигала 97% при $D_k=1$ ммоль/л. Увеличение плотности тока

способствует уменьшению пластичности во всех случаях электролиза. Причем уменьшение пластичности образцов с медным покрытием, полученным из электролита, содержащего 5 ммоль/л, наименьшая по сравнению с пластичностью образцов с покрытием, полученным из электролитов, содержащих 1 и 2 ммоль/л, и достигает 5% – с 97 до 92%.

С увеличением концентрации ОС, введенного в электролит меднения, происходит увеличение пластичности проволочных образцов с 90 до 97% при $\bar{D}_k=1 \text{ А/дм}^2$; с 88 до 96% при $\bar{D}_k=2 \text{ А/дм}^2$; с 80 до 94% при $\bar{D}_k=3 \text{ А/дм}^2$ и с 78 до 92% при $\bar{D}_k=4 \text{ А/дм}^2$. Как видно из Рисунка 6, наибольшее влияние на пластичность образцов из проволоки У10 при скручивании оказывает ОС, введенное в этилендиаминовый электролит меднения в концентрации 5 ммоль/л и электроосаждении при $\bar{D}_k=4 \text{ А/дм}^2$.

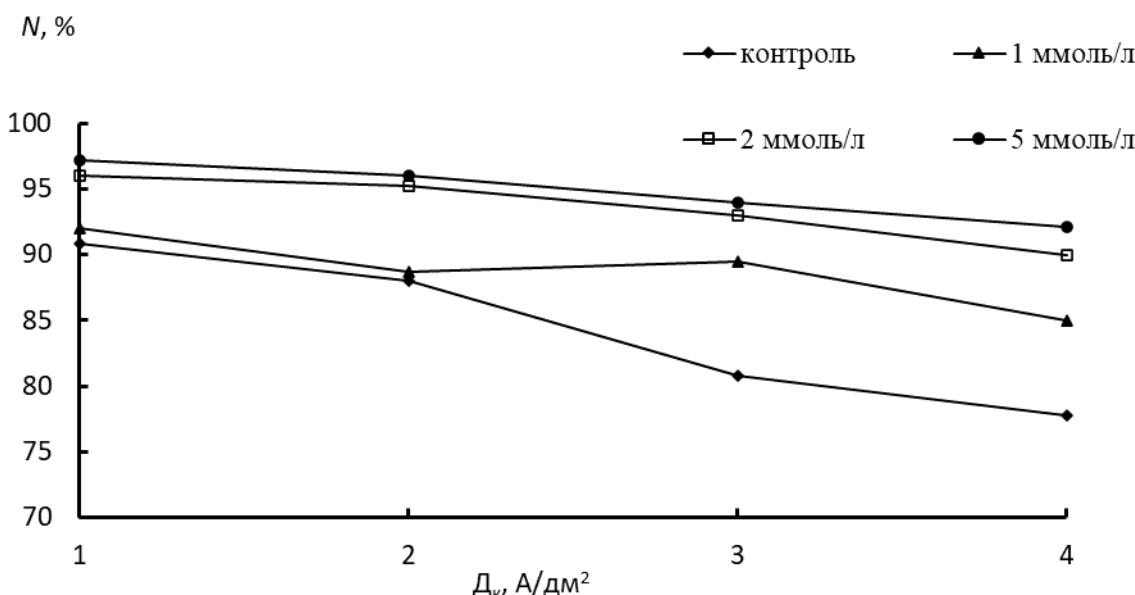


Рисунок 6. Зависимость пластичности проволочных образцов У10 от плотности тока и концентрации ОС, введенного в этилендиаминовый электролит меднения.

При увеличении \bar{D}_k , а следовательно, и времени электролиза наблюдается падение значений пластичности стальных образцов с медным покрытием, полученным как из электролита без ОС, так и из электролита, содержащего ОС в различных концентрациях, что говорит об усилении процесса наводороживания. Полученные данные коррелируют с результатами исследования катодной поляризации и качества полученных осадков.

Влияние органических соединений на скорость микологической коррозии стальных образцов с медным покрытием

На вторые сутки эксперимента происходило выделение воды на стенках чашек и образование продуктов коррозии на стальных образцах в результате развития микромицетов и выделения в среду продуктов жизнедеятельности. К концу 28 суток наблюдалось прекращение роста колоний и отсутствие воды, в результате истощения питательной среды. После удаления продуктов коррозии с поверхности образцов можно было наблюдать язвенный характер коррозии стальных образцов с медным покрытием.

Введение ОС (5 ммоль/л) в этилендиаминовый электролит способствовало уменьшению скорости коррозии в 1.6 раз до $0.30 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ в присутствии *Aspergillus niger* (Таблица 5).

Таблица 5. Значение скоростей коррозии образцов стали с медным покрытием в присутствии *Aspergillus niger* в зависимости от концентрации ОС в этилендиаминовом электролите.

