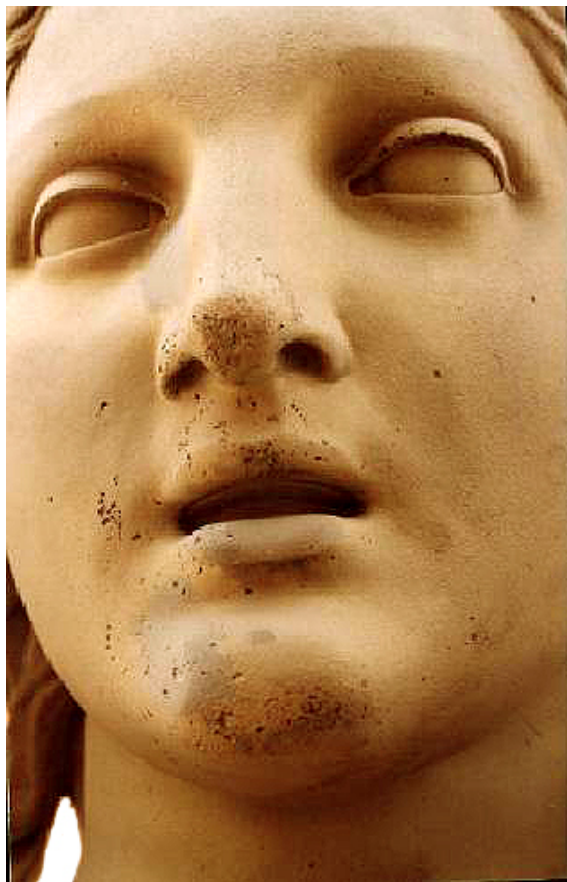


# «ЯЗВЕННАЯ» БОЛЕЗНЬ ПАМЯТНИКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

## *Коррозия проникает вглубь медных сплавов*



### *Начальная стадия болезни*

*Фигура Ангела на Александровской колонне (Дворцовая площадь)  
Скульптор – Б. Орловский.*

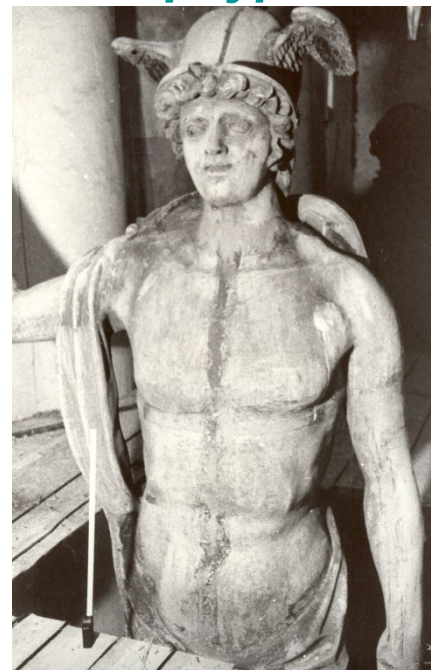
# **Гигантские фигуры на фронтоне старой Петербургской таможни.**

**Церера**



**Скульптор В. Пименов (1829).**

**Меркурий**



**След от пули**



**Тяжелейшая  
стадия язвенной  
болезни**





# Хлориды меди на памятниках Санкт-Петербурга



«Укротители коней».

