

Е.П. ЯНИН

**КОРРОЗИЯ
КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Москва – 2020

Е.П. Янин

**КОРРОЗИЯ
КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

МОСКВА – 2020

УДК 550.4
ББК 26.30
Я 62

Янин Е.П. Коррозия как источник загрязнения окружающей среды. – М.: НП «АРСО», 2020. – 112 с.

В книге обобщены и систематизированы материалы, характеризующие коррозию металлов как источник загрязнения окружающей среды; содержатся сведения, необходимые для понимания сущности коррозии; анализируются ее основные виды и особенности их проявления в различных условиях окружающей среды; приводятся количественные оценки эмиссии металлов в среду обитания; рассматриваются эколого-геохимические и экономические аспекты коррозионной проблемы.

Табл. 59; рис. 11; список лит. – 214 назв.

Рецензенты:

кандидат географических наук *А.И. Ачкасов*,
кандидат технических наук *В.Н. Тимошин*,
кандидат технических наук *В.И. Эбериль*

ISBN 978-5-906731-79-1

© Янин Е.П., 2020

Введение

Коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов и их сплавов, вызванное физико-химическими процессами, развивающимися на поверхности металлического тела при его взаимодействии с внешней средой. В той или иной степени коррозии подвержены практически все металлы, т. е. долговечность различных металлоконструкций, оборудования и изделий из металлов во многом зависит от интенсивности проявления коррозионных процессов (скорости коррозии). По оценкам, средний срок службы изделий из стали, железа, многих цветных и черных металлов, находящихся в употреблении в типичных условиях окружающей среды, составляет около 15 лет. Даже такие тугоплавкие металлы, как ниобий, ванадий, вольфрам, молибден, рений, подвержены негативному воздействию окружающей среды [150, 213]. Нормальная эксплуатация оборудования, коммуникаций, конструкций, транспортных средств и т. п. часто возможна лишь при достаточном замедлении коррозии металлов, достигаемом при помощи различных способов и специальных средств защиты.

Значение коррозионных исследований традиционно определяется тремя аспектами [143]. Первый из них – экономический – имеет целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии. Второй аспект – повышение надежности конструкций и оборудования, которые в результате коррозии могут разрушаться, нередко с катастрофическими последствиями. Третьим аспектом является сохранность металлического фонда. Во многих странах проблеме коррозии металлов уделяется пристальное внимание, существует сеть коррозионных испытательных станций, функционируют коррозионные национальные общества и международные¹ организации, издаются журналы по проблемам коррозии и защиты от коррозии [17, 52, 57, 119, 146, 147]². Тем не менее, несмотря на определенные успехи в борьбе с коррозией, опасность ее проявления постоянно обостряется из-за непрерывного роста металлофонда

¹ Международный совет по коррозии (International Corrosion Council, ICC); Всемирная организация по борьбе с коррозией (World Corrosion Organization, WCO); Европейская федерация коррозии (European Federation of Corrosion, EFC); Всемирное агентство по коррозии (NACE International). ICC раз в три года проводит Международный конгресс по коррозии (1-й Конгресс состоялся в 1961 г. в Лондоне, 3-й – в 1966 г. в Москве; в 2023 г. должен состояться 22-й Конгресс). В ноябре 2019 г. в России (в Петербурге) состоялась 22-я Международная выставка-конгресс «Защита от коррозии 2019».

² В России, например, издаются следующие журналы: «Практика противокоррозионной защиты» (с 1996 г.), «Коррозия: материалы, защита» (с 2003 г.), «Коррозия территории “НЕФТЕГАЗА”» (с 2005 г.).

и ужесточения условий эксплуатации металлов и их сплавов [74, 123, 146, 156, 157, 210, 212]. Это связано не только с интенсивным развитием наиболее металлоемких отраслей промышленности (энергетической, транспортной, металлургической, химической, нефтяной, нефтехимической и др.), с использованием высокоагрессивных сред и повышением рабочих давлений, температур и скоростей потоков в технологических процессах, но и с интенсивным техногенным загрязнением окружающей среды (атмосферы, почвогрунтов, природных вод) различными коррозионно-активными веществами (особенно в промышленно-урбанизированных районах), что способствует существенной интенсификации коррозии металлических конструкций, изделий и т. п. Например, еще в 1691 г. Джон Ивлин³ так описывал ситуацию, сложившуюся в г. Лондоне в результате загрязнения воздуха: «Повсюду пагубный дым, затеняющий красоту города, покрывающий все налетом копоти, повреждающий повозки, оставляющий ржавчину на посуде, украшениях и домашней утвари и разъедающий даже балки из чистого железа и самый прочный камень» [57, с. 66]. По оценке [154], в Венгрии за период 1970–1990 гг. коррозионная агрессивность окружающей среды в результате ее техногенного загрязнения возросла почти в 4 раза.

В настоящее время обосновано считается, что борьба с коррозией металлов – это борьба и с загрязнением окружающей среды обитания вредными веществами, поступающими в нее в результате коррозионных процессов [172]. Так, в 1984 г. Обществом немецких инженеров были опубликованы материалы конференции Комиссии по охране атмосферного воздуха, состоявшейся (17–19 октября 1984 г.) в Кельне и посвященной проблеме коррозии материалов вследствие загрязнения атмосферы [210]. На конференции обсуждались следующие вопросы: влияние техногенного загрязнения на коррозионное повреждение различных материалов, поглощение материалами загрязняющих веществ, коррозия металлов в помещениях, влияние загрязнения на каменные сооружения (на примере разрушения Кельнского собора) и на коррозию железобетонных конструкций и др. Проведенный в 1993 г. в Барселоне 10-й Европейский коррозионный конгресс на тему «Экономические и экологические аспекты коррозии» показал повышение интереса в мире к экологическим аспектам коррозионной проблемы [137]. В сентябре 2005 г. в

³ Ивлин (Evelyn) Джон (1620–1706) – английский писатель, мемуарист, садовод, коллекционер. Один из основателей Лондонского королевского общества. Известен также своей общественной активностью. В работе «Fumifugium, или неудобства лондонского воздуха и рассеянного смога» (1661) рассмотрел загрязнение воздуха в Лондоне и предложил посадить в городе благоухающие деревья для очистки воздуха.

Пекине состоялся уже 16-й Международный конгресс коррозионистов, на котором рассматриваемой проблеме также уделялось определенное внимание. В свое время в СССР (в 1980 г.) в г. Иркутске состоялась Всесоюзная научно-техническая конференция «Защита от коррозии и охрана окружающей среды», на которой были определены структура и границы коррозионно-экологической проблемы [31, 32]. Как справедливо отметил В.А. Тимонин [136], последующие годы показали, что выводы и рекомендации указанной Конференции в основном оказались правильными, но, к сожалению, не востребованными полностью, что справедливо и для наших дней.

Судя по всему, одним из первых коррозию металлов (производимых и используемых человеком) в качестве источника их поступления в биосферу стал рассматривать академик В.И. Вернадский. Так, в 1908 г. он указал, что хозяйственная деятельность человека является важным фактором, увеличивающим количество свободных химических элементов на земной поверхности. Особенно значительна роль человека по отношению к металлам, которые он добывает и которые не только «стираются при употреблении и рассеиваются затем в природе», но которые сильно изменяются на земной поверхности в результате химических реакций с кислородом и водой [18]. Одним из таких металлов является добываемое человеком в значительных количествах железо. Вернадский отметил, что в данном случае количество произведенной человеком работы «не исчисляется только процессом восстановления железа из руд. Она тратится на *сохранение* необычного и не отвечающего условиям земной коры тела в неизменном состоянии. Огромная масса полученного железа окисляется и поглощает воду – переходя затем в новые соединения» [19, с. 199]. В результате этого почти ничего не осталось от железа, добытого в древнем классическом мире, от которого «до нас дошли ничтожные остатки железа – все остальное окислилось. Даже в ближайшее к нам время – от первой половины XIX в. сохранилась ничтожная часть добытого железа. И в настоящее время огромное количество железа стирается и находится в виде тонкой пыли в воздухе, медленно затем окисляясь. Труд человека постоянно идет на сохранение и поддержание добываемого железа. Химическая работа, производимая этим путем человечеством огромна» [19, с. 199–200].

Аналогичные явления, – подчеркивал В.И. Вернадский, – характерны, например, и для свинца, который при использовании его человеком «не сохраняется – он быстро окисляется, поглощает вновь кислород. Бессознательно человек совершает этим путем огромную работу химического характера» [20, с. 414]. «Для самородных элементов в биосфере идут химические реакции окисления за счет свободного кислорода воздуха и водных растворов...» [21, с. 218]. «Изменение самородных

элементов, неустойчивых при обычных условиях биосферы, играет большую роль в ее химии В этом отношении, выделяя свободные элементы, человек тоже влияет на земные процессы. Если бы он не поддерживал постоянно выделенные им тела – они давно бы превратились в устойчивые в биосфере формы, например, железо – в дисперсные или кристаллические гидраты окиси железа» [22, с. 218]. «С геохимической точки зрения все эти продукты – массы свободных металлов, таких, как железо, медь, олово или цинк <...> изменяют вечный бег геохимических циклов» [22, с. 231]⁴.

⁴ В.И. Вернадский, судя по всему, интересовался достижениями современной ему науки о коррозии. Он, например, редактировал 6-й выпуск трудов Комиссии по истории знаний (КИЗ), в котором был опубликован доклад В.А. Кистяковского «Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии» [71], сделанный им на заседании КИЗ 23 октября 1927 г. Вернадский – председатель КИЗ – открыл это заседание речью, посвященной известному шведскому физико-химику, автору гипотезы о существовании зародышей живого вещества среди компонентов галактик, лауреату Нобелевской премии С. Аррениусу (1859–1927) [75, с. 182], научную деятельность которого высоко оценивал. Владимир Александрович Кистяковский (1865–1952), который с 1889 г. близко общался с Аррениусом [126, 145], – выдающийся физико-химик, электрохимик, академик АН СССР (1929) и Украинской АН (1919). Основные работы посвящены химической кинетике и термодинамике, учению о растворах, электрохимии, коррозии металлов. Автор फिल्मовой (пленочной) теории коррозии, в которой развил представления о процессах коррозии и электрокристаллизации металлов с образованием на их поверхности тонкой защитной плёнки, которая либо останавливает коррозию, либо продолжает. Работал в Лейпцигском (1889–1890) и Петербургском (1891–1903) университетах, в Петербургском (Ленинградском) политехническом институте (1903–1934). Организатор (1929) Коллоидо-электрохимической лаборатории и директор (1934–1939) одноименного института АН СССР, затем (1939–1952) сотрудник отдела коррозии металлов Института физической химии АН СССР. В 1918–1919 в Киеве Вернадский часто встречался с Кистяковским, который был членом Комиссии по созданию Украинской АН (Вернадский – ее председатель), после учреждения которой стал ее членом. Позже они пересекались в КИЗ. Доверительные отношения между ними – судя по дневниковым записям Вернадского – не сложились, тем не менее Вернадский называл Кистяковского «точным натуралистом» [26, с. 184]. В фонде Вернадского (в Архиве РАН) отложилось несколько писем Кистяковского. В одном из них (21 января 1919 г.) Кистяковский пишет Вернадскому, что вместе с письмом передает ему пять оттисков своих работ и учебник «Электрохимия», а также сообщает, что составил для Вернадского «автообзор» своих публикаций (АРАН. Ф. 518. Оп. 3. Д. 762. Л. 2). В «автообзоре» (его рукопись сохранилась в фонде Вернадского, см.: АРАН. Ф. 518. Оп. 3. Д. 762. Л. 14–17 об.) Кистяковский, среди прочего, изложил также сущность своей फिल्मовой (пленочной) теории коррозии.

Непосредственное участие в коррозионных процессах микроорганизмов⁵ является, безусловно, одним из видов их геохимической деятельности, которая вызывает (по В.И. Вернадскому [180]) биогенную миграцию атомов I-го рода. В свою очередь, процессы образования различных коррозионных продуктов и поступления химических элементов и их соединений в окружающую (производственную, бытовую, природную) среду в ходе коррозии (часто интенсифицированной техногенными факторами и особенно загрязнением среды обитания коррозионо-активными веществами) созданных человеком различных металлических конструкций, машин, устройств и т. д. вполне могут рассматриваться как своеобразное проявление так называемой третьей формы их биогенной миграции, т. е. «миграции атомов, производимой организмами, но генетически и непосредственно не связанной с вхождением или прохождением атомов через их тело» [23, с. 235]⁶.

Предлагаемая книга представляет собой своего рода общее введение в экологическую коррозиологию и адресована широкому кругу специалистов в области геохимии, экологии и охраны окружающей среды. В ней обобщены и систематизированы материалы, характеризующие коррозию металлов как источник загрязнения окружающей среды, содержатся сведения, необходимые для понимания сущности коррозии, анализируются ее основные виды и особенности их проявления в различных условиях окружающей среды, приводятся количественные оценки эмиссии металлов в среду обитания, рассматриваются эколого-геохимические и экономические аспекты коррозионной проблемы.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Группы «Наследие В.И. Вернадского и его школы» Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (№ 0137-2019-0005) «Исследование неопубликованного творческого наследия академиков В.И. Вернадского и А.П. Виноградова в свете актуальных задач геологии и геохимии».

⁵ По имеющимся сведениям [34], более 50% случаев атмосферной коррозии связано с воздействием на металл бактерий или микромицетов, которые не только инициируют, но и интенсифицируют процессы коррозии.

⁶ «Строя себе жилища, вытаптывая почву, разрыхляя ее или разрушая породы при своих движениях, – организмы в своей совокупности, т. е. живая материя, – совершают геохимическую работу ...» (В.И. Вернадский, 1918 г. Архив РАН, Ф. 518. Оп. 1. Д. 20. Л. 79). «Биогенная миграция не только идет физическим ростом вещества организмов – увеличением его массы или быстроты “жизненных вихрей”. Она имеет и другое выражение в нашу психозойную геологическую эпоху. Вся техника человечества или животных, раз она вызывает перемещение химических элементов в биосфере, есть проявление биогенной миграции химических элементов планеты» (В.И. Вернадский, не позднее 1926 г. Архив РАН, Ф. 518. О. 1. Д. 30. Л. 1 об).

1. Общие представления о коррозии металлов

Проблема борьбы с коррозией металлов (особенно железа) возникла уже в глубокой древности. Первые упоминания о коррозии относятся к IV–V вв. до нашей эры. Так, знаменитый древнегреческий философ Платон (IV в. до н. э.) определял ржавчину, как нечто земное, выделяющееся из металла. В XVI в. Георг Агрикола⁷ так же считал, что ржавчина является выделением металлического железа. Он отметил, что железо защищают от этого порока различными изолирующими средствами (покрытиями), например свинцовым суриком, свинцовыми белилами, гипсом, битумом, смолой [17]. Научно коррозия металлов стала изучаться с конца XVIII столетия [105, 158, 195].

К настоящему времени в науке о коррозии (в коррозионной науке, в коррозиологии) сложилась собственная терминологическая система, причем наиболее используемые термины в определенной мере стандартизированы [45]. Так, согласно указанному стандарту, под коррозией металлов понимается разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой (т. е. средой в которой происходит коррозия металлов, она может быть жидкой или газообразной). Корродирующий металл – это металл, подвергающийся коррозии. Для процесса коррозии следует применять термин «коррозионный процесс», для результата этого процесса – «коррозионное разрушение». Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, представляют собой продукты коррозии. Количество металла, превращенного в продукты коррозии за определенное время, – есть коррозионные потери. Скорость коррозии – это коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени. Скорость проникновения коррозии – глубина коррозионного разрушения металла в единицу времени. Внутренними факторами коррозии называются те, которые влияют на скорость, вид и распределение коррозии и связаны с природой металла (составом, структурой, внутренними напряжениями, состоянием поверхности). К внешним факторам коррозии относятся те, которые связаны с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения металла относительно среды и т. д.). Критическая

⁷ Агрикола (Agricola; латинизированное имя Георга Бауэра, 1494–1555) – немецкий врач и ученый, известен работами по горному делу, металлургии и минералогии. Его основной труд «О горном деле и металлургии в 12 книгах» более двух веков являлся основным руководством по технике горного дела, металлургии и пробирному искусству.

влажность – это значение относительной влажности, выше которой наступает быстрое увеличение скорости атмосферной коррозии металла. Пассивация – резкое уменьшение скорости коррозии вследствие торможения анодной реакции ионизации металла при образовании на его поверхности фазовых или адсорбционных слоев. Ржавчина – продукты коррозии железа (его сплавов), образующиеся при электрохимической коррозии и состоящие преимущественно из оксидов. Коррозионные испытания – испытания для определения коррозионной стойкости металла и (или) защитных покрытий (проводятся в лабораторных и природных условиях). Различают два типа коррозии: а) электрохимическую – взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала, б) химическую – взаимодействие металла со средой, при котором окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают в одном акте. Основные виды коррозии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные виды коррозии металлов [45]

Вид	Определение
Газовая коррозия	Химическая коррозия металла в газах при высоких температурах*
Атмосферная коррозия	Коррозия металла в атмосферном воздухе
Коррозия при неполном погружении	Коррозия металла, частично погруженного в жидкую коррозионную среду
Коррозия по ватерлинии	Коррозия металла вблизи ватерлинии при неполном погружении его в жидкую коррозионную среду
Коррозия при полном погружении	Коррозия металла, полностью погруженного в жидкую коррозионную среду
Подводная коррозия	Коррозия металла, полностью погруженного в воду
Коррозия при переменном погружении	Коррозия металла при переменном погружении его целиком или частично в жидкую коррозионную среду
Подземная коррозия	Коррозия металла в почвах и грунтах
Биокоррозия	Коррозия металла под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов
Коррозия внешним током	Электрохимическая коррозия металла под воздействием тока от внешнего источника
Коррозия блуждающим током	Электрохимическая коррозия металла под воздействием блуждающего тока
Контактная коррозия	Электрохимическая коррозия металла, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите
Коррозия при трении	Разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения

Окончание табл. 1

Фреттинг-коррозия	Коррозия при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды
Сплошная коррозия	Коррозия, охватывающая всю поверхность металла
Равномерная коррозия	Сплошная коррозия, протекающая с одинаковой скоростью по всей поверхности металла
Неравномерная коррозия	Сплошная коррозия, протекающая с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла
Местная коррозия	Коррозия, охватывающая отдельные участки поверхности металла
Подповерхностная коррозия	Местная коррозия, начинающаяся с поверхности, но преимущественно распространяющаяся под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла**
Точечная (питтинговая) коррозия	Местная коррозия металла в виде отдельных точечных поражений
Коррозия пятнами	Местная коррозия металла в виде пятен
Сквозная коррозия	Местная коррозия, вызвавшая разрушение металла насквозь
Послойная коррозия	Коррозия, распространяющаяся преимущественно в направлении пластической деформации металла
Нитевидная коррозия	Коррозия, распространяющаяся в виде нитей, преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями
Структурная коррозия	Коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла
Межкристаллитная коррозия	Коррозия, распространяющаяся по границам кристаллов (зерен) металла
Избирательная коррозия	Коррозия, разрушающая одну структурную составляющую или один компонент сплава
Щелевая коррозия	Усиление коррозии в щелях и зазорах между двумя металлами, а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионно-инертным материалом
Коррозионная язва	Местное коррозионное разрушение, имеющее вид отдельной раковины
Коррозия под напряжением	Коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных механических напряжений
Коррозионное растрескивание	Коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием транскристаллитных или межкристаллитных трещин

* Коррозия, протекающая в условиях любого влажного газа, относится к атмосферной коррозии.

** Часто вызывает вспучивание металла и его расслоение.

Термин «коррозия» происходит от позднелатинского слова «*corrosio*», т. е. «разъедание», или от латинского «*corrodo*» – «грызу» [106]. Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость во внешней среде или в условиях эксплуатации [161]. В традиционном понимании коррозия металлов представляет собой физико-химическое (чаще всего химическое или электрохимическое) взаимодействие металлического материала и внешней среды, приводящее к ухудшению эксплуатационных свойств материала, внешней среды или технической системы, частями которой они являются [68, 76, 150, 159]. Таким образом, как следует из приводимого определения, коррозия вызывает ухудшение не только эксплуатационных свойств металлических материалов, но и изменение окружающей их внешней среды. Механизм коррозии металлов определяется прежде всего типом коррозионной среды. Наиболее известным видом коррозии является ржавление железа и его сплавов, продуктом которого является ржавчина, образующаяся при электрохимической коррозии и состоящая преимущественно из оксидов [45]⁸. Другие металлы и их сплавы корродируют, но не ржавеют. Разрушение (порча) металлических изделий, происходящее по физическим причинам, не называется коррозией, оно известно как эрозия (истирание, износ). Так, механическое истирание чугунного подшипника – пример эрозии; ржавление того же подшипника – пример коррозии. В некоторых случаях химическое воздействие сопровождается физическим разрушением (фреттинг-коррозия или коррозионная эрозия, коррозионный износ [143]).

В общем случае коррозионное разрушение идет под влиянием химического (в неэлектролитах, иногда при участии механического воздействия) или электрохимического (в электролитах, явления коррозии сопровождаются возникновением электрического тока) воздействия внешней (коррозионной) среды [68, 73, 77, 78, 138, 157, 160] (табл. 2). Химическая коррозия происходит в результате окислительного и восстановительного процессов, протекающих одновременно. Химическое взаимодействие металлов с внешней (коррозионной) средой состоит в основном из окисления (с образованием оксидов), диффузии атомов (ионов) металла сквозь оксидные пленки и встречного перемещения атомов (ионов) кислорода к металлу. Химическая коррозия возможна в любой коррозионной среде, но наблюдается главным образом в воздухе, при высокой температуре, в жидких неэлектролитах (нефти, бензине,

⁸ В знаменитом словаре Владимира Даля читаем: «Ржа, ржавина, ржавчина: окисел, вольное сгаранье крушца, метала, утрата им вида и свойства, чрез соединенье с кислородом воздуха, при содействии сырости; окисел железа, которое обращается в бурый порошок» [51, с. 96].

керосине, расплавленной сере), в жидких металлических расплавах. Газовая коррозия (химическая коррозия в газообразной среде при высокой температуре) наносит существенный вред металлургической и некоторым другим отраслям промышленности.

Таблица 2. Основные факторы, определяющие коррозионное нарушение [59]

Вид нарушения	Ранг факторов		
	Доминирующие	Сильно влияющие	Слабо влияющие
Общая коррозия	Загрязнение среды, толщина пленки влаги, pH раствора	Воздухообмен, продолжительность эксплуатации	Шероховатость и гетерогенность поверхности, дополнительная защита
Биокоррозия	Характер загрязнения, солнечная радиация, температура	Шероховатость поверхности, толщины на пленки влаги	Контакт металла и полимера
Локальная коррозия	Загрязнение среды	Гетерогенность поверхности, характер контакта, pH раствора	Соотношение компонентов в сплаве, структура металла, шероховатость поверхности
Избирательная коррозия	Структура металла	Содержание компонента в сплаве, технологические особенности обработки, фазовый состав	pH раствора, характер контакта с агрессивной средой
Коррозионное растрескивание, фреттинг-коррозия, коррозионная эрозия	Концентрация напряжений, характер контакта с агрессивной средой, pH раствора	Внутренние напряжения и давление среды, внешние нагрузки, технология соединения элементов	Время протекания процесса, характер соединения, наличие ингибиторов коррозии

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным видом коррозии металлов и происходит при их взаимодействии с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей). Она представляет собой электрохимическую реакцию, состоящую из двух процессов – анодного и катодного (рис. 1). При анодном процессе атомы металла переходят непосредственно в раствор в виде ионов: валентные электроны металла прямого участия в этом процессе не принимают. При катодном процес-

се остающиеся в металле избыточные электроны захватываются каким-либо акцептором или деполаризатором. Оба процесса протекают сопряженно и таким образом, что сохраняется равенство числа электро-

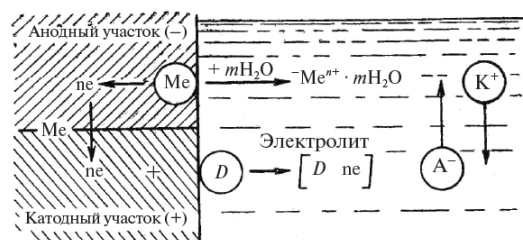
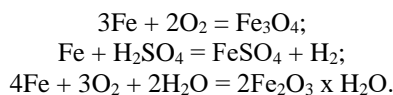


Рис. 1. Схема электрохимического коррозионного процесса [114].

нов, отдаваемых металлом и принимаемых окислителем в единицу времени. Электрохимическая коррозия может протекать в атмосфере, если на поверхности металла конденсируется влага (атмосферная коррозия). Строгие

расчеты показывают, что большинство металлов имеет склонность к коррозии. Скорость, с которой она протекает, зависит от характера образующихся продуктов коррозии и прочности их сцепления с металлом, не поддается теоретическому вычислению и, как правило, определяется опытным путем.

В основе коррозии металлов лежит химическая реакция между материалом и средой или между их компонентами, протекающая на границе раздела фаз [68, 77, 160]. Чаще всего – это окисление металла, например:



В последнем случае гидратированный оксид железа $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, представляющий собой рыхлый порошок светло-коричневого цвета, и является тем, что обычно называют ржавчиной (слой частично гидратированных оксидов железа, образующийся на поверхности железа и некоторых его сплавов в результате коррозии, вызванной главным образом действием кислорода и влаги). По стехиометрии такие реакции довольно просты, но по механизму они относятся к наиболее сложным гетерогенным реакциям. Иногда при коррозии металлов происходит и восстановление некоторых компонентов материала.

Многие металлы при коррозии покрываются плотной, хорошо скрепленной с ними оксидной пленкой, которая не позволяет кислороду воздуха и воде проникнуть в более глубокие слои и потому предохраняет металл от дальнейшего окисления. Например, алюминий – очень активный металл и теоретически с водой должен был бы взаимодействовать в соответствии с уравнением $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$. Однако его

поверхность покрывается плотной пленкой оксида Al_2O_3 , которая защищает металл от дальнейшего, как правило, негативного воздействия воды и кислорода.

В подавляющем большинстве случаев, с которыми приходится иметь дело в практике, окисление металлов в процессе коррозии осуществляется вследствие восстановления ионов водорода или молекул воды (водородная деполяризация) или растворенного в электролите кислорода воздуха (кислородная деполяризация) [73]. Водородная деполяризация характерна для коррозии электроотрицательных металлов преимущественно в кислых средах; кислородная – для коррозии всех металлов, в том числе и электроотрицательных, как правило, в нейтральных и щелочных средах. Согласно современным представлениям, независимо от наличия или отсутствия на поверхности корродирующего металла каких-либо неоднородностей, ее (поверхность) можно рассматривать как некий единый электрод, на котором, со статической точки зрения, одновременно и независимо друг от друга протекают катодная и анодная реакции, составляющие процесс самопроизвольного растворения (коррозии) металла в растворе электролита. К каждой из этих реакций применимы закономерности электрохимической кинетики. Главной особенностью коррозии металлов в растворах электролитов является пространственное разделение окислительной, т. е. анодной, и восстановительной, т. е. катодной, стадий процесса. Скорость и кинетика анодного растворения металла в первую очередь определяется его

природой; на скорость влияют также адсорбирующие компоненты агрессивной среды.

Как уже отмечалось выше, по характеру коррозионного разрушения различают сплошную коррозию, охватывающую всю поверхность металлического изделия, и местную коррозию, охватывающую лишь некоторые участки его поверхности (рис. 2). В свою очередь, сплошную кор-

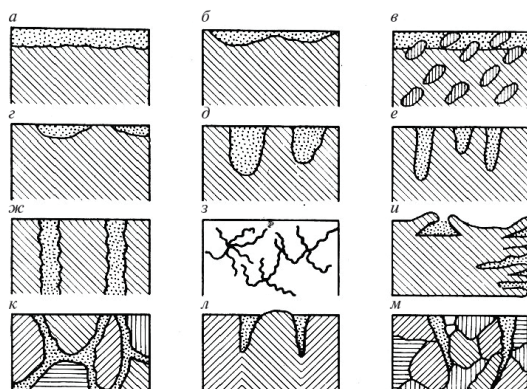


Рис. 2. Основные типы разрушения металлов [114]. Сплошная коррозия: а – равномерная, б – неравномерная, в – избирательная. Местная коррозия: г – пятнами, д – язвами, е – точечная, ж – сквозная, з – нитевидная, и – подповерхностная, к – межкристаллитная, л – ножевая, м – коррозионное растрескивание.

розию подразделяют на равномерную, неравномерную и избирательную – в зависимости от того, с одинаковой или неодинаковой скоростью протекает она по всей поверхности или протекает избирательно, т. е. разрушается преимущественно одна структурная составляющая сплава. Местная коррозия бывает в виде пятен, язв, точек (питтингов), а также сквозной (точечная или язвенная коррозия листового материала), подповерхностной (послойной), транскристаллитной (распространяется по зерну), ножевой (обычно вдоль сварных швов). Особой разновидностью, как отмечалось выше, является фреттинг-коррозия, т. е. коррозионно-механическое разрушение металлических конструкций в местах проскальзывания плотно пригнанных (прижатых друг к другу) деталей при колебаниях с малой амплитудой, при вращении, вибрации. При фреттинг-коррозии изделия теряют свои свойства вплоть до полного разрушения материала. Скорость такой коррозии определяется природой металлических пар, коррозионной активностью среды, амплитудой проскальзывания, контактным давлением, числом и частотой циклов относительных смещений контактирующих деталей, степенью прилега-

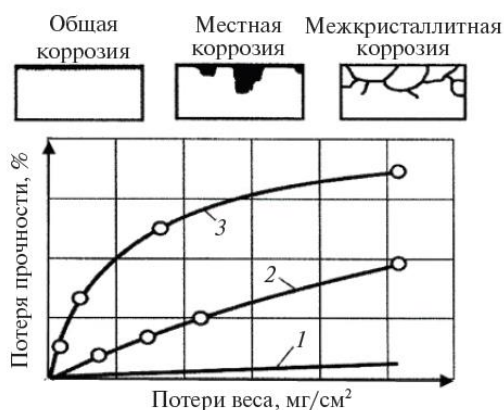


Рис. 3. Изменение механических свойств металла в результате различных видов коррозии [114]: 1 – общая; 2 – местная (очаговая); 3 – межкристаллитная.

общая коррозии, причем ее опасность тем больше, чем выше степень неравномерности коррозии; обычно локальная коррозия труднее определяется и количественно рассчитывается весьма приближенно (рис. 3).

Г.Г. Улиг и Р.У. Реви [143] различают пять основных типов коррозии: 1) равномерная коррозия (например, ржавление железа, потускнение серебра или «помутнение» никеля); 2) питтинг – разрушения ло-

ния сопряженных поверхностей, температурой в зоне контакта [152]. Относительная величина потерь металла от коррозии зависит от многих факторов: состояния коррозионной среды, в которой находится металл, свойств и антикоррозионных качеств металла, характера нагрузок, которым он подвергается, площади и толщины корродируемого металла и др. Местная коррозия считается гораздо более опасной, нежели равномерная или

кального типа, наблюдаемые в тех случаях, когда скорость коррозии на одних участках выше, чем на других; 3) обесцинкование, представляющее собой разрушение цинковых сплавов, при котором в основном корродирует цинк, а медь остается на поверхности в виде пористого слоя (при избирательной коррозии, как и при обесцинковании, происходит преимущественное растворение одного или нескольких компонентов сплава); 4) межкристаллитная коррозия – локальное коррозионное разрушение по границам зерен металла, приводящее к потере прочности и пластичности; 5) растрескивание металла под действием периодических или растягивающих напряжений в коррозионной среде (коррозионная усталость). В работе [81] приводится следующая классификация коррозии металлов: 1) по виду коррозии: газовая, атмосферная, почвенная, микробиологическая, жидкостная, кислотная, солевая, щелочная, морская, пресноводная; 2) по характеру разрушения: равномерная, неравномерная (сплошная, избирательная, подповерхностная, местная – пятнистая, точечная, язвенная, сквозная, коррозионное растрескивание – межкристаллитное, транскристаллитное); 3) по условиям эксплуатации (коррозия при трении, электрокоррозия, коррозионная кавитация, коррозионная усталость, коррозия под напряжением); 4) по процессам (химическая, электрохимическая).

