

Янин Е.П. Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 6, с. 46–92.

Введение

Общие представления о коррозии металлов

Атмосферная коррозия

Подземная коррозия

Подводная коррозия

Биокоррозия

Коррозия оборудования в различных областях промышленности и техники

Металлолом и его коррозия

Продукты коррозии

Количественные оценки эмиссии металлов в окружающую среду в результате коррозии

Экономические аспекты коррозионной проблемы

Введение

Коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение твердых тел, вызванное химическими и электрохимическими процессами, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой. Особенно большой ущерб народному хозяйству наносит коррозия металлов и металлических конструкций. Например, средняя продолжительность жизни изделий из стали, многих цветных и черных металлов, находящихся в употреблении, составляет порядка 15 лет. Ежегодно в мире коррозии подвергается 1-1,5% всего металла, накопленного и эксплуатируемого в промышленности, транспорте, строительстве, а его безвозвратные потери от коррозии составляют около 20 % от годового производства [13, 23, 24]. Даже такие тугоплавкие металлы, как Nb, V, W, Mo, Re, подвержены воздействию окружающей среды, которое вызывает активное окисление базовых металлов в сплавах [88]. Нормальная эксплуатация оборудования, коммуникаций, конструкций, транспортных средств часто возможна лишь при достаточном замедлении коррозии металлов, достигаемом при помощи различных способов и специальных средств защиты.

Несмотря на определенные успехи в борьбе с коррозией, ее проблемы обостряются из-за непрерывного роста металлофонда и ужесточения условий эксплуатации металлов и их сплавов [25, 44, 57, 66, 67, 85, 87]. Это связано не только с использованием высоко агрессивных сред и повышением рабочих давлений, температур и скоростей потоков в промышленности, но и, например, с загрязнением атмосферы различными агрессивными примесями, что значительно интенсифицирует коррозию различных металлических конструкций и изделий. Еще в 1691 г. Джон Эвелин, известный своей общественной активностью, 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» [18, с. 66]. В Венгрии за период 1970-1990 гг. коррозионная агрессивность окружающей среды возросла почти в 4 раза [65]. Нередко новые конструкционные материалы подвергаются малоизученным и трудно прогнозируемым коррозионным разрушениям [61]. Одновременно повышаются экологические требования к средствам и технологиям защиты от коррозии, становится менее доступным сырье для производства ряда коррозионно-стойких материалов. Все это в итоге увеличивает безвозвратные поте-

ри металлов, стоимость которых входит в прямые убытки от их коррозии, так и затраты на защиту от нее. Особенно велики так называемые косвенные убытки от коррозии металлов, связанные с простоями технологического оборудования в различных областях промышленности и техники, потерями и ухудшением качества продукции, с авариями, причиной которых является снижение прочности металлических конструкций из-за нарушения нормального хода технологических процессов вследствие коррозии. Значительные затраты связаны также с ремонтом или заменой разрушенных узлов, с антикоррозийной обработкой металлических изделий. Именно поэтому во многих странах проблеме коррозии металлов и их защиты уделяется самое пристальное внимание; существует сеть коррозионных станций, на которых проводятся коррозионные испытания материалов и защитных покрытий, функционируют коррозионные общества, издаются журналы по проблемам коррозии и защиты от коррозии [14, 18, 43, 57, 58].

Значение коррозионных исследований традиционно определяется тремя аспектами [55]. Первый из них – экономический – имеет целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии. Второй аспект – повышение надежности оборудования, которое в результате коррозии может разрушаться с катастрофическими последствиями. Третьим аспектом является сохранность металлического фонда. Особым направлением коррозионных исследований является изучение загрязнения окружающей среды, обусловленного коррозией металлов и металлоконструкций или возникающего в результате коррозионных аварий, например, на системах сбора и транспортировки нефти и нефтепродуктов. Согласно [51], 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. Так, 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. Негативная роль ржавчины заключается еще и в том, что в условиях окружающей среды каталитически ускоряются достаточно медленные реакции окисления диоксида серы до ее триоксида и далее до образования серной кислоты, что представляет прямую угрозу флоре и фауне. В настоящее время многие специалисты пришли к выводу: борьба с коррозией металлов – это есть борьба и с загрязнением среды обитания вредными веществами (различными металлами, компонентами ингибиторов коррозии и др.).

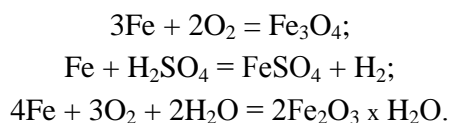
Так, Обществом немецких инженеров опубликованы материалы конференции Комиссии по охране атмосферного воздуха, состоявшейся в Кельне 17-19 октября 1984 г. и посвященной проблеме коррозии материалов вследствие загрязнения атмосферы [85]. На конференции обсуждались следующие вопросы: влияние загрязнения на повреждение материалов, поглощение материалами поллютантов, 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 коррозионно-экологической тематике [51]. В сентябре 2005 г. в 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 [8, 9]. Как справедливо отмечает В.А. Тимонин [51], последующие годы показали, что выводы и рекомендации Конференции в основном оказались правильными, но, к сожалению, не востребованными полностью до сих пор.

Общие представления о коррозии металлов

Термин «коррозия» происходит от позднелатинского слова «*corrosio*», т. е. «разъедание», или от латинского «*corrodo*» – «грызу» [36]. Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость во внешней среде и условиях эксплуатации [69]. 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, среды или технической системы, частями которой они являются [21, 26, 61]. Таким образом, как следует из приводимого определения, коррозия вызывает не только ухудшение эксплуатационных свойств металлических материалов, но и окружающей их внешней среды. Среда, в которой происходит разрушение металла, называется коррозионной; образующиеся в результате коррозии соединения – представляют собой продукты коррозии. Механизм коррозии металлов определяется прежде всего типом коррозионной среды. Наиболее распространенным видом коррозии металлов является ржавление железа и его сплавов. Другие металлы корродируют, но не ржавеют. Разрушение (порча) металлических изделий, происходящее по физическим причинам, не называется коррозией и известно как эрозия, истирание или износ. Так, истирание чугунного подшипника – пример эрозии; ржавление того же подшипника – пример коррозии. В некоторых случаях химическое воздействие сопровождается физическим разрушением и называется коррозионной эрозией, коррозионным износом или фреттинг-коррозией [55].

В общем случае коррозионное разрушение идет под действием химического, электрохимического и механического воздействия внешней (коррозионной) среды [21, 24, 27, 28, 53, 67, 68]. В неэлектролитах имеет место химическая коррозия металлов. В электролитах явления коррозии сопровождаются возникновением электрического тока, и поэтому такая коррозия называется электрохимической. Химическая коррозия происходит в результате окислительного и восстановительного процессов, протекающих одновременно. Химическое взаимодействие металлов с внешней средой состоит в основном из окисления (с образованием окалин), диффузии атомов (ионов) металла сквозь окисные пленки и встречного перемещения атомов (ионов) кислорода к металлу. Химическая коррозия возможна в любой внешней среде, но наблюдается главным образом в воздухе, при высокой температуре, в жидких неэлектролитах (нефти, бензине, керосине, расплавленной сере), в жидких металлических расплавах. Химическая коррозия в газообразной среде при высокой температуре называется также газовой коррозией, от которой особенно большие убытки терпят металлургическая и некоторые другие отрасли промышленности. 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. При анодном процессе атомы металла переходят непосредственно в раствор в виде ионов: валентные электроны металла прямого участия в этом процессе не принимают. При катодном процессе остающиеся в металле избыточные электроны захватываются каким-либо акцептором или деполяризатором. Оба процесса протекают сопряженно и таким образом, что сохраняется равенство числа электронов, 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 протекает коррозия, 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 [21, 27, 53, 68]. Чаще всего это – окисление металла, например:



В последнем случае гидратированный оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, 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. К коррозии металлов нередко относят некоторые случаи их растворения в жидких металлах. 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 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$. Однако его поверхность покрывается плотной пленкой оксида Al_2O_3 , которая защищает металл от 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) [24]. 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 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.

Коррозию классифицируют [36]:

- по геометрическому характеру коррозионных разрушений (сплошная, локальная, подповерхностная, межкристаллитная, избирательная, компонентно-избирательная, структурно-избирательная и др.);
- по характеру взаимодействия металла со средой – химическая, протекающая в средах, не проводящих электрический ток (газы, нефть и т. д.), и электрохимическая – в водных растворах электролитов;
- по типу коррозионной среды (атмосферная, газовая, подземная, подводная, биологическая и т. д.);
- по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды (коррозия под напряжением, при трении, контактная и др.).

По характеру коррозионного разрушения различают сплошную коррозию, охватывающую всю поверхность металлического изделия, и местную коррозию, охватывающую лишь некоторые участки его поверхности. В свою очередь, сплошную коррозию 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). Как уже отмечалось, особой разновидностью 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, вращении, вибрации. При фреттинг-коррозии изделия теряют свои свойства вплоть до полного разрушения материала. Скорость фреттинг-коррозии определяется природой металлических пар, коррозионной активностью среды, амплитудой проскальзывания, контактным давлением, числом и частотой циклов относительных смещений контактирующих деталей, степенью прилегания сопряженных поверхностей, температурой в зоне контакта [63]. Относительная величина потерь металла от коррозии зависит от многих факторов: состояния среды, в которой находится металл, антикоррозийных качеств металла, характера нагрузок, которым он подвергается, площади и толщины корродируемого металла и др.