Скульптор П. Клодт

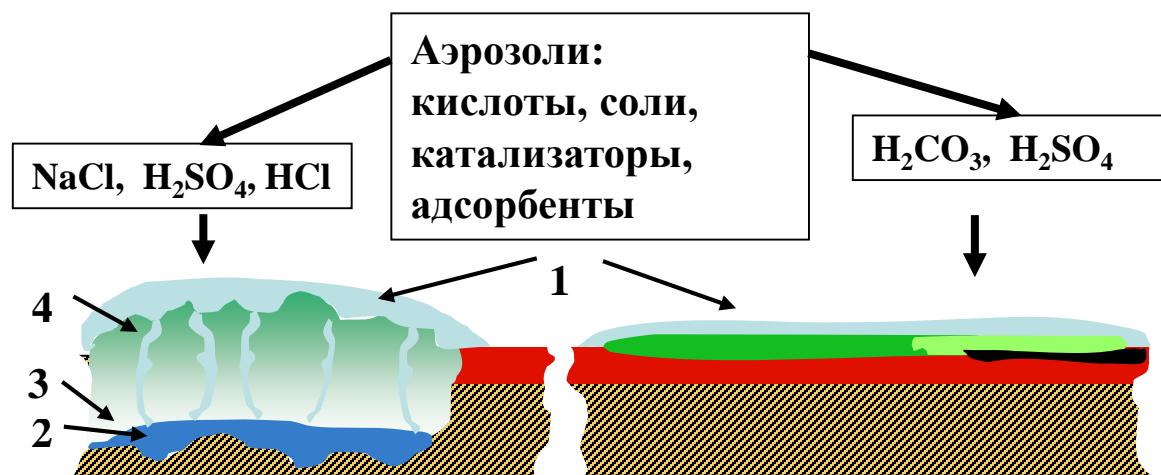
(2000) Схема возникновения бронзовой болезни

| Минерал  | Встречае -<br>мость, % |
|--|------------------------|
| Атакамит<br>$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$        | 26                     |
| Калюметит<br>$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 6                      |
| Нантоцит<br>$\text{CuCl}$                              | 5                      |



Надгробие Е.С.Карнеевой  
«Скорбящий гений».

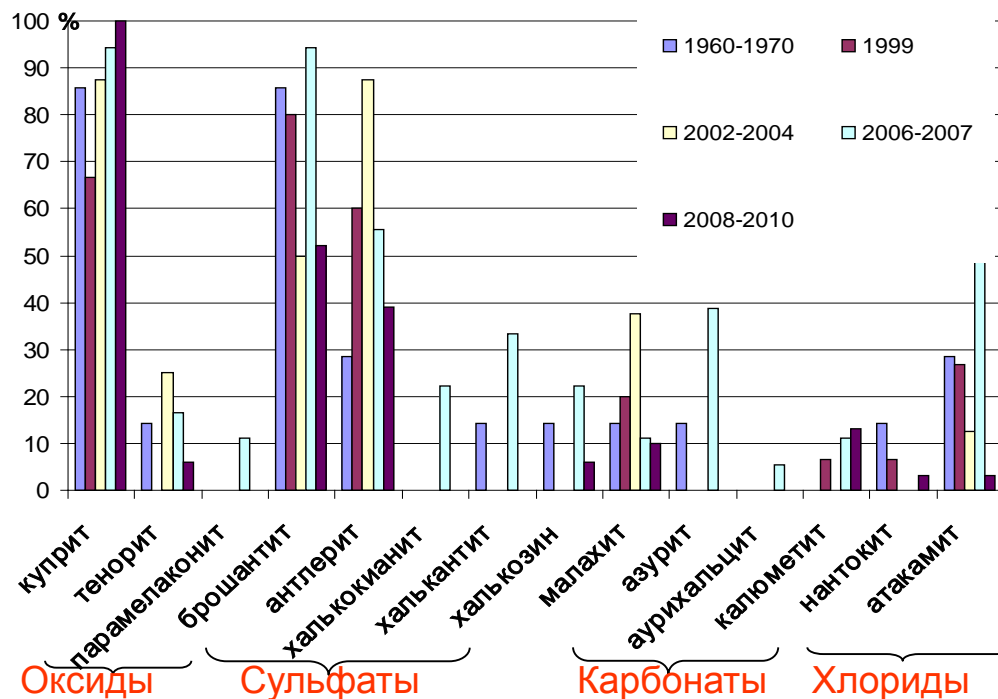
Скульптор И Мартос  
(1999)



Очаг бронзовой болезни

Доброкачественная патина

# Минералы коррозионной пленки на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга (экспертизы 1960-2010 гг)



## Минеральный состав патины

| Название         | Формула  |
|------------------|--|
| <b>Оксиды</b>    |  |
| Куприт           | $\text{Cu}_2\text{O}$                                  |
| Тенорит          | $\text{CuO}$   |
| Парамелакоцит*   | $\text{Cu}_4\text{O}_3$                                |
| <b>Сульфаты</b>  |  |
| Брошантит        | $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$                  |
| Антлерит         | $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$                |
| Халькокианит*    | $\text{CuSO}_4$  |
| Халькантит       | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$              |
| <b>Сульфиды</b>  |  |
| Халькозин        | $\text{Cu}_2\text{S}$                                  |
| <b>Карбонаты</b> |  |
| Малахит          | $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$                |
| Азурит           | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$              |
| Аурихальцит      | $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ |
| <b>Хлориды</b>   |  |
| Нантоцит         | $\text{CuCl}$  |
| Атакамит         | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$                    |
| Кальюметит       | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$              |