В.Г. Фекличев [144] предлагает различать несколько наиболее важных природных (близких к ним) процессов коррозии металлов: 1) на влажном воздухе, в приповерхностном грунте, в пресной воде (основные агенты коррозии – вода, кислород, углекислота); 2) в морской воде или в прибрежно-морской зоне (вода, кислород, поваренная соль, другие соли и их растворы); 3) коррозия водяным паром (вода, кислород); 4) коррозия при сильном нагревании (кислород); 5) в серосодержащих органических средах (сероводород, реакционный водород); 6) в рудничных водах, водах и парах металлургических комбинатов, в кислотных дождях (вода, кислород, сернистый газ, сернистая кислота, серная кислота, азотная кислота, сульфаты железа, меди и др.); 7) коррозия в бетоне, золошлакобетоне (вода, щелочи, кислород); 8) коррозия под влиянием стоков с сельскохозяйственных полей, улиц (вода, кислород, растворы NaCl, солянокислого калия, нитратов, сернистая кислота и др.).

Все твердые материалы характеризуются так называемой коррозионной стойкостью – свойством материалов противостоять коррозии. Для качественной и количественной оценки коррозионной стойкости металлов нередко по-прежнему используют десятибалльную шкалу коррозионной стойкости металлов, в свою время установленную ГОСТ 13819-68 (табл. 3). Коррозионная стойкость определяется отношением массы материала, превращенного в продукты коррозии, к произведению площади изделия, находящейся во взаимодействии с агрессивной сре-

дой, и времени этого взаимодействия (в г/м²/час), а также толщиной разрушенного слоя за год. Существует также такое понятие, как коррозионная усталость, т. е. понижение предела устойчивости материала при одновременном воздействии многократных нагрузок и агрессивной среды. Интенсивность проявления коррозии в условиях окружающей среды во многом определяется также особенностями ее техногенного загрязнения (табл. 4).

Таблица 3. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов [41]

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	менее 0,001	1
Весьма стойкие	свыше 0,001 до 0,005	2
	свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	свыше 0,01 до 0,05	4
	свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженностойкие	свыше 0,1 до 0,5	6
	свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	свыше 1,0 до 5,0	8
	свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	свыше 10,0	10

Известно, что ряд металлов (Fe, Cr, Ni, Ti, Al, Zr и др.) в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах [123, 143, 157]. Как указывалось выше, резкое уменьшение скорости коррозии в сильных окислителях называется пассивацией, а состояние металла – пассивным (в данном случае металл является активным в электрохимическом ряду напряжений, но тем не менее корродирует с очень низкой скоростью), т. е. пассивное состояние характеризуется относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала. Известны два основных определения пассивности [143]: 1) металл является пассивным, если он обладает значительной устойчивостью к коррозии в данной среде, т. е. способен к значительной поляризации весьма малым анодным током; 2) металл является пассивным, если он обладает значительной устойчивостью к коррозии в данной среде, несмотря на выраженную термодинамическую склонность к реакции окисления. Существуют две общепризнанные точки зрения на природу пассивной пленки. Согласно первой, пассивная пленка (определение 1 или 2 – см. выше) – это всегда затрудняющий диффузию барьерный слой продуктов реакции, например оксида металла или других соединений, который изолирует металл от окружающей среды и замедляет скорость реакции. Согласно второй точке зрения,

металлы, пассивные по определению 1 (см. выше), покрыты хемосорбционной пленкой, например, кислородной. Такой слой вытесняет адсорбированные молекулы H_2O и уменьшает скорость анодного растворения, затрудняя гидратацию ионов металла. Снижение скорости коррозии происходит в результате образования на поверхности металла фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс; оно начинается при потенциалах области активно-пассивного состояния.

Таблица 4. Загрязнение окружающей среды и коррозионные эффекты [136]

Загрязнения	Вид загрязнения	Коррозионные проявления
Физическое	Запыление атмосферы	Локальная коррозия пассивирующих отделочных строительных материалов (нержавеющая сталь, алюминий)
	Тепловое загрязнение атмосферы и водоемов	Многokратное увеличение скорости коррозии при небольшом повышении температуры и значительном уменьшении времени замерзания электролитов
	Тепловое загрязнение почвогрунтов	Повышенная коррозия подземных сооружений и коммуникаций как результат повышения температуры в городских районах
	Электрическое загрязнение	Интенсивная локальная коррозия подземных сооружений и коммуникаций вследствие токов утечки в городских районах
Химическое	Загрязнение атмосферы оксидами серы, азота и углерода	Многokратная интенсификация коррозии стальных, железобетонных и других конструкций и повышение требований к противокоррозионной защите
	Загрязнение почвы и грунта	Ускоренное разрушение подземных сооружений, фундаментов и коммуникаций химических и т.п. производств. Повышение требований к противокоррозионной защите тепло- и водоснабжающих коммуникаций
	Загрязнение водоемов	Ускоренное разрушение водооборотных систем
Биологическое	Загрязнение грунтовых и подземных вод, развитие в них сульфатредуцирующих и других бактерий	Деструкция полимерных конструкционных материалов и защитных покрытий. Катастрофическая коррозия металлоконструкций в результате активизации аэробных бактерий. Повышение скорости коррозии нефте- и газодобывающего оборудования
	Поверхностное загрязнение тропическими культурами бактерий грибов	Снижение надежности и преждевременный выход из строя электронного оборудования и приборов при незначительной поверхности коррозии
	Органические загрязнения	Биообрастание и биокоррозия водооборотных и других систем

В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала металла в положительную сторону [73, 157]. Например, железо в активном состоянии имеет потенциал около $-0,4$ В, а в пассивном $+1,0$ В. Такое изменение электродного потенциала указывает на торможение анодного процесса электрохимической коррозии. Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла, свойств агрессивной среды, температуры, наложения постоянного тока, движения раствора и т. д. Некоторые металлы и сплавы можно перевести в пассивное состояние, выдерживая их в пассивирующей среде, или с помощью анодной поляризации при достаточно высоких плотностях тока. Создать пассивное состояние возможно изменением состава сплава и внешних условий. Легко пассивируют металлы и сплавы различные окислители-пассиваторы: водные растворы HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , азрированные растворы электролитов и др. Никель, например, легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (борная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Cr, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико. Следует отметить, что металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства (например, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей). Пассивированный металл или сплав при изменении внешних факторов, связанных со свойствами электролита, может вновь становиться активным [157]. Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное называют активацией, а вещества или процессы, вызывающие этот переход, – активаторами. Активацию могут вызывать восстановители (H_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), некоторые ионы (H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}), катодная поляризация, повышение температуры, нарушение целостности пассивной пленки на поверхности металла. В зависимости от свойств и концентрации пассиватора и активатора в растворе возможны периодические переходы поверхности металла из активного состояния в пассивное, и наоборот. Объясняется это тем, что вследствие конвекции раствора поверхность металла периодически соприкасается с порциями жидкости, содержащими, в зависимости от ситуации, большие количества либо пассиватора, либо активатора. Местные нарушения пассивного состояния, при которых восстановление ее затруднено, может привести к достаточно быстрому разрушению металла [121]. В частности, такие условия способствовали быстро-

му разрушению алюминиевой кровли в атмосфере с повышенным содержанием медной пыли и агрессивных газов.

Скорость коррозии металла при прочих равных условиях зависит также от того, с каким другим металлом он находится в соприкосновении, в контакте (табл. 5). Из данной таблицы следует, что сталь-3 в контакте с медью корродируется более чем в 7 раз быстрее, нежели без контакта, а сплав алюминия – в 65 раз быстрее.

Таблица 5. Темпы коррозии металлов в приморской зоне Батуми, г/м² за год [9]

Металл	Без контакта	В контакте с медью
Сталь-3	1,90	15,44
Нержавеющая сталь	0,0024	0,02
Сплав алюминия АМ-58	0,10	6,50
Свинец	0,26	4,40
Латунь Л-62	0,098	1,32

Для оценки степени или скорости коррозии используют различные прямые и косвенные показатели [2]. Среди прямых показателей: убыль массы на единицу поверхности, г/(м²-час); глубина коррозионного разрушения (проницаемость), мм/год; объем выделившегося газообразного продукта коррозии; время появления первого коррозионного разрушения; количество очагов коррозии на единицу поверхности. Косвенные показатели: величина тока коррозии; изменение физико-механических свойств; электрическое сопротивление.

2. Основные виды коррозии металлов и их особенности в условиях окружающей среды

В естественных условиях окружающей среды наиболее важную роль обычно играют такие виды коррозии, как атмосферная коррозия, подземная коррозия и подводная коррозия. Биологическая коррозия (биокоррозия) способна активно проявляться практически в любых условиях биосферы и очень часто протекает совместно с указанными выше видами коррозии, как правило, существенно усиливая их. В промышленно-урбанизированных, горнопромышленных и сельскохозяйственных районах коррозионные процессы нередко существенно интенсифицируются различными техногенными факторами, изменяющими геохимические условия и тем самым увеличивающими коррозионную активность (агрессивность) окружающей среды.

2.1. Атмосферная коррозия

Атмосферная коррозия, которая во многом определяется климатическими условиями данного места, представляет собой естественный процесс коррозионного разрушения металлов и их сплавов (конструкций и изделий из них) под действием приземного слоя атмосферы при типичных температурах окружающей среды. Поскольку около 80% всех металлических конструкций, оборудования, изделий и т.п. эксплуатируется в атмосферных условиях, то атмосферная коррозия является одним из наиболее распространенных (и наиболее масштабно проявляемых) видов коррозионного разрушения металлов, протекающих по электрохимическому механизму [11, 78, 112, 140, 157]. По имеющимся оценкам, на ее долю приходится до 60% общих экономических убытков от коррозии.

Коррозионная агрессивность атмосферы, т. е., согласно ГОСТ ISO 9223-2017 [48], способность атмосферы вызывать коррозию в данной коррозионной системе (состоящей из одного или большего количества металлов и всех составляющих коррозионной среды), формально подразделяется на шесть категорий: С1 – очень низкая, С2 – низкая – С3 – средняя, С4 – высокая, С5 – очень высокая, СХ – экстремально высокая (табл. 6). Для каждой из указанных коррозионных категорий установлены (также формально) определенные диапазоны скоростей коррозии (табл. 7).

Таблица 6. Категории коррозионной активности (агрессивности) и примеры типичной окружающей среды [47, 48]

Категория	Примеры окружающей среды	
	Вне помещения	Внутри помещения
С1	Сухие или холодные регионы, атмосфера с низким уровнем загрязнения и незначительным временем воздействия влажности. Например, некоторые пустыни, районы Арктики и Антарктики	Обогреваемые помещения с низкой относительной влажностью воздуха и чистой атмосферой, например, офисы, гостиницы, школы, музеи
С2	Атмосфера с умеренной температурой и низким уровнем загрязнения ($SO_2 < 5 \text{ мкг/м}^3$), например, сельские местности, малые города. Сухие или холодные регионы, атмосфера с коротким временем воздействия влаги, например, пустыни, субарктические районы	Необогреваемые помещения со средней температурой и средней относительной влажностью. Низкая частота конденсации и низкий уровень загрязнения, например, склады, депо, спортивные залы

Окончание табл. 6

С3	Регионы с умеренным климатом с умеренным или средним уровнем загрязнения (SO_2 от 5 до 30 $мкг/м^3$) или некоторым воздействием хлоридов, например, городские районы, прибрежные районы с низким уровнем осаждения хлоридов	Производственные помещения (пространства) с умеренной частотой конденсации и умеренным загрязнением от производственного процесса, например, заводы по производству пищевой продукции, прачечные, молокозаводы, пивные заводы
С4	Регионы с умеренным климатом, но с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха (SO_2 от 30 до 90 $мкг/м^3$) или существенным воздействием хлоридов, например, загрязненные городские районы, промышленные зоны, прибрежные районы без брызг соленой воды или сильным воздействием противообледенительных солей. Субтропические и тропические зоны, средний уровень загрязнения	Пространства с высокой частотой конденсации и высоким уровнем загрязнения от производственного процесса, например, химические заводы, плавательные бассейны, береговые судоверфи
С5	Регионы с умеренным климатом и субтропические районы, атмосфера с очень высоким уровнем загрязнения (SO_2 от 90 до 250 $мкг/м^3$) и/или значительное влияние хлоридов, например, промышленные районы, прибрежные районы, защищенные позиции на береговой линии	Пространство с очень высокой частотой конденсации и/или с высоким уровнем загрязнения от производственного процесса, например, шахты, пещеры, используемые для промышленных целей, невентилируемые навесы в субтропических и тропических зонах
СХ	Субтропические и тропические регионы (очень значительная продолжительность воздействия влажности), атмосферная среда с очень высоким уровнем загрязнения ($SO_2 > 250$ $мкг/м^3$), включая сопутствующие и производственные факторы и/или сильное воздействие хлоридов, например, экстремально загрязненные промышленные районы, прибрежные и морские районы, контакт с соляным туманом	Пространства с почти постоянной конденсацией или длительными периодами воздействия экстремальной влажности и/или с высоким уровнем загрязнения от производственного процесса, например, невентилируемые складские помещения во влажных тропиках с проникновением извне загрязняющих в воздухе хлоридов и стимулирующих коррозию твердых частиц

Таблица 7. Скорость коррозии, полученная или оцененная за первый год испытаний для различных категорий коррозионной агрессивности атмосферы [48]*

Категория	Единица измерения	Скорость коррозии металлов			
		Углеродистая сталь	Цинк	Медь	Алюминий
С1	г/(м ² ·год)	≤ 10	≤ 0,7	≤ 0,9	незначительная
	мкм/год	≤ 1,3	≤ 0,1	≤ 0,1	
С2	г/(м ² ·год)	> 10–≤ 200	> 0,7–≤ 5	> 0,9–≤ 5	≤ 0,6
	мкм/год	> 1,3–≤ 25	> 0,1–≤ 0,7	> 0,1–≤ 0,6	–
С3	г/(м ² ·год)	> 200–≤ 400	> 5–≤ 15	> 5–≤ 12	> 0,6–≤ 2
	мкм/год	> 25–≤ 50	> 0,7–≤ 2,1	> 0,6–≤ 1,3	–
С4	г/(м ² ·год)	> 400–≤ 650	> 15–≤ 30	> 12–≤ 25	> 2–≤ 5
	мкм/год	> 50–≤ 80	> 2,1–≤ 4,2	> 1,3–≤ 2,8	–
С5	г/(м ² ·год)	> 650–≤ 1500	> 30–≤ 60	> 25–≤ 50	> 5–≤ 10
	мкм/год	> 80–≤ 200	> 4,2–≤ 8,4	> 2,8–≤ 5,6	–
СХ	г/(м ² ·год)	> 1500–≤ 5500	> 60–≤ 180	> 50–≤ 90	≥ 10
	мкм/год	> 200–≤ 700	> 8,4–≤ 25	> 5,6–≤ 10	–

* Критерии классификации основаны на методах определения скорости коррозии стандартных образцов для оценки коррозионных свойств. Скорость коррозии рассчитаны для случая равномерной (сплошной) коррозии.

В общем случае интенсивность атмосферной коррозии зависит от свойств металла, от влажности воздуха и продолжительности соприкосновения влаги с поверхностью (длительности пребывания электролита на металлической поверхности), вида атмосферной влаги, осаждающейся на поверхности металла (дождь, роса, туман, снег, иней, изморось и т. п.), образования фазовых или адсорбционных пленок влаги на поверхности металла, температуры воздуха и наличия локальных зон нагревания, от конструктивных особенностей изделия и ориентации металлических поверхностей в пространстве, состава атмосферного воздуха и атмосферных осадков, уровня техногенного загрязнения воздушной среды стимуляторами коррозии, физико-химических свойств продуктов коррозии (коррозионные продукты могут замедлять или ускорять коррозионный процесс) [11, 14, 77, 78, 112, 130, 143].

Как уже отмечалось, процесс коррозии происходит в коррозионной системе, состоящей из металла и коррозионной среды. Естественно, что свойства (состояние) корродирующего металла являются одним из факторов, определяющих характер и интенсивность проявления атмосферной (и любой другой) коррозии (т. е. определяющих коррозионную стойкость металла). С этой точки зрения, особое значение имеют термодинамическая устойчивость и структура металла, его положение в периодической системе (рис. 4), гетерогенность и шероховатость металлической поверхности, внутренние напряжения в металле. В табл. 8 приведены приблизительные скорости атмосферной коррозии некото-

Действительно, в условиях окружающей среды, особенно во влажной атмосфере, железо очень интенсивно корродирует (ржавеет). Причиной разрушения его наряду с химической и физической неоднородностью металла является так называемая дифференциальная аэрация – неодинаковый доступ воздуха к различным участкам поверхности, на которой возникает гальванический элемент. Участок поверхности, находящийся под каплей воды и из-за этого хуже снабжаемый кислородом, играет роль анода. Металл на этом участке окисляется. На границе капли создается катодная зона, где идет процесс восстановления кислорода воздуха, поскольку концентрация ионов водорода в воде очень мала (рис. 5). Исследования коррозии различных материалов в одних и тех же условиях окружающей среды свидетельствуют о том, что наиболее высокие скорости коррозии характерны для цинка и латуни, наименьшие – для никельхромового сплава и свинца (табл. 9). По данным

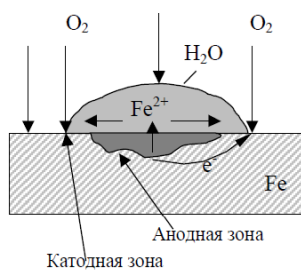


Рис. 5. Атмосферная коррозия железа [97].

[92], присутствие в стали небольших количеств Cu, Ni, Si, Cr или P, снижает скорость коррозии (эти примеси повышают плотность ржавчины и тем самым улучшает ее защитные свойства). Значение имеет и исходное состояние поверхности металла. Так, наличие слоя вторичной окислы на горячекатаной стали интенсифицирует коррозию.

Таблица 9. Средняя скорость коррозии различных материалов в Бирмингеме [160]

Материал	Скорость коррозии на открытом воздухе, мм/год
Сплав 80/20, никель-хром	0,0021
Свинец	0,0036
Мышьяковистая медь	0,0039
Высокоэлектропроводная медь	0,0040
Сплав 70/30, никель-медь	0,0062
Кадмиевая медь (0,8% кадмия)	0,0045
Никель	0,0057
Алюминиевая бронза (3,5% алюминия)	0,0057
Кремнистая бронза	0,0057
Сплав 80/20, медь-никель	0,0053
Оловянистая бронза (6,3% олова)	0,0062
Латунь 70/30	0,0079
Цинк высокой чистоты	0,0094
Обычный цинк	0,0097
Латунь 60/40	0,0102

На скорость коррозии влияет степень нагревания отдельных частей металла (конструкции, изделия), а также диссипация (рассеивание) тепла от локальных зон нагревания в соответствии с теплопроводностью материала [55]. Скорость атмосферной коррозии зависит и от конструктивных особенностей оборудования, изделия. В частности, наличие узких щелей и зазоров, в которых возможен застой влаги, способствует усилению коррозии. Особенности проявления и интенсивность атмосферной коррозии металлов зависят также от ориентации металлической поверхности в пространстве. Так, в одних и тех же атмосферных условиях коррозия расположенных вертикально, горизонтально и под углом к горизонту металлических плоскостей заметно различается: например, скорость коррозии стали наиболее интенсивно развивалась на горизонтальных поверхностях [206]. Отмечалось также, что коррозия стали в условиях умеренного климата на поверхности образца, обращенной к земле, протекала интенсивнее, нежели на поверхности, обращенной к небу [10, 79]. Данное явление объясняется тем, что на стороне испытываемых образцов стали, обращенной к земле, конденсация влаги протекает интенсивнее и влага сохраняется дольше. Установлено также [78], что толстые стальные пластинки корродируются быстрее, нежели тонкие. Например, при толщине пластин 55 мм средняя глубина проникновения коррозии составляла 0,038 мм, при толщине 28 мм – 0,033 мм, при толщине 12,5 мм – 0,031 мм, при толщине 5 мм – 0,030 мм.

Тем не менее коррозионную агрессивность атмосферы в большинстве случаев обычно определяют увлажнение поверхности материалов, влажность коррозионной среды и присутствие в воздухе коррозионно-активных агентов. В сущности, именно эти факторы и условия в сочетании с анодными и катодными участками металлической поверхности обеспечивают образование и развитие коррозии, когда влажная (водная) пленка является электролитом, а осаждающиеся на поверхности агрессивные вещества делают электролит проводимым. Увлажнение поверхности может быть обусловлено высоким уровнем влажности воздуха, выпадением дождя, росы, осаждением тумана, таянием снега и т. д. и складывается из фазовой или адсорбционной влажных пленок. Фазовая пленка образуется вследствие попадания на металлическую поверхность атмосферных осадков или образования конденсата. Адсорбционной считается влажная пленка, образующаяся (в отсутствие осадков или конденсата) при относительной влажности не менее 70% и при температуре поверхности не ниже минус 1⁰C. Для оценки увлажнения как фактора коррозии значение имеют: относительная влажность воздуха, продолжительность соприкосновения влаги с корродируемым металлом, интенсивность образования и особенности водной пленки на поверхности металла. При определенных условиях и продолжительности процес-

са скорость коррозии прямо (до определенного момента) зависит от влажности среды (рис. 6). Величина критической относительной влаж-

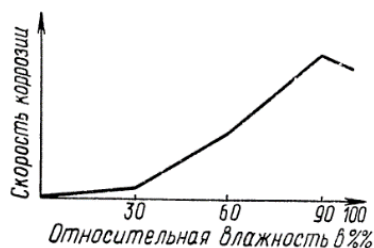


Рис. 6. Скорость коррозии в зависимости от влажности среды [9].

ности, выше которой наступает быстрое увеличение скорости атмосферной коррозии, зависит от природы (у меди, например, она выше, чем у железа) и состояния поверхности металла, от загрязненности воздуха, его температуры. Экспериментально найденные значения критической влажности для стали, меди и цинка находятся в пределах 50–70%. Важным фактором, определяющим склонность металла к

атмосферной коррозии в конкретных условиях, является то время (продолжительность периода), в течение которого превышает критическая влажность (так называемое время смачивания).

По степени увлажнения корродируемой поверхности различают сухую, влажную и мокрую атмосферную коррозию [11, 112, 149, 157, 160]. Сухая атмосферная коррозия развивается при относительной влажности воздуха ниже 70% (для незагрязненной атмосферы). При наличии в атмосфере примесей, способных образовывать гидраты с малым парциальным давлением водяных паров, граница критической влажности смещается к более низким значениям. Изменение состояния металлической поверхности происходит медленно. Сухая атмосферная коррозия протекает по механизму низкотемпературного окисления, включающему следующие стадии: хемосорбция O_2 и H_2O на поверхности металла с их диссоциацией; образование зародышей кристаллизации оксидов и гидроксидов металла, тангенциальный рост кристаллов, слияние и образование сплошной, частично гидратированной оксидной пленки. При толщине пленки 2–5 нм дальнейшее окисление металла в чистой (без примесей) атмосфере прекращается. При появлении тончайшей пленки влаги сухая атмосферная коррозия переходит во влажную, а при попадании капель — в мокрую атмосферную коррозию. Влажная атмосферная коррозия возникает при капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при условиях, когда относительная влажность воздуха ниже 100%. Капиллярная конденсация зависит от микрорельефа корродируемой поверхности и увеличивается с ростом пористости и шероховатости последней. Адсорбционная конденсация заключается в образовании тончайшего слоя молекул воды, связанных адсорбционными силами. При относительной влажности ниже 100% на поверхности металла может конденсироваться влага мощностью в не-

сколько десятков молекулярных слоев. Химическая конденсация обусловлена гигроскопичностью образующихся продуктов коррозии и других химических соединений, имеющих на поверхности металла. Мокрая атмосферная коррозия наблюдается при непосредственном воздействии дождя, снега, тумана, а также при капельной конденсации влаги на поверхности металлов при относительной влажности воздуха 100%. Она протекает по такому же электрохимическому механизму коррозии, как и в объемах электролитов. На начальных стадиях скорость коррозии трудно пассивирующих металлов определяется скоростью катодной реакции, но по мере накопления продуктов анодного растворения ионизация металла замедляется, и скорость коррозии уменьшается. Увеличение концентрации различных примесей в пленке воды стимулирует коррозию.

Интенсивность проявления коррозии тем более значительна, чем дольше металлическая поверхность смочена водой [5, 11, 90]. Роса, особенно в городах, является одним из важных факторов, вызывающих коррозию, причем, как правило, в промышленных районах роса нередко характеризуется специфическим химическим составом, увеличивающим ее коррозионную активность [174]⁹. Следует отметить, что, например, на территории Европейской части России длительность сохранения росы в теплые периоды года колеблется от 500 до 1000 часов в год. Сухие выпадения коррозивных частиц на поверхность металла в отсутствие дождей приводят к повышению минерализации пленки росы и снижению pH, что стимулирует коррозию [127, 128].

В реальных условиях окружающей среды наблюдаются все рассмотренные виды атмосферной коррозии. Еще раз важно отметить, что атмосферная коррозия протекает не в объеме электролита, а в его тонких слоях (тонких влажных пленках). Тонкая пленка электролита обуславливает очень интенсивное по сравнению с объемом электролита поступление кислорода к металлической поверхности и приводит к тому, что катодные процессы коррозии протекают преимущественно с кислородной деполяризацией, причем с большой скоростью [112, 113]. Даже такие металлы, которые в нейтральных электролитах при полном их погружении разрушаются в основном с водородной поляризацией, под пленкой электролита начинают корродировать в значительной степени и с кислородной деполяризацией.

⁹ В.И. Вернадский отмечал, что существует подкласс вод, богатых углекислотой. К таким водам он относил росяные воды, а также воды некоторых туманов, в первую очередь, «углекислые туманы. Такие туманы распространены в городских поселениях; к ним принадлежат, например, знаменитые лондонские туманы, туманы фабричных районов...» [24, с. 306].

В свою очередь, механизм атмосферной коррозии зависит от толщины слоя электролита (толщины влажной пленки) на поверхности металла (рис. 7). Так, при его толщине менее 10 нм наблюдается сухая коррозия, протекающая по химическому механизму [157]. При влажной коррозии толщина пленки электролита составляет около 0,1 мкм, при мокрой коррозии – от 0,1 до 1 мкм; такая коррозия протекает по электрохимическому механизму с катодной реакцией восстановления кислорода. Обычно увеличение скорости атмосферной коррозии металлов в зависимости от относительной влажности происходит скачкообразно,

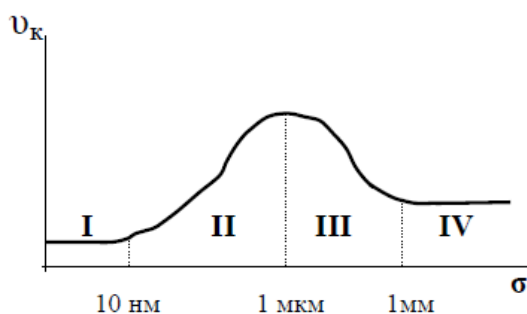


Рис. 7. Влияние толщины водной пленки σ на скорость коррозии v_k [2]. I – сухая коррозия; II – влажная коррозия в адсорбционной пленке; III – мокрая коррозия в фазовой пленке; IV – полное погружение.

причем для каждого из них – при разной влажности воздуха (т. е. при разном значении критической влажности). При полном погружении (толщина пленки > 1 мкм) скорость коррозии практически постоянная и ограничивается диффузией кислорода в воде. Типичная продолжительность периода увлажнения для различных условий приведена в табл. 10.

Таблица 10. Типичная продолжительность (час/год) периода увлажнения для различных условий [48]

Продолжительность	Пример
Не более 10	Микроклимат внутренних помещений с климатическим контролем
От 10 до 250	То же без климатического контроля (без кондиционера и во влажных условиях)
От 250 до 2500	На открытом воздухе в сухом, холодном климате и в некоторых районах с умеренным климатом
От 2500 до 5500	На открытом воздухе в любых климатических условиях (за исключением сухих и холодных климатических условий), вентилируемые складские помещения во влажных условиях; невентилируемые навесы в районах с умеренным климатом
Менее 2500	Некоторые районы во влажных климатических условиях; невентилируемые складские помещения во влажных условиях

Согласно [55], в условиях окружающей среды для процессов атмосферной коррозии (в зависимости от степени увлажнения корродирующей металлической поверхности) характерно несколько основных видов взаимодействий: 1) сухая поверхность – газové примеси; скорость процессов определяется кинетикой сорбции кислых газов и их последующим растворением с образованием кислот; 2) влажная поверхность – газové примеси; скорость процесса лимитируется растворением газа в слое воды, образованием кислоты и скоростью ее взаимодействия с поверхностью металла; 3) сухая или влажная поверхность – мелкодисперсные частицы; особенности их действия связаны с осаждением твердых частиц кислотного характера на поверхности с последующим образованием кислот при взаимодействии с влагой; 4) прямое действие катионов H^+ , содержащихся в атмосферных осадках.

Важнейшим фактором в рамках конкретного температурно-влажностного режима той или другой коррозионной среды является уровень (интенсивность) загрязнения атмосферного воздуха различными коррозионно-активными агентами. Такими веществами являются, прежде всего, диоксид серы и хлориды, а также сульфаты, оксиды азота, азотная кислота и ее пары, хлор, формальдегид, различные газы (сероводород, аммиак, фтористый водород, хлористый водород и др.), органические кислоты и их пары, промышленная пыль, сажа, противобледенительные реагенты и др. [11, 14, 55, 112, 138, 140] (табл. 11).

Таблица 11. Влияние веществ атмосферы на повреждаемость изделий из металла [55]

Вещество	Ag	Cu	Бронза	Сталь	Sn	Pb	Zn	Ni	Al
Вода	Н	Н	Н	В	Н	Н	Н	–	Н
Диоксид углерода	Н	Н	Н	Ср	О	Ср	Ср	Н	О
Аммиак	Ср	Ср	Н	Ср	Н	Н	Ср	–	Н
Диоксид азота	–	О	О	О	Н	О	О	Ср	Ср
Сероводород	В	–	Ср	Ср	–	Н	О	–	Н
Диоксид серы	Н	Н	Н	Н	Н	О	В	О	Н
Хлориды	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Ср	Ср	Н
Формальдегид	О	Н	О	–	О	Н	В	Н	Н
Органические кислоты	–	Ср	Ср	Н	О	В	О	О	–
Озон	Ср	Ср	О	Н	Н	О	О	Ср	О
Пероксид водорода	О	О	О	О	О	О	О	О	Ср

Примечание. Повреждаемость: В – высокая, Ср – средняя, Н – низкая, (–) – нечувствительны, О – нет данных.

Многие из указанные вещества в тех или иных количествах попадают в атмосферу не только в результате различных природных процес-

сов и явлений (вулканическая деятельность, пыльные и песчаные бури, природные пожары, испарение морских брызг, дегазация через геологические разломы, деятельность живого вещества и др.), но и (практически все и в значительных объемах) – с выбросами различных промышленных, горнорудных, горнопромышленных, коммунальных и сельскохозяйственных предприятий [4, 15, 55, 57, 102, 109, 117, 166, 177], что, как правило, способствует увеличению коррозионной агрессивности атмосферы, особенно в условиях с достаточным количеством атмосферных осадков. Так, есть сведения, что в интенсивно загрязненной атмосфере коррозионные процессы активно протекают уже при относительной влажности меньше 70%. Атмосферная коррозия стали изменяется на 2–3 порядка в зависимости от климатических условий и особенно от интенсивности загрязнения воздуха (газами, пылью, аэрозолем морской соли и пр.). Очевидно, значение имеет и тепловое загрязнение городской среды, заметно увеличивающее продолжительность периода увлажнения различных металлических поверхностей. Указанные факты во многом и определяет тот факт, что коррозионная агрессивность атмосферы и соответственно скорость атмосферной коррозии в различных природно-климатических и техногенных районах неодинакова, часто существенно различается. С этой точки зрения в коррозионных исследованиях традиционно принято различать следующие основные типы атмосфер: морскую, промышленную, тропическую, арктическую, городскую, сельскую, а также особые атмосферы (помещений, лабораторий и т. п.), которые в силу указанных выше причин различаются своими коррозионно-агрессивными свойствами и соответственно различными скоростями атмосферной коррозии (табл. 12–27).