Г.Г. Улиг и Р.У Реву [55] различают пять основных типов коррозии: 1) равномерная коррозия (например, ржавление железа, потускнение серебра или «помутнение» никеля); 2) питтинг – разрушения локального 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.Г. Фекличев [56] предлагает различать несколько наиболее важных природных (или близких к ним) процессов коррозии металлов: 1) на влажном воздухе, в приповерхностном грунте, пресной воде (основные агенты коррозии – вода, кислород, углекислота); 2) в морской воде или прибрежно-морской зоне (вода, кислород, поваренная соль и 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, золо-шлакобетоне (вода, щелочи, кислород); 8) коррозия под влиянием стоков с полей, улиц (вода, кислород, растворы NaCl, солянокислого калия, нитратов, сернистая кислота и др.).

В работе [29] 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).

Все твердые материалы характеризуются так называемой коррозионной стойкостью – свойством материалов противостоять коррозии. Коррозионная стойкость определяется отношением массы материала, превращенного в продукты коррозии, к произведению площади изделия, находящейся во взаимодействии с агрессивной средой, на время этого взаимодействия (в г/м²/час), а также толщиной разрушенного слоя за год (табл. 1). Существует также такое понятие, как коррозионная усталость, т. е. понижение предела устойчивости материала при одновременном воздействии многократных нагрузок и агрессивной среды.

Таблица 1. Шкала коррозионной стойкости материалов [26]

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I. Совершенно стойкие	Меньше 0,001	1
II. Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
	от 0,005 до 0,01	3
III. Стойкие	от 0,01 до 0,05	4
	от 0,05 до 0,1	5
IV. Относительно стойкие	от 0,1 до 0,5	6
	от 0,5 до 1,0	7
V. Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
	от 5,0 до 10,0	9
VI. Нестойкие	больше 10,0	10

Интенсивность проявления коррозии металлов и металлических конструкций в условиях окружающей среды в значительной степени определяется природой и видами загрязнения последней, обусловленного, в первую очередь, хозяйственной деятельностью человека (табл. 2).

Таблица 2. Загрязнение окружающей среды и коррозионные эффекты [51]

Природа 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 промышленно-урбанизированных районах
	Электрическое загрязнение	Интенсивная локальная коррозия подземных сооружений и коммуникаций вследствие токов утечки в промышленно-урбанизированных 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, нефтехимических и других 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

Известно, что ряд металлов (Fe, Cr, Ni, Ti, Al, Zr и др.) в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах. 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) [44, 55, 67]. Таким образом, пассивное состояние характеризуется относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала. 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. В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала металла в положительную сторону [24, 67]. Так, 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 и сплава, 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, внешних условий и состава агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. 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 , аэрированные растворы электролитов и др.

Существуют два основных определения пассивности [55]: 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.

Способность к пассивации зависит от свойств металла [67]. Так, никель 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 [67]. Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное называют активацией, а вещества или процессы, вызывающие этот переход, – активаторами. Активацию могут вызывать восстановители (H_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 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 соприкасается периодически с порциями жидкости, содержащими, в зависимости от ситуации, либо большие количества пассиватора, либо активатора.

Атмосферная коррозия

Атмосферная коррозия представляет собой процесс разрушения металлов и их сплавов под действием приземного слоя атмосферы при температуре окружающей среды. Поскольку около 80% всех металлических конструкций эксплуатируется в атмосферных условиях, то атмосферная коррозия является одним из наиболее распространенных видов коррозионного разрушения металлов, протекающих по электрохимическому механизму [2, 67]. На ее долю приходится до 60% общих убытков от коррозии. Атмосферной коррозии подвержены инженерные сооружения (мосты, эстакады и др.), транспорт, военная техника, оборудование, приборы, инструменты, запасные части, металлические полуфабрикаты, хранящиеся на складах или транспортируемые по морю и железной дороге, и т. д. Интенсивность атмосферной коррозии зависит от продолжительности соприкосновения влаги с поверхностью, от метеоусловий, прежде всего, от влажности воздуха, длительности пребывания электролита на металлической поверхности, состава атмосферы, температуры воздуха, физико-химических свойств продуктов коррозии [2, 27, 28, 40, 55]. Специфическими факторами, влияющими на коррозионную агрессивность атмосферы, являются: пыль (твердые частицы, осаждающиеся на поверхность металла), газы, влага (так называемая критическая влажность). На скорость коррозии влияет степень нагревания отдельных частей той или конструкции, а также диссипация тепла от локальных зон нагревания в соответствии с теплопроводностью материала [16].

В общем случае имеются три причины, из-за которых твердые частицы увеличивают скорости атмосферной коррозии [40]: 1) прямое или косвенное воздействие на металл, 2) влияние на капиллярную конденсацию, 3) образование ядер конденсации. Хорошо известно, что в атмосфере, особенно в промышленных районах, в значительных количествах присутствуют различные твердые частицы, в том числе, техногенного происхождения, которые в сочетании с влагой инициируют коррозионный процесс, образуя гальванические элементы или элементы дифференциальной аэрации. Таким образом, «чистый» воздух в значительно меньшей степени коррозионоактивен, нежели загрязненный пылью, особенно если пыль состоит из водорастворимых частиц или частиц с адсорбированной H_2SO_4 . Из газообразных поллютантов наиболее важным агрессивным компонентом атмосферы является диоксид серы, существенные количества которого выбрасываются различными промышленными источниками. Интенсификации коррозии способствуют рост минерализации и подкисление атмосферных осадков и конденсирующейся влаги [40, 55]. Влага на поверхности металла, возникшая в результате конденсации или попадания осадков, является электролитом и во многом определяет ход коррозии. Достаточно давно установлено, что существует критическое значение относительной влажности, ниже которого коррозия незначительна. Например, 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, в течение которого превышает критическая влажность (так называемое время смачивания).

Скорость атмосферной коррозии в различных природных районах неодинакова, что в существенной мере определяется типом атмосферы (прежде всего, ее влажностью, температурой, интенсивностью загрязнения). С этой точки зрения в коррозионных исследованиях обычно выделяют следующие основные виды атмосфер: морскую, промышленную, тропическую, арктическую, город-

скую, сельскую, а также особые атмосферы (помещений, лабораторий и т. п.) По степени увлажнения корродируемой поверхности различают сухую, влажную и мокрую атмосферную коррозию [2, 60, 67, 68].

Сухая атмосферная коррозия развивается при относительной влажности воздуха ниже 70% (для чистой 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 несколько 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 примесей в пленке воды стимулирует коррозию. Роса является одним из важных факторов, вызывающих коррозию. Сухие выпадения коррозивных частиц на поверхность металла в отсутствие дождей приводят к повышению минерализации пленки росы и снижению pH, что стимулирует коррозию [46, 47]. В реальных условиях наблюдаются все рассмотренные виды атмосферной коррозии. Важно отметить, что атмосферная коррозия протекает не в объеме электролита, а в его тонких слоях. 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 [41]. 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. В свою очередь, механизм атмосферной коррозии зависит от толщины слоя электролита на поверхности металла. Так, при его толщине менее 10 нм наблюдается сухая коррозия, протекающая по химическому механизму [67]. 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 коррозии металлов в зависимости от относительной влажности происходит скачкообразно, причем для каждого из них – при разной влажности воздуха (т. е. при разном значении критической влажности).

В условиях окружающей среды для процессов атмосферной коррозии (в зависимости от степени увлажнения корродирующей поверхности) характерно несколько основных видов взаимодействий [16]: 1) сухая поверхность – газовые примеси; скорость процессов определяется кинетикой сорбции кислых газов и их последующим растворением с образованием кислот; 2) влажная поверхность – газовые 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.

Атмосферная коррозия обычно проявляется в виде равномерного разъедания поверхности. Так, 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 наблюдается также межкристаллитное разрушение в слабой форме. 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 [53]. Здесь различают точечную сквозную коррозию, равномерную поверхностную коррозию, коррозию пятнами, подповерхностную коррозию, образование пузырей и трещин и другие явления.

Агрессивные (коррозионные) свойства атмосферы зависят от ее вида и климатических условий (табл. 3-14). Например, по данным [2], скорость коррозии нелигированной 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 [27].

Таблица 3. Относительная коррозионная активность различных атмосфер [40]

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
Лентид-Уэллс, 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
Конджила, 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
Тродингам, 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 мартеновской 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.

Согласно [33], в морской атмосфере малоуглеродистая сталь корродирует со скоростью от 25 до 760 мкм/год. Скорость коррозии алюминия в северном приморском районе была в 20-25 раз

больше, чем в южном приморском районе и в сельской местности центрального района России, тогда как скорость коррозии кадмия в этих трех районах была одного порядка [2]. 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 [28]. В сельской атмосфере скорость коррозии стали относительно мала, обычно около 140 г/м²/год или 0,018 мм/год (данные 8-летних испытаний) [53]. При этом с каждым годом она падает, и по прошествии более 10 лет потери от коррозии настолько уменьшаются, что едва составляют шестую часть по сравнению с потерями в первый год. Исследования, проведенные в Спрингфилде (шт. Иллинойс, США), показали, что скорость коррозии в городе в три раза выше, чем в сельской местности [16]. Следует отметить, что городская атмосфера по своей агрессивности различна – в некоторых случаях потери от коррозии здесь могут равняться или даже быть большими, чем в промышленной атмосфере [53]. 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.