Электролит	<i>C</i> , ммоль/л	Δ_k , А/дм ²	Скорость коррозии, г/м ² ·сут
Контроль			1.86
Без ОС	—	1	0.35
		2	0.42
		3	0.45
		4	0.48
1	1	1	0.32
		2	0.39
		3	0.41
		4	0.44
ОС	2	1	0.31
		2	0.39
		3	0.40
		4	0.44
5	5	1	0.37
		2	0.31
		3	0.30
		4	0.28

Введение ОС (5 ммоль/л) в этилендиаминовый электролит способствовало уменьшению скорости коррозии в присутствии *Penicillium chrysogenum* в 3 раза до 0.13 г/м²·сут (Таблица 6).

Таблица 6. Значение скоростей коррозии образцов стали с медным покрытием в присутствии *Penicillium chrysogenum* в зависимости от концентрации ОС в этилендиаминовом электролите.

Электролит	C, ммоль/л	D _k , А/дм ²	Скорость коррозии, г/м ² ·сут
Контроль			1.68
Без ОС	—	1	0.20
		2	0.28
		3	0.30
		4	0.39
ОС	1	1	0.20
		2	0.23
		3	0.21
		4	0.28
ОС	2	1	0.27
		2	0.39
		3	0.24
		4	0.21
ОС	5	1	0.23
		2	0.27
		3	0.19
		4	0.13

Обнаружено, что во всех случаях применения ОС, вводимого в электролит меднения при электроосаждении, скорость коррозии закономерно уменьшается с увеличением концентрации. Образцы подвергаются значительному разрушению, особенно сильному в присутствии *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Скорость коррозии соответственно в контрольных образцах составляет 1.86 и 1.68 г/м²·сут (Таблица 6), прорастание спор соответствует 5 баллам; 90 и 95% площади пластин с медным покрытием оказывается покрыто продуктами коррозии. С введением в электроосадок исследованного ОС в трех концентрациях площадь и скорость коррозии уменьшаются по сравнению с контролем.

Лучшим биоцидным действием на *Aspergillus niger* обладает ОС при концентрации в электролите меднения 5 ммоль/л и плотности катодного тока 4 А/дм². При этом получили, что при последовательном увеличении концентрации добавки от 1.0; 2.0 до 5.0 ммоль/л скорость коррозии K уменьшается следующим образом: 0.44; 0.44; 0.28 г/м²·сут. Рост грибов соответствует 2; 1 и 1 баллам, площадь поверхности образцов, подвергнувшаяся коррозии – 45; 20 и 5%, соответственно. Среди всех исследуемых режимов электролиза наименее эффективным оказалось ОС при его содержании в электролите меднения в концентрации 1 и 2 ммоль/л и плотности тока осаждения меди 4 А/дм², которое уменьшало скорость коррозии в присутствии *Aspergillus niger* всего до 0.44 г/м²·сут.

На *Penicillium chrysogenum* самое губительное действие оказало ОС в концентрации в электролите меднения 5 ммоль/л. При его концентрациях в электролите 1.0; 2.0 и 5.0 ммоль/л и плотности тока осаждения меди 4 А/дм², получены следующие значения скорости коррозии: 0.28; 0.21; 0.13 г/м²·сут, рост грибов характеризуется как 2; 1; 0 баллов.

Самым слабым биоцидным действием на все 2 вида мицелиальных грибов обладает ОС в концентрации 1 ммоль/л и $\Delta_k=4$ А/дм².

Анализ экспериментальных данных показал, что скорость коррозии закономерно уменьшается в случае контакта с водно-солевой средой стальных образцов с электроосадком Си, полученным из этилендиаминового электролита, с добавками исследованного ОС. Эффективность торможения коррозии увеличивается с ростом концентрации ОС в электролите. Причем, при попадании ОС с предполагаемой биоцидной активностью из электроосадков меди в коррозионную среду значения всех изученных параметров значительно отличаются от их величин в контрольной серии.

Выводы

1. Исследовано влияние роданина на процесс электроосаждения меди из этилендиаминового электролита, на наводороживание стальной основы, свойства гальванических осадков и на скорость микологической коррозии в присутствии *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.
2. Найден оптимальный режим электроосаждения меди по току: $\Delta_k=4$ А/дм² и по концентрации ОС 5 ммоль/л. ОС, адсорбируясь на катоде, увеличивает катодную поляризацию, приводя к получению мелкозернистых осадков и уменьшая наводороживание металла основы и покрытия. Роданин обладает ингибирующим наводороживание действием. Будучи встроенным в электроосадки меди, он позволяет сохранить пластичность патентированной проволоки из перлитно-ферритной стали при скручивании в пределах 92...97%, если медь осаждали при $\Delta_k=1-4$ А/дм² на слой 2 мкм.
3. На возрастание выхода Си по току до 94% наибольшее влияние оказалось ОС, введенное в электролит в концентрации 5 ммоль/л. Найдено, что лучшим