Таблица 12. Влияние внешних факторов на скорость атмосферной коррозии [2]

Фактор	Возрастание скорости коррозии, раз
Продолжительность увлажнения от 750 до 3250 часов	~ 5
Увеличение толщины пленки влаги от 30 мкм до 1 мм	~ 2
Изменение атмосферы от сельской до городской	~ 2
Изменение атмосферы от сельской до морской	1,3–8

Таблица 13. Классификация атмосферы по степени загрязнения основными коррозионно-активными веществами, по РД 52.04.186-89

Тип атмосферы	Содержание веществ	
	диоксид серы, мг/м ³	хлориды, мг/м ² /сут
Условно чистая	не более 0,025	менее 0,3
Промышленная	0,025–0,13	менее 0,3
Морская	не более 0,025	30–300
Приморско-промышленная	0,025–0,13	0,3–30

Таблица 14. Атмосферная коррозия в разных районах Великобритании [78]

Место испытания	Загрязнение атмосферы	Содержание SO ₂ в воздухе *	Скорость коррозии, мм/год	
			цинк	сталь
Годалминг	Слабое	0,23	0,00107	0,00425
Теддингтон	Слабое	0,82	0,00211	0,00633
Хорнчерч	Умеренное	0,92	0,00324	0,00627
Лондон (парк)	Умеренное	1,28	0,00445	0,00756
Баркинг (парк)	Сильное	1,60	0,00483	0,00750
Салферд (Лейдиуэлл)	Сильное	2,31	0,00843	0,0105
Шеффилд	Очень сильное	3,58	0,0129	0,0107
Биллингэм	Очень сильное	5,24	0,0125	0,0180

* Масса SO₂, мг, поглощенная за сутки 1 дм² диоксида свинца.

Таблица 15. Средние скорости атмосферной коррозии металлов по результатам 10- и 20-летних испытаний, мкм/год [143]

Металл	Атмосфера					
	Промышленная городская (Нью-Йорк)		Морская (Ла Джолла)		Сельская (Стейт Колледж)	
	10 лет	20 лет	10 лет	20 лет	10 лет	20 лет
Алюминий	0,813	0,74	0,71	0,63	0,025	0,076
Медь	1,19	1,37	1,32	1,27	0,58	0,43
Свинец	0,43	0,38	0,41	0,53	0,48	0,33
Олово	1,19	1,32	2,31	2,84	0,46	–
Никель	3,25	3,66	0,10	0,15	0,15	0,23
Цинк (99,9%)	5,13	5,74	160	1,75	0,86	1,12
Цинк (99,0%)	4,90	5,74	1,75	1,73	1,07	1,09

Таблица 16. Средняя скорость коррозии железа и цинка, мкм/год [112]

Тип атмосферы	Железо	Цинк
	Англия	
Морская	77,5	3,50
Сельская	62,5	3
Промышленная	100–170	3,5–10
Железнодорожный туннель	80	80
	Морские коррозионные станции	
Тропическая сухая	2,5	0,5
Джунгли, тропики	5	0,5
Полярная не загрязненная	5	0,5
Тропическая удаленная от моря	12,5	1,5
Жаркая сухая тропическая	15	1
Тропическая морская	27,5	1,25
Промышленная морская	112,5	4,75
Тропическая, морской прибой	610	14

Таблица 17. Глубина проникновения коррозии на алюминии и его сплавах, мкм [11]

Район	США и др. страны за 10 лет		СССР за 6 лет	
	средняя	максимальная	средняя	максимальная
Сельский	0,5–5	10–95	0,5–1,5	30–40
Промышленный	5–24	35–280	1–9	30–70
Приморский	4–20	80–507	0,5–10	30–60

Таблица 18. Скорость коррозии стали и цинка, г/м² в год (Е. Тисе, 1962, цит. по [11])

Коррозионная станция	Тип атмосферы	Fe	Zn
Норман Веллс	Полярный, сельский	11,3	4
Эсквималет Ванковер	Сельский, приморский	190	4
Саскетаун, Канада	Сельский	220	5
Перрин, Флорида	Сельский	340	10
Оттава, Канада	Полусельский	375	12
Мидделтаун Охио, Конго	Полупромышленный	450	–
Фрейл, Бритш, Колумбия	Полусельский	525	16
Монреаль, Канада	Промышленный	560	22
Галифакс, Канада	Сельский приморский	560	16
Саул Бенд Ру	Полусельский	560	15
Кюр Бич, 240 м от берега	Приморский	675	17
Пойт Рейс, Калифорния	Приморский	675	18
Санди Хук, Нью-Джерси	Промышленный	820	16
Нью-Йорк (весна)	Промышленный	1160	36
Керни, Нью-Джерси	Промышленный	1240	26
Галифакс, Канада	Промышленный приморский	1420	180
Нью-Йорк	Промышленный	2260	37
Дайтона Бич, Флорида	Промышленный	2660	26
Кюр Бич, 20 м от моря	Приморский	4900	57

Таблица 19. Атмосферная коррозия меди и латуни [11]

Район	Медь			
	США, Англия и др. страны		СССР	
	г/м ²	мкм/год	г/м ²	мкм/год
Сельский	1–28	0,1–3	5–8	0,5–0,8
Промышленный	10–350	1–40	5–10	0,5–1
Приморский	4,5–90	0,5–10	2–23	0,2–2,55

Окончание табл. 19

Район	Латунь			
	США, Англия и др. страны		СССР	
	г/м ²	мкм/год	г/м ²	мкм/год
Сельский	0,1–3	0,01–0,32	2	0,01
Промышленный	10–350	1–40	6–15	0,6–1,7
Приморский	10–90	1–10	5–20	0,5–2

Таблица 20. Относительная коррозионная активность различных атмосфер [112]

Место испытания	Атмосфера	Потери в весе, г			Относительная коррозионная агрессивность атмосферы.*
		максимальные	минимальные	средние	
Хартум, Судан	Сухая внутри страны	0,28	0,05	0,16	1
Абиско, Сев. Швеция	Чистая	0,72	0,34	0,46	3
Аро, Нигерия	Тропическая внутри страны	1,53	0,74	0,19	8
Сингапур	Тропическая морская	1,74	1,05	1,36	9
Апапа, Нигерия	Тропическая морская	2,94	1,47	2,29	15
Стейдж-Коллидж, США	Сельская	—	—	3,75	25
Пенсильвания, США	Полусельская	—	—	4,27	29
Берлин	Полупромышленная	4,83	4,55	4,71	32
Ленгид-Уэлс, Англия	Полуморская	6,22	3,40	5,23	35
Сев. Каролина, США	Морская	—	—	5,78	38
Келгот, Англия	Морская	7,19	4,22	6,10	41
Конджилла, Южная Африка	Морская	11,13	5,61	7,34	50
Нью-Джерси, США	Промышленная морская	—	—	7,75	52
Мезеруэл, Англия	Промышленная	9,39	6,57	8,17	55
Питсбург, США	Промышленная	—	—	9,65	65
Шеффилд, Англия	Промышленная	13,40	8,74	11,53	78
Трдинггам, Англия	Промышленная	23,40	10,37	14,81	100

* Агрессивность атмосферы определялась по потери в весе образцов размером 5,1 x 10,2 см из марганцевой стали с содержанием меди 0,07%. Площадь поверхности 1,03 дм². Приведены результаты исследований, выполненных Английским комитетом коррозии при Институте стали и железа в 1945 г.

Таблица 21. Коррозия цинка и кадмия в открытой атмосфере в течение года [11]

Район	Цинк и цинковые покрытия			
	США, Англия и др. страны		СССР	
	г/м ²	мкм	г/м ²	мкм
Сельский сухой	до 3,6	до 0,5	–	–
Сельский влажный	до 3	до 0,4	4–7	0,5–1
Промышленный	30–110	4–15	16–44	2–6
Приморский	30–140	4–20	7–20	1–3

Окончание табл. 21

Район	Кадмий и кадмиевые покрытия			
	США, Англия и др. страны		СССР	
	г/м ²	мкм	г/м ²	мкм
Сельский сухой	–	–	–	–
Сельский влажный	–	–	4–10	0,45–1,2
Промышленный	130–260	15–30	30–115	5,8–13,5
Приморский	17–130	1,8–15	8–24	0,9–3,0

Таблица 22. Скорость атмосферной коррозии меди и ее сплавов, г/м² в сут [78]

Продолжительность эксперимента, годы	Средние скорости в атмосферах		
	сельской	морской	городской (промышленной)
20	3,6–4,3	6,9–9,4	8,6–12
20	0,5–7,6	1,3–23	13–30
7	3,3–10	4,3–25	13–27
7	2–5	6–11	9–22

Таблица 23. Скорость атмосферной коррозии различных материалов, г/м² в сут [78]

Материал	Атмосфера			
	Сельская	Городская	Промышленная	Морская
Сталь	0,23	1,2	0,27–3,4	1,38–3,6
Серый чугун	–	1,4–2,1	1,1–1,3	0,6–2
Литейный чугун	0,11–3,3	2,1–6,0	0,14–0,20	0,43–3,6
Высокопрочный чугун	0,10–0,11	–	0,15–0,17	0,37–0,90

Таблица 24. Скорость коррозии железа (Lohmeug, 1977, цит. по [113])

Район	Место	Скорость, г/м ² -год
Сухой тропический	Хартум, Судан	3
Заполярный	Алсиско, Швеция	15
Тропический внутри страны	Аро, Нигерия	50
Сухой субтропический	Басра, Иран	50
Тропический морской	Сингапур	90
Теплый морской	Гонголла, Нигерия	285
Сельский	Бразилия	180
Промышленный	Мотеруэлл, Англия	400
Промышленный	Воолвих, США	365
Сильно промышленный	Шеффилд, Англия	840

Таблица 25. Атмосферная коррозия стали, г/м² в год [11]

Район	Углеродистые стали		Низколегированные стали	
	США, Англия и др. страны	СССР	США, Англия и др. страны	СССР
Сельский	16–375	100–217	–	70–100
Городской	450–730	–	–	–
Промышленный	560–2260	300–400	30–1600	230–300
Приморский	130–2660	80–250	140–550	80–160

Таблица 26. Изменение толщины кадмиевых и цинковых покрытий, мкм [112]

Район	Экспозиция в течение 1 года		Экспозиция в течение 2-х лет	
	Zn	Cd	Zn	Cd
Сельский (р-он г. Звенигорода)	0,65	0,30	1	2
Приморский (Баренцево море)	0,5	0,45	0,5	0,5
Приморский (Батуми)	0,8	1,05	1,5	2
Промышленный (Москва)	3,6	8,3	11,0	19,0

Таблица 27. Глубина проникновения коррозии на алюминии и его сплавах, мкм [11]

Район	США и др. страны за 10 лет		СССР за 6 лет	
	средняя	максимальная	средняя	максимальная
Сельский	0,5–5	10–95	0,5–1,5	30–40
Промышленный	5–24	35–280	1–9	30–70
Приморский	4–20	80–507	0,5–10	30–60

По данным [11], скорость коррозии нелегированной стали в сельской атмосфере составляла 6–60 мкм/год, в городской – 30–70, промышленной – 30–160, морской – 20–170, тропической – 1–70 мкм/год. Скорость коррозии ковального сплава железа с 36% никеля в промышленной атмосфере достигала 1,8 мкм/год, в морской – находилась в пределах 0,13–0,23 мкм/год [76]. В морской атмосфере малоуглеродистая сталь корродировала со скоростью от 25 до 760 мкм/год [92]. Скорость коррозии алюминия в северном приморском районе была в 20–25 раз больше, нежели в южном приморском районе и в сельской местности одного центрального района России, тогда как скорость коррозии кадмия в этих трех районах была одного порядка [11]. Испытания коррозии цинка в различных атмосферных условиях в течение 20 лет позволили установить ее среднюю скорость: промышленная атмосфера – 6,4 мкм/год, берег моря – 1,5, сельская атмосфера – 1,1, пустыня – 0,18 мкм/год [78]. В сельской атмосфере – по результатам 8-летних испытаний – скорость коррозии стали составляла около 140 г/м²/год или ~0,018 мм/год [138]. При этом с каждым годом она снижалась, и по прошествии более 10 лет потери от коррозии составляли около шестой части

по сравнению с потерями в первый год. Исследования, проведенные в Спрингфилде (шт. Иллинойс, США), показали, что скорость коррозии в городских условиях в три раза выше, чем в сельской местности [55].

Следует отметить, что городская атмосфера (в зависимости от района города и его условий) по своей агрессивности различна – в некоторых случаях потери от коррозии здесь могут равняться или даже быть большими, чем в промышленной атмосфере [138]. Так, в промышленной атмосфере скорость коррозии стали составляет в среднем порядка 575 г/м²/год или 0,073 мм/год в интервале отдельных значений между 200 и 1300 г/м²/год. Скорость коррозии остается постоянной в течение продолжительного времени. Вблизи локомотивных депо, в железнодорожных туннелях или газоотводящих каналах может происходить очень быстрое ржавление, а скорость коррозии достигать 2000 г/м²/год. Пылегазовые выбросы заводов по выплавке металлов в значительных количествах содержат металлонесущие аэрозоли и сернистый газ [53]. В процессе аэриального переноса осуществляется окисление сернистого газа до сульфатов и соответствующее подкисление атмосферной влаги, способствующее растворению аэрозолей. Дождевая и особенно туманная влага в районах влияния таких эмиссий нередко представляют собой в разной степени разбавленные растворы серной кислоты, которые активизируют не только процессы сернокислотного гипергенеза, особенно на отвалах, хвостохранилищах и загрязненных почвах, но и процессы коррозии различных металлических конструкций и строений.

Согласно [112], существуют три причины, из-за которых твердые частицы увеличивают скорости атмосферной коррозии: 1) прямое или косвенное воздействие на металл, 2) влияние на капиллярную конденсацию, 3) образование ядер конденсации. Как уже отмечалось, в атмосфере, особенно в промышленных районах, в значительных количествах присутствуют различные твердые частицы [49], в том числе, техногенного происхождения [166, 175], которые в сочетании с влагой инициируют коррозионный процесс, образуя гальванические элементы или элементы дифференциальной аэрации. Таким образом, «чистый» воздух в значительно меньшей степени коррозионноактивен, нежели загрязненный пылью, особенно если пыль состоит из водорастворимых частиц или частиц с адсорбированной H₂SO₄. Из газообразных поллютантов, как уже отмечалось, наиболее важным агрессивным компонентом атмосферы является диоксид серы, существенные количества которого выбрасываются различными промышленными источниками [115] (рис. 8).

Интенсификации коррозии способствуют рост минерализации и подкисление атмосферных осадков и конденсирующейся влаги [112, 143]. Отмечается [160], что при наличии в атмосферном воздухе пыли и

других твердых веществ коррозия усиливается на незащищенных поверхностях, в то время как окрашенные испытываемые образцы обнаруживали большую стойкость. Авторами [205] установлена прямая связь интенсивности коррозии со степенью загрязнения атмосферы пылью (в состав которой входят сульфаты и хлориды) и диоксидом серы. Рост содержания оксидов серы в атмосферном воздухе от 5–788 до 150–200 мкг/м^3 увеличивал скорость коррозии многих металлов в десятки раз [31]. Рост концентраций SO_2 с 0,5 до 5 мг/м^3 на порядок увеличивал число питтингов и в 2–3 раза их глубину в алюминиевых сплавах. На металлургических заводах, отличающихся высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха, скорости коррозии конструкций из малоуглеродистой стали достигали 0,1–0,5 мм/год . В морской атмосфере

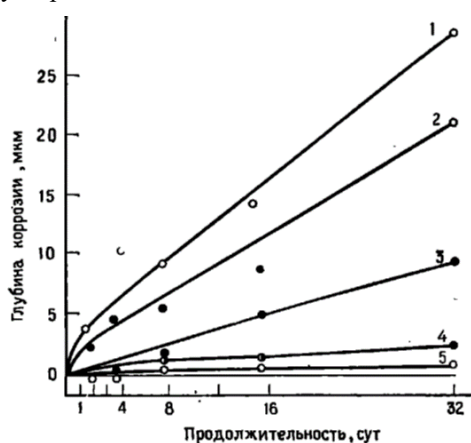


Рис. 8. Атмосферная коррозия цинка при относительной влажности 100% и различном содержании SO_2 (об. %): 1 – 0,50, 2 – 0,10, 3 – 0,05, 4 – 0,01, 5 – 0,00 [108].

скорость коррозии (при прочих равных условиях) относительно низкая, но в отличие, например, от сельских районов она в течение периода испытаний оставалась примерно постоянной. При экспозиции в морской атмосфере интенсивность разрушения металла сильно зависит от количества частиц соли (особенно хлоридов) или тумана, оседающих на его поверхности [92]. Например, скорость коррозии малоуглеродистой стали в морской атмосфере в Бриксэме и Калшоте

(Великобритания) составляла 0,053 мм/год и 0,079 мм/год соответственно, в Сингапуре – 0,015 мм/год , в Нигерии – 0,028 мм/год , в Нью-Джерси (США) – 0,084 мм/год [78]. В г. Мельбурне на испытательной станции, расположенной на расстоянии 25 м от моря, скорость коррозии стали была в 9 раз, а оцинкованного железа в 3,3 раза выше, чем тех же материалов на станции, удаленной от побережья на 250 м [55]. В особых случаях коррозия в морской атмосфере бывает очень сильной, особенно при наличии значительных количеств солей в воздухе и воздействии соленых морских брызг, когда активно проявляется точечная коррозия. Особое значение имеют условия экспозиции. Так, если направление и сила ветра таковы, что он захватывает и поставляет на металл большое

количество водяной пыли и брызг прибоя, то скорость коррозии обычно велика. Влияют на нее также дождь, влажность, температура, солнечное излучение, пыль, обрастание грибами, птичий помет. Обычно тропические морские условия более агрессивны, чем морские условия умеренной зоны (табл. 28). Количество и темпы осаждения хлоридов в морских (прибрежных) районах зависят от факторов, влияющих на перенос морской соли (от направления и скорости ветра, рельефа берегов и прибрежных районов, характера прибрежной растительности и др.).

Таблица 28. Коррозия материалов на основе железа в морской атмосфере [92]

Место проведения испытаний, расстояние от океана	Продолжительность испытания, годы	Скорость коррозии, мкм/год		
		Марте-новской стали	Углеродистой стали	Сварочного железа*
Кюр-Бич, Сев. Каролина, США, 25 м	1	800	1200	–
Дайтона-Бич Флорида, США, 90 м	1	231	–	–
Сэнди-Хук Нью-Джерси, США, Кюр-Бич,	1	84	–	–
Сев. Каролина, США, 250 м	1	66	41	–
Блок-Айленд, Род-Айленд, США	1,1	218**	69	–
Галифакс, Новая Шотландия	5	30	16	30
Окленд, Новая Зеландия	5	84	35	56
Плимут, Англия	5	208	52	119
Коломбо, Цейлон	5	455	439	279
Кристобаль, зона Панамского канала, 90 м	4–8	–	58	53

* Образцы испытывали одновременно с пластинками углеродистой стали.

** Высокочистое железо, содержащее 0,02% меди.

Климатические условия, свойственные тому или иному региону (виду атмосферы), в существенной степени определяют степень и длительность увлажнения поверхности металла. Например, для Прибалтики продолжительность периода увлажнения корродирующих металлических поверхностей составляет 3250 ч/год (этот район – с рассматриваемой точки зрения – наиболее коррозионно-опасный), а для Средней Азии существенно меньше – 750 ч/год (наименее опасный район) [157]. Еще более интенсифицирует коррозию техногенное загрязнение влажной атмосферы. Например, относительно одинаковые образцы одного сорта железа, находясь во влажной атмосфере промышленного района

Англии, потеряли в весе в 100 раз больше, чем в сухой субтропической атмосфере Египта [77].

В пределах Латвии по интенсивности проявления атмосферной коррозии в зависимости от уровня загрязнения воздуха и изменчивости климатических факторов в свое время было выделено пять климатических районов (табл. 29). В качестве показателей использовались климатические данные, определяющие длительность увлажнения поверхности металла, и данные о содержании в воздухе коррозионно-активных агентов (прежде всего сернистого ангидрида и ионов хлора). Во всех выделенных районах максимум потерь металла от коррозии приходился на осенне-зимний период.

Таблица 29. Климатическое районирование территории Латвии по интенсивности проявления атмосферной коррозии железа [14]

Район	Расположение	Глубина коррозии железа без применения защитных средств
I. Наиболее коррозионно-опасный	Прибрежные районы шириной 10–15 км на побережье Балтийского моря с двумя промышленно-приморскими подрайонами – Лиепайским и Вентпилским	До 150–240 мкм в год; особенно интенсивной является коррозия углеродистой стали; хромированные покрытия разрушаются в 2–3 раза быстрее
II. Коррозионно-опасный	Прибрежные районы шириной 7,5–10 км на восточном побережье Рижского залива; Рижский промышленный район	70–80 мкм в год; особенно интенсивной является коррозия углеродистой стали; хромированные покрытия разрушаются в 2–3 раза быстрее
III. Коррозионно-активный	Прибрежные районы шириной 3–5 км на западном и юго-западном побережье Рижского залива	
IV. Умеренно коррозионно-активный	Основные промышленные центры республики, кроме вошедших в I–3 районы	
V. Коррозионно-малоактивный	Сельские и лесные территории вдали от промышленных объектов. Два подрайона: а) Северо-Латвийская, Средне-Латвийская и Лубанская низменности, крайние юго-восточные районы; б) холмистые районы Курземской и Видземской возвышенностей	Не более 40–45 мкм

Имеющиеся данные позволяют считать, что наибольшие скорости коррозии в целом типичны для промышленной атмосферы, что в существенной мере обусловлено ее высокой загрязненностью различными газами и промышленной пылью (табл. 30). Например, в загородных районах скорость коррозии стальных предметов составляет обычно несколько микрометров в год, в городских районах она может быть в несколько раз больше и нередко достигает 100 мкм/год. В некоторых случаях (в промышленных районах и на специфических природных территориях) атмосферная скорость коррозии интенсифицируется сероводородом, который может эмитировать в атмосферу в результате биологического разложения сточных вод скотобоен, мясокомбинатов и т. д. Известны случаи, когда в результате воздействия сероводорода на свинцовые краски белый оксид свинца превращался в черный сульфид свинца. Судя по всему, загрязнение атмосферы этим соединением достаточно типично. В частности, по данным [4], в 1998–2007 гг. максимальные содержания сероводорода в воздухе достаточно стабильно превышали предельно-допустимые концентрации в 18 крупных городах нашей страны.

Таблица 30. Атмосферная коррозия некоторых металлов [138]

Металл	Скорость коррозии, мм/год			
	в сельской местности	в городе	в промышленной зоне	на морском побережье
Свинец	0,9–1,4	1,3–2,0	1,8–3,7	1,8
Кадмий	–	2–15	15–30	–
Медь	1,9	1,5–2,9	3,2–4,0	3,8
Никель	1,1	2,4	4–5,8	2,8
Цинк	1,0–3,4	1,0–6,0	3,8–19	2,4–15
Олово	–	1,5	–	–
Сталь	4–60	30–70	40–160	65–230

Считается, что существуют два типа механизмов, в соответствии с которыми вещества промышленных выбросов ускоряют коррозию металлов [15]. Первый механизм включает действие кислотных компонентов на корродирующие металлы с образованием оксидов или гидроксидов, например, Cu, Zn, Cd, Pb и последующим их переходом в основные или средние соли соответствующих металлов. Поскольку продукт коррозии представляет собой соединение, образованное катионом металла и анионом компонента промышленного выброса (сульфат-, нитрат- и хлорид-ионы), количество корродирующего металла может соответствовать лишь эквивалентному количеству анионов загрязняющих веществ, вступивших в контакт с поверхностью. Второй механизм, относящийся к коррозии конструкционной стали и железных предметов,

отличается от первого. Если в чистом воздухе, даже при повышенной влажности, железо корродирует медленно, то кислотные компоненты промышленных выбросов резко повышают скорость этого процесса. Коррозия приводит к образованию солей на поверхности железа, однако они гидролизуются с образованием гидроксидов (ржавчины и соответствующего аниона). При этом высвобождающиеся ионы ускоряют коррозию и оказывают повторное корродирующее воздействие. Следовательно, одна молекула может привести к коррозии значительно большего количества железа, чем то, которое соответствует ей по химическому эквиваленту. Важным является тот факт, что при высокой концентрации поллютантов в атмосфере они, как же отмечалось, могут увеличивать скорость коррозии даже при сравнительно низкой относительной влажности воздуха.

Атмосферная коррозия интенсивно протекает в условиях тропического климата, особенно в прибрежных районах, прежде всего, вследствие активирующего действия аэрозолей морской воды [33]. К тому же, как отмечает автор цитируемой работы, в условиях тропиков атмосфера отличается высоким содержанием паров воды, концентрация которых бывает близка к полному насыщению, и даже самое незначительное понижение температуры сопровождается конденсацией влаги. Известно также, что обильная роса часто выпадает в тропиках даже при сравнительно высокой температуре воздуха [202]. Например, в районе Гвинейского залива в среднем за год отмечается более 100 дней с росой [33]. Обобщение литературного материала и результаты собственных экспериментальных исследований в разных районах Вьетнама позволили автору [33] всесторонне рассмотреть проблему атмосферной коррозии в условиях тропического климата. В отличие от промышленных районов, где сернистый газ играет главную роль в увеличении скорости атмосферной коррозии металлов, в прибрежных тропических районах малая устойчивость металлических систем обычно связывается с активацией поверхности металлов солями морской воды, в основном хлорид-ионами. При наличии частиц хлористого натрия на поверхности процесс коррозии стали и цинка может происходить при влажности ниже критической. Хлориды активизируют анодный процесс растворения металлов. Активирующее действие их может проявляться еще и в том, что они способствуют вытеснению кислорода из сформировавшихся ранее продуктов коррозии с образованием хлоридов металлов, обладающих высокой растворимостью и низкими защитными свойствами. По мере удаления от берега моря и в соответствии с этим снижения уровня хлоридов в воздухе уменьшалась также и скорость коррозии стали. Основными факторами развития коррозии в тропиках являются: длительность увлажнения, температура, наличие пленок росы, дождя, за-

грязнение воздуха. Длительность существования адсорбционных и фазовых пленок электролита на металлах и соответственно вероятность ускоренного развития электрохимической атмосферной коррозии линейно зависит от изменения месячной влажности воздуха. Коррозия развивается в температурном интервале, определяемом средней месячной или годовой температурой с отклонением ± 5 или $\pm 10^{\circ}\text{C}$ соответственно, причем эффект влияния температуры на коррозию стали в тропиках перекрывается влиянием толщины пленки электролита (например, дождевой воды) и коррозионной активностью примесей в ней. Скорость коррозии стали для одной и той же продолжительности смачивания поверхности дождевой водой заметно больше в случае зимнего мелкоморосящего дождя, чем во время летнего ливневого дождя. В тропических районах Вьетнама скорость коррозии стали и цинка в зависимости от концентрации накопившихся в продуктах коррозии хлоридов подчиняется степенной зависимости, причем ускорение коррозии хлоридами уменьшается в ряду: сталь, цинк, кадмий. Во влажном тропическом климате при кратковременной экспозиции сталей и любом времени испытаний цинка и кадмия наблюдалась более интенсивная коррозия верхней поверхности образца металла, обращенной к небу, чем нижней, обращенной к земле. При длительной экспозиции (3–6 месяцев) углеродистая и низколегированная стали, в отличие от цинка и кадмия, интенсивнее корродируют на нижней, обращенной к земле, поверхности.

Достаточно давно установлена высокая корреляция между кислотными дождями и интенсивностью коррозии стали [109]. Обычно источником кислотных выпадений в атмосфере в основном являются следовые газы, содержащие серу и азот, в меньшей степени летучие органические соединения и органические кислоты [56, 62, 70, 154]. Техногенные потоки серы и азота уже вполне сопоставимы с их природными источниками, а по некоторым оценкам даже превышают последние (табл. 31, 32). Соединения серы, достаточно долго находящиеся в атмосфере, под действием содержащихся в воздухе окислителей способны превращаться в серную кислоту и(или) сульфаты. В свою очередь, оксид азота при взаимодействии с кислородом воздуха образует диоксид азота, который в результате реакции с радикалом гидроксида превращается в азотную кислоту. В конечном счете в результате влажного или сухого осаждения образовавшиеся соединения осаждаются в виде кислотных выпадений настилающую поверхность. Обычно сухие осадки содержат больше поллютантов, нежели влажные (табл. 33). Тем не менее соотношение сухих и влажных выпадений изменяется в зависимости от степени техногенной нагрузки, характерной для конкретного района. Как правило, в силу разных скоростей осаждения газообразных и твердых примесей в атмосфере соотношение между влажными и су-

хими осадками по мере приближения к менее загрязненным территориям растет в сторону влажных осадков. В отдаленных районах влажные осадки могут содержать большее количество примесей, чем сухие.

Таблица 31. Источники образования атмосферных соединений серы [154]

Источники	Количество выбросов	
	млн. т в год	%
Естественные:		
процессы разрушения биосферы	30–40	29–39
вулканическая деятельность	2	2
поверхность океана*	(50–200)	–
Техногенные	60–70	59–69
Всего	92–112	100

* Выделяемая океанами морская соль не влияет на кислотные дожди.

Таблица 32. Источники соединений азота, содержащихся в атмосфере [154]

Источники	Количество выбросов	
	млн. т в год	%
Естественные:		
- почвенная эмиссия	8	14
- грозовые разряды	8	14
- горение биомассы (частично антропогенное)	12	21
- прочие	2–12	4–21
Техногенные:		
- сжигание топлива	12	21
- транспорт	8	14
- промышленность	1	2
Всего	51–61	100

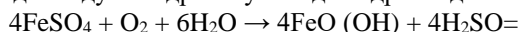
Таблица 33. Содержание соединений серы и азота в сухих и влажных выпадениях (Венгрия) [154]

Соединения	Выпадения, мг-экв/(м ² x год)		
	Сухие	Влажные	Всего
Серосодержащие	73	69	142
Азотсодержащие	46	24	70
Всего	119	93	212

Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что в последние годы кислотные дожди во многих районах мира активизируют коррозию металлов, зданий, памятников [154, 198, 209]. Например, в Китае кислотные дожди (рН < 5,6) выпадают на трети территории страны, что существенно интенсифицирует коррозию и наносит хозяйству страны значительный ущерб [214]. Трехлетние испытания образцов углероди-

стой стали на южной окраине Осло (15 станций, 165 образцов) свидетельствуют о том, что скорости коррозии различаются в 3 раза в зависимости от локальных концентраций поллютантов (в первую очередь, диоксида серы) и от кислотности дождей. Статистический анализ процессов коррозии металлов (г. Сент-Луис, шт. Миссури, США, сеть станций на расстоянии 5–44 км от центра города) показал, что темпы коррозии в основном определяются температурой и влажностью воздуха, скоростью ветра, концентрацией SO₂, общим количеством и кислотностью осадков [55].