Таблица 4. Скорость коррозии стали и цинка на коррозионных станциях, г/м² в год (Е. Тисе, 1962, цит. по [2])

Район	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 5. Средние скорости атмосферной коррозии металлов по результатам 10- и 20-летних испытаний, мкм/год [55]

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

В промышленных зонах выделяющиеся пары, газы и дым могут вызывать заметное разъедание поверхности металлов. Установлена также прямая связь интенсивности коррозии со степенью загрязнения атмосферы пылью, в состав которой входят сульфаты и хлориды, и диоксидом серы [82].

Например, рост содержания оксидов серы в воздухе от 5-788 до 150-200 мкг/м³ увеличивал скорость коррозии многих металлов в десятки раз [8]. Увеличение концентраций SO₂ с 0,5 до 5 мг/м³ на порядок увеличивало 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.

Таблица 6. Интенсивность коррозии железа в различных атмосферах (Lohmeур, 1977, цит. по [41])

Район	Место	Скорость коррозии, 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	Лланвртгид Уэлл, Бразилия	180
Промышленный	Мотеруэлл, Англия	400
Промышленный	Воолвих, США	365
Сильно промышленный	Шеффилд, Англия	840

В морской атмосфере скорость коррозии 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 или тумана, оседающих на его поверхности [33].

Таблица 7. Средняя скорость коррозии железа и цинка в различных атмосферах, мкм/год [40]

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 8. Скорость атмосферной коррозии различных материалов, г/м² в сут [28]

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
Белый чугун	–	0,1-0,3	–	–
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

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 [28]. В г. Мельбурне на 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 [16]. 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.

Таблица 9. Изменение толщины кадмиевых и цинковых покрытий, мкм [40]

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 10. Скорость атмосферной коррозии меди и ее сплавов, г/м² в сут [28]

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
20	–	8-26	14-38
7	3,3-10	4,3-25	13-27
7	5-6	7-8	10-12
7	2-5	6-11	9-22

Таблица 11. Атмосферная коррозия стали, г/м² в год [2]

Район	Углеродистые стали		Низколегированные стали	
	США, Англия и другие страны	СССР	США, Англия и другие 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 12. Коррозия цинка и кадмия при экспозиции в открытой атмосфере в течение года [2]

Район	Цинк и цинковые покрытия				Кадмий и кадмиевые покрытия			
	США, Англия и другие страны		СССР		США, Англия и другие страны		СССР	
	г/м ²	мкм	г/м ²	мкм	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	–	–	4-10	0,45-1,2
Промышленный	30-110	4-15	16-44	2-6	130-260	15-30	30-115	5,8-13,5
Приморский	30-140	4-20	7-20	1-3	17-130	1,8-15	8-24	0,9-3

Таблица 13. Атмосферная коррозия меди и латуни [2]

Район	Медь				Латунь			
	США, Англия и другие страны		СССР		США, Англия и другие страны		СССР	
	г/м ²	мкм/год	г/м ²	мкм/год	г/м ²	мкм/год	г/м ²	мкм/год
Сельский	1-28	0,1-3	5-8	0,5-0,8	0,1-3	0,01-0,32	2	0,01
Промышленный	10-350	1-40	5-10	0,5-1	10-350	1-40	6-15	0,6-1,7
Приморский	4,5-90	0,5-10	2-23	0,2-2,55	10-90	1-10	5-20	0,5-2

Таблица 14. Глубина проникновения коррозии на алюминии и его сплавах, мкм [2]

Район	США и другие 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

Наиболее важным фактором, от которого зависит устойчивость стали в морской атмосфере, являются условия экспозиции. Если направление и сила ветра таковы, что он захватывает и переносит 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 условия умеренной зоны (табл. 15). Небольшие количества таких примесей, как Cu, Ni, Si, Cr, P, снижают скорость коррозии стали (они повышают плотность ржавчины и тем самым улучшает ее защитные свойства). Определенную роль играет исходное состояние поверхности металла. Так, наличие слоя вторичной окислы на горячекатаной стали способствует большему развитию коррозии.

Таблица 15. Коррозия материалов на основе железа в морской атмосфере [33]

Место проведения испытаний	Продолжительность испытания, годы	Скорость коррозии, мкм/год		
		Мартеновской стали	Углеродистой стали	Сварочного железа*
Кюр-Бич (Сев. Каролина, США), 25 м от океана	1	800	1200	–
Дайтона-Бич (Флорида, США), 90 м от океана	1	231	–	–
Сэнди-Хук (Нью-Джерси, США)	1	84	–	–
Кюр-Бич (Сев. Каролина, США), 250 м от океана	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
Кристокаль (Зона Панамского канала), 90 м от океана	4-8	–	58	53

* Образцы испытывали одновременно с пластинками углеродистой стали.

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

Исследования коррозии различных материалов в одних и тех же условиях окружающей среды свидетельствуют, что наиболее высокие скорости коррозии характерны для Zn и латуни (табл. 16).

Таблица 16. Средняя скорость коррозии различных материалов в Бирменгеме [68]

Материал	Темпы 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

В работе [80] 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 SO₂. Установлено, что в сельской атмосфере скорость коррозии меди составляет 0,9-1,94 мкм/год. Определяющими факторами ее являются повышенные температура и относительная влажность воздуха. Образующиеся продукты коррозии (Cu₂O) были хрупкими, имели пониженную плотность. В мор-

ской атмосфере с засоленностью меньше 20 мг Cl⁻/(м²/сут) медь ведет себя аналогичным образом и корродирует со скоростью менее 2 мкм/год. Продуктами коррозии чаще всего являются гидроксисульфаты. В загрязненных SO₂ морских атмосферах (более 20 мг Cl⁻/(м²/сут) коррозия меди увеличивается с ростом содержания хлоридов и диоксида серы. Продуктами коррозии является смесь основных хлоридов и сульфатов, причем при пороговой засоленности менее 20 мг Cl⁻/(м²/сут) доминируют основные сульфаты меди, а при более 20 мг Cl⁻/(м²/сут) – основные хлориды. Изучение особенностей атмосферной коррозии древних бронзовых реликвий показало [73], что она происходит под воздействием иона хлора, влажности и кислот. Известно, что на старинной 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.

Климатические условия, свойственные тому или иному виду атмосферы, в существенной степени определяют степень и длительность увлажнения поверхности металла, а также степень и длительность загрязнения этой поверхности коррозионно-активными ингредиентами – сернистым газом, хлоридами, аммиаком, оксидами азота, твердыми примесями и др. Например, одинаковые образцы одного сорта железа, находясь во влажной атмосфере промышленного района Англии, потеряли в весе в 100 раз больше, чем в сухой субтропической атмосфере в Египте [27]. Опасность атмосферной коррозии возрастает с продолжительностью увлажнения поверхности металла, которая различна в разных климатических районах: например, для Прибалтики она составляет 3250 ч/год (наиболее опасный район), а для Средней Азии 750 ч/год (наименее опасный район) [67]. В пределах Латвии по интенсивности проявления атмосферной коррозии в зависимости от уровня загрязнения воздуха и изменчивости климатических факторов в свое время было выделено пять районов (табл. 17). В качестве показателей использовались климатические данные, определяющие длительность увлажнения поверхности металла, и данные о содержании в воздухе коррозионных примесей (прежде всего сернистого ангидрида и ионов хлора). Во всех выделенных районах максимум потерь металла от коррозии приходится на осенне-зимний период.

Таблица 17. Климатическое районирование территории Латвии по интенсивности проявления атмосферной коррозии железа [5]

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 Вентспилским	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 1-3 районы	Не более 40-45 мкм
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	

В общем случае основные факторы, определяющие скорости атмосферной коррозии, по-разному воздействуют на разные металлы [2]. Так, в сельской местности скорость коррозии для активных металлов (Fe, Mg) значительно выше, чем для пассивирующих (Cd, Zn, Al) (см. 1-ю строку в табл. 18). 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. 18). Загрязнение мало изменяет влияние климатических факторов на скорость коррозии активных металлов (2-я и 3-я строки табл. 18). Для Cd значимость климатических условий резко возрастает, а для Zn и Al при загрязнении практически не меняется. При наличии в атмосфере SO₂ происходит активация поверхности кадмия. Загрязнение атмосферы (SO₂ 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 SO₂ почти не влияет на активные металлы (4-я строка табл. 18), рост содержания Cl⁻ – также (5-я строка табл. 18). Указанные ингредиенты в несколько раз увеличивают скорость коррозии пассивирующих металлов. Особенно сильное влияние хлориды оказывают на Al, скорость коррозии которого в северном приморье почти в 20 раз больше, чем в сельской местности. Особое место занимает Cu, скорость коррозии которой в незагрязненной атмосфере примерно такая же, как и для Cd и Zn. Ионы хлора значительно ускоряют коррозию Cu, сульфаты – практически не влияют на нее.

Таблица 18. Сравнение скоростей коррозии металлов в различных атмосферных условиях за 1 год испытаний [2]

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 ^б	4	3,3	3,0	0,9	1,3	1,2
K _п ^a : K _п ^б	3,9	2,5	1,5	2,4	1,5	1,2
K _п ^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

Примечание: 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 настоящее время надежно установлено, что скорость коррозии напрямую зависит от интенсивности загрязнения атмосферы такими поллютантами, как сернистый газ, хлориды, аммиак, оксиды азота, формальдегид (табл. 19). К коррозионно-активным веществам, поступающим в атмосферу с промышленными выбросами, принадлежат также SiO₂, пыль, содержащая тяжелые металлы, а также некоторые другие загрязняющие вещества [22, 35, 38, 66]. Из поллютантов очень часто решающее значение имеют хлориды и особенно сернистый ангидрид [5, 53] (табл. 20).