### Минеральная ассоциация

### Частота встречаемости, %

Брошантит, антлерит

13

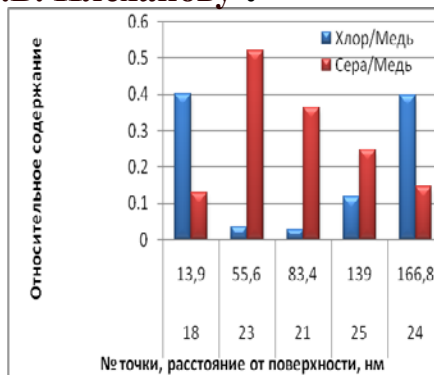
Брошантит, малахит

5.5

Брошантит, атакамит

6

Распределение сульфатов и хлоридов от поверхности вглубь патины на памятнике Г.В. Плеханову .



\*Встречены впервые в СПб

(50)

# Типы коррозионной пленки и время их формирования/сохранения

| Тип патины |                                  | Цвет  | Плотность | Минерал. состав | Частота встречаемости, % | Время |
|------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------|--------------------------|-------|
| I          | 1-о<br>слойная                   | <div>Темная</div> <div>↑</div> <div>↓</div> | Плотная   | Оксиды меди     | 22                       | 4-160 |
|            |                                  |   | Рыхлая    |                 |                          |       |
| II         | 2-х<br>слойная<br>молодая        |   | Плотная   | Оксидов > солей | 42                       | <3    |
|            |                                  |   | Рыхлая    |                 |                          |       |
| III        | 2-х и более<br>слойная<br>зрелая | Все оттенки зеленого и голубого             | Плотная   | Солей > оксидов | 34                       | 3-10  |
|            |                                  |   | Рыхлая    |                 |                          |       |

Плотная темная пatina. Памятник А.С. Даргомыжскому



Памятник бомбордиру Василию Корчмину

Через 4 года после установки обнаружены: оксиды (парамелаконит, куприт), карбонаты (Аурикальцит, азурит), сульфаты (Хальканитит, антлерит), сульфид (халькозин).

Коррозия меди и сплавов в атмосферных условиях – процесс самопроизвольно затухающий, т.к. продукты коррозии защищают поверхность металла от внешней среды.

Степень затухания коррозии зависит от скорости образования непроницаемой пленки, что в свою очередь определяется активностью внешней среды и защитными свойствами продуктов коррозии.

# **ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ И СОСТАВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

## **1. Состав металла**

### **1. Структура и дефекты металла.**

**Чем более неоднороден сплав, тем быстрее коррозия.**

**3. Качество поверхности. Чем более неоднородна поверхность, тем быстрее коррозия.**

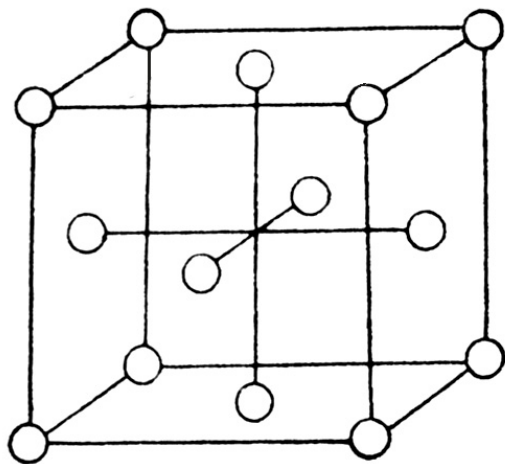
# Характеристика художественных бронз (латуней)

Памятники (места взятия образцов): “Ангел”, “Укротители коней”, современный памятник (Санкт-Петербург); “Тысячелетия России” (Новгород).