Причиной коррозии, вызванной кислотными дождями, является увеличение концентрации иона водорода на металлических поверхностях, от количества которых в достаточно большой степени зависит окисление металлов. При воздействии на металлические изделия кислотных дождей и содержащихся в атмосферном воздухе газообразных поллютантов наиболее часто наблюдается равномерная коррозия, вследствие чего уменьшается толщина металлического листа. Считается, что в настоящее время в промышленных районах сернистый газ играет главную роль в увеличении скорости атмосферной коррозии металлов¹⁰. Особенностью реакции диоксида серы с поверхностью нержавеющей стали является ее автокаталитический характер, когда скорость адсорбции газа возрастает по мере протекания коррозионных процессов и повышения атмосферной влажности [55]. На поверхностях, пораженных ржавчиной, при относительной влажности воздуха 70% диоксид серы адсорбируется в коррозионном слое (в продуктах коррозии). Вступая в реакцию с водой, он переходит в сернистую кислоту, которая постепенно окисляется до серной кислоты. При исследовании действия топочных дымов обнаружено ускорение коррозии под действием мелкодисперсных частиц сажи, причем интенсивность коррозии повышается с увеличением степени дисперсности указанных частиц. При ржавлении сначала образуется сульфат двухвалентного железа, который с участием кислорода воздуха гидролизует до гидроксида:



Образовавшаяся кислота вступает в новый цикл. На границы раздела фаз металл/ржавчина сульфат-ионы образуют своеобразные «группы», которые медленно диффундируют в коррозионный слой. При коррозии железа формируются нерастворимые в воде соединения, которые создают защитную корку.

¹⁰ Как в свое время отметил В.И. Вернадский, «здесь сказывается чрезвычайное влияние культуры – главным образом каменноугольного и бурогоугольного отопления и химической промышленности. Так, значительная часть серы в виде SO₂ и SO₄ связана с горением угля... [24, с. 302].

Иначе протекает коррозия поверхности цинка и оцинкованного железа [55]. В атмосфере с невысокими влажностью и содержаниями диоксидов азота и серы в течение первого месяца эксплуатации на поверхности образуется пленка, основными компонентами которой являются оксид и гидроксид цинка. Потери массы металла при этом не наблюдается, поскольку указанные соединения плотно прилегают к поверхности и не смываются дождями. В дальнейшем структура окисленного слоя изменяется, часть соединений переходит в карбонаты и, реагируя с диоксидом серы, превращается в растворимый сульфат. Обе эти соли смываются дождем с поверхности, причем интенсивность смыва пропорциональна кислотности дождя. Реакция диоксида серы с оксидом и гидроксидом цинка при достаточном увлажнении протекает очень быстро, каждой растворившейся молекуле диоксида соответствует прореагировавшая молекула цинка. В экспериментах установлено, что скорость коррозии (по потере массы) зависит от скорости омывания поверхности воздушной смесью, от влажности поверхности и влажности воздуха, от кислотности поверхностной влаги. Таким образом, каждая молекула соединения цинка в коррозионном слое реагирует в отношении 1:1 с O_2 и в отношении 2:1 с катионом H^+ ; карбонаты цинка достаточно хорошо растворимы в дожде, имеющем рН 5,6 (за счет растворенного диоксида углерода). Непрерывный контроль состава влаги, стекающей с контрольных поверхностей оцинкованного железа, позволил количественно оценить влияние отдельных факторов: 30% карбонатов цинка из коррозионного слоя теряется в результате реакции с диоксидом серы с образованием сульфата и быстрого растворения в дожде, 20% – за счет реакции с катионами H^+ кислотного дождя и 50% – вследствие растворения самих карбонатов в дождевой воде.

Согласно [57], механизмы повреждения материалов под действием SO_2 и других оксидов серы обычно включают действие влаги и реакцию окисления до сульфатов. Один из механизмов, называемый «синдром кислотного дождя», заключается в том, что дождевая вода с кислотной реакцией попадает на поверхность предметов, поддающихся коррозии, в тех районах, где загрязнение воздуха не наблюдается. В данном случае в результате коррозии происходит разъедание поверхности и другие повреждения предметов, связанные с химическими изменениями. Второй механизм носит название «синдром кислотного газа». В этом случае растворение SO_2 и протекание химической реакции в пленке жидкости на поверхности материалов, подвергающихся воздействию, приводит к образованию кислоты и к повреждению предмета. Известен также «синдром кислотных частиц», при котором повреждение вызывается оседанием кислых частиц сульфатов или нитратов в отсутствие влаги. В настоящее время практически невозможно установить, какой

из названных механизмов является наиболее важным. Однако, поскольку высокое содержание SO_2 часто наблюдается в районах, в которых находится большое количество синтетических материалов (т. е. в городах), можно предположить, что повреждения в основном происходят по механизму «кислотного газа».

В 1960-х гг. в США осуществлялась 5-летняя программа по изучению коррозии металлов в 8 крупнейших городах страны [57]. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о наличии корреляции между средней концентрацией SO_2 в атмосфере и степенью коррозии для различных типов стали. Дальнейшие исследования показали, что степень коррозии эмалированной стали гораздо сильнее зависит от влажности, нежели от содержания SO_2 , особенно при тех его концентрациях, которые обычно характерны для городских районов. Наблюдения за атмосферной коррозией образцов эмалированной стали, выполненные на 57 станциях Национальной сети по отбору проб в 1964–1965 гг., позволили установить следующую эмпирическую зависимость, которая описывает повреждение экспонируемых объектов:

$$A = 325te^{[0,00275\text{SO}_2 - (163,2/\text{RH})]},$$

где A – глубина коррозии, мкм; t – время, годы; SO_2 – концентрация диоксида серы, мкг/м³; RH – средняя относительная влажность, %.

Скорость коррозии цветных металлов в загрязненной атмосфере изменяется в достаточно широких пределах, хотя обычно она ниже, чем скорость коррозии стали [57]. Тем не менее, как правило, наибольшие скорости их коррозии наблюдаются в районах с наиболее высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха. Для цинка лабораторные исследования позволили выявить специфическую (как отмечалось выше, усиливающую) роль SO_2 . На основе результатов обширных наблюдений атмосферной коррозии цинка, пластинки которого экспонировали в 8 городах США, было получено следующее эмпирическое уравнение для скорости коррозии:

$$y = 0,001028 (48,8/\text{RH})\text{SO}_2,$$

где y – скорость коррозии, мкм/год; RH – среднегодовая относительная влажность, %, SO_2 – концентрация диоксида серы, мкг/м³.

Испытания в специальных камерах различных металлов, которые обрабатывали диоксидом азота и аэрозолями азотной кислоты, показали наличие коррозионных процессов, аналогичных тем, которые протекают при действии диоксида серы [55]. Отличием является возникновение синергического эффекта. Установлено, что нитраты более гигроскопичны, чем хлориды или сульфаты. В связи с этим отложения нитратов на металлических поверхностях могут привести к снижению минимума влажности (критической влажности), при котором становится возможной электролитическая коррозия [57]. В атмосферных условиях NO_x

гидролизуются, образуя азотную кислоту, нитратные аэрозоли или пероксиацетилнитрат [207]. Есть сведения, что большая часть NO_x удаляется из атмосферы путем сухого осаждения в течение первых 24 часов, при этом наибольший вклад принадлежит HNO_3 . Скорость растворения гидроксидов металлов на корродирующей металлической поверхности синергически возрастает в смесях азотной, серной и муравьиной кислот [55]. Присутствие в атмосфере даже незначительных количеств азотной кислоты увеличивает интенсивность атмосферной коррозии различных металлов, особенно в теплых и сухих климатических условиях, но происходящие при этом процессы изучены слабо [88]. Еще раз отметим, что многие промышленные районы обычно характеризуются повышенной техногенной поставкой соединений азота в атмосферу [101].

Авторами [11] показано, что в общем случае основные факторы, определяющие скорости атмосферной коррозии, по-разному воздействуют на разные металлы. Так, в сельской местности скорость коррозии для активных металлов (железо, магний) значительно выше, чем для пассивирующих (кадмий, цинк, алюминий) (см. 1-ю строку в табл. 34).

Таблица 34. Сравнение скоростей коррозии металлов в различных атмосферных условиях за 1 год испытаний [11]

Соотношения*	Pb	Mg	Cu	Cd	Zn	Al
K_c^a , г/м ³	220	40	7,5	10	7	0,25
$K_c^a : K_c^b$	4	3,3	3,0	0,9	1,3	1,2
$K_p^a : K_p^b$	3,9	2,5	1,5	2,4	1,5	1,2
$K_p^a : K_c^a$	1,5	1,3	1,3	5	2,8	3,8
$K_{сп}^a : K_c^a$	1,1	0,7	3,3	1	2,5	18

* а – в открытой атмосфере; б – в жалюзийной будке; п – для коррозии в промышленном районе; с – для коррозии в сельском районе; сп – для коррозии в северном приморском районе.

В чистых районах скорости коррозии активных металлов в основном определяются климатическими условиями, прежде всего, продолжительностью увлажнения и температурой. Для пассивирующих металлов влияние климатических условий незначительно (см. 2-ю строку табл. 34). Загрязнение мало изменяет влияние климатических факторов на скорость коррозии активных металлов (2-я и 3-я строки табл. 34). Для кадмия значимость климатических условий резко возрастает, а для цинка и алюминия при загрязнении атмосферы практически не меняется. При наличии в атмосфере SO_2 происходит активация поверхности кадмия. Загрязнение атмосферы (SO_2 в промышленных районах и Cl^- на севере в приморском) по-разному влияет на скорость коррозии активных и пассивирующих металлов. Это видно из отношений скоростей

коррозии в открытой атмосфере в промышленном и северном приморском районах к скорости коррозии в сельской местности. Увеличение содержания SO_2 почти не влияет на активные металлы (4-я строка табл. 34), рост содержания Cl^- – также (5-я строка табл. 34). Указанные ингредиенты в несколько раз увеличивают скорость коррозии пассивирующих металлов. Особенно сильное влияние хлориды оказывают на алюминий, скорость коррозии которого в северном приморье почти в 20 раз больше, чем в сельской местности. Особое место занимает медь, скорость коррозии которой в незагрязненной атмосфере примерно такая же, как и для кадмия и цинка. Ионы хлора значительно ускоряют коррозию меди, сульфаты – практически не влияют на нее.

Атмосферная коррозия обычно проявляется в виде равномерного разъедания поверхности. У стальных изделий этот вид коррозии является почти единственным. Только в исключительных случаях, например, в морской атмосфере при значительном содержании в ней соленых брызг, на стали образуются питтинги (язвочки), сквозные отверстия; иногда в слабой форме наблюдается также межкристаллитное разрушение. У легких металлов, наоборот, часто возникает опасность межкристаллитной атмосферной коррозии. Атмосферные воздействия на лакокрасочные покрытия зависят не только от свойств самого покрытия, но и от свойств защищаемого материала, а часто от подготовки основания для окраски [138]. Здесь различают точечную сквозную коррозию, равномерную поверхностную коррозию, коррозию пятнами, подповерхностную коррозию, образование пузырей и трещин и другие явления.

2.2. Подземная коррозия

Подземная коррозия металлов в большинстве случаев (за исключением сухих грунтов) является разновидностью электрохимической коррозии, вызванной действием почвы, грунтов, почвенных и грунтовых вод [100, 131, 151]. Наиболее характерным катодным процессом в данном случае является кислородная деполяризация. Поставка кислорода к поверхности корродирующего металла осуществляется газообразной (воздух) или жидкой (электролит) фазой

Подземной коррозии (ее часто называют почвенной или грунтовой коррозией) подвергаются различные подземные коммуникации и сооружения, резервуары, сваи, опоры, нефтяные, газовые и водные трубопроводы, водопроводные и канализационные сети, кабели и т. д. Существенную проблему представляет износ водоподъемного оборудования водозаборных скважин в результате коррозионного воздействия подземных вод [197]. По данным [93], в России 56% подземных трубопро-

водов и металлических сооружений эксплуатируются в агрессивных грунтовых условиях, 33% – в слабоагрессивных и только 11% в условиях, не требующих активной антикоррозионной защиты.

В общем случае интенсивность проявления подземной коррозии зависит от коррозионной активности почв и грунтов, состава почвенных, грунтовых и подземных вод, жизнедеятельности микроорганизмов, наличия блуждающих токов. Коррозионная активность почв определяется [78, 100, 131, 138, 143]: 1) их структурой, гранулометрическим составом, пористостью (степенью аэрации), 2) влажностью (часто зависит от уровня грунтовых вод), 3) составом почвенно-грунтового электролита (наличием растворенных солей) и соответственно электропроводимостью, 4) кислотностью или щелочностью (значениями pH), 5) составом почвенной атмосферы, 6) присутствием соответствующих микроорганизмов (табл. 35, 36).

Таблица 35. Коррозионная активность грунтов и грунтовых вод по отношению к углеродистой стали в зависимости от их химического состава [131]

Степень коррозионной активности	pH	Содержание			
		серы, %	хлора, %	SO ₄ ²⁻ +Cl ⁻ в воде, мг/л	CO ₂ , мг/л
Низкая	6,5–8,5	< 1	< 1	< 0,02	0
Средняя	8,5–14	0,1–0,2	0,02–0,05	100–200	2
Повышенная	6–6,5	0,2–0,3	0,05–0,1	200–300	< 5
Высокая	< 6	> 0,3	> 0,3	> 0,1	> 5

Таблица 36. Коррозионная активность грунтов по отношению к углеродистой стали в зависимости от Eh [131]

Eh, В	Состояние грунта	pH	Коррозионная активность
0,5–0,4	Аэробный	> 6,5	Слабо агрессивная
	Аэробный	< 6,5	Агрессивная
0,4–0,1	Аэробный	Не ограничиваются	Средне агрессивная
	Аэробный		Повышенно агрессивная
Отрицательные величины	Анаэробный		Весьма агрессивная

Каждый из указанных параметров способен влиять на характеристики анодной и катодной поляризации металлов в почвогрунтах. Например, пористый грунт может дольше сохранять влагу или способствовать более интенсивной аэрации, а оба эти обстоятельства приводят к увеличению начальной скорости коррозии. Обычно сухие песчаные или известковые почвы с высоким электросопротивлением являются наименее коррозионоактивными. Наиболее коррозионноактивны – гли-

нистые и засоленные почвы с высокой электропроводностью. Повышенной коррозионной способностью отличаются почвы с тонким гранулометрическим составом, высокой кислотностью и высоким окислительно-восстановительным потенциалом. С ростом температуры скорость подземной коррозии металла увеличивается. Наиболее интенсивно

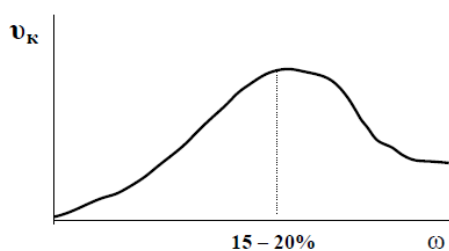


Рис. 9. Влияние влажности почвы (в % от максимальной влагоемкости) на скорость почвенной коррозии [2]: v_k – скорость коррозии, ω – относительная влажность почвы.

коррозионная активность почвы проявляется при ее влажности в пределах 15–20%; при увеличении влажности скорость коррозии заметно снижается вследствие затрудненной диффузии кислорода через почвенные капилляры, заполненные влагой (рис 9). Примерные скорости коррозии железа в различных почвогрунтах приведены в табл. 37. В качестве своеобразного интегрального показателя

потенциальной интенсивности коррозионной активности почвогрунтов, который учитывает в той или иной степени влияние многих факторов (особенно влажности, солености и пористости почв и грунтов), нередко используют их электропроводность (табл. 38).

Таблица 37. Скорость коррозии железа в различных грунтах [155]

Вид грунта	мм/год	г/(м ² в год)
Нейтральный	0,01–0,05	70–350
Коррозионно-активный	0,05–0,2	350–1400
Неаэрированный	0,1–0,4	700–2800

Таблица 38. Зависимость коррозионной агрессивности почвогрунтов от их электропроводности (Э) [2]

Э, Омм	< 5	5–10	10–20	20–100	> 100
Агрессивность почвы	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

Нейтральные почвы со слабым доступом воздуха благоприятствуют развитию бактерий, восстанавливающих соли серной кислоты и ускоряющих коррозию [77]. Известковые воздухопроницаемые почвы обыкновенно не вызывают коррозии, а почвы с высоким электросопротивлением не вызывают коррозии даже при ограниченном доступе воз-

духа. Во влажных, кислых или щелочных почвах коррозия может быть очень сильной. Почвы с высоким содержанием органических веществ или щелочные почвы, в которых содержание хлористых металлов и углекислых солей довольно высокое, вызывают коррозию меди. При эксплуатации, например, кабеля в условиях нейтральных почв и отсутствия заболочиваемости (песчаные грунты) коррозия металлических элементов кабелей продолжается и под полимерной оболочкой. В любом полимерном покрытии присутствуют ионы H^+ и OH^- , которые непосредственно участвуют в развивающемся процессе коррозии. Полимерная оболочка не является препятствием для их миграции. После разрушения слоя протекторной защиты процесс коррозии ускоряется. Глинистые, суглинистые, заболоченные почвы наиболее типичны для России и имеют, как правило, $pH < 7$, т. е. выраженный кислотный характер. Коррозия в таких условиях эксплуатации металлических изделий происходит значительно быстрее. Коррозия в грунтовой воде определяется составом последней. Наличие зерен песка придает коррозии равномерный характер [73]. Грунтовая вода в органических и насыпных грунтах, типичных для условий многих городов, почти всегда является агрессивной. Коррозия в грунтах одного и того же состава (при прочих равных условиях) обычно одинакова. Она особенно велика в торфяных и болотистых грунтах ($pH \sim 3$). Прогнозируется, что увеличение температуры многолетнемерзлых почв в арктической зоне повлечет за собой коррозию металлических емкостей и ускоренную мобилизацию отходов из местных источников [29].

Загрязненные сульфатами грунтовые воды, свойственные промышленным территориям, являются особенно химически активным по отношению к различным строительным конструкциям [56]. Высокие содержания в почвах и грунтах хлоридов, фосфатов, растворимых солей, сажи, обусловленные техногенным загрязнением, а также условия, открывающие доступ воды и воздуха, также увеличивают интенсивность подземной коррозии различных изделий из цветных сплавов [100]. Скорость коррозии в определенной мере зависит от глубины погружения металлических изделий в грунт (табл. 39). В данном случае значение имеет уровень грунтовых вод и его сезонные колебания. В ряде случаев при проведении испытаний скорости общей коррозии стальных пластинок достигали высоких величин: 0,068 мм/год (США), 0,035 и 0,050 мм/год (Великобритания); скорости питтинговой коррозии были еще выше: 0,25 мм/год (американские данные) и 0,30 мм/год (британские данные) [78]. По данным Национального бюро стандартов США [155], исследовавшего коррозию различных металлов в 95 типичных грунтах во всех штатах, скорость коррозии образцов труб (исследования от 12 до 17 лет с интервалами испытания образцов через два года)

изменялась от 0,01 до 0,1 мм в год. По данным ВНИИСТ, средняя скорость коррозии углеродистой трубной стали в различных грунтах нашей страны составляет 0,2 – 0,44 мм/год, максимальное значение ее достигает 2 мм/год [155].

Таблица 39. Скорость подземной коррозии малоуглеродистой стали в зависимости от глубины погружения [78]

Место	Вид грунта	Скорость коррозии, мм/год, на глубинах, м (период испытания 5 лет)	
		1,37	0,61
Бенфлит	Лондонская глина	0,0185	0,0361
Готэм	Мергель кейпера	0,0132	0,0094
Питси	Аллювий	0,0353	0,0284
Ротэмстэд	Глина с кремнеземом	0,0201	0,0213

Интенсивность коррозии многих металлов неодинакова при различных значениях pH среды [97]. Так, для благородных металлов (Ag, Au, Pt) характерна высокая коррозионная стойкость независимо от pH среды. Медь и марганец являются малостойкими в кислых средах, скорость их разрушения при низких значениях pH велика, причем в этом случае легко выделяется водород, а продукты коррозии растворимы. Для амфотерных металлов (Zn, Sn, Al, Pb), устойчивых в нейтральных средах, коррозия ускоряется не только в кислой, но и в щелочной среде, поскольку их гидроксиды образуют в щелочной среде растворимые соединения. К металлам, устойчивым в кислотах, но нестойким в щелочах, относятся Mo, Ta, W; Ni и Cd устойчивы в щелочных средах, но неустойчивы в кислых. Подземная коррозия железа и стали нередко в значительной степени определяется активностью различных микроорганизмов, особенно в анаэробных условиях (влияние сульфатредуцирующих бактерий). Одним из конечных продуктов коррозии является сульфид железа, наличие которого служит характерным признаком деятельности указанных бактерий [78].

Отмечается, что металлы из образующихся коррозионных продуктов способны поступать в грунтовые воды [188]. Исследования почвенной коррозии, выполненные в Швеции на специальных испытательных площадках, расположенных в различных районах страны, показали, что в половине случаев скорость коррозии испытуемых металлических панелей была выше спустя 2–3 года, чем после первого года экспонирования (Vinka, Samitz, 1996, 2003, цит. по [199]). После 4–7 лет экспонирования скорость коррозии снизилась и в целом была значительно ниже, нежели в первые годы (табл. 40). Как видим, скорость коррозии для разных металлов была различной (для цинка наиболее высокой во всех

типах грунтов). С глубиной скорость коррозии, как правило, заметно снижалась (для цинка – в меньшей степени), что объяснялось более низким содержанием органического вещества и более низкой катионообменной емкостью. Наиболее низкие скорости коррозии характерны для песчаных грунтов. Коррозионность цинка в почвенном профиле сильно зависела от pH (более высокая в кислых торфяных и илисто-глинистых почвах) [199].

Таблица 40. Среднее значение скорости почвенной коррозии (мкм/год) после 7-летнего экспонирования металлических панелей на испытательных площадках с разными типами грунтов

Металл	Глубина	Лаха (торф)	Линнчепинг (песок)	Гетебург (илистая глина)	Ска (илистая глина)	Рида (глина)
Медь	0,7 м	< 0,1	0,5	2,2	3,3	0,7
	1,7 м	< 0,1	0,5	0,5	0,3	0,1
Цинк	0,7 м	22	1,2	13	9,0	11
	1,7 м	20	4,5	9,6	9,9	6,5
Свинец	0,7 м	1,7	0,2	3,6	6,6	1,2
	1,7 м	0,9	0,2	0,5	0,6	0,3

По данным испытаний, выполненных в Великобритании, глубина проникновения коррозии (в сталь) была примерно пропорциональна времени пребывания опытного образца в почве [78]. Испытания, проведенные в США, указывают на то, что с течением времени скорость подземной (как общей, так и питтинговой) коррозии малоуглеродистой стали замедляется (рис. 10). Возможно, что в данных экспериментах не совсем адекватно учитывалась роль различных типов почв, тем более, что в последнем случае приводятся усредненные (по 16 видам почв) результаты.

В промышленно-урбанизированных районах возникает коррозия вследствие блуждающих электрических токов, попадающих в грунты от внешних источников и вызывающих в металлических конструкциях коррозию в местах выхода из металла в почву или воду. Основными источниками блуждающих токов в почвогрунтах являются электрофицированные железные дороги постоянного тока, трамвай, метрополитен, шахтный электротранспорт, линии электропередач постоянного тока по системе провод – земля. Наибольшие разрушения блуждающие токи вызывают в тех местах подземного сооружения, где ток стекает с сооружения в землю (так называемые анодные зоны) [151]. Ток, уходящий из металла в почву, поляризует участок металла анодно и вызывает коррозионное разрушение рельса и подземной металлической коммуникации. Место входа тока из почвы в металл является катодной зоной.

Блуждающие токи могут иметь радиус действия в несколько километров, причем ток в 1 ампер за год окислит несколько десятков килограммов [2]. Потери железа от коррозии блуждающими токами составляют 9,1 кг/А в год. При наличии блуждающих токов в грунте или токов длинных линий в трубопроводах может возникать сквозная коррозия [138]. На электрифицированных железных дорогах, выполняющих более 60% общего объема железнодорожных перевозок, в результате электрокоррозии (утечки блуждающих токов) наблюдается интенсивное разрушение металлических и железобетонных конструкций (трубопроводов, опор, кабелей, мостов, рельсов и других объектов) [97]. Как правило, в разных регионах, в зависимости от климатических условий, типов грунтов, а так же наличия блуждающих токов, скорость коррозии, например, металлических элементов кабелей разная.

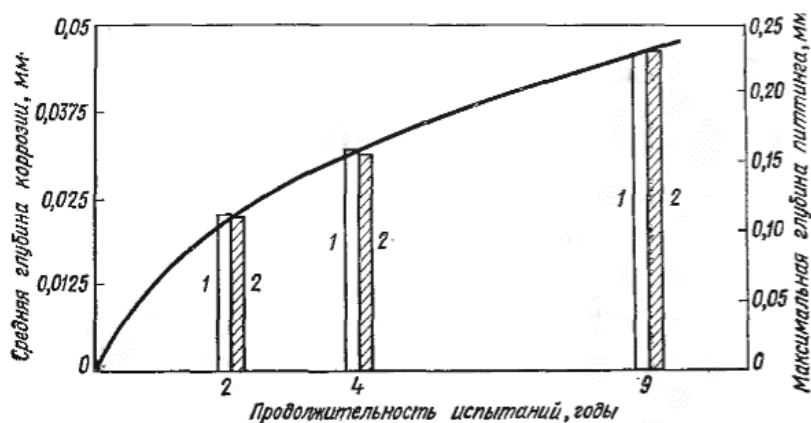


Рис. 10. Коррозия малоуглеродистой стали в зависимости от времени пребывания в почве [78]. 1 – скорость общей коррозии, 2 – скорость питтинговой коррозии; среднюю глубину коррозии вычисляли по потерям массы; результаты усреднены по 16 видам почв.

Для промышленно-урбанизированных территорий характерно интенсивное химическое, бактериальное и тепловое загрязнение грунтовых и подземных вод [141, 142, 164, 173]. Так, в пределах промышленных городов и зон их влияния часто формируются грунтовые и подземные воды сульфатного и хлоридного типа с повышенной и высокой минерализацией (от 0,3 до 88,4 г/л), с высоким содержанием растворенных газов техногенного происхождения (чаще всего представлены углекислотой и сероводородом), разного рода органических соединений, нитратов, аммонийного азота и многих других поллютантов. Все это в существенной степени изменяет гидрогеохимические условия и может

заметно увеличивать агрессивность и коррозионную активность почвенных, грунтовых и подземных вод. В местах складирования бытовых и промышленных отходов (особенно на свалках и полигонах) формируется так называемый свалочный фильтрат, обладающий чрезвычайно специфическим химическим составом и высокой агрессивностью по отношению к различным материалам.

Следует отметить, что почвы обладают определенной способностью оказывать корродирующее воздействие на металлические сельскохозяйственные орудия, что определяет поставку Fe, Cr, V, Ni, Zn в агроландшафты [8, 168]. В городах техногенное воздействие обуславливает изменение химического состава почв (глубиной нередко до 1 м) и определяет их пространственную неоднородность в пределах небольшого по площади участка территории. Для почв промзон характерно увеличение количества глинозема, соединений железа, кальция, магния, органических веществ, фтора, тяжелых металлов и уменьшение содержания кремнезема [166, 175, 186]. Города отличаются выраженной пестротой кислотно-щелочных условий почвенного покрова (рН почвенного раствора меняется от 4,2 до 8,5), изменениями состава почвенного поглощающего комплекса обычно (доминируют Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствует Na^+), отмечается общее увеличение емкости поглощения (до 40 мг-экв/100 г и более, нередко до 190) [118]. Применение противогололедных препаратов обуславливает развитие процессов засоления почв, способствует увеличению минерализации почвенного раствора, росту содержания в нем различных органических веществ. Рассол, образующийся в результате таяния снега или льда под действием противогололедных препаратов, оказывает негативное воздействие на металлические и железобетонные конструкции [125]. Например, новые противогололедители на основе ацетата калия и формиата натрия, использовавшиеся на военных аэродромах Норвегии, оказались коррозионно-агрессивными к кадмиевым покрытиям и фрикционным углерод-углеродным материалам [63]. В целом, безусловно, коррозионная агрессивность почв и грунтов в пределах промышленно-урбанизированных территорий заметно увеличивается.

2.3. Подводная коррозия

Подводная коррозия (коррозия в воде) металлов принципиально отличается от других случаев разрушения металлических изделий и конструкций тем, что первостепенное значение здесь приобретает фактор времени, поэтому процессы обычно второстепенного характера из-за длительности их действия становятся нередко основными, определя-

ющими коррозию [138, 191]. Явление подводной коррозии специфично еще и потому, что в случае коррозии металлов не наблюдается заметного выделения водорода. Изменения металлических материалов при подводной коррозии в большинстве случаев первоначально являются результатом медленно протекающих химических реакций, среди которых процессы окисления (воздействие кислорода) и растворения играют решающую роль. При одновременном действии на металлы этих процессов, проходящих с разной интенсивностью и скоростью, дополнительно появляются электрохимические эффекты, которые ведут к частичному ускорению или замедлению коррозии. Микроорганизмы (а также различные представители перифитона) в процессе своей жизнедеятельности также могут либо замедлять, либо интенсифицировать реакции окисления, а следовательно и процессы растворения металлов.

Подводная коррозия достаточно широко распространена и нередко вызывает разрушения, приводящие к полной потере металлических конструкций и изделий. В зависимости от свойств воды различают коррозию в питьевой воде, в хозяйственной воде, в горячей воде, в соленой воде (минеральные воды, морская вода, сточные воды и пр.), в талой воде. Очень часто особо выделяют морскую коррозию, которая возникает под действием морской воды и в естественных условиях является одним из наиболее распространенных видов подводной коррозии.

В морской воде коррозии подвержены оборудование и сооружения военно-морского, транспортного и промышленного флотов, портов и предприятий судостроения, береговых электростанций и опреснительных установок, морской добычи нефти, газа и полезных ископаемых. Условия развития и проявления морской коррозии различны в атмосфере выше зоны брызг и прибрежной полосы, в зоне брызг, зоне прилива, на малых глубинах, на глубинах континентального шельфа и в зонах ила [92, 151, 191]. Морская коррозия по своему механизму является электрохимической коррозией, поскольку морская вода представляет собой раствор многочисленных солей, содержащий также живые и разлагающиеся организмы. Характер и скорость коррозии определяются совокупностью химических факторов: общая соленость, pH, концентрация растворенных газов (прежде всего, O_2 , H_2S , SO_2 и CO_2), хлоридов, сульфатов, карбонатов. Из физических факторов наибольшее влияние оказывают температура и давление, скорость движения воды или воздуха, наличие в воде взвешенных (особенно илстых) частиц, пузырьков воздуха. К биологическим факторам относятся обрастания поверхности металлических конструкций бактериями, растительными или животными организмами (так называемый перифитон), с чем может быть связано изменение (нередко динамичное) у поверхности значений pH, концентраций O_2 , H_2S , CO_2 , других химических соединений (табл. 41, 42).

Различают следующие виды морской коррозии: контактная – получает сильное развитие при соединении двух различных металлов, поскольку морская вода является хорошим электролитом; щелевая – представляет наибольшую опасность в условиях полного погружения и в зоне брызг; питтинговая – на локализованных участках поверхности металла; струевая – при движении воды, особенно при высоком содержании в воде взвешенных веществ; кавитационная коррозия [92, 151].

Таблица 41. Факторы, влияющие на коррозию металлов в морской воде [92]

Химические	Физические	Биологические
Растворенные газы ¹ Кислород Диоксид углерода Химическое равновесие ² Соленость рН Растворимость карбонатов	Скорость ³ Пузырьки воздуха Взвеси Температура ⁴ Давление	Обрастания ⁵ Организмы с твердыми раковинами Организмы без твердых раковин Деятельность растений Выделение кислорода Поглощение CO ₂ Деятельность животных Поглощение кислорода Выделение CO ₂

¹ Концентрация кислорода – основной фактор, ускоряющий коррозию. ² Тенденция к образованию защитного осадка карбонатного типа возрастает с повышением рН. ³ Возрастная скорости движения воды способствует усилению коррозии, особенно при наличии в воде взвеси. ⁴ Повышение температуры усиливает коррозию. ⁵ Обрастание может уменьшать скорость коррозии, но иногда способствует развитию локальной коррозии.