Таблица 19. Повреждаемость изделий из металла под действием веществ, присутствующих в атмосфере [16]

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.

Таблица 20. Атмосферная коррозия в разных районах Великобритании [28]

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 (Виктория Парк)	Умеренное	1,28	0,00445	0,00756
Баркинг (Грейтфилд Парк)	Сильное	1,60	0,00483	0,00750
Салферд (Лейдиуэлл)	Сильное	2,31	0,00843	0,0105
Шеффилд (Ханшелф Бэнк)	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.

При наличии пыли и других твердых веществ коррозия усиливается на незащищенных поверхностях, в то время как окрашенные образцы обнаруживали большую стойкость [68]. Коррозия стали, являющейся основным конструкционным материалом, изменяется на 2-3 порядка в зависимости от климатических условий и особенно от интенсивности загрязнения воздуха (газами, пылью, аэрозолями морской соли и пр.). Установлено, что толстые стальные пластинки корродируют быстрее, нежели тонкие. Например, при толщине пластин 55 мм средняя глубина проникновения коррозии составляла 0,038 мм, при толщине 28 мм – 0,033, при толщине 12,5 мм – 0,031, при толщине 5 мм – 0,030 мм [28]. Имеющиеся данные позволяют считать, что наибольшие скорости коррозии в целом типичны для промышленной атмосферы, что в существенной мере обусловлено ее высокой техногенной загрязненностью (табл. 21). Например, в загородных районах скорость коррозии стальных предметов составляет несколько микрометров в год, в городских районах она может быть в несколько раз больше, достигая 100 мкм в год. В некоторых случаях скорость коррозии интенсифицируется сероводородом, который, например, может образовываться в результате биологического разложения сточных вод скотобоен, мясокомбинатов и т. д. Известны случаи, когда в результате воздействия этого газа на свинцовые краски белый оксид свинца превращался в черный сульфид свинца. В промышленных городах под влиянием сероводорода быстро тускнеют серебряные изделия и серебро, используемое в различных приборах, что обуславливает необходимость применения специальных мер защиты (кондиционирование воздуха и создание специальной атмосферы в помещении телефонных станций и т. д.).

Таблица 21. Атмосферная коррозия некоторых металлов [53]

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

В настоящее время выявлена важная роль оксидов азота в атмосферной коррозии [16]. Так, испытания в камерах различных металлов, которые обрабатывали диоксидом азота и аэрозолями азотной кислоты, показали наличие процессов, аналогичных тем, которые протекают при действии диоксида серы. 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, при котором становится возможной электролитическая коррозия [18]. В атмосферных условиях NO_x гидролизуются,

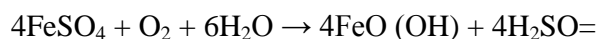
образуя азотную кислоту, нитратные аэрозоли или пероксиацетилнитрат [83]. показано, что большая часть NO_x удаляется из атмосферы путем сухого осаждения в течение первых 24 час., при этом наибольший вклад принадлежит HNO_3 . Скорость растворения гидроксидов металлов на корродируемой поверхности синергически возрастает в смесях азотной, серной и муравьиной кислот [16]. Присутствие в атмосфере даже незначительных количеств азотной кислоты увеличивает интенсивность атмосферной коррозии различных металлов, особенно в теплых и сухих климатических условиях, однако происходящие при этом процессы изучены слабо [32].

Существует два типа механизмов, в соответствии с которыми вещества промышленных выбросов ускоряют коррозию металлов [6]. 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-, хлорид-ионы), количество корродированного металла может соответствовать лишь эквивалентному количеству анионов загрязняющих веществ, вступивших в контакт с поверхностью. Вторым механизмом, относящимся 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 могут увеличивать скорость коррозии и при сравнительно низкой относительной влажности воздуха.

Достаточно давно установлена высокая корреляция между кислотными дождями и интенсивность коррозии стали [38]. Сейчас во многих районах мира кислотные дожди активизируют коррозию металлов, зданий и памятников [65, 78, 84]. Например, в Китае кислотные дожди ($\text{pH} < 5,6$) в настоящее время выпадают на трети территории страны, что существенно интенсифицирует коррозию и наносит хозяйству страны значительный ущерб [89]. Систематические трехлетние испытания образцов углеродистой стали на южной окраине Осло (15 станций, 165 образцов) показали, 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, сеть станций на расстоянии 5-44 км от центра города) установил, что темпы коррозии в основном определяются температурой и влажностью воздуха, скоростью ветра, концентрацией диоксида серы, общим количеством и кислотностью осадков [16].

Причиной данного вида коррозии является увеличение концентрации иона водорода на поверхности металлов, от которых в достаточно большой степени зависит окисление металлов. При воздействии кислотных дождей и газообразных поллютантов на металлические изделия наиболее часто наблюдается равномерная коррозия, вследствие чего уменьшается толщина металлического листа. 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 [16]. На поверхностях, покрытых ржавчиной, при относительной влажности воздуха 70% диоксид серы адсорбируется в коррозионном слое. Вступая в реакцию с водой, он переходит в сернистую кислоту, которая постепенно окисляется до серной. При исследовании действия топочных дымов обнаружено ускорение коррозии под действием мелкодисперсных частиц сажи, причем ее интенсивность повышается с увеличением степени

дисперсности. При ржавлении сначала образуется сульфат Fe(II), который с участием O₂ гидролизуется 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 образуются нерастворимые в воде соединения, которые создают защитную корку.

Иначе протекает коррозия поверхности цинка и оцинкованного железа [16]. 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. При этом потери массы не наблюдаются, 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 достаточно высокой влажности 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 O₂ и в отношении 2:1 с катионом H⁺; карбонаты цинка достаточно хорошо растворимы в дожде, имеющем pH 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.

Механизмы повреждения материалов под действием SO₂ и других оксидов серы обычно включают действие влаги и реакцию окисления до сульфатов [18]. Один из механизмов, называемый «синдром кислотного дождя», заключается в том, что дождевая вода с кислой реакцией попадает на поверхность предметов, поддающихся коррозии, в тех районах, где загрязнение воздуха не наблюдается; 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 SO₂ 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 SO₂ 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 [18]. Анализ результатов позволил сделать вывод о наличии корреляции между средней концентрацией SO₂ в атмосфере и степенью коррозии для всех трех типов стали. Дальнейшие исследования установили, что степень коррозии эмалированной стали гораздо сильнее зависит от влажности, чем от содержания SO₂, особенно при тех его концентрациях, кото-

рые обычно характерны для городских районов. Наблюдения на 57 станциях Национальной сети по отбору проб в 1964-65 гг. за атмосферной коррозией образцов эмалированной стали позволили установить следующую эмпирическую зависимость, которая описывает повреждение экспонируемых объектов:

$$A = 325te^{[0,00275SO_2 - (163,2/RH)]},$$

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, как правило, она ниже, чем стали. Тем не менее, как правило, наибольшие темпы их коррозии наблюдаются в районах с наивысшим уровнем загрязнения воздуха. Для цинка лабораторные исследования позволили выявить специфическую роль SO_2 . На основе результатов обширных наблюдений атмосферной коррозии цинка, пластинки которого экспонировали в 8 города США, было получено следующее эмпирическое уравнение для скорости коррозии [18]:

$$y = 0,001028 (48,8/RH)SO_2,$$

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

Подземная коррозия

Подземная коррозия металлов является разновидностью электрохимической коррозии, вызванной действием почвы, грунта, почвенных и грунтовых вод [48, 67]. Данному виду коррозии подвергаются различные подземные коммуникации и сооружения, нефтяные, газовые и водные трубопроводы, кабели и т. д. Существенную проблему представляет износ водоподъемного оборудования водозаборных скважин в результате коррозионного воздействия подземных вод [77].

В общем случае подземная коррозия обусловлена тремя факторами: коррозионной агрессивностью почв и грунтов, действием блуждающих токов, жизнедеятельностью микроорганизмов [62]. Агрессивность почвогрунтов определяется [55]: 1) их пористостью (аэрацией), 2) электропроводимостью или сопротивлением, 3) наличием растворенных солей, включая деполяризаторы или ингибиторы, 4) влажностью, 5) кислотностью или щелочностью. Каждый из этих 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. В свою очередь, основными факторами, определяющими коррозионную активность почв и грунтов, являются их структура и гранулометрический состав, влажность, состав почвенно-грунтового электролита, общая кислотность и общая щелочность почвы, концентрация водородных ионов, воздухопроницаемость, окислительно-восстановительный потенциал, электрическое сопротивление почвогрунтов, присутствие в них газов [34, 48, 53, 62, 67] (табл. 22, 23). Сульфатное загрязнение грунтовых вод, свойственное промышленным территориям, является особенно химически активным по отношению к различным строительным конструкциям [17]. Высокие содержания в почвах и грунтах хлоридов, фосфатов, растворимых солей, сажи, обусловленные техногенным загрязнением, а также условия, открывающие доступ воды и воздуха, увеличивают интенсивность подземной коррозии различных изделий из цветных сплавов [34].