1-фазные  
системы

2-фазные системы → Pb

Гомогенные твердые растворы с кристаллической структурой меди



Пр. гр.  $Fm\bar{3}m$

$a = 3.674 - 3.638(1) \text{ \AA}$

$Cu_{0.9-0.79}Zn_{0.19-0.04}Sn_{0.06-0}(Fe, Ni, S, Pb)_{0.01-0}$



# Патина на поверхности памятника В.Ф. Комиссаржевской

## Экспертиза, 2009.



Вкрапления солей меди  
в оксидный слой  
(1 тип)  
*Куприт (много аморфной фазы)*

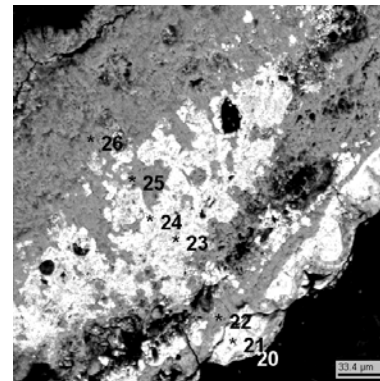
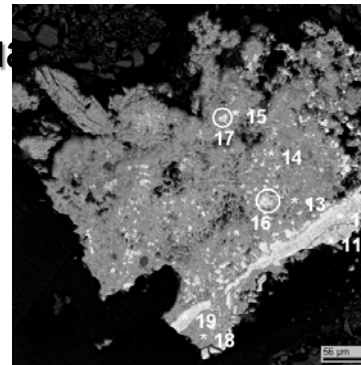
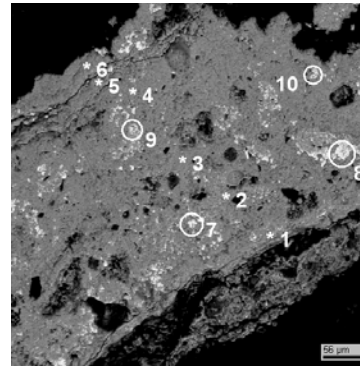
Двухслойная патина  
(2 тип)

*Куприт >  
малахит+брошантит*

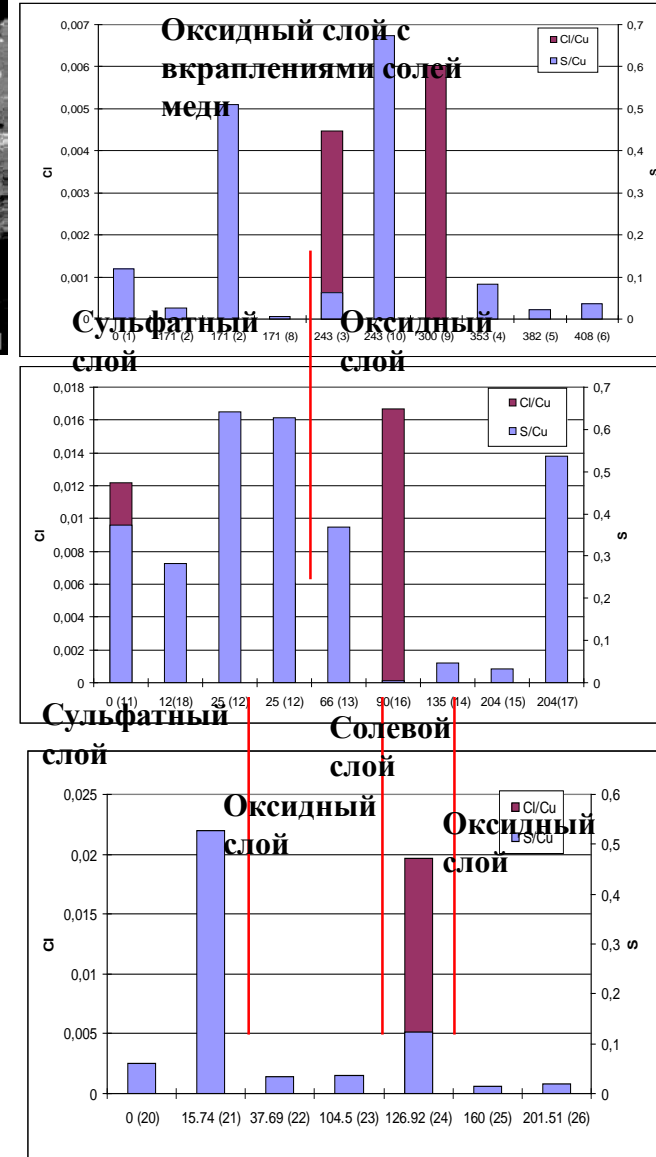
Многослойная патина  
(3 тип)