Широко применяемым в морских условиях конструкционным материалом является обычная (углеродистая) нелегированная сталь. Иногда используют чугун, сварочное и технически чистое железо. Сейчас применение находят низколегированные стали, обладающие повышенной прочностью, что связано с образованием на их поверхности мелкозернистой пленки продуктов коррозии с хорошей адгезией к металлу [92]. Срок службы детали конструкции, изготовленной из такой стали, может почти в 5 раз превосходить продолжительность эксплуатации детали из углеродистой стали. Многие высокопрочные низколегированные стали обладают высокой стойкостью в зоне брызг. Покрытия, нанесенные на поверхность низколегированной стали, сохраняются дольше, чем на подложке из углеродистой стали. Для стали и других материалов на основе железа характерны заметные различия в поведении при экспозиции в разных зонах. Углеродистая сталь быстро разрушается в зоне брызг и прилива, где скорости коррозии могут быть на порядок выше, чем при полном погружении. Обильный приток кислорода и постоянное смачивание металла водой делают эту зону наиболее агрессивной из всех морских сред (скорость коррозии до 1,3 мм/год).

Таблица 42. Классификация типичных морских коррозионных сред [92]

Зона	Характеристика среды	Коррозионное поведение стали
Атмосфера (выше зоны брызг)	Ветер приносит частицы соли. Коррозия зависит от высоты над водой, скорости и направления ветра, выпадения росы и дождей, температуры, солнечного облучения, времени года, наличия пыли, степени загрязнения воздуха	Укрытые поверхности могут корродировать быстрее, чем полностью открытые всем атмосферным воздействиям. Дождь может полностью смывать соль с поверхностей, обращенных кверху. Для стали особенно опасны смешанные отложения коралловой пыли с морской солью. Обычно скорость коррозии быстро падает с удалением от берега вглубь суши
Зона брызг	Поверхность металла влажная, хорошо аэрированная. Обрастания морскими организмами нет	Наиболее агрессивная зона для большинства металлов, в том числе стали. Сохранность защитных покрытий поддерживать труднее, чем в других зонах
Зона прилива	Возможно обрастание морскими организмами до отметки полной воды. В гаванях с загрязненной водой на поверхности металла может присутствовать нефтяная пленка. Кислорода обычно достаточно много	Поверхность стали может служить (при хорошей аэрации) катодом и получать защиту за счет коррозии участков, расположенных ниже зоны прилива (в случае сплошной стальной сваи). Отдельные стальные пластинки корродируют довольно сильно. Пленка нефтепродуктов на поверхности металлов может уменьшать коррозию
Малые глубины (вблизи поверхности и около берега)	Морская вода обычно насыщена кислородом. Важную роль могут играть загрязнения, отложения, обрастание морскими организмами, скорость движения воды и т. д.	Скорость коррозии может быть выше, чем в морской атмосфере. Известковые отложения образуют катодные участки поверхности. Обычно обрастание морскими организмами ограничивает приток кислорода к поверхности металла и уменьшает коррозию
Глубины континентального шельфа	Обрастания водорослями нет, а раковинами уменьшается с удалением от берега. Кислорода меньше, чем на мелководье. Понижение температуры	Скорость коррозии по сравнению с предыдущей зоной снижается.
Большие глубины	В Тихом океане концентрация O_2 на глубине меньше, чем у поверхности; в Атлантике эта разница невелика, температура $\sim 0^\circ C$, скорость движения воды очень мала, pH ниже, чем у поверхности	Коррозия стали обычно меньше, чем в более высоких слоях воды. При равных площадях поверхности поляризация стали связана с большим износом анода, чем в приповерхностных водах. Образование защитных минеральных отложений менее вероятно
Зона ила	Часто присутствуют бактерии, например, сульфатвосстанавливающие. Донные отложения могут иметь различную природу и свойства	Ил обычно коррозионно-активен, изредка инертен. Возможно образование гальванических пар аэрации. Частично погруженные в ил пластинки быстрее разрушаются со стороны ила. Важна роль сульфидов. Для катодной поляризации погруженных в ил частей конструкций требуется меньший ток, чем в морской воде

Средняя скорость общей коррозии на среднем уровне прилива в Тихом океане вблизи Зоны Панамского канала составила для стали, 0,069 мм/год, для сварочного железа – 0,036 мм/год [62]. На нефтепромыслах Каспия скорость коррозии свай в зоне периодического смачивания и высыхания электролита достигала 0,5–0,6 мм/год [112]. Скорость питтинговой коррозии в аэрированной морской воде в стальных судовых трубопроводах – до 1,3 мм/год. По сведениям, приводимых в [208], наибольшая скорость морской коррозии наблюдается в зоне воздействия брызг – 0,4 мм/год, в зоне прилива она составляет 0,25, в зоне погружения – 0,2, в зоне ила – 0,1, в воздушной зоне – 0,1 мм/год.

Своеобразно коррозионное поведение стали и железа в условиях полного погружения металлических конструкций в морскую воду (табл. 43, 44). Считается, что на больших глубинах скорость коррозии углеродистых сталей обычно ниже, чем в приповерхностных слоях воды. В условиях полного погружения конструкций в морскую воду развивается питтинговая коррозия, причем средняя глубина питтинга составляет от 0,46 до 3,75 мм, а средняя скорость коррозии, рассчитанная по потерям массы, оценивается в 56 мкм/год [92]. Поскольку коррозионное поведение стали определяется катодными процессами, то существенное влияние на темпы коррозии могут оказывать любые факторы, изменяющие скорость притока кислорода к металлической поверхности. Как правило, в течение нескольких месяцев на поверхности стали образуется слой ржавчины, возникают известковые отложения или происходит обрастание морскими организмами. Все это создает барьер, препятствующий доступу кислорода к поверхности металла. Быстрый или турбулентный поток морской воды может смывать защитные отложения (или препятствовать их образованию), тем самым облегчая и ускоряя доставку кислорода к катодным участкам поверхности. В результате создаются условия для значительного возрастания скорости коррозии на анодных участках.

В морской среде наиболее сильно проявляется коррозия незащищенной стали, особенно в тех случаях, когда металл периодически подвергается смачиванию или обрызгиванию соленой водой [77]. Скорость коррозии меди в морской воде обычно равномерная, составляет примерно около 0,005 см/год и в значительной степени зависит от интенсивности диффузии кислорода к металлической поверхности. Скорость коррозии никеля в движущейся морской воде – 0,013 см/год, стали и железа колеблется в пределах 0,0025–0,0196 см/год. Считается, что средняя скорость коррозии может быть принята в 0,012–0,013 см/год (25 мг/дм²/сут). Скорость коррозии алюминиевых сплавов в морской воде, по данным 10-летних испытаний, изменялась от 0,10 мм до сквозной (при толщине испытываемого образца 6,4 мм) [121, 122]. С глубиной

коррозия обычно существенно ускорялась. Контакты алюминиевых сплавов с другими металлами также способствовали усилению коррозии (особенно при контакте с медью). В целом в морской воде биметаллическая коррозия алюминиевых сплавов существенно выше, нежели в морской атмосфере

Таблица 43. Факторы, влияющие на коррозию углеродистой стали при погружении в морскую воду [92]

Фактор	Влияние на железо и сталь
Хлор-ион	Очень агрессивен по отношению к материалам на основе железа. Сталь и другие подобные материалы не пассивируют
Электропроводность	Высокая электропроводность позволяет действовать анодам и катодам, находящимся на больших расстояниях друг от друга, тем самым увеличивая коррозию. При этом суммарное разрушение может быть гораздо больше, чем для такой же конструкции в пресной воде
Кислород	Коррозия стали лимитируется в основном катодными процессами восстановления кислорода; повышение концентрации кислорода усиливает коррозию
Скорость	С возрастанием скорости течения коррозия усиливается. Движущаяся морская вода может разрушать слой ржавчины и усиливать приток кислорода. Ударное воздействие воды ускоряет разрушение металла. Кавитация обнажает свежую поверхность стали и тем самым усиливает коррозию
Температура	Повышение температуры способствует ускорению коррозии. Нагрев морской воды может приводить к выпадению защитного осадка или уменьшать концентрацию кислорода
Обрастания	Организмы, имеющие твердую оболочку, замедляют коррозию, ограничивая доступ кислорода к металлу. Бактерии иногда принимают участие в коррозионных реакциях
Механические нагрузки	Циклические напряжения иногда ускоряют разрушение корродирующего стального элемента конструкции. В определенных условиях разрушению металла способствуют и растягивающие напряжения, близкие к пределу текучести
Промышленные загрязнения	Сульфиды, обычно присутствующие в загрязненной воде, значительно усиливают коррозию стали. В то же время пониженная, как правило, концентрация растворенного кислорода в загрязненных водах может способствовать уменьшению коррозии
Взвешенные частицы	Эрозия поверхности стали под действием потока морской воды, содержащей взвешенные твердые частицы, значительно ускоряет коррозию
Поверхностные пленки	Наличие на поверхности ржавчины и минерального осадка (соли кальция и магния) затрудняет диффузию кислорода к катодным участкам и замедляет коррозию

Таблица 44. Коррозионное поведение малоуглеродистой стали в морской воде в условиях полного погружения [92]

Место	Продолжительность испытаний, годы	Скорость коррозии, мкм/год
Остров Харбор (Северная Каролина, США)	3,3	53
Кюр-Бич (Северная Каролина, США)	7,5	102
Санта-Барбара (Калифорния, США)	23,6	32–44
Тихий океан вблизи Зоны Панамского канала	16	69
Сан-Диего (загрязненная морская вода)	1,5	56

Считается, что коррозия металлов и сплавов в морской воде (при прочих равных условиях) обычно мало отличается в разных частях света [77]. Судя по всему, факторы, от которых зависят скорость и интенсивность коррозии, изменяются таким образом, что они компенсируют друг друга. Например, высокая температура воды, способствующая росту скорости коррозии, одновременно содействует развитию известковых отложений и организмов, задерживающих коррозионный процесс.

Интенсификации коррозии подводных опор мостов и других металлических конструкций в водоемах способствует техногенное закисление вод, свойственное многим регионам. Следует отметить, что в промышленно-урбанизированных районах техногенное воздействие обуславливает формирование своеобразной геохимической обстановки в водных объектах (особенно в малых реках) [162, 167, 169, 171, 178, 179], что может еще более интенсифицировать коррозионные процессы. Поверхностные воды здесь отличаются повышенными содержаниями главных ионов и нарушением количественного природного соотношения между ними. Увеличение их содержаний приводит к росту минерализации поверхностных вод. Повсеместно наблюдается переход наиболее распространенных и(или) типичных для данного природного региона вод со средней минерализацией в воды с повышенной и даже с высокой минерализацией (т. е. в солоноватые воды). Появляются очень редко встречающиеся в природе поверхностные гидрокарбонатные воды (часто с концентрацией гидрокарбонатов более 250 мг/л) с минерализацией более 1000 мг/л, а также воды с минерализацией более 10000 мг/л и содержанием HCO_3^- менее 10 мг/л при значительном преобладании концентраций натрия и калия. В составе вод уже заметно доминируют натрий, сульфаты, хлориды. Еще более значительный рост содержаний (по сравнению с естественными условиями) наблюдается для соединений биогенных элементов (особенно азота и фосфора). Изменение режима главных ионов сопровождается преобразованием исходного (зонального) химического состава речных вод, что обуславливает резко

выраженную пространственную мозаичность геохимического облика водотоков («гидрохимическую пестроту»), когда в пределах относительно однородного в ландшафтно-геохимическом отношении сравнительно небольшого по площади участка водосборного бассейна возможно одновременное существование речных вод разного химического класса, вида и типа. Загрязненные речные воды отличаются высоким общим содержанием разнообразных органических веществ и высокой мутностью. Для зон техногенного загрязнения типично широкое развитие термофикации вод; характерна в основном слабощелочная среда, но залповые сбросы сточных вод, половодья и паводки могут сопровождаться заметными изменениями показателя pH. Для состава речных вод в зонах загрязнения характерна резкая неоднородность распределения содержаний многих химических элементов и их соединений, проявляющаяся не только в пространственном, но и во временном (в интервалах наблюдения «часы-сутки-сезон») аспектах. Это определяет очень динамичный, изменчивый характер геохимических условий в водных объектах. В горнопромышленных и горнорудных районах особое значение имеет поступление (отвод, сброс) значительных объемов кислых шахтных и рудничных вод, что может существенно снижать pH поверхностных (речных) вод¹¹ и тем самым интенсифицировать процессы коррозии [98, 176]. Сточные воды обогатительных фабрик и металлургических предприятий, кроме рудных и сопутствующих элементов, содержат также в значительных количествах нефтепродукты и компоненты агентов флотационного обогащения, среди которых, например, сернистый натрий, различные органические и неорганические кислоты, цианиды и многие другие соединения.

Кроме того, в настоящее время в реках (особенно малых и средних) промышленно-урбанизированных территорий формируется особый вид речных отложений – техногенные илы, которые по своему морфологическому облику и физическим свойствам резко отличаются от фонового руслового аллювия [163, 165, 170, 176] и характеризуются очень специфичным составом иловых вод [184]. Важнейшими свойствами техногенных илов, обладающих в местах наибольшего накопления определенной стратификацией, обусловленной условиями их накопления и вторичными преобразованиями, являются темно-серый или черный цвет, специфический (химический, фекальный, иногда сероводородный) запах, преимущественно вязкотекучая или мягкопластичная

¹¹ Как подчеркивал В.И. Вернадский, «особый тип вод, близких к рудничным, представляют воды каменноугольных копей, связанные с процессами образования сульфатов при разложении железных колчеданов, находящихся в этих копиях» [25, с. 454].

консистенция, высокие содержания тонких частиц и органического вещества. В основной своей массе техногенные илы обладают липкостью и пластичностью, что свидетельствуют о наличии значительных сил молекулярного притяжения между слагающими их частицами, обуславливающих, в свою очередь, связность и повышенную устойчивость отложений к размывающему действию водного потока, а также малую величину скорости фильтрации через их (особенно нижнюю) толщу. Как правило, илы при изъятии их трубчатым буром сохраняют свою структуру, а при высыхании – приданную им форму. Природа липкости и пластичности, способствующих увеличению связности основной массы илов, в существенной мере связана с присутствием в них коллоидных пленок, различных («техногенных») органических веществ (нефтепродуктов, синтетических масел, полициклических ароматических углеводородов и их производных, синтетических поверхностно-активных веществ и др.), жиров, азотистых соединений, а также волокнистых частиц. Илы отличаются чрезвычайно высокими концентрациями многих химических элементов, особенно тяжелых металлов. Указанные свойства относительно стабильны как в толще илов, мощность которых изменяется от 0,2–0,5 до 2–3,5 м, так и на значительной протяженности (многие десятки километров) русла. Деструкция органического вещества, присутствующего в значительных количествах в техногенных илах, интенсифицирует процессы газообразования (CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S , CH_4) в загрязненных водотоках. Образование газов в донных отложениях приводит к изменению физико-механических и химических свойств последних, увеличивает их эколого-токсикологическую опасность, влияет на поведение целого ряда химических элементов, в том числе, тяжелых металлов, изменяет газовый режим водотоков в зонах техногенного загрязнения. Техногенные илы при длительном контакте оказывают раздражающее воздействие на кожу рук и разъедающее действие на резину (перчатки, сапоги, лодку). Есть все основания считать, что техногенные илы при относительно длительном контакте способны также оказывать корродирующее действие на различные подводные объекты (опоры мостов, трубопроводы и т. д.).

2.4. Биокоррозия

Биологическая коррозия (биокоррозия) вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металлы как питательную среду или выделяющих в ходе своей жизнедеятельности продукты, разрушающие металлические поверхности [7, 35, 65]. Особенно значительный ущерб биокоррозия наносит в нефте- и газодобы-

вающей промышленности (около 70% всех коррозионных разрушений), трубопроводному транспорту, морскому флоту, средствам связи и водоснабжения [86, 138, 157]. Она довольно часто встречается и обычно протекает совместно с атмосферной, подводной или подземной, причем биоповреждениям подвергаются самые различные поверхности (металлические, пластмассы, смазки и т. п.) [65]. Бактериальная коррозия способна протекать при pH от 1 до 10,5 и температуре 6–40°C при наличии различных органических и неорганических веществ, а также при воздействии электромагнитных полей и радиоактивных излучений [63]. Как отмечалось выше, более 50% случаев атмосферной коррозии связано главным образом с воздействием на металл бактерий или грибов, которые не только инициируют, но и интенсифицируют коррозионные процессы [34]. В частности, по данным [63], микроорганизмы способны значительно изменять электрохимические свойства углеродистой стали и тем самым увеличивать скорость коррозии более чем в два раза. Многие бактерии способны непосредственно разрушать различные материалы. Поскольку в большинстве случаев коррозия вызывается микроорганизмами (бактериями, грибами, водорослями, дрожжами), то этот вид разрушения металлов нередко называют микробиологической коррозией; особо выделяют микологическую (грибную) коррозию.

Согласно обобщению [65], микроорганизмы могут вызывать или изменять коррозионный процесс следующим образом: 1) путем воздействия на кинетику электродных реакций, 2) в результате образования метаболитов, обладающих электродными свойствами (неорганические и органические кислоты, CO₂, H₂S), 3) посредством изменения поверхности раздела металл/электролит с образованием участков, содержащих повышенное количество оксидов. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуются продукты обмена веществ (минеральные и органические кислоты, щелочи, пероксиды, H₂S и др.), повышающие коррозионную активность среды [65, 149]. Микроорганизмы, например, способны вырабатывать серную, муравьиную, уксусную и другие карбоновые кислоты. Механизм действия на металлы аэробных (живут только при наличии свободного кислорода) и анаэробных (способны жить и развиваться без свободного кислорода) бактерий различен. С рассматриваемой точки зрения, наиболее опасны анаэробные сульфатредуцирующие бактерии, которые восстанавливают ионы сульфатов в ионы сульфидов: $SO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$, ускоряющие коррозию металлов. Образование сульфидов зависит от наличия ионов железа в окружающей среде [65]. Аэробные тионовые бактерии окисляют серу до серной кислоты, концентрация которой в отдельных местах может достигать 10%. В литературе описан случай, когда при строительстве Ки-

евского метрополитена в результате деятельности тионовых бактерий нейтральные грунтовые воды в течение нескольких месяцев превратились в раствор серной кислоты, в котором стальные сооружения разрушились за четыре месяца на 40% [97]. Тионовые бактерии способны окислять сернистокислое железо до очень агрессивного по отношению к металлическим сооружениям сернокислого железа (оно становится окислителем). Аэробные железобактерии, активно развивающиеся в проточных водах, поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений при $pH=4-10$. Поскольку указанные нерастворимые продукты обычно распределяются по поверхности металла неравномерно, то возникает электрохимическая гетерогенность поверхности, усиливающая коррозию. Особенно активно коррозионная деятельность указанных бактерий проявляется на металлических поверхностях, соприкасающихся с водой (например, в случае с водопроводными трубами). Определенное значение имеет коррозия, вызываемая ферментами и органическими продуктами обмена [138]. Нередко быстрый выход из строя нефте- и газопроводов обусловлен деятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S [123]. Некоторые виды тионовых бактерий вырабатывают H_2SO_4 , понижая тем самым pH почвы и грунта до $\sim 0,5$. Грибы *Cladosporium resinae* (плесневые грибы), присутствующие в водной фазе авиационного топлива, приводят к биокоррозии алюминиевых баков самолетов. Возбудителями аэробной коррозии являются также нитрифицирующие бактерии, образующие коррозионные метаболиты и способные окислять аммиак до HNO_3 [65].

Активную роль в процессах коррозии могут играть бактерии железо-марганцевой группы [65]. В частности, коррозия металлоконструкций гидротехнических сооружений сопровождается развитием на их поверхности указанных бактерий, которые используют закисные соли железа и марганца и продуцируют в качестве метаболитов оксиды этих металлов, интенсифицирующие процессы коррозии. Экспериментально установлено, что загрязнение морской воды солями тяжелых металлов стимулирует развитие отдельных коррозионно опасных групп микроорганизмов и их сообществ в целом, что приводит к увеличению коррозии [133].

Микологическая коррозия – как частный случай биокоррозии – представляет собой процесс разрушения различных металлических и строительных материалов под воздействием агрессивных сред, которые формируются в результате жизнедеятельности (прежде всего, выделения различных метаболитов – особенно ферментов и органических кислот) обширной группы (объединяющей свыше 100 тыс. видов) микроор-

ганизмов – микромицетов (микроскопических грибов и грибообразных организмов) [27, 65].

Важно отметить, что микроорганизмы способны воздействовать даже на материалы, обладающие достаточно высокой коррозионной стойкостью [27, 124]. Известны случаи, когда их наличие в растворах нейтральных солей средних концентраций приводило к катастрофическим разрушениям оборудования из кислотостойких сталей, алюминиевых сплавов, титана.

3. Коррозия в различных областях хозяйственной деятельности

В настоящее время промышленность нашей страны имеет более 20 тыс. предприятий с самыми разнообразными технологиями производства, основу которых составляют разнообразные конструкции и оборудование, изготовленные на основе сплавов черных и цветных металлов, которые со временем неизбежно изнашивается и разрушается, в том числе, в результате коррозии, которая – с утилитарной точки зрения – наносит существенный экономический ущерб и – в особых случаях – приводит к негативным и часто масштабным по своим экологическим последствиям [116, 136, 172]. Например, по данным [60], в быв. СССР в 1958 г. потери железа при коррозии составили 1,1–1,5 млн. т, т. е. примерно 3–4% от «нового» металла, пополнившего металлофонд страны (табл. 45).

Таблица 45. Некоторые составляющие баланса железа в быв. СССР в 1958 г. [60]

Статьи баланса	млн. т
Приход	
«Новый» металл, поступивший в металлофонд	39,4
Расход	
1) Истирание	1,1–1,5
в том числе:	
Железнодорожный транспорт (истирание рельсов, колес, тормозных колодок и т. п.)	0,525–0,650
Дробильно-размольное оборудование	0,100–0,150
Инструменты – режущие, шлифовальные, бурильные, сверлильные и т. п.	0,075–0,100
Трущиеся части механизмов автомобилей и сельскохозяйственных машин	0,200–0,300
Лемехи плугов, ковши экскаваторов, драг и т. п.	0,200–0,300
2) Коррозия	1,5

Общий металлофонд России оценивается в 1,6 млрд. т (в мире он составляет более 12 млрд. т [94]): промышленность – 750 млн. т, транспорт – 400 млн. т, сельское хозяйство – 150 млн. т, прочие конструкции – 300 млн. т [120]. Отмечается, что 40–50% конструкций, сооружений и машин работает в агрессивных средах, 30% – в слабоагрессивных и только около 10% не требует активной антикоррозионной защиты, при этом степень потребности в ней для других машин и конструкции очень велика. Ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% ежегодно производимого металла; безвозвратные потери металла достигают 8–12% от его первоначальной массы. Проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, его физическим износом, недостаточной степенью ремонта и реконструкции. Так, по данным [111], степень износа основных фондов в промышленности нашей страны составляет более 60%.

Промышленная атмосфера обычно содержит достаточно сложную смесь загрязняющих веществ, которые, взаимодействия между собой, способны сильно ускорять коррозионные процессы. Исследования, выполненные в последние годы, свидетельствуют о том, что насыщение внутренних атмосфер различными агентами, в том числе коррозионно активными, может происходить благодаря применению новых материалов для отделки помещений и т. п. (ПВХ, хлорированные резины и каучуки, нейлон, полиамиды и др.). Особое значение имеет коррозия различных материалов, включая металлы и их сплавы, в агрессивных жидких (например, в неорганических и органических кислотах) и газовых условиях, свойственных многих технологическим процессам (т. е. в «химических или промышленных средах»). В ряде стран нормированы максимально допустимые концентрации агрессивных газов в герметизируемых объемах (помещениях), где эксплуатируется электронное оборудование. Эти величины на несколько порядков ниже, чем верхние пределы концентраций, установленных санитарными нормами для человека [148].

Стандарт МЭК 654-4 определяет следующие классы загрязнения атмосферы промышленных предприятий газообразными коррозионными агентами [148]: класс 1 – промышленно чистый воздух (при точном контроле условия среды обнаруживается, что коррозия не отражается на надежности работы оборудования); класс 2 – умеренное загрязнение (характеризуется такой средой, в которой влияние коррозии может быть измерено, а при определении надежности оборудования фактор коррозии учитывается); класс 3 – сильное загрязнение (при этой степени загрязнения среда такова, что вероятность возникновения коррозии высока, что требует дальнейшей оценки среды и создания специальных кон-

струкций оборудования). В табл. 46 дается классификация химически активных загрязняющих веществ.

Таблица 46. Классификация химически активных веществ, см³/м³ [148]

Химически активные поллютанты в воздухе	Класс 1. Промышленно чистый воздух		Класс 2. Средний уровень загрязнения		Класс 3. Сильное загрязнение	
	среднее	пик	среднее	пик	среднее	пик
Сероводород	0,003	0,1	0,05	0,5	1,0	50
Диоксид серы	0,01	0,03	0,1	0,3	5	15
Влажный хлор	0,0005	0,001	0,005	0,03	0,05	0,3
Сухой хлор	40,002	0,1	0,02	0,10	0,2	1,0
Фтористый водород	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	1,0
Аммиак	1	5	10	50	50	250
Оксиды азота	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10
Озон или другие окислители	0,002	0,005	0,025	0,05	0,1	1,0
Растворители (трихлорэтилен)	–	–	5	–	20	–

Примечание. Пары растворителей могут осаждаться, образуя влажные участки, которые становятся склонными к коррозии в особенности в электроэлементах приборов. Пик – максимально измеренное или ожидаемое среднее значение за 30 мин., определенное в течение года. Среднее – среднее значение достаточного со статистической точки зрения числа измеренных или ожидаемых средних значений в течение 30 мин.

Скорость коррозии на промышленных объектах обычно на порядок выше, нежели в типичных бытовых условиях. Например, скорость коррозии металлов в замкнутых помещениях составляет (в мм/год) [78]: домашняя кухня – 0,0025–0,010, прачечная – 0,0075, фабрика серной кислоты – 0,048, бумажная фабрика – 0,062, локомотивное депо – 0,080, травильный цех металлургического завода – > 0,45. Интенсивные коррозионные процессы происходят в вагонных депо (электрокоррозия в результате утечки блуждающих токов), ремонтных заводах, промывочных станциях, гальванических цехах, а также на многих других предприятиях, использующих в своих технологических процессах агрессивные соединения (щелочи, кислоты, хлориды, сульфаты, поверхностно-активные вещества и др.) [97]. Известны многочисленные случаи отказа металлических контактов по причине образования на них непроводящих пленок в результате коррозии. При эксплуатации различных приборов и оборудования в условиях влажного тропического климата интенсивно развивается биокоррозия кабелей, изоляторов и электронных устройств, коррозией поражаются конденсаторы и полупроводниковые приборы [64]. Для радиоэлектронной аппаратуры особую опасность представляет

микологическая коррозия. Установлено, что коррозия технологического оборудования на заводах обуславливает дополнительную поставку в заводскую канализацию различных поллютантов и способствует увеличению токсичности сточных вод [135].

Следует отметить, что в ряде отраслей промышленности, например в химической, многие технологические процессы или их отдельные стадии осуществляются в газовой среде в условиях повышенных температур и давлений, когда химическая активность газов (хлора, хлористого водорода, диоксида серы, диоксида азота, паров серы и др.) и скорость газовой коррозии металлов сильно возрастают, особенно при температурах выше 200–300⁰С и давлениях от 300 МПа. В таких условиях развитие получают такие виды коррозии, как водородная коррозия, карбонильная коррозия, сернистая коррозия, коррозия в среде хлора и хлористого водорода [120].

На горнодобывающих предприятиях (рудных, угольных) интенсификации коррозии конструкций и машин могут содействовать различные природные газы [181, 185]. Так, присутствие различных газов установлено для многих типов рудных месторождений, для которых особенно характерны: углекислый газ, азот, углеводородные соединения, водород, сероводород, сернистый газ, галоидные соединения углерода, оксид углерода, аммиак, редкие газы. На угольных предприятиях особую опасность представляют выделения метана. Кроме того, технологические процессы горного производства (буровзрывные работы, экскавация, погрузка и транспортирование горной массы, внутреннее и внешнее отвалообразование и пыление отвалов, энергетические и сушильные установки, аспирационные системы, открытые угольные склады, горящие породные отвалы, работа двигателей внутреннего сгорания горной техники и др.) являются источниками поступления в воздух широкого круга загрязняющих веществ, многие из которых потенциально являются коррозионно-активными (угольная и породная пыль, сажа, оксиды серы, азота и углерода, сероводород, углеводороды, формальдегид и др.). Повышенные скорости коррозии следует ожидать и на предприятиях по добыче и эксплуатации термальных вод, отличающихся не только высокой температурой, но и специфическим химическим составом (в значительных количествах содержат хлориды, сульфаты, серную кислоту, сероводород и др.) [183]. Выходящий в таких районах на поверхность водяной пар содержит не только диоксид углерода, но и – в определенных количествах – сероводород, метан, аммиак.

Особенно интенсивно и масштабно коррозионные процессы проявляются в нефтегазовой отрасли, что обусловлено большой металлоемкостью используемого оборудования и наличием высокоагрессивных агентов и условий, специфика которых определяется гетерогенностью

добываемой продукции, содержанием в ней кислых газов и изменением коррозионной агрессивности технологических сред в процессе эксплуатации нефтяных и газовых месторождений [16, 54, 116].

Следует отметить, что проблема коррозии оборудования на нефтяных промыслах и нефтеперерабатывающих заводах имеет давнюю историю [66, 95, 96]. Так, в 1932–1936 гг. на нефтепроводах Баку – Батуми неоднократно происходили аварии труб (прорывы) вследствие коррозии (например, 41 авария в 1935 г.) [95]. Автор цитируемой работы отмечает, что на нефтепромыслах явления коррозии нередко маскируются механическим износом, эрозией, играющей огромную роль в деле разрушения промышленного оборудования. Тем не менее он подчеркивает, что очень часто одновременно с эрозией происходит одновременное действие и коррозии (сероводородом и буровой водой), причем наличие сероводородной коррозии доказывается химическим анализом продуктов коррозии, отобранных с внутренней поверхности труб (они содержали до 1,1% серы). Отмечалась также интенсивная почвенная коррозия (электрокоррозия благодаря наличию в земле блуждающих токов) закрытых газопроводов, транспортирующих газ с промыслов к электростанциям, нефтеперегонным заводам и в жилища. Оценивая буровые воды в качестве агента коррозии, автор [95] разбивает их на две основные группы: а) обладающие первичной щелочностью (присутствие угленатровой соли) и б) с вторичной соленостью (присутствие солей кальция и магния с сильными кислотами). Эксперименты показали, что степень коррозии в водах с первичной щелочностью заметно выше (табл. 47). Наиболее высокой устойчивостью к коррозии отличалась хромистая сталь, в меньшей степени железо фосфатированное. По данным [66], при переработке нефтегазской нефти коррозия различной аппаратуры происходила за счет образования солей SO_2 , сероводорода и (возможно) соляной кислоты. Как видим, особую роль в коррозионных процессах играют воды нефтяных месторождений, которые, как подчеркивал В.И. Вернадский, «обладают не только высокой температурой, как и все глубокие напорные воды, но и отличаются от всех вод своеобразным химическим составом» [25, с. 499]. Известно, что по составу воды нефтяных и газовых месторождений обычно хлоридные натриевые или кальциево-натриевые, характеризуются высокими концентрациями нефтяных углеводородов, калия, железа, аммонийного азота и многих микроэлементов [30, 182]. Минерализация их колеблется в широких пределах – от пресных вод до (очень часто) весьма крепких рассолов (10–300 г/л). Состав растворенных в них газов метановый, азотно-метановый, реже метаново-углекислый и углекислый, присутствует сероводород. В нефтяных пластах распространены также многие виды бактерий, связанные с процессами биогенной коррозии: углеводородо-

кисляющие, сульфатовосстанавливающие, метанобразующие бактерии [6]. По имеющимся сведениям, более 77% коррозионных потерь различного оборудования в нефтяной отрасли происходит именно в результате биокоррозии.