С ростом температуры скорость подземной коррозии металла увеличивается. Повышенной корродирующей способностью отличаются почвы с тонким гранулометрическим составом, высокой кислотностью и высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Скорость коррозии в определенной мере зависит от глубины погружения металлических изделий в грунт (табл. 24).

Таблица 22. Коррозионная активность грунтов и грунтовых вод по отношению к углеродистой стали в зависимости от их химического состава [48]

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 23. Коррозионная активность грунтов по отношению к углеродистой стали в зависимости от Eh [48]

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

Таблица 24. Скорость подземной коррозии малоуглеродистой стали в зависимости от глубины погружения [28]

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

Характерными свойствами агрессивных почв являются плохая воздухопроницаемость, высокая кислотность и электропроводность, повышенное содержание солей и воды [27]. Нейтральные почвы со слабым доступом воздуха благоприятствуют развитию бактерий, восстанавливающих соли серной кислоты и ускоряющих коррозию. Известковые воздухопроницаемые почвы обыкновенно не вызывают коррозии, а почвы с высоким электросопротивлением не вызывают коррозии даже при ограниченном доступе воздуха. 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 высоко, вызывают коррозию меди. При эксплуатации, например, кабеля в условиях нейтральных почв и отсутствия заболачиваемости (песчаные грунты) коррозия металлических элементов 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 миграции ионов. После разрушения слоя протекторной защиты процесс коррозии ускоряется. Глинистые, суглинистые, заболоченные почвы наиболее типичны для России и имеют, как правило, pH<7, то есть выраженный кислотный характер. Коррозия в таких условиях эксплуатации металлических изделий происходит значительно быстрее. Коррозия в грунтовой воде определяется составом последней. Установлено, что наличие зерен песка придает коррозии равномерный характер [53]. Грунтовая вода в органических и в насыпных грунтах, достаточно типичных для условий многих городов, почти всегда является агрессивной. Как правило, коррозия в грунтах одного и того же состава (при прочих равных условиях) одинакова. Однако это справедливо только в тех случаях, когда опытный образец является очень небольшим (чаще всего это шарик диаметром 10 см). При увеличении размеров образца возможно повышение коэффициента неравномерности, что связано с большой вероятностью образования коррозионных макропор.

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 источника-

ми 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) [62]. 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 [53]. 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.

Следует отметить, что почвы обладают определенной способностью оказывать корродирующее воздействие на металлические сельскохозяйственные орудия, что определяет повышенную поставку некоторых металлов (Fe, Cr, V, Ni, Zn) в агроландшафты [70, 71].

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, а поэтому процессы обычно второстепенного характера из-за длительности их действия становятся основными, определяющими коррозию [53]. 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 этих процессов, протекающих с разной интенсивностью и скоростью, в случае металлов дополнительно появляются электрохимические эффекты, которые ведут к частичному ускорению или замедлению коррозии. Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности также могут либо замедлять, либо интенсифицировать реакции окисления, а следовательно и процессы растворения металлов.

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

В морской воде коррозии подвержены оборудование и сооружения военно-морского, транспортного и промыслового флотов, портов и предприятий судостроения, береговых электростанций и опреснительных установок, морской добычи нефти, газа и полезных ископаемых. Условия 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 [62, 74]. Морская коррозия по своему механизму является электрохимической коррозией. 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 O₂, H₂S, SO₂ и CO₂, концентрации хлоридов, карбонатов, сульфатов). Из физических факторов наибольшее влияние оказывают температура и давление, скорость движения воды или воздуха, наличие в воде илистых частиц, пузырьков воздуха. К биологическим факторам относят обрастание поверхности металлических конструкций бакте-

риями, растительными или животными организмами, с чем может быть связано изменение у поверхности pH, концентраций O₂, H₂S, CO₂ (табл. 25, 26).

Таблица 25. Факторы, влияющие на коррозию металлов в морской воде [33]

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

* Концентрация кислорода – основной фактор, ускоряющий коррозию.

** Тенденция к образованию защитного осадка карбонатного типа возрастает с повышением pH.

*** Возрастание скорости движения воды способствует усилению коррозии, особенно при наличии в воде взвеси.

**** Повышение температуры усиливает коррозию.

***** Обрастание может уменьшать скорость коррозии, но иногда способствует развитию локальной коррозии.

Таблица 26. Классификация типичных морских коррозионных сред [33]

Зона	Характеристика среды	Коррозионное поведение стали
Атмосфера (выше зоны брызг)	Ветер приносит частицы морской соли. Коррозия зависит от высоты над водой, скорости и направления ветра, частоты 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 смыть соль с поверхностей, обретенных сверху. 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 определенную 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. Для борьбы с коррозией можно использовать защитные покрытия, катодную защиту. Обычно обрастание морскими организмами ограничивает приток кислорода к поверхности металла и уменьшает коррозию
Глубины континентального шельфа	Обрастания водорослями нет, обрастание раковинами быстро 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 около 0°C. Скорость движения воды очень мала. Значения pH меньше, 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 коррозионоактивен, лишь изредка инертен. Возможно образование гальванических пар аэрации. Частично погруженные в ил пластинки быстрее разрушаются со стороны ила. Важную роль играют сульфиды. Для катодной поляризации погруженных в ил частей конструкций требуется меньший ток, чем в морской воде

Различают следующие виды морской коррозии: контактная – получает очень сильное развитие при соединении двух различных металлов, поскольку морская вода является прекрасным электролитом; щелевая – представляет наибольшую опасность в условиях полного погружения и в зоне брызг; питтинговая – происходит на сильно локализованных участках поверхности металла; струевая – возникает при движении воды, особенно при высоком содержании взвешенных веществ; кавитационная коррозия [33, 62].

Наиболее широко применяемым в морских условиях конструкционным материалом является обычная (углеродистая) нелегированная сталь. В некоторых специальных случаях используют чугун, сварочное и технически чистое железо. В последнее время более широкое применение находят низколегированные стали, обладающие повышенной прочностью, что связано с образованием на их поверхности мелкозернистой пленки продуктов коррозии с очень хорошей адгезией к металлу [33]. Срок службы детали конструкции, изготовленной из низколегированной стали, может почти в пять раз превосходить продолжительность эксплуатации такой же детали из углеродистой стали. Многие высокопрочные низколегированные стали обладают высокой стойкостью и в зоне брызг. Покрытия, нанесенные на правильно подготовленную поверхность низколегированной стали, сохраняются дольше, чем на подложке из углеродистой стали. Для стали и других материалов на основе железа характерны существенные различия в поведении при экспозиции в разных зонах. Углеродистая сталь особенно 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. В некоторых случаях скорость стальных пластинок коррозии достигала 1,3 мм/год. Средняя скорость общей коррозии на среднем уровне прилива в Тихом океане вблизи Зоны Панамского канала составила для стали 69 мкм/год, для сварочного железа – 36 мкм/год.

Своеобразно коррозионное поведение стали и железа в условиях полного погружения металлических конструкций в морскую воду (табл. 27, 28). 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 [33].

Поскольку коррозионное поведение стали определяется катодными процессами, то существенное влияние на темпы коррозии могут оказывать любые факторы, изменяющие скорость притока кислорода. 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. Средняя скорость коррозии стали в морской воде составляет 0,1-0,15 мм/год, коррозия свай в зоне периодического смачивания и высыхания электролита достигает на нефтепромыслах Каспия 0,5-0,6 мм/год [40]. Скорость питтинговой коррозии в аэрированной морской воде в стальных судовых трубопроводах может составлять до 1300 мкм/год. В морской среде наиболее сильно проявляется коррозия незащищенной стали, особенно в тех случаях, когда металл периодически подвергается смачиванию или обрызгиванию соленой водой [27]. Скорость коррозии меди в морской воде обычно равномерная, составляет примерно около 0,005 см/год и в значительной степени зависит от скорости диффузии кислорода к поверхности металла. Скорость коррозии никеля в движущейся

морской воде – 0,013 см/год, стали и железа колеблется в пределах 0,0025-0,0196 см/год, средняя скорость может быть принята в 0,012-0,013 см/год (25 мг/дм²/сут).

Таблица 27. Факторы, влияющие на коррозию углеродистой стали при погружении в морскую воду [33]

Фактор	Влияние на железо и сталь
Хлор-ион	Очень агрессивен по отношению к материалам на основе железа. Углеродистая сталь и другие подобные материалы не пассивируют
Электропроводность	Высокая электропроводность позволяет действовать анодам и катодам, находящихся 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 среды способствует ускорению коррозии. Нагрев морской воды может приводить к выпадению защитного осадка или уменьшать концентрацию кислорода
Обрастания	Обрастание организмами, имеющими твердую оболочку, замедляет 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 28. Коррозионное поведение малоуглеродистой стали в морской воде в условиях полного погружения [33]

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

Установлено, что коррозия металлов и сплавов в морской воде (при прочих равных условиях) мало отличается в разных частях света [27]. Очевидно, факторы, от которых зависят скорость и интенсивность коррозии, изменяются таким образом, что они компенсируют друг друга. Например, высокая температура воды, способствующая повышению скорости коррозии, одновременно содействует развитию известковых отложений и организмов, задерживающих коррозионный процесс.