*Малахит > брошантит > куприт  
>>калюметит*

### СЭМ изображения



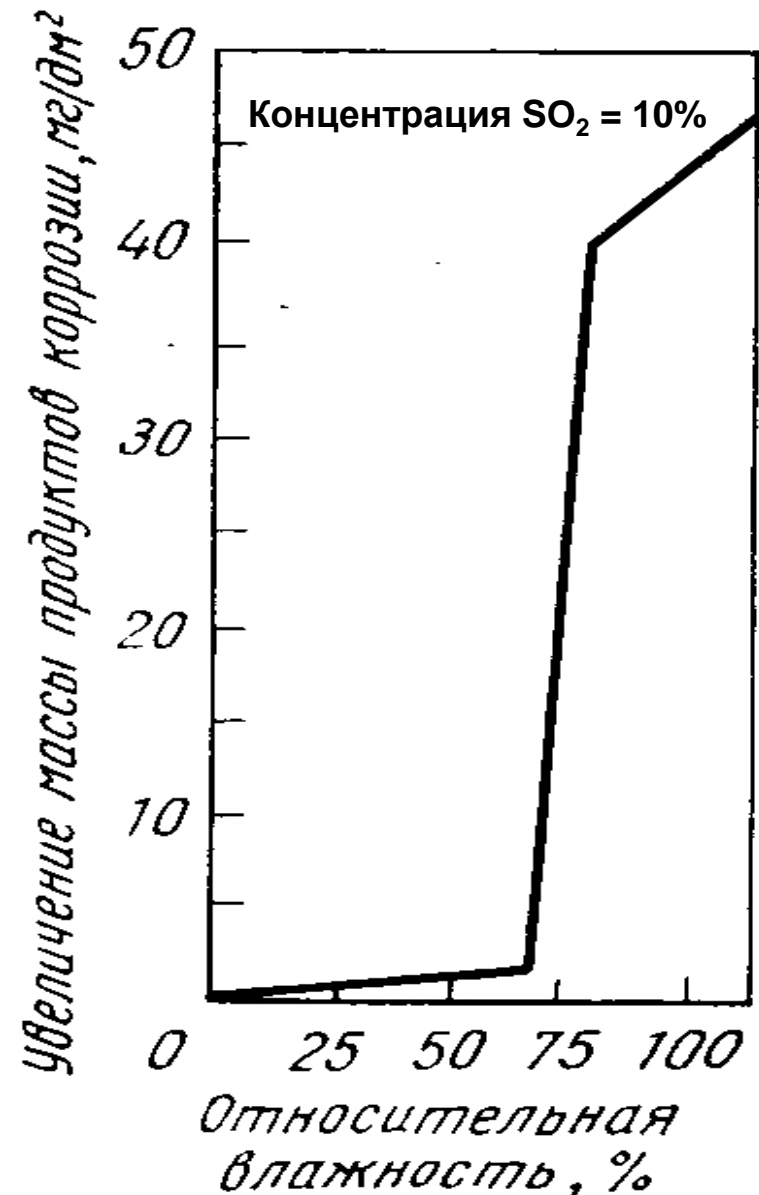
### Распределение S и Cl по данным микроанализа



# ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ АТМОСФЕРНОЙ ПАТИНЫ

1. Влажность воздуха и количество атмосферных осадков
2. Химический состав воздуха (наличие твердых частиц)
3. Температура
4. Господствующие ветра
5. Влияние состава патины

*ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕДИ*



Основным фактором коррозионной агрессивности незагрязненной атмосферы является влажность, характеризующаяся общим временем нахождения влажной пленки на поверхности металла (длительностью увлажнения поверхности металла)  $T$ :

$$T = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$$

где  $t_1$  - продолжительность дождя;