Таблица 47. Воздействие буровых вод на различные материалы [95]

Материал	Потеря в весе в сутки с 1 м ² в граммах	
	вода с вторичной соленостью	вода с первичной щелочностью
Железо	1,2	2,3
Железо медистое	1,3	3,3
Сталь хромоникелевая	2,2	4,3
Чугун	2,6	1,7
Сталь хромистая	следы	следы
Железо фосфатированное	0,3	0,3

Одним из опасных видов разрушения внутренней поверхности трубопроводов, используемых в нефтегазовой промышленности, является канавочная коррозия, очаги которой имеют вид прямоугольной канавки шириной до 5 см и длиной до 10–12 м, расположенной в области нижней образующей трубы [120].

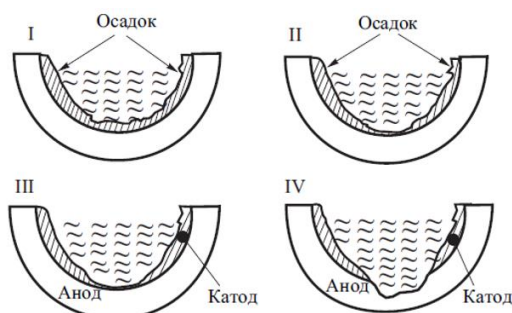


Рис. 11. Основные стадии формирования очагов канавочной коррозии [120]: I – формирование осадка Fe₃O₄, FeCO₃, FeS; II – эрозионный износ осадка в области нижней образующей трубы; III – образование гальванопары (с разностью потенциалов до примерно 200 мВ); IV – разрушение металла в области нижней образующей трубы, образование трещин.

Для канавочной коррозии характерна высокая скорость разрушения (4–8 мм/год, в отдельных случаях до 18 мм/год) (рис. 11). Этот вид разрушения почти всегда сопровождается разрывами труб.

Серьезной проблемой для магистральных газопроводов является такой вид разрушения, как коррозионное растрескивание под напряжением (так называемая стресс-коррозия), которое наблюдается при совместном воздействии на металл механических напряжений (внешних и внутренних) и коррозионных сред [1, 82, 104, 132]. Важным является тот факт, что вероятность коррозионного растрескивания уве-

величивается при совместном воздействии на металл механических напряжений (внешних и внутренних) и коррозионных сред [1, 82, 104, 132]. Важным является тот факт, что вероятность коррозионного растрескивания уве-

личивается с повышением прочностных характеристик металла и механических нагрузок. В частности, коррозионное растрескивание стало одной из главных причин резкого повышения аварийности газо- и нефтепроводов в 1980-е гг., когда для изготовления труб начали применять сталь повышенной прочности. В последние годы более половины аварий на магистральных газопроводах происходит по причине стресс-коррозии, когда металл трубопровода неравномерно охрупчивается и растрескивается, обычно начиная с наружной поверхности [1, 82, 104]. Образующиеся трещины (за 20–25 лет эксплуатации трубопроводов) могут достигать середины толщины стенки. Затем происходит разрыв трубы, выброс газа под большим давлением, самовозгорание с высотой пламени на десятки метров. Нередко фрагменты трубопровода оказываются раскрытыми и выброшенными на несколько десятков метров от места разрыва. По сведениям [132], к 2000 г. на магистральных газопроводах количество нарушений, вызванных стресс-коррозией, составляло 30%, к 2011 г. – более 50%.

Определенные проблемы для нефтегазопромыслового оборудования (изготовленного из стали) создает и так называемая углекислотная коррозия (CO_2 -коррозия), с которой сталкиваются при эксплуатации фонтанирующих, насосных и газлифтных нефтяных, газоконденсатных и газовых скважин, при вторичной добыче нефти с использованием метода заводнения пресной водой с 3–4% CO_2 [37, 91]. Отличительной чертой CO_2 -коррозии, представляющей собой электрохимический процесс, является увеличение выделения водорода на катоде и образование карбонатных и карбонатно-оксидных пленок на поверхности металла [91]. Эти пленки также участвуют в анодном растворении стали и в зависимости от температуры, pH и состава электролита могут быть защитными или незащитными. На нефтеперерабатывающих заводах коррозия оборудования вызывается нефтяными нафтеновыми кислотами, присутствующими в сырых нефтях из месторождений многих регионов мира [58].

По данным Ростехнадзора [67], протяженность промышленных трубопроводов в России превышает 350000 км, магистральных трубопроводов – 150000 км, из которых 25% служат более 40 лет, 33% – более 27 лет, 27% уже выработали нормативный срок. Ежегодно на этих объектах в нашей стране происходит более 20000 различных аварий (при максимальной скорости коррозии 12–16 мм/год). В настоящее время в России около 42% всех аварий на газонефтепроводах происходит по причине коррозии, в Китае – 45% [155].

Особое место в рассматриваемой проблеме занимает коррозия металлического лома (металлолома). Например, в начале 1960-х гг. в Советском Союзе образование металлолома, включающего, кроме про-

чего, и вышедшие из строя в результате коррозии различные металлические конструкции, составлял почти 16 млн. т/год, т. е. около 20% годового производства стали в стране [61]. К настоящему времени в металлургическом комплексе нашей страны выведено из эксплуатации значительное количество устаревших производственных мощностей; данная тенденция характерна и для других металлоемких отраслей строительства, транспорта, промышленности. Все это способствует увеличению запасов металлолома, около 80% ресурсов которого приходится на долю лома, образующегося при ликвидации основных средств (включая технологическое оборудование, металлоконструкции, транспортные средства, судовой лом и т. д.) и проведении ремонтных работ. Металлолом, обычно складываемый на открытых площадках, активно подвергается коррозии. Разрушению от коррозии наиболее подвержены тонколистовой и легковесный углеродистый и низколегированный металлолом, металлоотходы и металлическая стружка. Например, легковесный тонколистовой лом, доля которого составляет до 40% в общем объеме металлоресурсов Российской Федерации, разрушается от коррозии за 5–7 лет и, таким образом, теряется для дальнейшего использования в металлургическом переделе. Еще более подвержена разрушению от окисления металлическая стружка, запасы которой в настоящее время составляют несколько сотен тысяч тонн. Учитывая общую структуру ресурсов российского металлолома, включающего 78–79% стального куска, 7–7,5% стальной стружки, 11–11,5% чугунного куска, 1,2–1,4% чугунной стружки и др., потери от коррозии могут быть весьма значительными [94]. Только стальной стружки в стране ежегодно образуется около 2,5 млн. т.

По оценке [111], запасы амортизационного металлолома в современной России достигают 700 млн. т, что соответствует примерно половине всего российского металлофонда, т. е. – при годовом производстве стали в нашей стране примерно в 60 млн. т – Российская Федерация обеспечена ресурсами вторичных черных металлов на 30–40 лет вперед. К сожалению, уровень заготовки металлического лома в нашей стране обычно не превышает 14–15 млн. т в год, тогда как количество амортизационного металлического лома, которое может потенциально собираться при современном выбытии из использования различных конструкций, оборудования и т. п., составляет 22–23 млн. т (при общем объеме заготовки металлолома 26–27 млн. т). В конечном счете значительная часть металлолома теряется в результате коррозии, продукты которой рассеиваются в окружающей среде, в той или иной мере загрязняя ее. Отсюда следует, что активное вовлечение амортизационного лома во вторичную переработку имеет не только экономическое, но и экологическое значение.

4. Эколого-геохимические аспекты коррозионной проблемы

Коррозия является одним из источников поступления в окружающую среду различных металлов и других веществ, входящих в состав противокоррозионных покрытий, ингибиторов коррозии, противокоррозионных смазок, продуктов коррозии. Ее значение как источника загрязнения биосферы заметно возрастает в условиях техногенного воздействия, которое нередко обуславливает изменение геохимических условий и способствует поступлению в среду обитания различных коррозионно-активных агентов. Так, практически все виды стали содержат различные примеси, которые разделяют на постоянные и случайные [84]. Постоянными примесями обычно являются кремний, марганец, сера, фосфор. Во многих конструкционных сталях к постоянным примесям относят также хром, никель, медь, мышьяк, а в углеродистых сталях еще алюминий и титан. Случайными примесями могут быть любые элементы, попавшие в сталь при переработке сырья неизвестного химического состава, руды или раскислителей.

В сталях обыкновенного качества содержания фосфора составляют 0,04–0,07%, в высококачественных сталях – 0,025%; содержание мышьяка обычно не более 0,08%, иногда до 0,15%, меди 0,25–0,30, никеля 0,25–0,40, хрома 0,12–0,30, серы 0,015–0,05, марганца 0,28–2, кремния 0,03–1% [84]. Содержания алюминия в стали обычно находятся в пределах 0,018–0,019% [3]. В стали углеродистой обыкновенного качества типичные содержания марганца составляют 0,25–1,2%, кремния 0,05–0,30, фосфора 0,04–0,07, серы 0,05–0,06, хрома до 0,30, никеля до 0,30, меди до 0,30, мышьяка до 0,08% [42], в стали низколегированной конструкционной – кремния 0,40–1,10%, марганца 0,40–1,65, хрома 0,30–0,90, никеля 0,30–1,30, меди 0,15–0,65% [44], в стали углеродистой качественной конструкционной – кремния до 0,37%, фосфора до 0,04, серы до 0,04, хрома до 1,05, никеля до 0,25% [40], в прутках, полосах и мотках из инструментальной легированной стали содержания кремния до 1,6%, марганца до 2,2, хрома до 6,5, вольфрама до 5,5, ванадия до 1,1, молибдена до 3,0, никеля до 1,8, титана до 0,15% [46]. Прокат из легированной конструкционной стали содержит Al, Si, Ti, Cr, V, Mn, Ni, Mo, W [43]. Для повышения конструкционной прочности сталей в них вводят легирующие элементы: Nb, W, Mn, Cu, Se, Co, Ni, Mo, P, B, Si, Ti, V, Cr, Zr, редкоземельные элементы, Al и др. [84]. В передельном чугуна присутствуют Cr (в среднем 0,014%), Ni (0,012), Cu (0,011), Sn, Pb (0,0003), Zn (0,0012), As (0,0021%) [80], а также титан и вольфрам. Техническое железо содержит Si (0,01–0,02%), Mn (0,001–0,02), S (0,001–

0,02), P (0,001–0,01%). Алюминиевые сплавы содержат в качестве примесей Fe, Si, Cu (до 2%), Mn (до 1,6), Zn (до 7), Mg (до 2,8), Cr (до 0,25%) [83]. Медные сплавы включают две основные группы – латунь (сплав меди и цинка) и бронзы (сплав меди с другими металлами, в том числе обязательно с цинком) [83, 108]. Латунь содержат Al, Be, Mn, Sb, Si, Ni, Fe, Pb, Mg, Ag, As, Ti, Cd, Sn, P, Cr, Zn, P, Cu; бронзы – Sn, Al, Fe, P, Ti, Zn, Cu, Pb.

В составе противокоррозионных покрытий и средств присутствуют свинцовый сурик или (канцерогенный) хромат цинка; фосфат цинка, цинк, медь, кадмий, олово, хром, алюминий, серебро, бор, натрий, хлор, сульфаты, калий, различные лакокрасочные материалы и их компоненты, полимерные покрытия и их компоненты, масла, парафины, пластик, поливинилхлорид, битум и др.; в состав ингибиторов могут входить хром, натрий, хлор, нитриты, серосодержащие соединения и др. Противокоррозионные смазки включают различные органические добавки (органические амины, нафтенат цинка, щелочные и щелочноземельные металла, иногда свинцовые мыла и др.) [57, 64, 74, 113, 120, 146]. Средства для удаления ржавчины состоят из агрессивной 25%-ной фосфорной кислоты или из очень едких пероксидов фосфора, которые должны преобразовывать оксид железа в фосфат железа. Кроме того, эти препараты могут также содержать обезжиривающие токсичные вещества (трихлорэтан, тетрахлорэтилен и др.).

Продукты коррозии представляют собой химические соединения, образующиеся на корродирующей металлической поверхности в результате взаимодействия металла и коррозионной среды. Они способны замедлять или ускорять коррозионный процесс, что во многом зависит от их химического состава, структуры и адгезии [10, 89, 110]. В той или иной мере продукты коррозии и их компоненты могут в конечном счете поступать и рассеиваться в окружающей (природной, производственной, бытовой) среде.

Справедливо считается [144], что в условиях окружающей среды коррозия проходит под влиянием естественных и/или в определенной мере близких к ним (по параметрам и агентам) техногенных процессов, поэтому можно говорить о химических соединениях, получающихся при коррозии, как о минералах. В свою очередь, коррозия (коррозионные процессы), протекающая в нативных условиях окружающей среды, может, очевидно, рассматриваться как природный (гипергенный) процесс (своего рода химическое выветривание), протекающий в зоне гипергенеза.

По данным [144], в продуктах коррозии важнейших металлов присутствуют следующие (можно сказать, гипергенные) минералы (некоторые из них – очень редкие) и соединения:

1. При коррозии железа и его сплавов (сталь, чугун) – гётит (α -FeOOH), гематит (α -Fe₂O₃), лепидокрокит (γ -FeOOH), магнетит ([Fe³⁺, Fe²⁺]Fe³⁺O₄), макинавит ([Fe, Ni]₉S₈), пирит (FeS₂), вюстит (FeO), герцинит (FeAl₂O₄), галенит (PbS), сфалерит (ZnS), медь, FeS, Fe₂O₃ x H₂O, 4Fe(OH)₂ x FeOCl, Fe(OH)₃.

2. При коррозии меди и ее сплавов (бронза, латунь) – малахит (Cu₂[(OH)₂ | CO₃]), азурит (Cu₃[(OH) | CO₃]₂), атакамит (Cu₂(OH)₃Cl), параатакамит (Cu₃ZnCl₂(OH)₆), куприт (Cu₂O), тенорит (CuO), боталлакит (Cu₂Cl(OH)₃), хальконатронит (Na₂Cu(CO₃)₂ · 3H₂O), долерофанит (Cu₂OSO₄), Cu(OH)₂.

3. При коррозии цинка – цинкит (ZnO), ZnS, различные модификации Zn(OH)₂ и другие соединения цинка.

4. При коррозии свинца – церуссит (Pb[CO₃]), гидроцеруссит (Pb₃[(OH) | CO₃]₂), пенфильдит (Pb₂Cl₃ · OH), фосгенит (Pb₂[Cl₂ | CO₃]), медь, лаурионит (PbOHCl), паралаурионит (Pb(OH)Cl), джорджиадесит (Pb₃[Cl | AsO₄]), котуннит (PbCl₂), матлокит (PbFCl), монимолит (Pb₂Sb[O, OH, F, H₂])₇), массикот (β -PbO), сурик (Pb₃O₄) и др.

5. При коррозии алюминия и его сплавов – Al(OH)₃.

6. При коррозии олова – деревянистое олово, ромаркит (SnO), гидроромаркит (Sn₃²⁺O₂[OH]₂).

В условиях тропического климата основные кристаллические составляющие в продуктах атмосферной коррозии металлов представлены [29]:

на сталях Ст 3 и Ст 45: γ -FeOOH и α -FeOOH;

на цинке и цинковых покрытиях: 4ZnO·CO₂·4H₂O; Zn₅(CO₃)₆; ZnSO₄·3Zn(OH)₂·4H₂O; 6Zn(OH)₂·ZnSO₄·4H₂O и ZnSO₄·6H₂O;

на кадмиевом покрытии: CdCO₃; Cd(OH)₂; Cd(OH)Cl⁻ (только в морской атмосфере);

на меди: Cu₂O и CuSO₄·3Cu(OH)₂ в городской; Cu₂O и CuCl₂·3Cu(OH)₂ в приморской атмосфере;

на латуни: Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ и Cu₂O;

на алюминии: β -Al₂O₃·H₂O и δ -Al₂O₃ в городской; δ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ в приморской атмосфере;

на магниевом сплаве МА2-1: MgCO₃·5H₂O.

В.Г. Фекличев [144] подчеркивает, что морфология выделения минералов в продуктах коррозии обнаруживает большое разнообразие. Так, в минеральных агрегатах наряду с аморфными продуктами в виде пленок, чешуй, заполнения трещин и пузырьчатых мембран участвуют также и кристаллические образования типа друз, дендритов и сегрегаций. В строении и распределении минеральных продуктов коррозии металлов прослеживаются признаки минералообразования при встречаемых химических реакциях.

Основным компонентом ржавчины, по данным рентгеноструктурного анализа, является $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, при этом в сложных процессах коррозии участвует большое количество промежуточных соединений [144]. К ним, существующим в растворе или выделяющимся как временные эфемерные вещества, относятся, например, CuCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$. По данным [153], в районах с низкой концентрацией SO_2 в атмосфере основными продуктами коррозии железа являются $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 и другие оксиды аморфной структуры. Например, на железе во всех климатических районах быв. СССР обнаруживались $\alpha\text{-FeOH}$ и $\gamma\text{-FeOH}$ [11]. В промышленном районе с годами увеличивалась первая фаза, в условиях севера – вторая фаза. В промышленном районе в продуктах коррозии было обнаружено некоторое количество FeS , в промышленном районе и на севере страны – Fe_3O_4 . В нейтральной или слабокислой среде образуются различные гидроксикомплексы $\text{Fe}(\text{II})$ и комплексы с другими анионами, имеющимися в растворе [153]. Гидроксикомплексы $\text{Fe}(\text{II})$ окисляются растворенным кислородом с образованием γ -модификации FeOOH .

Коррозия цинка, усиленная действием повышенных концентраций SO_2 в атмосфере, сопровождается, судя по всему, образованием растворимого ZnSO_4 на внешней поверхности защитной влажной пленки, или действием на эту пленку кислого раствора, образующегося при растворении SO_2 в поверхностном слое воды [153]. Атмосферная коррозия меди в обычных условиях обычно протекает медленно и приводит к образованию патины сине-зеленого цвета. Наблюдения в Скандинавии за медными крышами показали, что скорость образования патины увеличивалась при возрастании концентрации SO_2 в атмосфере. Вновь образующаяся патина содержит $\text{CuSO}_4 \times 6\text{Cu}(\text{OH})_2$, а при старении превращается в $\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. В атмосфере промышленных районов на поверхности алюминия образуется серосодержащий продукт коррозии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ [88, 89]. Исследования различных изделий из медных сплавов, собранных при археологических раскопках в Швеции, показали, что основными коррозионными продуктами являются оксиды (куприт, тенорит, гетит, магнетит, диоксид олова), карбонаты (малахит, азурит, смитсонит, церусит), хлориды меди (атакамит), сульфаты и фосфаты меди. По данным [11], основными продуктами окисления цинка во всех районах являлся $\text{Zn}(\text{OH})_2$, присутствует $\text{ZnSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, кадмия – углекислый кадмий, в промышленном районе – CdS , в северных районах – CdCl_2 . На образцах алюминия наблюдалось образование, особенно на севере, Al_2O_3 . На меди везде формировался Cu_2O , в промышленном районе – CuSO_4 . Изучение особенностей атмосферной коррозии древних бронзовых реликвий показало [190], что на бронзе образуется патина, состоящая из карбонатов и сульфатов, а также, иногда,

хлоридов. На патине отлагаются слои пыли и копоти. Образующаяся корка удерживает воду, в которой непрерывно растворяются кислотообразующие газы, что способствует образованию кислоты, которая разъедает металл, переводя его в виде ионов в раствор, что внешне становится заметным только при разрушении и отслаивании корки налета, достигающей миллиметровой толщины. При таком коррозионном процессе бронзовая поверхность теряет первоначальную форму и постепенно выравнивается.

Исследования патины (на медных листах) статуи Свободы в Нью-Йорке установили различие в ее составе на разных участках поверхности [55]. Северо-восточная часть статуи более подвержена действию осадков и образующаяся здесь патина состоит в основном из брохантита $\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и антлерита $\text{CuSO}_4 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$. Вследствие определенного направления ветров на юго-западной стороне статуи осадков выпадает меньше, что обуславливает иной состав патины – помимо брохантита в ней содержится большое количество малахита $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$. В продуктах коррозии Fe, Cd и Zn присутствуют определенные количества SO_4^{2-} и Cl^- , часть которых постоянно смывается дождями, что подтверждается более высокими их содержаниями в жалюзийной будке, где смыв дождями практически отсутствует (табл. 48).

Таблица 48. Количество SO_4^{2-} и Cl^- в продуктах коррозии Fe, Zn и Cd за 1 год непрерывного испытания, г/м² [11]

Условия испытания	Промышленный район			Сельский район		
	Fe	Zn	Cd	Fe	Zn	Cd
Открытая атмосфера	1,5	0,8	0,8	0,4	0,5	0,8
Жалюзийная будка	4	2,5	6	1	0,5	3

В работе [203] приводятся результаты 1–4-летних атмосферных испытаний коррозии меди (чистотой 99,5%) в 14 странах Латинской Америки, которые были выполнены на 21 сельской и 25 морских климатических станциях, а также на 20 станциях с морской атмосферой, содержащей SO_2 . Установлено, что в сельской атмосфере скорость коррозии меди составляла 0,9–1,94 мкм/год. Определяющими факторами ее являлись повышенная температура и высокая относительная влажность воздуха. Образующиеся продукты коррозии (Cu_2O) были хрупкими, имели пониженную плотность. В морской атмосфере с засоленностью меньше 20 мг $\text{Cl}^-/(\text{м}^2/\text{сут})$ медь вела себя аналогичным образом и корродировала со скоростью менее 2 мкм/год. Продуктами коррозии чаще всего являлись гидроксисульфаты. В загрязненных SO_2 морских атмосферах (более 20 мг $\text{Cl}^-/(\text{м}^2/\text{сут})$) коррозия меди увеличивалась с ростом концентраций хлоридов и диоксида серы. Продуктами коррозии явля-

лась смесь основных хлоридов и сульфатов, причем при пороговой засоленности менее 20 мг Cl⁻/(м²/сут) доминировали основные сульфаты меди, а при более 20 мг Cl⁻/(м²/сут) – основные хлориды.

Продуктами углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования (изготовленного из стали) являются: Fe(OH)₂, FeOОН, Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃C, Fe(OH)CO₃, Fe₂(OH)₄CO₃, FeCO₃, которые вначале образуют пленку на металлической поверхности, а затем при длительном контакте металла с коррозионной средой более толстые отложения [91]. Эти карбонат-оксидные пленки или отложения (которые, как уже отмечалось выше, могут быть защитными или незащитными) определяют скорость коррозии и влияют на механизм СО₂-коррозии.

Своеобразен химический состав продуктов коррозии, образующихся в промышленных установках. Так, в установках горячего водоснабжения корки ржавчины содержат главным образом оксид железа и, в зависимости от состава воды, небольшие количества глины, кремнекислоты, извести и оксиды магний (табл. 49).

Таблица 49. Состав ржавчины в установках горячего водоснабжения, % [138]

Компонент	Установки			
	неоцинкованные			оцинкованная
	Эрфурт	Кенигсберг	Маннгейм	Швейфурт
Fe ₂ O ₃	71,4	78,9	84,7	55,8
Al ₂ O ₃	3,5	3,2	1,8	3,2
SiO ₂	2,22	2,4	1,3	0,6
CaO	5,24	2,1	2,9	8,1
MgO	0,16	–	2,8	–

Под влиянием сероводорода, поступающего в производственную и окружающую среду в ходе некоторых технологических процессов, тускнеют серебряные изделия и серебро, используемое в различных приборах. Коррозионные процессы, безусловно, играют определенную (в некоторых случаях – важную) роль в формировании состава промышленной пыли, образующейся на различных предприятиях. Об этом, в частности, свидетельствуют данные, указывающие на высокие содержания железа в вентиляционной пыли и в пыли, осаждаемой в производственных помещениях на различных подстилающих поверхностях, установленные для целого ряда предприятий [166]. Не исключено, что с коррозионными продуктами в производственную среду поступают и многие другие металлы, а также химические соединения, токсикологические свойства которых практически не изучены.

Таким образом, продукты коррозии различных металлов и их сплавов, образующиеся в различных природных условиях, являются

потенциальными источниками поступления в окружающую среду Fe, Zn, Cu, Pb, Al, Ni, Cd, As, Sn, Sb, Mg, F, серы, сульфатов, хлоридов, карбонатов, масштабы количественной поставки которых еще предстоит оценить. Особо следует отметить, что негативная роль ржавчины заключается еще и в том, что в условиях окружающей среды каталитически ускоряются относительно медленные реакции окисления диоксида серы до ее триоксида и далее до образования серной кислоты, что представляет прямую угрозу флоре и фауне, а также человеку. Это во многом и определяет необходимость дальнейшего изучения вещественного состава, особенностей и структуры коррозионных продуктов, что является чрезвычайно важным для разработки способов повышения коррозионной стойкости металлов.

В глобальном масштабе коррозия являлась и продолжает оставаться значительным, судя по всему, одним из основных техногенных источников поступления в окружающую среду железа. Как уже отмечалось выше, факт масштабного «уничтожения» железа (произведенного человеком) коррозией, истиранием и т. п. процессами и его последующего рассеивания в биосфере в свое время отметил В.И. Вернадский [19–22]. В 1968 г. М.А. Глазовская указывала на техногенное «ожелезнение поверхности планеты»¹². Действительно, по оценкам, к 1976 г. в мире было выплавлено более 20 млрд. т железа, а весь мировой металлофонд (железо в сооружениях, машинах, механизмах) составлял тогда ~ 6 млрд. т, т. е., как считается, около 14 млрд. т в конечном счете были «съедены» ржавчиной и рассеяны в окружающей среде [12, 99]. По сведениям [107], в конце 1970-х – начале 1980-х гг. ежегодные глобальные потери железа в результате коррозии составляли около 15% мировой продукции стали. Стальные и железные конструкции, не защищенные от атмосферного воздействия (рельсы, швеллеры, ограды), ежегодно теряют от ржавчины примерно 0,13% своей массы [138]. Согласно [139], годовые потери вовлекаемых в практическое использование металлов от коррозии достигают почти 10% от их производства. По данным [39, 72, 157], за год в результате коррозии около 20% изделий из металла приходит в негодность. По сведениям [33], в результате коррозионного распыления безвозвратно теряется до 20–25 млн. т металла в год. По данным ЮНЕСКО (1979 г.), ежегодно в мире коррозия разрушает около 200 млн. т металлов. Современное мировое производство стали составляет порядка 1,8 млрд. т. По разным оценкам, от 10 до 25% от этой величины уничтожается коррозией. Л.Г. Бондарев справедливо

¹² Глазовская М.А. Техногенез и проблемы ландшафтно-геохимического прогнозирования // Вестник Московского ун-та. Сер. 5. География, 1968, № 1, с. 30–36.

указал [12], что цифра в 25% представляется явно преувеличенной, поскольку не учитывает «возврат» железа при переплавке пришедших в негодность металлических изделий. По оценкам Национального бюро стандартов США, на восполнение коррозионных потерь расходуется ~40% ежегодно производимого металла; в СССР эти потери оценивались в 25 млн. т/год [73], а по данным [52], прямые потери металла от коррозии ежегодно достигали ~18 млн. т. В Латвии в середине 1980-х гг. коррозия ежегодно «съедала» 25–28 тыс. т металла, к 2000 г. это количество должно было удвоиться [7]. В 1958 г. в СССР в результате коррозии было «потеряно» ~ 1,5 млн. т железа, что составило почти 4% от «нового металла», пополнившего металлофонд страны [60]. В конце 1970-х гг. прямые потери железа (стали) от коррозии в Советском Союзе оценивались примерно в 15 млн. т [13]. По другим сведениям, потери металла от коррозии в СССР составляли от 15 до 30% ежегодной выплавки, т. е. 4–9 млн. т (на долю атмосферной коррозии приходилось до 80% суммарного ущерба) [31]. Сейчас в России, по данным НИПИвторчермет, потери от коррозии металла составляют в среднем 0,6% в год от массы металлофонда страны [111]. Согласно [194], поступление меди в океан с корпусов кораблей определяется примерно в 1% от ее ввода с речным стоком. Суммарный речной сток (взвесь+раствор) меди в Мировой океан оценивается в 1,78 млн. т/год [38], т. е. поступление меди с корпусов кораблей может достигать 17,8 тыс. т/год.

Результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что во всех коррозионных атмосферах средняя скорость коррозии металлов в общем ниже, чем в морских водах или почвах (табл. 50). Тем не менее, как уже отмечалось, именно в условиях атмосферы эксплуатируется большая часть металлических конструкций и изделий, причем интенсивность поступления металлов в окружающую среду в результате атмосферной коррозии в значительной степени зависит от экологических условий. Концентрация SO_2 – типичного поллютанта в промышленно-урбанизированных районах – является наиболее важным параметром, способствующим возрастанию как общего коррозионного воздействия, так и выбросу металлов в окружающую среду.

Таблица 50. Сравнение скорости коррозии в различных условиях [143]

Среда	Скорость коррозии, г/м ² в сут		
	Сталь	Цинк	Медь
Сельская атмосфера	–	0,017	0,014
Морская атмосфера	0,29	0,031	0,032
Промышленная атмосфера	0,15	0,10	0,029
Морская вода	2,5	1,0	0,8
Почва	0,5	0,3	0,07

При оценке потенциального риска металлов в результате их поступления в окружающей среде, вызванного коррозией, обычно различают коррозию и собственно поставку (используют также термины «сток» или «сброс») металлов [196]. Коррозия – это общее количество металла, которое было окислено (общий коррозионный эффект), сток (поставка) – это количество металла, выделяющегося из слоя продукта коррозии во время осаждения¹³.

Исследования по оценке воздействия кислотных выпадений на различные материалы и поставке тяжелых металлов в результате коррозии в различных атмосферных условиях (в различных атмосферах), выполненные в рамках так называемой экспозиционной программы Европейской экономической комиссии ООН (ЕЭК ООН), показали следующее [109]. Испытания (для меди и бронзы) проводились с 1987 г. в 39 пунктах 12 стран Европы, Канады и США, для цинка они осуществлялись с 1997 г. в 29 пунктах 14 стран Европы, Израиля, Канады и США. Установлено, что абсолютные и относительные величины поставки металлов в окружающую среду (отнесенные к общему коррозионному эффекту) заметно различаются для разных мест в зависимости от условий коррозионной среды (табл. 51). Поставка металлов (абсолютная и относительная) в общем случае возрастала в ряду медь-бронза-цинк. Существенная часть корродирующего металла оставалась на поверхности в продуктах коррозии, по крайней мере, в начальный период экспозиции, например, в виде зеленой цветной патины на медных крышах или бронзовых статуях. В ходе исследований для меди определялись: общая масса продуктов коррозии, потеря массы металла, химический состав продуктов коррозии и их соотношение. В табл. 52 приведены скорости коррозии и поставки меди, а также ее относительная поставка (сброс) для каждого периода испытаний. Как видим, скорость поставки меди во всех случаях всегда ниже скорости коррозии. В течение всего периода воздействия (1987–1995 гг.) концентрация SO_2 в воздухе в значительной степени уменьшалась в рамках сети опытных участков. Тем не менее даже в этом случае тенденция изменения темпов поставки меди является очевидной и увеличивается по мере возрастания времени воздействия. Снижение уровня SO_2 способствовало уменьшению скорости коррозии.

¹³ Как отмечено [9], судить об опасности коррозии для *технического* состояния металлоконструкций только по количеству разрушенного металла (потере его массы) еще далеко не достаточно. Потеря в массе может быть мала, а коррозионное разрушение очень опасным, например, в случае межкристаллитной коррозии котлов высокого давления, авиационных двигателей, валов машин и т. п.