В городских условиях рассол, образующийся в результате таяния снега или льда под действием противогололедных препаратов, оказывает негативное воздействие на металлические и железобетонные конструкции [45]. Когда соли вступают в контакт с закаленной сталью, начинается электролитическая реакция, приводящая к коррозии. Поскольку коррозионные частицы появляются в присутствии воды, они начинают распространяться в окружающий сталь бетон. Коррозия вызывается не солью и рассолом, а реакцией между кислородом из воздуха и незащищенной сталью в присутствии влаги, что приводит к образованию оксидов или ржавчины. Соль сама по себе не причиняет вреда лакированным и эмалированным покрытиям современных автомобилей. Однако в результате повреждения защитных покрытий начинается процесс коррозии нижележащих металлических

поверхностей. Начавшись, коррозия распространяется под слоем краски, отслаивает его и обнажает корродированный металл.

Биокоррозия

Биологическая (биохимическая) коррозия (биокоррозия) вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металлы как питательную среду или выделяющих продукты, разрушающие металлы [1, 10, 67]. Биокоррозия встречается довольно часто. Поскольку в большинстве случаев коррозия вызывается микроорганизмами (бактерии, грибы, водоросли, дрожжи), то этот вид разрушения металлов нередко называют микробиологической коррозией [40]. Биокоррозия наносит заметный ущерб в нефте- и газодобывающей промышленности (около 70% всех коррозионных разрушений), трубопроводному транспорту, морскому флоту, средствам связи и водоснабжения [30, 53, 67].

В процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуются продукты обмена веществ (минеральные и органические кислоты, щелочи, пероксиды, H_2S и др.), повышающие коррозионную активность среды [60]. Наиболее опасны анаэробные сульфатредуцирующие бактерии, находящиеся в илистых и болотных грунтах. Бактерии восстанавливают ионы сульфатов в ионы сульфидов: $SO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$, ускоряющие коррозию металлов. Аэробные бактерии окисляют серу до серной кислоты, концентрация которой в отдельных местах может достигать 10 %. Железобактерии поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений при $pH=4-10$. Поскольку нерастворимые продукты распределяются по поверхности металла неравномерно, возникает электрохимическая гетерогенность поверхности, усиливающая коррозию. Определенное значение имеет коррозия, вызываемая органическими продуктами обмена и ферментами [53]. Нередко быстрый выход из строя нефте- и газопроводов обусловлен деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S [44]. Некоторые виды тионовых бактерий вырабатывают H_2SO_4 , понижая pH почвы и грунта до $\sim 0,5$. Грибы *Cladosporium resinae*, присутствующие в водной фазе авиационного топлива, приводят к биокоррозии алюминиевых баков самолетов.

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 [49].

Коррозия оборудования в различных областях промышленности и техники

Коррозия технологического оборудования, технических устройств, трубопроводов, транспортных средств и т. п. установлена и изучается достаточно давно [42, 53]. С утилитарной точки зрения это один из самых опасных видов коррозии, нередко наносящий существенный экономический урон. Например, по данным [19], в быв. СССР в 1958 г. потери железа при коррозии составили 1,1-1,5 млн. т, или примерно 3-4% от «нового» металла, пополнившего металлофонд страны (табл. 29). Результаты выявления причин выхода из строя оборудования (685 случаев) на предприятиях фирмы «Дюпон» (США) показали следующее (табл. 30). 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 [29]. В нефтегазовой отрасли ущерб от коррозии связан с большой металлоемкостью оборудования и сооружений и с наличием высокоагрессивных сред, специфика которых определяется гетерогенностью добываемой продукции, содержа-

нием в ней кислых газов и изменением коррозивности технологических сред в процессе эксплуатации нефтяных и газовых месторождений [7, 15, 42].

Таблица 29. Некоторые составляющие баланса железа в быв. СССР в 1958 г. [19]

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

Таблица 30. Влияние коррозии на выход из строя оборудования на химических предприятиях фирмы «Дюпон» [23]

Виды коррозии, приводящей к выходу из строя оборудования	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

Промышленная атмосфера обычно содержит достаточно сложную смесь загрязняющих веществ, которые, взаимодействия между собой, сильно ускоряют (или, наоборот) замедляют) процесс коррозии в некоторых видах газах. Скорость коррозии металлов в замкнутых (жилых или производственных) помещениях составляет (в мм/год) [28]: 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.

Стандарт МЭК 654-4 устанавливает следующие классы загрязнения атмосферы промышленных предприятий газообразными коррозионными агентами [59]: 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 конструкций оборудования). В табл. 31 дается классификация химически активных загрязняющих веществ.

Известны многочисленные случаи отказа металлических контактов по причине образования на них непроводящих пленок в результате коррозии. 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, допустимых санитарными нормами для человека [59]. 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, мебели и т. п. (ПВХ, хлорированные резины и каучуки, нейлон, полиамиды и др.). Установлено, что коррозия технологического оборудования на заводах

обуславливает дополнительную поставку в заводскую канализацию различных поллютантов и способствует увеличению токсичности сточных вод [50].

Таблица 31. Классификация химически активных веществ, см³/м³ [59]

Химически активные загрязняющие вещества 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	0,002	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.

Металлолом и его коррозия

В настоящее время объем металлического фонда России достигает 1,45 млрд. т; 53% металлофонда страны приходится на долю машин, оборудования и т. п., 47% – на здания, сооружения и передаточные устройства; степень износа основных фондов в промышленности составляет более 60% [39]. В последнее время в металлургическом комплексе России выведено из эксплуатации значительное количество устаревших производственных мощностей; данная тенденция характерна и для других металлоемких отраслей строительства, транспорта, промышленности. Все это способствует увеличению запасов амортизационного 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. Амортизационный металлолом, обычно складированный 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 России, 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.

В начале 1990-х гг. НИПИвторчермет были проведены исследования состава почв в местах скопления металлолома и металлоотходов в различных регионах страны (Урал, Ленинградская обл., Липецк, Москва) [39]. Они показали, что вблизи свалок лома содержание оксидов железа и некоторых других металлов превышает их среднюю природную концентрацию в десятки раз. Кроме оксидов металлов, из скоплений лома и металлоотходов в окружающую среду поступают пыль, органические примеси, нефтепродукты и др. поллютанты. При попадании в водные системы ржавчины и содержащихся в металлоломе веществ в водах изменяется соотношение главных ионов, увеличивается минерализация воды, растет концентрация биогенных элементов, меняется соотношение рас-

творенных и взвешенных форм химических элементов. В частности, оценка характера загрязнения водной среды в местах скопления лома и металлоотходов показала, что вода вблизи свалок металлолома имеет цвет от мутно-серого до желтоватого; запах – от застоявшейся воды до нефтяного; содержания железа в воде составляют 36-220 мг/л, взвешенных веществ – 55-1620 мг/л, плавающих нефтепродуктов – 47-2220 мг/л, растворенных нефтепродуктов и в виде эмульсии – 0,4-8 мг/л, pH воды – 7,55-9,31, сухой остаток – 202-950 мг/л, прокаленный остаток – 76-265 мг/л.

Россия обладает огромными запасами амортизационного лома (порядка 700 млн. т, что составляет около половины объема металлофонда страны) [39]. Современное годовое производство стали в стране достигает 45-50 млн. т, т. е. Россия обеспечена ресурсами вторичных черных металлов на 30-40 лет. К сожалению, уровень заготовки лома в последние годы не превышает 14-15 млн. т в год, тогда как количество амортизационного лома, которое может потенциально собираться при современном выбытии основных фондов, составляет 22-23 млн. т (при общем объеме заготовки лома 26-27 млн. т). Значительная часть металлолома теряется в результате коррозии, продукты которой рассеиваются в окружающей среде. Таким образом, активное вовлечение амортизационного лома во вторичную переработку имеет не только экономическое, но и экологическое значение.

Продукты коррозии

Во многих случаях коррозия проходит под влиянием естественных и близких к ним по параметрам и агентам техногенных процессов, поэтому можно говорить о веществах, получающихся при коррозии, как о минералах. По данным [56], в продуктах коррозии важнейших металлов присутствуют следующие минералы и соединения:

1. При коррозии железа и его сплавов (сталь, чугун) – гетит, гематит, лепидокрокит, магнетит, макинавит, пирит, вюстит, герцинит, галенит, сфалерит, медь, FeS , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \times \text{FeOCl}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2. При коррозии меди и ее сплавов (бронза, латунь) – малахит, азурит, атакамит, параатакамит, куприт, тенорит, боталлакит, хальконатронит, долерофанит, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3. При коррозии цинка – цинкит, ZnS , различные модификации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. соединения Zn.

4. При коррозии свинца – церуссит, гидроцеруссит, пенфильдит, фосгенит, медь, лаурионит, паралаурионит, джорджиадезит, котуннит, матлокит, монимолит, массикот, сурик и др.

5. При коррозии алюминия и его сплавов – $\text{Al}(\text{OH})_3$.

6. При коррозии олова – деревянистое олово, ромаркит, гидроромаркит.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что основным компонентом ржавчины является $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, при этом в сложных процессах коррозии участвует большое количество промежуточных соединений [56]. К ним, существующим в растворе или выделяющимся как временные эфемерные вещества, относятся, например, CuCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$. Морфология выделения минералов в продуктах коррозии обнаруживает большое разнообразие. В минеральных агрегатах наряду с аморфными продуктами в виде пленок, чешуй, заполнения трещин, пузырчатых мембран участвуют и кристаллические образования типа друз, дендритов, сегрегаций. В строении и распределении минеральных продуктов коррозии металлов прослеживаются признаки минералообразования при встречных химических реакциях.