ингибитором коррозии стали с медным покрытием, в присутствии микромицетов *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* является ОС в концентрации 5 ммоль/л.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. W.P. Iwerson, *Biodeterioration of materials*, Birmingham, Univ. of Aston, 1972, 28 р.
2. С.Н. Литвиненко, *Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов*, Москва, Химия, 1977, 144 с.
3. О.В. Колотова и И.В. Могилевская, Процессы микробного биоповреждения в подземных горных выработках, *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*, 2020, **2**, 44–66.
4. D.V. Belov, S.N. Belyaev and P.A. Yunin, Biocorrosion of copper under the impact of microscopic Fungi, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2023, **97**, no. 12, 2871–2883. doi.: [10.1134/S0036024423120051](https://doi.org/10.1134/S0036024423120051)
5. H. Zhao, Y. Gu, T. Xi and C. Yang, *Aspergillus niger* reduces the corrosion resistance of maraging stainless steel by destroying the passive film, *Mater. Lett.*, 2025, **391**, 138522. doi.: [10.1016/j.matlet.2025.138522](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138522)
6. А.А. Герасименко, Микромицетная коррозия металлов, *Защита металлов*, 1998, **34**, № 4, 350–359.
7. А.А. Герасименко, Исследование микробной коррозии металлоконструкций нефедобывающей промышленности, *Защита металлов*, 1976, **12**, № 1, 99.
8. А.А. Герасименко, Г.В. Матюша, Т.А. Андрюшенко, Н.Б. Лукина и Р.Л. Пелах, Микробная коррозия и защита от нее, *Коррозия: материалы и защита*, 2003, № 1, 37–41.
9. G. Plaza and V. Achal, Biosurfactants: Eco-friendly and innovative biocides against biocorrosion, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, no. 6, 2152. doi.: [10.3390/ijms21062152](https://doi.org/10.3390/ijms21062152)
10. X. Shi, R. Zhang, W. Sand, K. Mathivanan, Y. Zhang, N. Wang, J. Duan and B. Hou, Comprehensive review on the use of biocides in microbiologically influenced corrosion, *Microorganisms*, 2023, **11**, no. 9, 2194. doi.: [10.3390/microorganisms11092194](https://doi.org/10.3390/microorganisms11092194)
11. Г.И. Ахмедеева и Р.Н. Загидулин, Ингибитор сероводородной коррозии стали на основе ди- и полипропиленполиаминов, *Защита металлов*, 2006, **42**, № 6, 620–626.
12. Е.В. Проскурин, Е.В. Попович и А.Т. Мороз, *Цинкование. Справочник*, Москва, Металлургия, 1988, 528 с.

13. I.O. Mladenović, M.V. Bošković, M.M. Vuksanović, N.D. Nikolić, J.S. Lamovec, D.G. Vasiljević-Radović and V.J. Radojević, Structural, mechanical and electrical characteristics of copper coatings obtained by various electrodeposition processes, *Electronics*, 2022, **11**, no. 3, 443. doi.: [10.3390/electronics11030443](https://doi.org/10.3390/electronics11030443)
14. J. Zhao, L. Csetenyi and G.M. Gadd, Biocorrosion of copper metal by *Aspergillus niger*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2020, **154**, 105081. doi.: [10.1016/j.ibiod.2020.105081](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081)
15. М.П. Криворучко и А.В. Рябченков, К теории подавления контактного обмена в комплексных нецианистых электролитах, *Защита металлов*, 1976, **12**, № 5, 545–550.
16. И.С. Черепанов, В.В. Тарасов, А.В. Трубачев и А.В. Чуркин, Влияние внешних факторов на электрокристаллизацию медных покрытий в условиях восстановливающего кулонометрического контроля поверхности, *Химическая физика и мезоскопия*, 2008, **10**, № 1, 91–95.
17. E. Tabesh, H.R. Salimjazi, M. Kharaziha, M. Mahmoudi and M. Hejazi, Development of an *in-situ* chitosan-copper nanoparticle coating by electrophoretic deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **364**, 239–247. doi.: [10.1016/j.surfcoat.2019.02.040](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.040)
18. М.С. Капица и Н.П. Иванова, *Прикладная электрохимия*, Минск, БГТУ, 2006, 56 с.

The effect of N- and S-containing organic compounds on the process of copper electrodeposition and mycological resistance of the coatings obtained

A.A. Mikheeva and M.A. Agievich*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

*E-mail: agievichmaria@mail.ru

Abstract

The effect of rhodanine on hydrogen embrittlement during the electrodeposition of copper from an ethylenediamine electrolyte and the corrosion destruction of the resulting copper coatings under the action of *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* has been studied. The introduction of rhodanine into the electrolyte makes it possible to increase the current efficiency of copper, improve the protective qualities of the coating and reduce hydrogenation of electrical components, which will increase their reliability and durability. The effectiveness of the introduction of rhodanine into an ethylenediamine copper electrolyte at a concentration of 5 mmol/L as an inhibitor and hydrogenation during electrodeposition of steel and micromycete corrosion under the action of *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* has been established.

Keywords: *cooper plating, hydrogenation, corrosion inhibitors, microbiological corrosion, current efficiency, mycological corrosion, ethylenediamine electrolyte.*