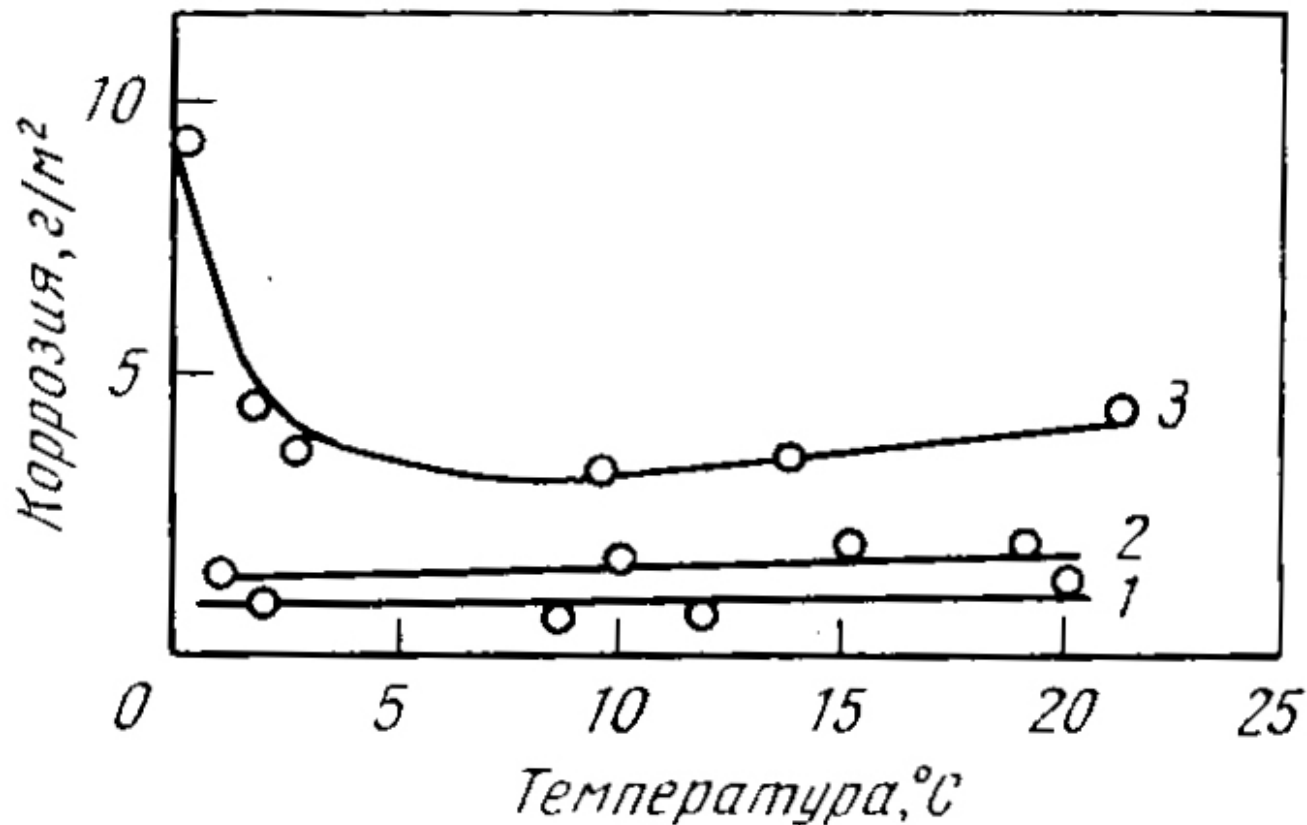
$t_2$  - продолжительность тумана;

$t_3$  - продолжительность выпадения росы;

$t_4$  - продолжительность высыхания поверхности металла после каждого выпадения осадков;

$t_5$  - продолжительность оттепели в зимний период времени

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ



Характеристика атмосферы: 1 – сельская; 2 – малозагрязненная; 3 – промышленная

(Калиш, 1971)