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 [64]. Например, на железе во всех климатических районах быв. СССР обнаруживались $\alpha\text{-FeOH}$ и $\gamma\text{-FeOH}$ [2]. В промышленном районе с годами увеличивалась первая фаза, в условиях севера – вторая фаза. В промрайоне в продуктах коррозии было обнаружено некоторое количество FeS , в промрайоне и на севере стра-

ны – Fe₃O₄. В нейтральной или слабокислой среде образуются различные гидроксикомплексы Fe(II) и комплексы с другими анионами, имеющимися в растворе [64]. Гидроксикомплексы Fe(II) окисляются растворенным кислородом с образованием γ-модификации FeOOH.

Основным фактором, определяющим скорость коррозии цинка, является концентрация SO₂ в атмосфере [64]. Ускорение коррозии цинка под действием SO₂, судя по всему, обусловлено образованием растворимого ZnSO₄ на внешней поверхности защитной пленки, или действием на эту пленку кислого раствора, образующегося при растворении SO₂ в поверхностном слое воды. Атмосферная коррозия меди 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 SO₂ в атмосфере. Вновь образующаяся патина содержит CuSO₄ × 6Cu(OH)₂, а при старении превращается в CuSO₄ × 3Cu(OH)₂. В атмосфере промышленных районов на поверхности алюминия образуется серосодержащий продукт коррозии Al₂(SO₄)₃ × 18H₂O [64]. По данным [2], основными продуктами окисления цинка во всех районах являлся Zn(OH)₂, присутствует ZnSO₄ × (NH₄)₂SO₄ × 6H₂O, кадмия – углекислый кадмий, в промышленном районе – CdS, в северных районах – CdCl₂. На образцах алюминия наблюдалось образование, особенно на севере, Al₂O₃. На меди везде формировался Cu₂O, в промышленном районе – CuSO₄.

Исследования патины статуи Свободы в Нью-Йорке установили различие в ее составе на разных участках поверхности [16]. Северо-восточная часть статуи более подвержена действию осадков и образующая здесь патина состоит в основном из брохантита CuSO₄ × 3Cu(OH)₂ и антлерита CuSO₄ × Cu(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 CuCO₃ × Cu(OH)₂. В продуктах коррозии Fe, Cd, Zn присутствуют определенные количества SO₄²⁻ и Cl⁻, часть которых постоянно смывается дождями, что подтверждается более высокими их содержаниями в жалюзийной будке, где смыв дождями практически отсутствует (табл. 32). 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 [32].

Таблица 32. Количество SO₄²⁻ и Cl⁻ в продуктах коррозии Fe, Zn и Cd за 1 год непрерывного испытания, г/м² [2]

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

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. 33).

Таблица 33. Химический состав ржавчины в установках горячего водоснабжения, % [53]

Компонент	Неоцинкованные установки			Оцинкованная установка
	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	–

Количественные оценки эмиссии металлов в окружающую среду в результате коррозии

Конструкционные материалы являются источниками поступления в окружающую среду различных металлов и других веществ, в том числе, входящих в состав антикоррозионных покрытий и ингибиторов коррозии (Fe, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, Ti, Nb, составные компоненты эмалей, красок, синтетических полимеров, маслосодержащих синтетических смол, битумов и др.). Антикоррозионные средства могут содержать свинцовый сурик или канцерогенный хромат цинка; продукты, не содержащие свинца или хромата, обычно включают фосфат цинка, цинк и др. [35]. Средства для удаления ржавчины состоят из агрессивной 25%-ной фосфорной кислоты или из весьма едких пероксидов фосфора, которые должны преобразовывать оксид железа в фосфат железа. Эти препараты могут также содержать обезжиривающие токсичные вещества (трихлорэтан, тетрахлорэтилен и др.).

Во всех коррозионных атмосферах средняя скорость коррозии металлов в общем ниже, чем в природных водах или почвах (табл. 34). Тем не менее, как уже отмечалось, именно в условиях атмосферы эксплуатируется большая часть металлических конструкций и изделий.

Таблица 34. Сравнение скорости коррозии в различных условиях [55]

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

По оценкам, к 1976 г. человек выплавил более 20 млрд. т железа, а весь мировой металлофонд (железо в сооружениях, машинах, механизмах) составлял в то время более 6 млрд. т, т. е., как считается, 14 млрд. т в конечном счете были «съедены» ржавчиной и рассеяны в окружающей среде [3]. Во всем мире ежегодно выплавляется более 0,7 млрд. т стали, а уничтожается коррозией по разным оценкам от 10 до 25% от этой величины. Как заметил Л.Г. Бондарев [3], последняя цифра (25%) представляется явно преувеличенной, поскольку не учитывается «возврат» железа при переплавке пришедших в негодность металлических изделий. Согласно [54], годовые потери вовлекаемых в практическое использование металлов от коррозии достигают почти 10% от их производства. По сведениям [37], в конце 1970-х – начале 1980-х гг. ежегодные глобальные потери железа в результате коррозии составляли около 15% мировой продукции стали. По данным [67], за год в результате коррозии около 20% изделий из металла приходит в негодность. Стальные и железные конструкции, не защищенные от атмосферного воздействия (рельсы, швеллеры, ограды), ежегодно теряют от ржавчины примерно 0,13% своей массы [53]. По данным ЮНЕСКО (1979 г.), ежегодно в мире коррозия разрушает около 200 млн. т металлов.

В быв. СССР в 1958 г. в результате коррозии было потеряно около 1,5 млн. т железа, что составило почти 4% от «нового металла», пополнившего металлофонд страны [19]. В конце 1970-х гг. прямые потери железа (стали) от коррозии оценивались примерно в 15 млн. т [4]. По другим сведениям, потери металла от коррозии в СССР составляли от 15 до 30% ежегодной выплавки, т. е. 4-9 млн. т, причем атмосферная коррозия причиняла до 80% суммарного ущерба [8]. По оценкам Национального бюро стандартов США, на восполнение коррозионных потерь расходуется примерно 40% ежегодно производимого металла; в СССР эти потери оценивались в 25 млн. т/год [24]. В Латвии в середине 1980-х гг. коррозия ежегодно «съедала» 25-28 тыс. т металла, к 2000 г. это количество должно было удвоиться [5]. Сейчас в России, по данным НИПИвторчермет, потери от коррозии металла составляют в среднем 0,6% в год от массы металлофонда страны [39]. По данным [14], объ-

ем металлофонда стран СНГ составляет более 2 млрд. т (четверть от мирового), а прямые потери металла от коррозии ежегодно достигают примерно 18 млн. т. Согласно [76], поступление меди в океан с корпусов кораблей определяется примерно в 1% от ее ввода с речным стоком. Поскольку суммарный речной сток (взвесь+раствор) меди в Мировой океан оценивается в 1,78 млн. т/год [12], то поступление меди с корпусов кораблей может достигать 17,8 тыс. т/год.

В городах атмосферная коррозия материалов зданий и металлических покрытий является источником поставки тяжелых металлов в поверхностный сток с городских территорий (табл. 35, 36). Согласно [79], вынос Zn и Pb ливневым стоком с городских водосборов определяется темпами атмосферными выпадениями и коррозией, причем коррозия объясняет больший вынос Cu и Zn (крыши и прочие покрытия), нежели Pb.

Таблица 35. Количество цинка и меди в стекающей дождевой воде, поступающих с атмосферными выпадениями и в результате коррозии, кг/месяц/км², г. Гетеборг [79].

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

Таблица 36. Темпы коррозии различных покрытий поверхностным стоком в апреле-октябре, мг/м²/месяц [79]

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

Исследования, выполненные на 15 участках в г. Галле (ФРГ), на которые в течение 7 лет поступали дождевые воды, стекающие с крыш зданий, выявили в почвах повышенные концентрации Pb, Zn и Cu [75]. Особенно активно в условиях города вымывается медь (крыши, фасады, водостоки) [86]. 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 [81]. Вследствие низкого содержания в стекающей дождевой воде органических и неорганических комплексобразователей цинк присутствовал в ней главным образом в виде Zn²⁺ (более 95%), т. е. в наиболее биологически усвояемой форме. Была установлена высокая корреляция между содержанием Zn²⁺ в дождевой воде и индексом ее биотоксичности. 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 прослеживались на расстояние до 15-20 м от опоры [72]. Интересно отметить, что на предохранение Эйфелевой башни от коррозии каждые 7 лет расходуется 50 т серо-коричневой краски.

В последние годы в рамках так называемой экспозиционной программы Европейской экономической комиссии ООН (ЕЭК ООН) были выполнены исследования по оценке воздействия кислотных выпадений на различные материалы и поставки тяжелых металлов в результате коррозии в

различных атмосферах [31]. 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) существенно различаются для разных мест испытания в зависимости от условий среды. Поставка как абсолютная, так и относительная возрастает в ряду медь-бронза-цинк. Существенная часть прокорродировавшего металла остается на поверхности в продуктах коррозии, по крайней мере, в начальный период экспозиции (табл. 37). Тем не менее и абсолютная, и относительная поставка металлов может существенно меняться во времени.

Таблица 37. Абсолютные и относительные величины поставки в окружающую среду меди, бронзы и цинка (нижний и верхний квартили результатов испытаний во всех пунктах) по данным годичных испытаний по программе ЕЭК ООН [31]

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

В ходе выполнения указанной Программы для меди (период экспозиции 1987-1995 гг.) были определены общая масса продуктов коррозии и потеря массы металла, химический анализ продуктов коррозии и их процентное соотношение. В табл. 38 приведены скорости коррозии и поставки (автор цитируемой работы использует термин «сброс») меди, а также ее относительный сброс для каждого периода испытаний. Как следует из приводимых данных, скорость сброса меди во всех случаях всегда ниже скорости коррозии. В то же время и абсолютное, и относительное количество высвобождающейся меди возрастает пропорционально времени вследствие снижения скорости коррозии и возрастания скорости сброса.