Таблица 51. Поставка металлов в окружающую среду в результате коррозии по данным годичных испытания по программе ЕЭК ООН (нижний и верхний квартили результатов испытаний во всех пунктах) [109]

Материал	Период экспозиции, годы	Поставка металла	
		г/м ²	%
Медь	1987–1988	0,3–1,2	3–21
Бронза	1987–1988	0,6–4,8	8–61
Цинк	1997–1998	2,0–6,0	29–64

Таблица 52. Скорости коррозии и поставки в окружающую среду меди по данным годичных испытания по Программе ЕЭК ООН (нижний и верхний квартили результатов испытания во всех пунктах) [109]

Время экспозиции, годы	Скорость коррозии, г/м ² -год	Темпы сброса, г/м ² -год	Сброс меди, %
1	6,7–13,4	0,3–1,2	3–21
2	5,2–10,3	0,5–1,66	7–33
4	5,0–9,3	0,7–1,8	10–33
8	3,8–6,8	0,8–2,0	20–42

На основе результатов коррозионных испытаний по Программе ЕЭК ООН и оценки параметров окружающей среды в местах испытаний для условий европейской территории России (ЕТР) были разработаны функции доза-ответ, необходимые для прогнозирования коррозии различных материалов [87]. Учитывались следующие параметры окружающей среды: время (продолжительность воздействия), температура и относительная влажность воздуха, концентрации SO₂, озона и ионов водорода, количество влажных осадков. Установлено, что максимум коррозии отмечается в области среднегодовых температур 9–11°C. Рост скорости коррозии при температурах ниже был вызван в основном увеличением времени увлажнения с повышением температуры. Снижение скорости коррозии при температурах выше указанных обусловлено более быстрым испарением поверхностных слоев воды (адсорбированной или выпавшей в виде дождя или росы). Для ЕТР были построены карты рассчитанных абсолютных и относительных величин коррозионных потерь меди в открытой атмосфере за 10-летний период по квадратам сетки ЕМЕП¹⁴ (150 x 150 км). Расчет коррозионных потерь меди проведен для периода 1990–1991 гг., которые за указанный период на ЕТР составляли от 7 до 62 г/м², причем на 92% территории потери этого

¹⁴ Совместная программа наблюдений и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих воздух веществ в Европе. Сетка ЕМЕП – это географическая протяженность, охватывающая зону ЕМЕП, представляющую собой квадраты (ячейки) координатной сетки 50 x 50 км.

металла находились в пределах 40 г/м^2 . Сброс меди в окружающую среду в разных районах ЕТР за этот же период изменялся от 1 до 22 г/м^2 . В обоих случаях в темпы коррозии был весьма важен вклад SO_2 . Температура и относительная влажность воздуха также существенно влияли на коррозию и сброс меди. Коррозионные потери и сброс этого металла были минимальными на северо-востоке и возрастали на западе ЕТР, юго-западе и юге ЕТР, а также в «квадратах» с повышенными уровнями содержания SO_2 в воздухе. В то же время, при низкой относительной влажности воздуха (например, в г. Медногорске) даже при высоких уровнях SO_2 величина сброса меди, а также ее количество, остающееся в продуктах коррозии, и время достижения стационарной скорости коррозии были гораздо меньше по сравнению с аналогичными показателями для других городов с промышленными атмосферами. Величины относительного сброса меди за 10-летний период изменялись на европейской территории России от 8 до 55%, причем высокие относительные и абсолютные величины сброса в ряде случаев не совпадали. Минимальные величины абсолютных и относительных величин сброса обычно отмечались в одних и тех же квадратах сетки ЕМЕП. Как правило, с течением времени наблюдался рост скорости сброса меди в окружающую среду, тогда как скорость ее коррозии, наоборот, снижалась. Для постоянных условий окружающей среды скорость атмосферной коррозии и скорость сброса металла с течением времени достигали одной и той же величины (так называемого стационарного состояния, когда состав и количество продуктов уже не изменяются во времени).

В табл. 53 приведены данные, характеризующие коррозию и поставку меди в окружающую среду в разных городах европейской территории России; они рассчитаны при условии постоянства во времени величин параметров окружающей среды. Как видим, в рассматриваемых городах наблюдались существенные различия как в величинах установившейся скорости коррозии (сброса) меди (от 1 до $2,7 \text{ г/м}^2\text{-год}$), так и во времени их достижения (от 34 до 145 лет).

Специальными исследованиями установлено, что в городах атмосферная коррозия материалов зданий и металлических покрытий является источником поставки тяжелых металлов в поверхностный сток с городских территорий (табл. 54, 55). Согласно [200], вынос цинка и свинца дождевым стоком с городских водосборов (г. Гётеборг, Швеция) определяется темпами атмосферных выпадений и коррозии, причем коррозия объясняет больший вынос меди и цинка (крыши и прочие металлические покрытия), нежели свинца. По данным [192], коррозия деталей автомобилей обуславливает поступление в окружающую среду меди, свинца, цинка. Исследования, выполненные на 15 участках в г. Галле (ФРГ), на которые в течение 7 лет поступали дождевые воды, сте-

кающие с крыш зданий, выявили в почвах повышенные концентрации свинца, цинка и меди [193]. Особенно активно в условиях города вымывается медь (крыши, фасады, водостоки) [211]. Изучение процессов смыва дождем продуктов коррозии с цинковых пластин и со стальных пластин с разными цинковыми покрытиями, экспонировавшихся 1 год в наклонном положении (45° к югу) на крыше зданий в г. Стокгольме (среднее содержание в атмосфере SO₂, NO₂ и O₃ соответственно 3, 50 и 60 мкг/м³, общее количество выпавших осадков – 540 мм), показало, что унос цинка дождями составил от 0,07 до 3,5 г/м² в год [204]. Вследствие низкого содержания в стекающей дождевой воде органических и неорганических комплексообразователей цинк присутствовал в ней главным образом в виде Zn²⁺ (более 95%), т. е. в наиболее биологически усвояемой форме. Была также установлена высокая корреляция между содержанием Zn²⁺ в дождевой воде и индексом ее биотоксичности.

Таблица 53. Стационарная скорость коррозии (сброса) меди (V_{стац}), время ее установления (t_{стац}) в некоторых городах ЕТР, общая потеря массы (ML), сброс в окружающую среду (MR) и количество металла, оставшегося в продуктах коррозии на поверхности меди (z МСР), за этот период времени [87]

Город	V _{стац} , г/(м ² -год)	t _{стац} , годы	ML, г/м ²	MR, г/м ²	(z МСР), г/м ²
Медногорск	2,68	22	76	53	23
Москва	1,48	34	65	45	20
Волгоград	1,35	37	64	44	20
Ниж. Новгород	1,50	48	91	63	28
Калининград	2,16	55	151	103	48
Новочеркасск	2,74	59	207	144	63
Санкт-Петербург	1,04	70	94	64	30
Невинномысск	2,38	75	228	158	70
Оренбург	1,07	120	165	113	52
Ижевск	0,86	130	142	96	46
Астрахань	1,81	132	306	211	95
Казань	0,97	135	169	115	54
Никель	2,23	136	382	250	132
Мурманск	2,22	137	352	221	131
Воронеж	1,01	145	187	129	58

В ряде работ показано, что в районах ЛЭП существует вероятность химического загрязнения, обусловленного коррозионным разрушением металлических опор и проводов. Например, исследования канадских специалистов показали, что концентрация цинка в растениях, донных отложениях небольшого водоема и в образцах снега и льда, взятых вблизи опоры (изготовленной из оцинкованной стали), были заметно выше фонового уровня, причем аномальные содержания прослежи-

вались на расстояние до 15–20 м от опоры [189]. На предохранение Эйфелевой башни от коррозии каждые 7 лет расходуется 50 т краски, компоненты которой в конечном счете рассеиваются в окружающей среде.

Таблица 54. Количество цинка и меди в стекающей дождевой воде, поступающих с атмосферными выпадениями и в результате коррозии, кг/месяц/км² [200].

Характеристики водосборов			Стекающая дождевая вода		Воздушные выпадения		Коррозия	
1	2	3	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
5,8	53	250	5,8	10,6	0,5	2,3	5,5	7,6
15,6	39	115	4,1	6,9	0,2	1,5	2,8	2,6
4,8	44	85	0,5	4,1	0,2	2,0	0	2,6
18	14	22	1,0	5,8	0,04	0,2	0	0,3

Примечание. Характеристики водосборов: 1 – площадь изученного водосбора, га; 2 – доля водонепроницаемых территорий в его пределах, %; 3 – плотность населения (там же), чел/га.

Таблица 55. Темпы коррозии различных покрытий поверхностным стоком в апреле-октябре, мг/м²/месяц [200]

Площадь водосбора, га	Медная пластинка	Медный дымоход	Цинковая пластинка	Цинковый дымоход
5,8	390	190	750	460
15,6	250	120	530	320
18,0	160	80	380	200

Амортизационный металлолом содержит примеси различных химических элементов, уровни которых (за исключением фосфора и серы) в основном заметно превышают средние содержания (кларки) в литосфере (табл. 56). Наиболее подвержен коррозии тонколистовой и легковесный углеродистый и низколегированный лом, металлоотходы и металлическая стружка [94]. В частности, тонколистовой легковесный лом (его доля составляет до 40% в общем объеме металлоресурсов нашей страны) разрушается от коррозии и теряется для дальнейшего применения в металлургическом переделе за 5–7 лет. Активному разрушению от окисления подвержена и металлическая стружка (ее запасы достигают нескольких сотен тысяч тонн), при этом ржавчина и содержащиеся на поверхности стружки масла и эмульсии в конечном счете поступают в окружающую среду. В начале 1990-х гг. НИПИвторчермет были проведены исследования состава почв в зонах влияния мест скопления металлолома и металлоотходов в различных регионах страны (Урал, Ленинградская область, Липецк, Москва) [111]. Они показали, что вблизи свалок металлолома содержания оксидов железа и некоторых других металлов превышали их средний природный (фоновый) уровень в де-

сятки раз. Кроме оксидов металлов, из скоплений лома и металлоотходов в окружающую среду поступали пыль, органические примеси, нефтепродукты и другие поллютанты. Вода водных объектов вблизи свалок металлолома имела цвет от мутно-серого до желтоватого и отличалась очень высокими концентрациями железа.

Таблица 56. Химические элементы в амортизационном ломе, мг/кг [50]

Материал	Mn	S	P	Cr	Ni	Sn	Cu
Тяжелый стальной лом	7860	450	400	220	520	120	700
Измельченный лом	1780	280	140	440	680	440	2980
Бытовой лом*	2400	1260	890	160	1300	520	4040
Измельченный лом*	1000	400	370	690	1300	340	4040
Литосфера, кларк [24а]	1000	470	930	83	58	2,5	47

* После температурной обработки.

Установлено также [176], что в воде водоемов на территории крупной свалки промышленно-бытовых отходов концентрации растворенного железа достигали 4,4 мг/л, алюминия 3,25 мг/л, в воде ручья, дренирующего эту свалку – 4,2 и 3,06 мг/л, а в малой реке в зоне влияния указанной свалки – 0,7 и 0,45 мг/л соответственно (среднее содержание железа в речных водах мира оценивается в 0,04 мг/л, алюминия – в 0,05 мг/л [38]). Столь высокие уровни этих металлов в водах в зоне воздействия свалки, очевидно, во многом обусловлены процессами коррозии различных металлических материалов, размещенных на свалке.

5. Экономические аспекты коррозионной проблемы

Коррозия металлов приводит к значительным экономическим убыткам¹⁵, которые складываются из различных отдельных затрат, причем доля каждой из них ежегодно возрастает, прежде всего, из-за посто-

¹⁵ Авторы [208] вполне справедливо – по негативным последствиям проявления – рассматривают коррозию (как природный процесс) в одном ряду с такими природными явлениями, как землетрясения, суровые погодные условия и пр. Они отмечают, что в отличие от стихийных бедствий, связанных с погодой, существуют достаточно надежные методы предотвращения и контроля коррозии, однако коррозия настолько распространена и принимает так много форм, что ее проявления и связанные с этим затраты никогда не будут полностью устранены, хотя от 25 до 30% годовых расходов на борьбу с ней вполне можно сохранить, если применять оптимальные методы борьбы с ней.

янно увеличивающегося ввода в эксплуатацию новых сооружений, конструкций, оборудования, приборов, изделий и т. д. Основные потери связаны не столько с непосредственной утратой металла, а сколько с преждевременным выходом из строя конструкций, оборудования, изделий и т. п., стоимость производства которых заметно выше стоимости металлов, использованных на их изготовление. Существенные затраты приходится также на профилактическое обслуживание, ремонт и замену металлических деталей и конструкций (их частей), а также на проведение противокоррозионных мероприятий. Коррозия нередко приводит к вынужденному простоям оборудования, порче и потере различных конечных продуктов, а также к авариям, нередко носящим характер экологических катастроф, что, в свою очередь, требует значительных расходов на ликвидацию их последствий. Например, по данным, собранным в свое время органами пожарного надзора СССР, на открытых установках химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности 12,1% от всех случаев загазованности территории, аварий и пожаров произошли в результате коррозии оборудования [81].

Экономические убытки (прямые и косвенные) от коррозии металлов в промышленно развитых странах сравнимы с вложениями в развитие крупных отраслей промышленности [137]. Под прямыми убытками понимают стоимость замены (с учетом трудозатрат) поврежденных коррозией конструкций и машин или их частей, затраты, связанные использованием защитных средств, ингибиторов коррозии, с перекраской конструкций и т. п. Примерами косвенных убытков являются простои оборудования при замене прокорродировавших частей, потери готовой продукции в межремонтный период, потери мощности, когда из-за отложения продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена, потери питьевой воды, не дошедшей до потребителей из-за аварий (нередко такие потери воды достигают огромных величин), загрязнение продукции в результате коррозии¹⁶ и т. п. Нередко косвенные потери составляют существенную часть от общих коррозионных потерь. По данным [57], в сумме косвенные и прямые убытки от коррозии металлов и затраты на защиту в промышленно раз-

¹⁶ По данным Госстроя России [134], потери теплоты с утечками, обусловленными коррозией труб, составляют 10–15%, а срок службы тепловых сетей (главным образом разводящих) по этой причине в несколько раз ниже нормативного. Судя по всему, данная проблема достаточно актуальна для тепловых сетей, так как на каждые 100 км их протяженности еще совсем недавно ежегодно регистрировалось 70 повреждений [187], причем выход из строя подземных коммуникаций объяснялся, прежде всего, коррозионным разрушением трубопроводов. Масштабы этого процесса, судя по всему, с каждым годом всё возрастают или, как минимум, остаются на прежнем уровне [69].

витых странах достигают 3–5% национального дохода; по другим сведениям [146], годовые затраты только на борьбу с коррозией в развитых странах составляют от 2 до 4% (в среднем 3,5%) от валового национального продукта. Согласно [33], на долю атмосферной коррозии приходится до 80% убытков от коррозии. По сведениям, приводимым в [65], только учтенные потери от биокоррозии материалов и оборудования достигают 3% от объема их производства, а ежегодный ущерб от биоповреждения материалов достигал, например, в США – около 1,5 млрд. долларов, в Японии – от нескольких миллионов до нескольких миллиардов иен; в США ущерб, вызванный биокоррозией трубопроводов, составлял (до 1954 г.) от 200 до 500 млн. долларов. Результаты выявления причин выхода из строя оборудования (685 случаев) на предприятиях фирмы «Дюпон» (США) показали следующее (табл. 57).

Таблица 57. Влияние коррозии на выход из строя оборудования на химических предприятиях фирмы «Дюпон» [72]

Виды коррозии	Доля, %
Общая коррозия	27,5
Коррозионное растрескивание	23,7
Межкристаллитная коррозия и коррозия сварных швов	14,6
Питтинговая коррозия	14,3
Коррозионная эрозия	6,9
Другие виды коррозии	13,0

В 1940-х гг. в США на защиту от коррозии расходовали более 5,4 млрд. долл. в год [123]. По оценкам Министерства торговли США [57] и Национального Бюро стандартов США [31], ущерб от коррозии металлов во второй половине 1970-х гг. в США ежегодно составлял ~70 млрд. долларов (табл. 58), т. е (на то время) ~ 4,2% валового национального продукта [76]. В 1975 г. убытки от коррозии трубопроводов в США составили 158 млн. долларов [143]. По данным ассоциации инженеров-коррозионистов США, прямой ущерб от коррозии в стране достигал 80 млрд. долл. в год [73]. Согласно [120], в США в конце 1990-х – начале 2000-х гг. ежегодные потери от коррозии составляли 300 млрд. долларов, что соответствовало 6% национального дохода. Общая протяженность подземных трубопроводов в США превышает 3 млн. км, а ежегодные затраты на ремонт и замену пострадавших от коррозии труб достигают несколько миллиардов долларов в год [2]. По сведениям, приводимым [85], затраты на борьбу с коррозией в нефтеперерабатывающей промышленности США составляют 1 доллар на 1 т перерабатываемой нефти; по данным [208], ущерб от коррозии мостов в США составляет около 8,3 млрд. долларов. В Венгрии в конце 1980-х гг. ущерб, ко-

торый наносила народному хозяйству коррозия, превышал 20 млрд. фолдингов в год; к этому еще надо добавить примерно такую же сумму, которая ежегодно тратилась на борьбу с коррозией [154]. Экономический ущерб от коррозии в ФРГ в конце 1990-х гг. оценивался в миллиарды марок в год [102]. По относительно недавним оценкам (примерно на 2009 г.), ежегодные прямые мировые потери от коррозии оценивались в 1,8 трлн. долларов, достигая в таких странах, как США, Великобритания и Германия, 3% валового внутреннего продукта [63]. Всемирная организация по борьбе с коррозией считает, что сейчас коррозия ежегодно обходится мировой экономике в 2,2 трлн. долларов, из которых почти 1 трлн. долларов приходится на нефтяную, газовую и нефтехимическую промышленности. Ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составляют 3,1% от валового внутреннего продукта в США, 2,8% в Германии, более 5% в России и Китае [155].

Таблица 58. Оценка ущерба от коррозии в США в 1978 г., млн. долл. [31]

Отрасль	Ущерб от коррозии	в том числе	
		затраты, связанные с коррозией	косвенные потери
Транспорт:			
легковые автомобили	8819,3	2206,4	6612,9
грузовые автомобили, автобусы	1913,1	576,6	1336,5
железнодорожный	1685,4	576,8	1108,6
трубопроводный	158,2	59,5	98,7
Авиационная	2444,7	717	1727,1
Электроэнергетическая	4603,1	4106,0	497,1
Химическая и нефтехимическая	3492,3	1358,4	2133,9
Судостроительная, включая эксплуатацию и ремонт судов	394,1	125,1	269
Нефтедобывающая, включая машины и оборудование	676,9	349,2	328,7
Газодобывающая	185,1	93,2	91,9

В быв. СССР общий ущерб от коррозии в конце 1970-х гг. оценивался в 40 млрд. рублей [72], по сведениям, приводимым в [63], в 1969 г. он составлял 6,7 млрд. долларов или 2% от валового внутреннего продукта. В современной России экономический ущерб от безвозвратных потерь металла, не возвращающегося для повторного использования в результате коррозии, оценивается от 7 до 17 млрд. руб. в год [111]. По данным Ростехнадзора [67], в нашей стране общая сумма прямых коррозионных потерь (по минимальной оценке) составляет 4,2% валового национального продукта. Коррозионные отказы являются главным фак-

тором, снижающим надежность подземных металлических сооружений. Согласно [85], каждый второй отказ на предприятиях по переработке нефти и газа связан с коррозией оборудования, по данным [120], доля отказов оборудования, обусловленных коррозией, в нефтеперерабатывающей промышленности и при транспорте нефти составляет 70%, на магистральных газопроводах – 36,7% (по данным [36]), 30%), на внутрипромысловых трубопроводах – 95%. В настоящее время явно увеличиваются экономические убытки в результате коррозии, интенсифицируемой техногенным загрязнением окружающей среды. Например, уже в 1980-х гг. в США ущерб вследствие коррозии металлических конструкций под действием атмосферных поллютантов оценивался в 1,45 млрд. долларов в год [57].

Во многих странах мира значительные средства ежегодно затрачиваются на производство и применение различных противокоррозионных покрытий, средств, ингибиторов, смазок, средств для уничтожения ржавчины [9, 15, 64, 74, 78, 113, 139, 146, 147] (табл. 59). Структура затрат на противокоррозионную защиту в середине 1990-х гг. выглядела следующим образом [146]: лакокрасочные покрытия – 39,5%, коррозионно-стойкие материалы – 20,5%, металлические покрытия – 15,6%, электрохимическая защита – 11,3%, ингибиторы коррозии – 8,6%, конструктивная приспособленность – 4,5%¹⁷.

Таблица 59. Основные методы защиты металлов от коррозии

металлические	Покрытия		Обработка среды	Электрохимическая защита-цинкование
	неметаллические	химические		
Алюминирование Меднение Хромирование Никелирование Кадмирование Оловянирование Золочение Серебрение	Лаки Краски Смолы Резины Эмали Стеклоэмали Термопластики Цемент Бетон и др	Фосфатирование Оксидирование Окрашивание цветных металлов	Введение пассиваторов Введение ингибиторов в жидкую среду Применение атмосферных ингибиторов Деаэрирование среды	Протекторная Анодная и катодная Электродренаж

¹⁷ Один из известных отечественных коррозиологов, внесший огромный вклад в разработку современной теории коррозионно-электрохимических процессов, академик Я.М. Колотыркин (1910–1995) называл защиту от коррозии «невидимой металлургией».

Показателен следующий пример. Так, в период с 1990 по 2000 гг. все нефтяные предприятия Западной Сибири существенно снизили объемы применения ингибиторов коррозии, в основном с целью кажущегося сокращения производственных расходов, что привело к увеличению количества коррозионных аварий, сопровождающихся значительными выбросами нефтепродуктов в окружающую среду [136]. В частности, если в ОАО «Нижневартовскнефтегаз» в 1985–1989 гг. при использовании ингибиторов коррозии на уровне 8 тыс. т/год количество коррозионных прорывов (коррозионных отказов) составляло 30–40 случаев в год, то в 1990-х гг. при снижении применения ингибиторов до 2 тыс. т/год количество прорывов возросло до 100–120 случаев в год.

Следует отметить, что в настоящее время имеются серьезные экологические ограничения использования высокоэффективных противокоррозионных технологий. Так, применение для защиты от коррозии гальванических покрытий ограничивается высокой опасностью (с экологической и гигиенической точек зрения) некоторых гальванических технологий (кадмирование, хромирование и др.). Это вынуждает разрабатывать новые виды антикоррозионных покрытий, производство и применение которых не сопровождаются высокой химической нагрузкой на окружающую среду. Наиболее распространенными средствами противокоррозионной защиты являются лакокрасочные материалы (ЛКМ) – органоразбавляемые, водоразбавляемые, порошковые и др. [64, 147]. Экологические требования оказывают значительное влияние на сортамент ЛКМ, который изменяется в двух направлениях: 1) уменьшение содержания органических растворителей; 2) удаление и замена высокотоксичных соединений в составе ЛКМ. Считается, что наиболее перспективными для противокоррозионной защиты являются лакокрасочные материалы на основе полиуретанов, полимочевины, хлорполимеров и эпоксидных смол.

Заключение

Коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов и металлических сплавов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней (коррозионной) средой. В соответствии с этим существуют два типа коррозии: 1) электрохимическая (наиболее распространенная), когда коррозионная среда представляет собой раствор электролита (вода, водные растворы солей, кислот, щелочей, расплавы солей и щелочей), а ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала, 2) химическая – процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором его окисление и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте (возможна в любой коррозионной среде, но особенно в воздухе, в жидких неэлектролитах и металлических расплавах, в газообразной среде при очень высокой температуре). В условиях окружающей среды наибольшее значение имеют такие виды коррозии, как атмосферная, подземная, подводная и биологическая.

Атмосферная коррозия в общем случае определяется климатическими условиями, представляет собой процесс разрушения металлов под действием приземного слоя атмосферы при нормальных температурах окружающей среды, протекает по электрохимическому механизму и является одним из наиболее распространенных видов коррозии. Интенсивность атмосферной коррозии зависит от свойств металла, влажности воздуха и длительности пребывания влаги (электролита) на металлической поверхности, вида, свойств и состава осаждающейся влаги (дождь, роса, туман, снег, иней, изморось и т. п.), характера и особенностей пленок влаги (фазовых или адсорбционных) на поверхности металла, температуры воздуха и наличия локальных зон нагревания, от конструктивных особенностей изделия и ориентации металлических поверхностей в пространстве, состава атмосферного воздуха, физико-химических свойств продуктов коррозии. Ведущими факторами, определяющими коррозионную агрессивность атмосферы, являются (при прочих равных условиях) характер и степень увлажнения поверхности металлов и наличие коррозионно-активных агентов. Для оценки увлажнения как фактора коррозии значение имеют: относительная влажность воздуха, продолжительность соприкосновения влаги с корродируемым металлом, особенности водной пленки на поверхности металла. Увлажнение поверхности приводит к образованию либо фазовой влажной пленки, либо адсорбционной влажной пленки, в которых протекает кор-

розия. Фазовая пленка образуется в результате попадания на поверхность атмосферных осадков или образования конденсата, адсорбционная пленка формируется (в отсутствии осадков или конденсата) при относительной влажности не менее 70% и при температуре поверхности не ниже -1°C .

С точки зрения особенностей проявления коррозионных процессов различают следующие типы атмосфер: промышленную, городскую, сельскую, арктическую, тропическую, морскую, тропическую морскую, а также особые атмосферы (помещений, лабораторий и т. п.), которые характеризуются своими коррозионно-агрессивными свойствами и скоростями атмосферной коррозии. Обычно наибольшие скорости коррозии типичны для промышленной атмосферы. В конкретных температурно-влажностных условиях окружающей среды интенсивность проявления коррозии во многом определяется уровнем загрязнения атмосферы коррозионно-активными агентами, прежде всего, диоксидом серы и хлоридами, а также сульфатами, оксидами азота, газами (сероводородом, аммиаком, фтористым водородом и др.), органическими кислотами и их парами, промышленной пылью, сажой и др. Многие из них поступают в атмосферу не только в результате природных процессов и явлений, но и с выбросами различных предприятий. Это способствует увеличению коррозионной агрессивности атмосферы, особенно в условиях с достаточным количеством атмосферных осадков. Значительной интенсификации коррозии способствуют кислотные дожди.

Подземная коррозия металлов является разновидностью (в условиях увлажнения) электрохимической коррозии, происходящей в почвах и грунтах. В общем случае интенсивность проявления ее зависит от коррозионной активности почв и грунтов, состава почвенных, грунтовых и подземных вод, жизнедеятельности микроорганизмов, наличия блуждающих токов. Коррозионная активность почв определяется: 1) их структурой, гранулометрическим составом, пористостью (степенью аэрации), 2) влажностью, 3) составом почвенно-грунтового электролита и соответственно электропроводимостью, 4) кислотностью или щелочностью (значениями pH), 5) составом почвенной атмосферы, 6) биохимической и геохимической активностью микроорганизмов. В техногенных ландшафтах высокие содержания в почвах и грунтах хлоридов, фосфатов и др. веществ, а также условия, открывающие доступ воды и воздуха, увеличивают скорость подземной коррозии. Сульфатное загрязнение грунтовых вод в промышленных районах является особенно химически активным по отношению к различным конструкциям. Подземная коррозия железа и стали нередко в значительной степени определяется активностью микроорганизмов (особенно сульфатредуцирую-

щих бактерий) в анаэробных условиях. В городах активизируется коррозия вследствие блуждающих электрических токов.

Подводная коррозия металлов принципиально отличается от других случаев их коррозионного разрушения тем, что первостепенное значение здесь приобретает фактор времени, когда факторы обычно второстепенного характера из-за длительности их действия становятся основными, определяющими виды и скорость коррозии. В зависимости от свойств воды различают коррозию в питьевой и хозяйственной воде; в горячей воде; в соленой воде (минеральные воды, морская вода, сточные воды и пр.); в талой воде. Особо выделяют морскую коррозию, которая возникает под действием морской воды и в естественных условиях является одним из наиболее распространенных видов подводной коррозии. В промышленно-урбанизированных районах техногенное воздействие обуславливает формирование своеобразной геохимической обстановки в водных объектах (особенно в малых реках), что может еще более интенсифицировать коррозионные процессы. Усилению подводной коррозии особенно способствует техногенное закисление вод.

Биологическая коррозия (биокоррозия) вызывается жизнедеятельностью анаэробных и аэробных микроорганизмов, использующих металлы как питательную среду или выделяющих в ходе своей жизнедеятельности продукты, разрушающие поверхности. Обычно микроорганизмы вызывают или изменяют коррозионный процесс путем выделения метаболитов, обладающих электродными свойствами (неорганические и органические кислоты, CO_2 , H_2S , пероксиды и др.), посредством изменения поверхности раздела металл/электролит с образованием участков, содержащих повышенное количество оксидов. Наиболее опасны анаэробные сульфатредуцирующие бактерии. Частным случаем биокоррозии является микологическая коррозия, представляющая собой процесс разрушения металлов под воздействием агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности обширной группы микроорганизмов – микромицетов (микроскопических грибов и грибообразных организмов). Биокоррозия встречается довольно часто, может проявляться в любых условиях биосферы и обычно протекает совместно с атмосферной, подводной или подземной коррозией. Особенно значительный ущерб она наносит в нефте- и газодобывающей промышленности (около 70% всех коррозионных разрушений), трубопроводному транспорту, морскому флоту, средствам связи и водоснабжения.

Коррозия оборудования, устройств, приборов, трубопроводов, транспортных средств и т. п. – один из самых опасных (с утилитарной точки зрения) видов коррозии. Она проявляется в различных областях хозяйственной деятельности, нередко приводит к техногенным авариям и негативным экологическим последствиям. Скорость коррозии на про-

мышленных объектах обычно на порядок выше, чем в типичных бытовых условиях. Особое значение имеет коррозия металлов и их сплавов в агрессивных жидких (например, в неорганических и органических кислотах) и газовых условиях (которым нередко присущи и высокие температуры), свойственных многим технологическим процессам. Активной коррозии подвергается складываемый на открытых площадках металлолом. На горнодобывающих предприятиях усилению коррозии содействуют различные природные газы, сопутствующие месторождениям. Коррозионные процессы широко проявляются в нефтегазовой отрасли, что обусловлено большой металлоемкостью используемого оборудования и наличием высокоагрессивных сред, специфика которых определяется гетерогенностью добываемой продукции, содержанием в ней кислых газов и изменением коррозионной агрессивности технологических сред в процессе эксплуатации нефтяных и газовых месторождений. Особую роль в этих процессах играют воды нефтяных месторождений.

В результате взаимодействия металла и коррозионной среды на корродирующей поверхности образуются различные химические соединения – продукты коррозии. Поскольку в условиях окружающей среды коррозия проходит под влиянием естественных или близких к ним (по параметрам и агентам) техногенных процессов, то можно говорить о химических соединениях, получающихся при коррозии, как о минералах. Морфология выделения минералов в продуктах коррозии обнаруживает большое разнообразие, когда наряду с аморфными продуктами в виде пленок, чешуй, заполнения трещин и пузырчатых мембран, встречаются кристаллические образования типа друз, дендритов и сегрегаций. Продукты коррозии могут замедлять или ускорять коррозионный процесс, что зависит от их химического состава, структуры и адгезии.

Коррозия металлов и их сплавов является одним из источников химического загрязнения окружающей среды. Одним из первых коррозию металлов в качестве источника их поступления в биосферу стал рассматривать В.И. Вернадский, в 1908 г. отметивший, что хозяйственная деятельность человека является важным фактором, увеличивающим количество свободных химических элементов на земной поверхности, причем используемые человеком металлы не только истираются при употреблении и рассеиваются в природе, но и сильно изменяются на земной поверхности в результате химических реакций с кислородом и водой. Значение коррозии как источника загрязнения биосферы заметно возрастает в условиях техногенного воздействия, которое обуславливает изменение геохимических условий и способствует значительному поступлению в окружающую среду коррозионно-активных агентов.