Таблица 38. Скорости коррозии и сброса и относительный сброс в окружающую среду меди (нижний и верхний квартили результатов испытания во всех пунктах) по данным годичных испытаний по Программе ЕЭК ООН [31]

Время экспозиции, годы	Скорость коррозии, г/м ² -год	Скорость сброса меди, 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 были разработаны функции доза-ответ для прогнозирования коррозии различных материалов [31]. Учитывались следующие параметры окружающей среды: время, температура воздуха, относительная влажность воздуха, концентрация SO₂, концентрация озона, количество влажных осадков, концентрация ионов водорода. Было установлено, что максимум коррозии отмечается в области среднегодовых температур 9-11°C. Рост скорости коррозии при температурах ниже указанного предела вызван главным образом увеличением времени увлажненности с повышением температуры. Снижение скорости коррозии при температурах выше указанного предела обусловлено более быстрым испарением поверхностных слоев воды (адсорбированной или выпавшей в виде дождя или росы). Для европейской территории России (ЕТР) были построены карты рассчитанных абсолютных и относительных величин коррозионных потерь меди в открытой атмосфере за 10-летний период по квадратам сетки ЕМЕП (150 x 150 км). Расчет коррозионных потерь меди проведен для периода 1990-1991 гг., которые за указанный период на ЕТР со-

ставляют от 7 до 62 г/м², причем на 92% территории потери находятся в пределах 40 г/м². Сброс меди в окружающую среду на ЕТР за этот же период изменялся от 1 до 22 г/м². В обоих случаях в темпы коррозии весьма важен вклад SO₂. Температура и относительная влажность воздуха также существенно влияют на коррозию и сброс меди. Коррозионные потери и сброс меди минимальны на северо-востоке и возрастают на западе, юго-западе и юге ЕТР, а также в «квадратах» с повышенными уровнями SO₂. В то же время, при низкой относительной влажности воздуха (например, в г. Медногорске) даже при высоких уровнях SO₂ величина сброса меди, а также ее количество, остающееся в продуктах коррозии, и время достижения стационарной скорости коррозии гораздо меньше по сравнению с аналогичными показателями для других городов с промышленными атмосферами. Величины относительного сброса меди за 10-летний период меняются на ЕТР от 8 до 55%, причем высокие относительные и абсолютные величины сброса в ряде случаев не совпадают. Минимальные величины абсолютных и относительных величин сброса обычно отмечаются в одних и тех же квадратах сетки ЕМЕП. Как правило, с течением времени наблюдается рост скорости сброса меди в окружающую среду, тогда как скорость ее коррозии, наоборот, снижается. Для постоянных условий окружающей среды скорость коррозии и скорость сброса с течением времени достигают одной и той же величины, так называемого стационарного состояния, когда состав и количество продуктов уже не изменяются во времени. В табл. 39 приведены данные, характеризующие коррозию и поставку меди в окружающую среду в разных городах ЕТР; они рассчитаны при условии постоянства во времени величин параметров окружающей среды. Как видим, в рассматриваемых городах наблюдается существенные различия как в величинах установившейся скорости коррозии (сброса) меди (от 1 до 2,7 г/м²-год), так и во времени их достижения (от 34 до 145 лет).

Таблица 39. Стационарная скорость коррозии (сброса) меди ($V_{\text{стан}}$), время ее установления ($t_{\text{стан}}$) 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 [31]

Город	$V_{\text{стан}}$, г/(м ² -год)	$t_{\text{стан}}$, 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
Нижний 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

Таким образом, эмиссия металлов вследствие атмосферной коррозии различных металлоконструкций представляет собой важный фактор воздействия техногенеза на окружающую среду.

Экономические аспекты коррозионной проблемы

Экономические потери (прямые и косвенные) от коррозии металлов в промышленно развитых странах сравнимы с вложениями в развитие крупных отраслей промышленности [52, 67]. Под прямыми потерями понимают стоимость замены (с учетом трудозатрат) прокорродировавших конструкций и машин или их частей, затраты на перекраску конструкций и т. д. Примерами косвенных

потерь 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, и т. п., загрязнение продукции в результате коррозии. Подсчет косвенных потерь представляет собой трудную задачу даже в рамках одной отрасли, но, безусловно, они составляют существенную часть от общих коррозионных потерь. В сумме косвенные и прямые убытки от коррозии металлов и затраты на защиту (в соотношении примерно 3-4:1:1) в промышленно развитых странах достигают 3-5% национального дохода [18]; по другим сведениям [57], годовые затраты на борьбу с коррозией в развитых странах составляют от 2 до 4% (в среднем 3,5%) от валового национального продукта.

Например, в 1940-х гг. в США на защиту от коррозии ежегодно расходовали более 5,4 млрд. долл. [44]. По оценкам Министерства торговли США [18] и Национального Бюро стандартов США [8], ущерб, причиняемый коррозией металлов, во второй половине 1970-х гг. в США ежегодно составлял 70 млрд. долл. (ошибка в приведенном значении оценивается в $\pm 30\%$) (табл. 40). По данным национальной ассоциации инженеров-коррозионистов США, прямой ущерб от коррозии в стране составляет 80 млрд. долл. в год [24]. В 1975 г. общая стоимость потерь в результате коррозии трубопроводов в США составила 158 млн. долларов [55]. Существенная часть затрат обычно связана с коррозией железа и его сплавов, однако в особых условиях, например, при техногенном загрязнении (особенно в присутствии SO_2) наблюдается коррозия и других металлов, используемых в условиях атмосферного воздействия – Zn, Cu, Al. В США ущерб вследствие коррозии металлических конструкций под действием атмосферных поллютантов ежегодно составляет 1,45 млрд. долл. [18].

Таблица 40. Оценка ущерба от коррозии в США в 1978 г., млн. долл. [8]

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 Венгрии ущерб, который наносит народному хозяйству коррозия, в конце 1980-х гг. превышал 20 млрд. форинтов в год; к этому еще надо добавить примерно такую же сумму, которая ежегодно тратилась на борьбу с коррозией [65]. Экономический ущерб от коррозии в ФРГ в конце XX в. оценивался в миллиарды марок в год [35]. В быв. СССР прямые и косвенные потери от коррозии оценивались в конце 1970-х гг. в 40 млрд. рублей [23]. 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 [39]. Коррозионные отказы являются главным фактором, снижающим надежность подземных металлических сооружений. Коррозионное разрушение металла является причиной 30% отказов на магистральных трубопроводах [11]. Кроме того, тысячи отказов в год происходят на промысловых трубопроводах.

Практически во всех странах мира значительные средства ежегодно затрачиваются на производство и применение различных противокоррозионных покрытий [20, 23, 52, 41, 54, 57, 58]. Структура затрат на противокоррозионную защиту выглядит следующим образом [57]: 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%. 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. Сейчас наиболее распространенными средствами противокоррозионной защиты являются лакокрасочные материалы (ЛКМ). Как раньше, так и теперь от 70 до 80% металлоконструкций применяются только с лакокрасочными защитными покрытиями [54]. До 2000 г. наблюдался устойчивый рост их производства – на 3% в год. В США выпускается более 5 млн. т/год ЛКМ, при этом доля материалов промышленного назначения, куда входят противокоррозионные материалы, составляет 30% по объему и 45% по стоимости. В России модернизация ЛКМ идет медленнее, чем в западных странах (табл. 41).

Таблица 41. Структура производства ЛКМ в 1990-2000 гг. [54]

Вид ЛКМ	Доля от общего производства, %	
	в России	в США
Органо-разбавляемые	90	42
Порошковые	0,1	3
Водо-разбавляемые	5	44
С высоким сухим остатком	4,9	11

Экологические требования оказывают значительное влияние на сортамент ЛКМ, который изменяется в двух направлениях [54]: 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.

Литература

- 1.
- 2.
3. Бондарев Л.Г. Ландшафты, металлы и человек. – М.: Мысль, 1976. – 72 с.
4. Бондарев Л.Г. Микроэлементы – благо и зло. – М.: Знание, 1984. – 144 с.
- 5.
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
- 11.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.

- 17.
- 18.
- 19.
- 20.
- 21.
- 22.
- 23.
- 24.
- 25.
- 26.
- 27.
- 28.
- 29.
- 30.
- 31.
- 32.
- 33.
- 34.
- 35.
- 36.
- 37.
- 38.
- 39.
- 40.
- 41.
- 42.
- 43.
- 44.
- 45.
- 46.
- 47.
- 48.
- 49.
- 50.
- 51.
- 52.
- 53.
- 54.
- 55.
56. Фекличев В.Г. Минералогия ржавчины // Прикладные и экологические аспекты минералогии. Тез. докл. годичной сессии ВМО: Кн. 1. – М.: ВИМС, 1991, с. 74–75.
- 57.
- 58.
- 59.
- 60.
- 61.

62.

63.

64.

65.

66.

67.

68.

69.

70. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 67–90.

71. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки агроландшафтов. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 40 с.

72.

73.

74.

75.

76.

77.

78.

79.

80.

81.

82.

83.

84.

85.

86.

87.

88.

89.