В результате коррозионных процессов в биосферу поступают корродирующие металлы, продукты коррозии, компоненты противо-

коррозионных покрытий и средств, ингибиторов коррозии, противокоррозионных смазок и др. (различные черные, цветные и редкие металлы, компоненты эмалей, красок, синтетических полимеров, маслосодержащих синтетических смол, битумов и др.). Противокоррозионные средства могут содержать свинцовый сурик, канцерогенный хромат цинка, фосфат цинка, цинк и др. Средства для удаления ржавчины состоят из агрессивной 25%-ной фосфорной кислоты или из очень едких пероксидов фосфора, нередко содержат обезжиривающие токсичные вещества (трихлорэтан, тетрахлорэтилен и др.). В свою очередь, собственно продукты коррозии различных металлов и их сплавов, образующиеся в различных природных условиях, являются потенциальными источниками поступления в окружающую среду Fe, Zn, Cu, Pb, Al, Ni, Cd, As, Sn, Sb, Mg, F, серы, сульфатов, хлоридов, карбонатов, масштабы количественной поставки которых еще предстоит оценить. Особо следует отметить, что негативная роль ржавчины заключается еще и в том, что в условиях окружающей среды каталитически ускоряются относительно медленные реакции окисления диоксида серы до ее триоксида и далее до образования серной кислоты, что представляет прямую угрозу флоре и фауне, а также человеку.

В глобальном масштабе коррозия является значительным источником поступления в биосферу железа, на что указывал В.И. Вернадский и что способствует так называемому ожелезнению поверхности нашей планеты. По оценкам, к 1976 г. из выплавленных более 20 млрд. т железа около 14 млрд. т в конечном счете были «съедены» ржавчиной и рассеяны в окружающей среде. Современное мировое производство стали составляет около 1,8 млрд. т/год, из которых не менее 10% уничтожаются коррозией. В России потери от коррозии металла оцениваются в среднем в 0,6% в год от массы металлофонда страны. Поступление меди в океан с корпусов кораблей вследствие морской коррозии составляет около 18 тыс. т/год (1% от ее ввода с глобальным речным стоком). В городах атмосферная коррозия металлических покрытий, автомобилей и т. п. является источником поставки ряда металлов (особенно железа, цинка, меди, иногда свинца) в поверхностный сток с городских территорий. В зоне влияния свалок металлолома содержания оксидов железа и некоторых других металлов в почвах и водах превышают их природный уровень в десятки раз. Коррозионные процессы играют определенную роль в формировании состава промышленной пыли, образующейся на различных предприятиях.

Коррозия металлов приводит к значительным прямым и косвенным экономическим убыткам, которые в промышленно развитых странах в сумме составляют 3–5% национального дохода. Коррозия различного оборудования нередко приводит к авариям, часто носящих харак-

тер экологических катастроф, что также требует значительных расходов на ликвидацию их последствий. Нередко косвенные убытки составляют существенную часть от общих коррозионных потерь. Нормальная эксплуатация оборудования, коммуникаций, конструкций, транспортных средств часто возможна лишь при достаточном замедлении коррозии металлов, достигаемом при помощи различных способов и специальных средств защиты. Именно поэтому во многих странах проблеме коррозии металлов и их защиты уделяется пристальное внимание.

Особо следует отметить, что, с одной стороны, в нативных условиях окружающей среды коррозия вполне может рассматриваться как природный (гипергенный) процесс (своего рода химическое выветривание), протекающий в зоне гипергенеза. С другой стороны, непосредственное участие в коррозионных процессах микроорганизмов является одним из видов их геохимической деятельности, которая вызывает (по В.И. Вернадскому) биогенную миграцию атомов 1-го рода. В свою очередь, процессы образования различных коррозионных продуктов и поступления химических элементов и их соединений в окружающую (производственную, бытовую, природную) среду в ходе коррозии (часто усиленной техногенными условиями и особенно загрязнением среды коррозионно-активными веществами) созданных человеком металлических конструкций, машин, устройств и т. д., вполне могут рассматриваться как своеобразное проявление так называемой третьей формы их биогенной миграции.

Литература

1. *Абдуллин И.Г., Гареев А.Г., Мостовой А.В.* Диагностика коррозионно-го растрескивания трубопроводов. – Уфа: Гилем, 2003. – 100 с.
2. *Авдеенко А.П., Поляков А.Е.* Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.
3. *Александров В.М.* Материаловедение и технология конструкционных материалов. Ч. 1. Материаловедение. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2015. – 327 с.
4. Аналитический обзор качество воздуха в крупнейших городах России за десять лет. 1998–2007 гг. – СПб.: Росгидромет, 2009. – 133 с.
5. *Анапольская Л.Е., Пашина О.Б.* О метеорологических условиях, определяющих длительность атмосферной коррозии // Влияние метеорологических факторов на тепловой режим зданий. – Л.: Гидрометеиздат, 1974, с. 115–136.
6. *Андреева Д.Д., Фахрутдинов Р.З.* Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений // Вестник Казанск. технол. ун-та, 2013, № 10, с. 237–242.
7. *Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А.* Микробная коррозия и ее возбудители. – Киев: Наукова думка, 1980. – 275 с.
8. *Ачкасов А.И.* Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис. ... канд. географ. наук. – М., 1987. – 25 с.
9. *Балезин С.А.* От чего и как разрушаются металлы. – М.: Просвещение, 1976. – 160 с.
10. *Берукич Г.К., Кларк Г.Б.* Методы исследования атмосферной коррозии на коррозионных станциях // Исследования по коррозии металлов, 1960, № 6, с. 41–55.
11. *Берукич Г.К., Кларк Г.Б.* Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. – М.: Наука, 1971. – 159 с.
12. *Бондарев Л.Г.* Ландшафты, металлы и человек. – М.: Мысль, 1976. – 72 с.
13. *Бондарев Л.Г.* Микроэлементы – благо и зло. – М.: Знание, 1984. – 144 с.
14. *Борисовский М.А.* Атмосферная коррозия // Человек и стихия – Л.: Гидрометеиздат, 1984, с. 15.
15. *Бретшнайдер Б., Курфюрст И.* Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 288 с.
16. *Бурлов В.В., Паркуц И.В.* Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти // Защита металлов, 2005, № 1, с. 107–112.
17. *Бэкман В., Швенк В.* Катодная защита от коррозии. Справочник: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 496 с.
18. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 1. – СПб., 1908. – 176 с.
19. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 2. – СПб., 1909. – с. 177–336.
20. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 3. – СПб., 1910. – с. 337–496.

21. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 2. – Пг.: НХТИ, 1927. – с. 209–376.
22. Вернадский В.И. Очерки геохимии. – М.-Л.: Гос. изд-во, 1927. – 368 с.
23. Вернадский В.И. Эволюция видов и живое вещество // Природа, 1928, № 3, с. 227–250.
24. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. Вып. 2. – Л.: ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1934, с. 202–402.
25. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. Вып. 3. – Л.: ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1936, с. 403–562.
26. Вернадский В.И. Дневники. Июль 1941 – август 1943. – М.: Рос-СПЭН, 2010. – 542 с.
27. Вернигорова В.Н., Королев Е.В., Еремкин А.И., Соколова Ю.А. Коррозия строительных материалов. – М.: Изд-во «Палеотип», 2007. – 176 с.
28. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 555–571.
29. Влияние глобальных климатических изменений на здоровье населения российской Арктики // <http://www.unrussia.ru/sites/default/files/doc/Arctic-ru.pdf>.
30. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник. – М.: Недра, 1989. – 382 с.
31. Всесоюзная научно-техническая конференция «Защита от коррозии и охрана окружающей среды» (г. Иркутск, 9–11 сентября 1980 г.). Тез. докл. Ч. 1. – М.: ВСНТО, 1980. – 101 с.
32. Всесоюзная научно-техническая конференция «Защита от коррозии и охрана окружающей среды» (г. Иркутск, 9–11 сентября 1980 г.). Тез. докл. Ч. 2. – М.: ВСНТО, 1980. – 121 с.
33. Ву Динь Вуй Атмосферная коррозия металлов в тропиках. – М.: Наука, 1994. – 240 с.
34. Герасименко А.А. Предисловие // Ву Динь Вуй Атмосферная коррозия металлов в тропиках. – М.: Наука, 1994, с. 3–5.
35. Герасименко А.А., Матюша Г.В., Пелах Р.Л., Брикуэт Э.-М.Р. Микробная коррозия и защита от нее. V. Коррозия цветных металлов // Коррозия: материалы, защита, 2005, № 8, с. 45–47.
36. Глазов Н.П. Особенности противокоррозионной защиты стальных подземных трубопроводов // Защита металлов, 2004, № 5, с. 522–525.
37. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. – 192 с.
38. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
39. Горная энциклопедия. Т. 3. – М.: Сов. энциклопедия, 1987. – 592 с.
40. ГОСТ 1050-60. Сталь углеродистая качественная конструкционная. Марки и общие технические требования.
41. ГОСТ 13819-68 Коррозия металлов. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости.
42. ГОСТ 380-71. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки и общие технические требования.

43. ГОСТ 4543-71. Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия.
44. ГОСТ 5058-57. Сталь низколегированная конструкционная. Марки и общие технические требования.
45. ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины.
46. ГОСТ 5950-2000. Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали. Общие технические условия.
47. ГОСТ 9.104-2018 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации.
48. ГОСТ ISO 9223-2017 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация, определение и оценка.
49. *Грабовский Р.И.* Атмосферные ядра конденсации. – Л. Гидрометеоздат, 1956. – 164 с.
50. *Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А.* Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. – М.: МГВМИ, 2008. – 118 с.
51. *Даль В.И.* Толковый словарь живого великорусского языка. Второе издание. Т. IV. – СПб.-М.: Издание М.О. Вольфа, 1882. – 704 с.
52. *Долгих В.И., Лякишев Н.П., Фролов К.В.* Защита металлофонда от коррозии – важнейший источник ресурсосбережения // *Металлы*, 1990, № 5, с. 5–14.
53. *Елпатьевский П.В.* Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. – М.: Наука, 1993. – 253 с.
54. *Ефремов А.П., Ким С.К.* Анализ коррозионного разрушения и ингибиторная защита промышленного оборудования нефтяных месторождений ООО «Лукойл-Коми» // *Защита металлов*, 2006, № 2, с. 210–216.
55. *Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л.* Кислотные дожди и окружающая среда. – М.: Химия, 1991. – 144 с.
56. *Захаров В.В., Орлова Л.А., Бережнов Д.И.* О сульфатном загрязнении геологической среды // *Вопросы атомной науки и техники. Проектирование и строительство*, 1979, № 1/3, с. 54–59.
57. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд.: В 2-х частях. Ч. 1: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1988. – 760 с.
58. *Зейналов Э.Б., Аббасов В.М., Алиев Л.И.* Нефтяные кислоты и коррозия (обзор) // *Нефтехимия*, 2009, № 3, с. 203–210.
59. *Зубченко В.Л., Захаров В.И., Рогов В.М. и др.* Гибкие автоматизированные гальванические линии. – М.: Машиностроение, 1989. – 672с.
60. *Зусман Л.Л.* Кругооборот металла в народном хозяйстве СССР. – М., 1962. – 319 с.
61. *Зусман Л.Л.* Проблема оборотного металла. – М.: Металлургия, 1964. – 320 с.
62. *Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др.* Кислотные дожди. – Л.: Гидрометеоздат, 1983. – 206 с.
63. *Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М.* Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*, 2015, № 2, с. 76–87.
64. *Кавер Н.С.* Экологическая оценка и повышение надежности лакокрасочных покрытий фасадов в городских условиях (на примере г. Москвы): Автореф. дис. ... канд. технич. наук. – М., 2004. – 26 с.

65. *Каневская И.Г.* Биологическое повреждение промышленных материалов. – Л.: Наука, 1984. – 232 с.
66. *Капацинский С.В.* Причины коррозии при переработке нефтегадовой нефти // Нефтяное хозяйство, 1937, № 2, с. 46–49.
67. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. – М.: Машиностроение, 2011. – 436 с.
68. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1984. – 400 с.
69. *Киселев В.Г., Шкарбуль И.Ю.* Основные направления совершенствования системы защиты от коррозии в Российской Федерации // Проблемы энергетики, 2008, № 3–4, с. 110–115.
70. Кислотные выпадения. Долговременные тенденции: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 439 с.
71. *Кистяковский В.А.* Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии. – Л.: Изд-во АН СССР, 1929. – 15 с. (Труды Комиссии по истории знаний, вып. 6).
72. *Колотыркин Я.М.* Коррозия металлов // Природа, 1979, № 11, с. 2–13.
73. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. – М.: Metallurgia, 1985. – 88 с.
74. *Колотыркин Я.М.* Современные методы противокоррозионной защиты // Защита металлов, 1993, № 2, с. 119–121.
75. Комиссия по истории знаний. 1921–1932 гг. Из истории организации историко-научных исследований в Академии наук. Сборник документов. – СПб.: Наука, 2003. – 765 с.
76. Коррозионная и химическая стойкость материалов. – М.: Mashgiz, 1954. – 570 с.
77. Коррозия металлов: Пер. с англ. – М.: Госхимиздат, 1952. – 1256 с.
78. Коррозия. Справ. изд.: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1981. – 632 с.
79. *Кошелев Г.Г., Кларк Г.Б.* Коррозионная устойчивость углеродистых и низколегированных сталей в различных климатических условиях СССР // Исследования по коррозии металлов, 1960, № 6, с. 84–98.
80. *Кудрин В.А.* Металлолом: проблемы дефицита и рационального использования // Metallurg, 2007, № 12, с. 42–43.
81. *Кушелев В.П.* Охрана природы от загрязнений промышленными выбросами. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
82. *Мазель А.Г.* О стресс-коррозии газопроводов // Газовая промышленность, 1993, № 7, с. 36–39.
83. *Малеткина Т.Ю.* Общая классификация и обозначение металлов и сплавов. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2015. – 40 с.
84. Машиностроение. Энциклопедия. Стали. Чугуны. Т. II-2. – М.: Машиностроение, 2001. – 784 с.
85. *Медведева М.Л.* Коррозия и защита оборудования при переработке нефти газа. – М.: Изд-во «Нефть и газ», 2005. – 312 с.
86. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения. – М., 1977. – 48 с.
87. *Михайлов А.А.* Оценка эмиссии тяжелых металлов в окружающую среду вследствие атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2004, № 10, с. 11–18.

88. Михайлов А.А., Стрекалов П.В. Моделирование атмосферной коррозии металлов и виды функций доза – ответ // Коррозия: материалы, защита, 2006, № 4, с. 2–10.
89. Михайловский Ю.Н., Санько А.П. Статистическая оценка влияния колебаний концентрации сернистого газа в атмосфере на скорость коррозии металлов // Защита металлов, 1979, т. 15, № 4, с. 432–437.
90. Михайловский Ю.Н., Скурихин А.В. Методика обработки метеорологической информации применительно к натурным испытаниям и моделированию атмосферной коррозии // Защита металлов, 1980, № 5, с. 550–556.
91. Моисеева Л.С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов, 2005, № 1, с. 82–90.
92. Морская коррозия: Справ. изд.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1983. – 512 с.
93. Мустафин Ф.М. Сооружение и ремонт трубопроводов с применением гидрофобизированных грунтов. – М.: Недра, 2003. – 234 с.
94. Мысик В.Ф., Жданов А.В. Ресурсы и подготовка лома к плавке стали. – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – 337 с.
95. Негреев В.Ф. Коррозия на промыслах // Нефтяное хозяйство, 1936, № 10, с. 27–32.
96. Негреев В.Ф. Коррозия оборудования нефтяных промыслов. – Баку: Азнефтеиздат, 1951. – 280 с.
97. Никитина Е.И., Паули И.А. Коррозия и защита металлов: Методические указания к лабораторно-практическим занятиям и самостоятельной работе по химии. – Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2007. – 44 с.
98. Новиков С.К. Коррозия металлов в кислых рудничных водах // Научно-технический бюллетень. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1942, № 1, с. 15–17.
99. Новоженев В.А. Введение в неорганическую химию: Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2001. – 650 с.
100. Норд А.Г., Маттссон Е., Троннер К. Факторы, влияющие на долговременную подземную коррозию бронзовых изделий // Защита металлов, 2005, № 4, с. 339–346.
101. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики: Аналитический обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1996. – 156 с.
102. Окружающая среда: энциклопедический словарь-справочник: Пер. с нем. – М.: Прогресс, 1993. – 640 с.
103. ООН. Экономический и Социальный Совет. ЕЭК. Исполнительный орган по Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Распространенность, перемещение и воздействие отдельных тяжелых металлов // <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2001/eb/wg1/eb.air.wg.1.2001.10.r.pdf>.
104. Отт К.Ф. Стресс-коррозия на газопроводах. Гипотезы, аргументы и факты. Обзорная информация. – М.: ИРЦ Газпром, 1998. – 73 с.
105. Очерки по методике технологического исследования, реставрации древних металлических изделий. – М.-Л.: ОГИЗ - Соцэкгиз, 1935. – 121 с.
106. Политехнический словарь. – М.: Сов. энциклопедия, 1989. – 656 с.

107. Поллер З. Химия на пути в 3-е тысячелетие: Пер. с нем. – М.: Мир, 1982. – 401 с.
108. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер. с болг. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
109. Ревелль П., Ревелль Ч. Среда нашего обитания: В 4-х книгах. Кн. 2. Загрязнение воздуха и воды: Пер. с англ. – М.: Мир, 1995. – 296 с.
110. Ресслер К., Баум Х., Кукурс О. и др. Исследование характера и поведения слоя продуктов коррозии на низколегированных сталях в природных условиях // Защита металлов, 1981, № 6, с. 638–647.
111. Ресурсо-экологические проблемы накопления амортизационного лома в составе металлофонда страны // http://www.biomtplus.ru/modelfree.php?id_level=11.
112. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.
113. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
114. Россина Н.Г., Попов Н.А., Жиякова М.А., Корелин А.В. Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов: учебно-методическое пособие. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2019. – 108 с.
115. Рябошапка А.Г. Сера в биосфере // Природа, 1985, № 7, с. 42–50.
116. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита от коррозии нефтепромышленного оборудования. – М.: Недра, 1982. – 265 с.
117. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
118. Самаев С.Б. Оценка эколого-геохимического состояния зон с высокой антропогенной нагрузкой (Московский регион): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – М., 2004. – 25 с.
119. Самойлова О.В., Замятина О.В. Деятельность и стандарты ИСО и МЭК в области коррозии и противокоррозионной защиты // Защита металлов, 2005, № 2, с. 192–203.
120. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
121. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgia, 1986. – 368 с.
122. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и структуре // Защита металлов, 2005, № 4, с. 347–359.
123. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
124. Смирнов В.Ф., Белов Д.В., Соколова Т.Н. и др. Микробиологическая коррозия материалов на основе алюминия // Прикладная биохимия и микробиология, 2008, № 2, с. 213–218.
125. Снег. Справочник: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 751 с.
126. Соловьев Ю.И. Сванте Аррениус: 1859 – 1927. – М.: Наука, 1990. – 320 с.
127. Стрекалов П.В., Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Васильева Э.Г. Атмосферная коррозия металлов в зонах с тропическим и субтропическим клима-

том. I. Характеристики климатических факторов, воздействующих на коррозию // Коррозия: материалы, защита, 2005, № 3, с. 2–8.

128. *Стрекалов П.В., Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Васильева Э.Г.* Атмосферная коррозия металлов в зонах с тропическим и субтропическим климатом. I. Характеристики климатических факторов, воздействующих на коррозию (окончание) // Коррозия: материалы, защита, 2005, № 4, с. 2–8.

129. *Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н., Джингардзе Г.Х.* Контроль времени сохранения фазовой пленки влаги на металлах при атмосферной коррозии // Защита металлов, 1986, т. 22, № 4, с. 499–508.

130. *Стрекалов П.В., Панченко Ю.С.М., Егудидзе З.Г.* Классификационные критерии коррозионной активности атмосферы и стандартизация методов их определения // Защита металлов, 1990, № 6, с. 883–896.

131. *Стрижевский И.В.* Подземная коррозия и методы защиты. – М.: Металлургия, 1986. – 112 с.

132. *Сунагатов М.Ф.* Стресс-коррозия магистральных газопроводов // Безопасность труда в промышленности, 2011, № 9, с. 52–57.

133. *Супонина А.П., Корякова М.Д., Харченко У.В.* Влияние неорганических загрязнителей на биокоррозивность морской среды по отношению к низкоуглеродистой стали // Защита металлов, 2005, № 6, с. 614–619.

134. *Сурис М.А., Липовских В.М.* Защита трубопроводов тепловых сетей от внешней коррозии. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 216 с.

135. *Таранцева К.Р., Фирсова Н.В.* Влияние продуктов коррозии на токсичность промышленных стоков // Защита металлов, 2006, № 2, с. 204–209.

136. *Тимонин В.А.* Экологические аспекты коррозионной проблемы // Коррозия: материалы, защита, 2004, № 1, с. 2–3.

137. *Тимонин В.А.* Научно-технические, экономические и социальные аспекты проблемы противокоррозионной защиты // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, 1985, № 3, с. 243–247.

138. *Тодт Ф.* Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов в промышленности: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1967. – 709 с.

139. *Томашов Н.Д.* Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Теория коррозии металлов. – М.: Металлургиздат, 1952. – 198 с.

140. *Томашов Н.Д.* Теория атмосферной коррозии металлов // Исследования по коррозии металлов, 1960, № 6, с. 14–40.

141. *Тютюнова Ф.И.* Гидрогеохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – 335 с.

142. *Тютюнова Ф.И., Пантелеев И.Я., Пантелеева Т.И. и др.* Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения. – М.: Наука, 1978. – 208 с.

143. *Улиг Г.Г., Реви Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

144. *Фекличев В.Г.* Минералогия ржавчины // Прикладные и экологические аспекты минералогии. Тез. докл. годичной сессии ВМО: Кн. 1. – М.: ВИМС, 1991, с. 74–75.

145. *Фигуровский Н.А., Романьков Ю.И.* Владимир Александрович Кистяковский. 1856–1952. – М.: Наука, 1966. – 136 с.

146. *Фомин Г.С.* Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 520 с.

147. *Фомин Г.С.* Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 576 с.
148. *Фомин Г.С., Фомина О.Н.* Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. Справочник. – М.: Изд-во «Протектор», 1994. – 228 с.
149. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – 623 с.
150. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2. – М.: Сов. энциклопедия, 1990. – 671 с.
151. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3. – М.: Бол. Российская энциклопедия, 199. – 639 с.
152. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 5. – М.: Бол. Российская энциклопедия, 1992. – 783 с.
153. Химия окружающей среды: Пер. с англ. – М.: Химия, 1892. – 672 с.
154. *Хорват Л.* Кислотный дождь: Пер. с венг. – М.: Стройиздат, 1990. – 80 с.
155. *Чэнь Цюнь* Совершенствование пассивной системы защиты трубопроводов от коррозии: Дисс. ... канд. технич. наук. – Уфа, 2017. – 149 с.
156. *Швайбе К.* Коррозия и защита окружающей среды // Защита металлов, 1981, № 1, с. 3–10.
157. *Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов М.А.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
158. *Эванс Ю.Р.* Коррозия металлов: Пер. с англ. – М.-Л.: НКТП - Цветметиздат, 1932. – 228 с.
159. *Эванс Ю.Р.* Коррозия, пассивность и защита металлов: Пер. с англ. – М.-Л.: Metallurgizdat, 1941. 888 с.
160. *Эванс Ю.Р.* Коррозия и окисление металлов (теоретические основы и их практическое приложение): Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
161. Энциклопедия неорганических материалов. В 2-х томах. Т. 1. – Киев: Гл. редакция Украинской Советской Энциклопедии, 1977. – 840 с.
162. *Янин Е.П.* Гидрохимические исследования городских агломераций // Экологическая геохимия городских агломераций. – М.: Геоинформмарк, 1991, с. 45–68.
163. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35–37.
164. *Янин Е.П.* Трансформация химического состава подземных вод при их эксплуатации для водоснабжения города Саранска // Геологический вестник центральных районов России, 1999, № 1–2, с. 37–41.
165. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
166. *Янин Е.П.* Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.
167. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
168. *Янин Е.П.* Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 67–90.

169. Янин Е.П. Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 42–67.
170. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
171. Янин Е.П. Изменение химического состава и техногенная метаморфизация речных вод в промышленно-урбанизированных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 3, с. 2–27.
172. Янин Е.П. Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 6, с. 46–92
173. Янин Е.П. Влияние техногенеза на химический состав подземных вод Саранского месторождения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2009, № 5, с. 41–49.
174. Янин Е.П. Оценка воздействия на окружающую среду возможности практического использования и особенности химического состава росы // Экологическая экспертиза, 2015, № 6, с. 2–23.
175. Янин Е.П. Роль промышленной пыли в формировании общего состава и физико-химических свойств городских почв // Экологическая экспертиза, 2015, № 3, с. 53–76
176. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). – М.: НП «АРСО», 2018. – 415 с.
177. Янин Е.П. Геохимические последствия хозяйственной деятельности человека // Экологическая экспертиза, 2017, № 3, с. 2–43.
178. Янин Е.П. Источники поступления загрязняющих веществ в реки техногенных ландшафтов // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2018, № 8, с. 73–171.
179. Янин Е.П. Основные тенденции гидрохимического преобразования речных вод в техногенных ландшафтах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2018, № 7, с. 82–96.
180. Янин Е.П. Основные положения представлений В.И. Вернадского о биогенной миграции химических элементов // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2019, № 9, с. 3–13.
181. Янин Е.П. Особенности воздействия на окружающую среду разработки угольных месторождений // Экологическая экспертиза, 2019, № 6, с. 2–59.
182. Янин Е.П. Оценка воздействия разработки месторождений нефти и газа на окружающую среду // Экологическая экспертиза, 2019, № 3, с. 2–119.
183. Янин Е.П. Экологические аспекты использования термальных вод // Экологическая экспертиза, 2019, № 2, с. 74–89.
184. Янин Е.П. Особенности химического состава иловых вод речных отложений в зонах техногенного загрязнения // Экологическая экспертиза, 2020, № 4, с. 65–86.
185. Янин Е.П. Природные газы рудных месторождений и необходимость их учета при проведении экологических оценок // Экологическая экспертиза, 2020, № 1, с. 83–98.
186. Янин Е.П. Химический состав и эколого-геохимические особенности городских почв. Аналитический обзор // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2020, № 2, с. 40–73.

187. Яновский Я.Б. Актуальные проблемы теплоэнергетики и теплоснабжения в условиях падающей добычи природного газа // Новости теплоснабжения, 2000, № 4, с. 2-6.
188. Amrhein C., Strong J.E., Mosher P.A. Effect of de-icing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils // Environmental Science and Technology, 1992, v. 26, p. 703–709.
189. Balch G., Jones R. Zinc in plants, sediments, snow and ice around a galvanized electrical transmission tower in a beaver pond // Water, Air, and Soil Pollut., 1991, v. 59, № 1–2, p. 145–152.
190. Cheng Derun // Huanjing kexue. = Chin. J. Environ. Sci., 1995, v. 16, № 2, p. 53–55.
191. Corrosion in Natural Waters. – Philadelphia: ASTM STP 1086, 1990. – 160 p.
192. Fritsche M., Becker G. Schadstoffgehalte von Bankettschäl- und Kehrgut und deren umweltverträgliche Entsorgung. Forschungsbericht FE. № 03.222-R-90-1. – Münster: Fachhochschule, 1992. – 165 S.
193. Gieska M., Tanneberg H., Van der Ploeg Rienk R. Lokal erhöhte Schwermetallkonzentrationen in urbanen Boden durch Versickerung von Dachabflüssen // Wasser+Boden, 2000, v. 52, № 3, S. 41–45.
194. Goldberg E.D. The Health of the Oceans. – Paris: UNESCO Press, 1976. – 172 p.
195. Groysman A. Corrosion for everybody. – Dordrecht: Springer-Verlag, 2010. – 368 p.
196. Karlen C., Odnevall Wallinder I., Heijerick D., Leygraf C., Janssen C.R. Runoff rates and ecotoxicity of zinc induced by atmospheric corrosion // The Science of the Total Environment, 2001, v. 277, p. 169–180.
197. Kelly G.J. Groundwater quality and corrosion – the Australian scene // Groundwater Qual. – Meas. Predict. and Prot. Pap. and Proc/ Water Res. Cent. Conf., Reading, 1976. – Medmenham – Stevenage, 1977, p. 470–485.
198. Luftverunreinigungen // Wasser, Luft und Betr., 1978, v. 22, № 12, S. 638.
199. Lu X. The risk for heavy metal mobility from corrosion products to soil and groundwater. Master Thesis, TRITA-LWR. February 2005. – 58 p.
200. Malmquist P.-A., Svensson G. Urban storm water pollutant sources // Stud. and Repts Hydrol., 1977, № 24, p. 31–38.
201. Mansfeld F. Electrochemical methods for atmospheric corrosion studies // Atmospheric corrosion. – New York: Wiley, 1982, p. 139–160.
202. McGregor G.R., Nieuwolt S. Tropical Climatology: An Introduction to the Climates of the Low Latitudes. – Wiley, 1998. – 352 p.
203. Moccillo M., Almeida E., Marrocos M., Rosales B. Atmospheric corrosion of copper in Ibero-Fmerica // Corrosion, 2001, v. 57, № 11, p. 967–980.
204. Odnevall W.I., Leygraf C., Karlén C. et al. Atmospheric corrosion of zinc-based materials: runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects // Corros. Sci., 2001, v. 43, № 5, p. 809–816.
205. Pérez F.E., Marbot R.R., León R.I. Influencia del polvo atmosférico sedimentable en la corrosión de los metales // Rev. iberoam. corros. y prot., 1984, v. 15, № 1, p. 29–39.

206. *Rajagopalan K.S., Annamalai P., Sundapam M. et al.* Atmospheric corrosion of metals at Mandapam Camp, India // *Brit. Corros.*, 1971, v. 6, № 4, p. 175–183.
207. *Russell A.G., McRae G.J., Grass G.* The dynamics of nitric acid production and the fate of nitrogen oxides // *Atmos. Environ.*, 1985, v. 19, № 6, p. 893–905.
208. *Schmitt G., Schutze M., Hays G.F. et al.* Глобальные потребности в распространении, исследованиях и развитии знаний в области разрушения материалов и контроля коррозии // http://priborservice.ru/index.php/vidy-deyatelnosti/proizvodstvo-i-postavka-protivokorroziionnykh-materialov/poleznye-stat_i/153-globalnye-potrebnosti-v-rasprostraneni-issledovaniyakh-i-razvitii-znanij-v-oblasti-razrusheniya-materialov-i-kontrolya-korrozii
209. *Sorlini C.* Tanto acido di ritorno // *Notiz. ecol.*, 1986, v. 4, № 6, p. 9–14.
210. VDI-kommission Reinhaltung der Luft Materialkorrosion durch Luftverunreinigungen, 1985, № 530, S. 1–255.
211. *Wallinder I.O., Bertling S., Zhang X., Leygraf C.* Predictive models of copper runoff external structures // *J. Environ. Monit.*, 2004, v. 6, № 8, p. 704–712.
212. *Weber J.A.* Galvanische Verzinkungsverfahren und Umweltschutz // *Metall*, 1979, v. 33, № 9, S. 963–966.
213. *Wittenauer J.P.* The environmental durability of refractory metals and alloys // *JOM*, 1992, v. 44, № 8, p. 25.
214. *Zhang Xueyuan, Han Enhou, Li Hongxi* // *Zhonyguo fushi yu fanghu xuebao*=*J. Chin. Soc. Corros. and Prot.*, 2002, v. 22, № 5, p. 316–319.

Оглавление

Введение	3
1. Общие представления о коррозии металлов	8
2. Основные виды коррозии металлов и их особенности в условиях окружающей среды	20
2.1. Атмосферная коррозия	21
2.2. Подземная коррозия	49
2.3. Подводная коррозия	56
2.4. Биокоррозия	64
3. Коррозия в различных областях хозяйственной деятельности	67
4. Эколого-геохимические аспекты коррозионной проблемы	75
5. Экономические аспекты коррозионной проблемы	88
Заключение	94
Литература	100

Евгений Петрович Янин

Коррозия как источник загрязнения окружающей среды

Отпечатано в ООО «Красногорская типография».

143405, Московская область, г. Красногорск,

Коммунальный квартал, дом 2.

Заказ № 1742.

Формат 60x90/16. Печать офсетная.

Объем 6,04 усл. печ. л.