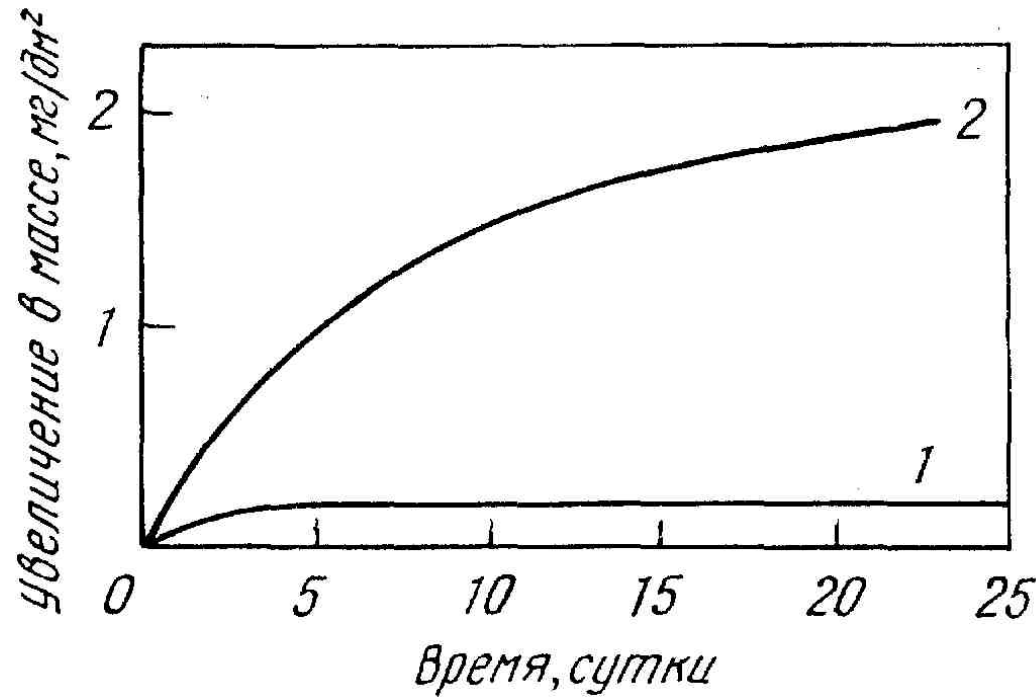
При переходе от отрицательных к положительным значениям температуры коррозионная агрессивность повышается вследствие интенсивности протекания электрохимических процессов. В дальнейшем повышение температуры тормозит коррозию



Коррозионные примеси и твердые частицы в атмосфере воздуха (  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ )

Газы попадая в пленку влаги на поверхности корродирующего металла, увеличивают ее электропроводность и гигроскопичность продуктов коррозии (например,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), действуют как депассиваторы (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ) или комплексообразователи (например,  $\text{NH}_3$ ), а также как катодные деполяризаторы (например  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).

# ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА КОРРОЗИЮ МЕДИ

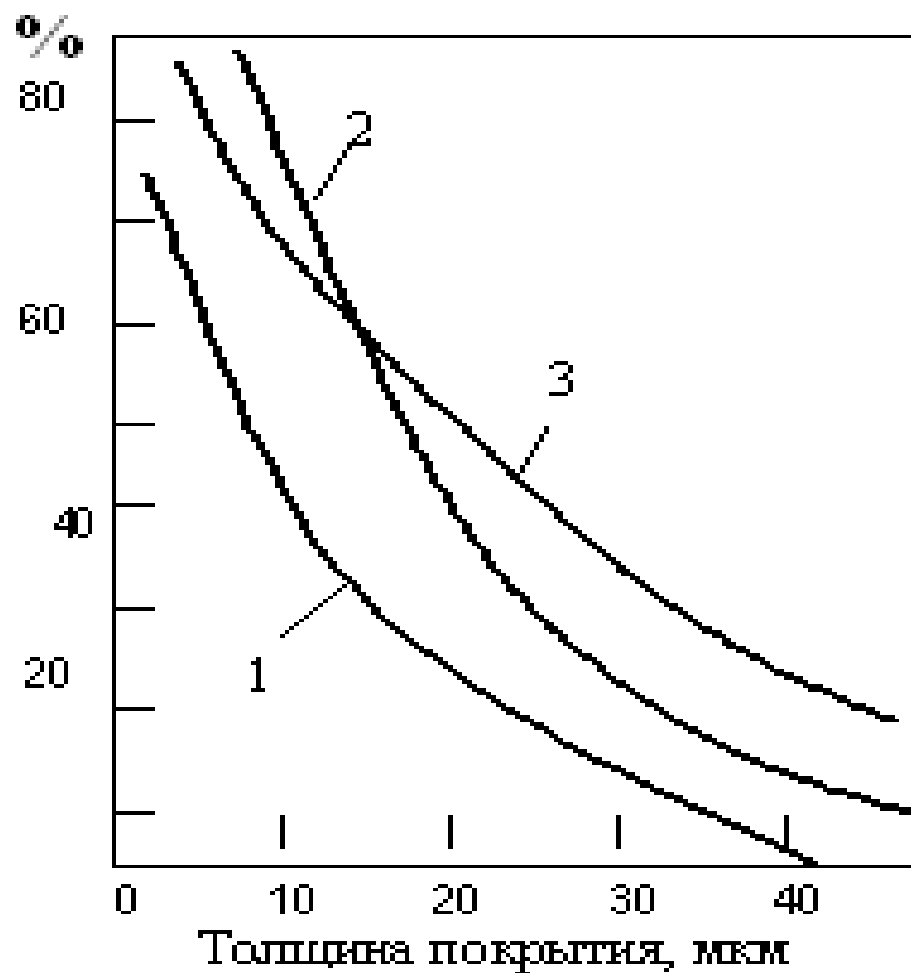


1 – 1% SO<sub>2</sub>

2 – 10% SO<sub>2</sub> + 0,01% HCl

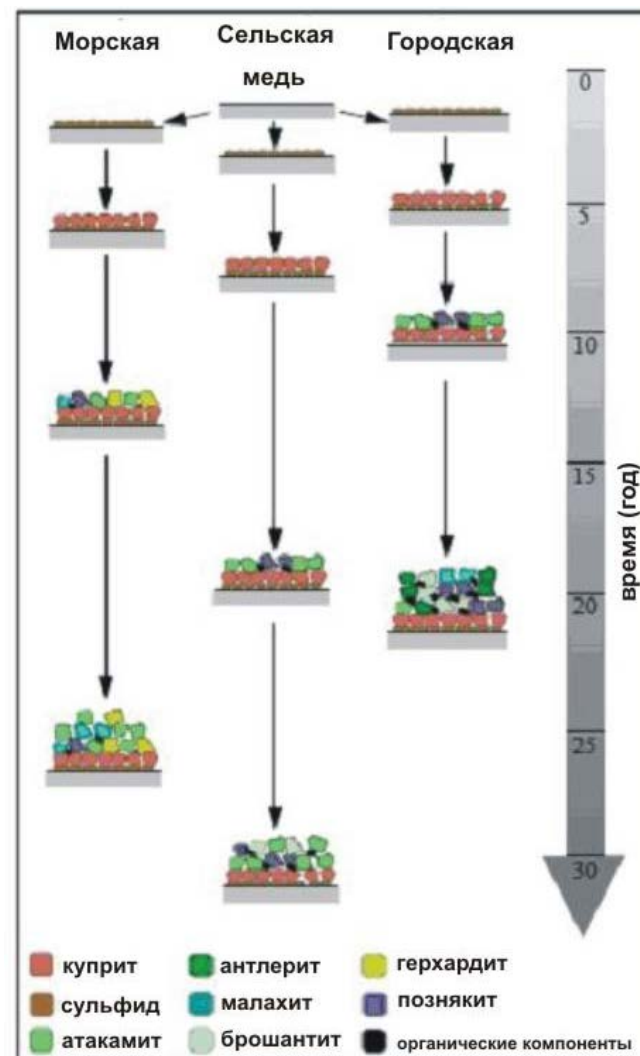
Отн. влажность - 50%

# Влияние атмосферы



1 – сельская; 3 – промышленная

2- морская;



# Методы защиты металлов и сплавов

## 1. Изоляция металла от коррозионной среды.

1.1 Неметаллические покрытия: лаки, краски, эмали, консервационные смазки, создание искусственных окисных и солевых пленок.

2.1 Металлические покрытия: гальванопокрытия Cr, Ni, Cu, Cd, Zn; поверхностное легирование для улучшения пассивируемости.

*Пассивируемость - переход поверхности металла в пассивное состояние*



## 2.Обработка коррозионной среды с целью уменьшения ее агрессивности.

2.1 Дезактивация (например, обескислороживание водопроводной сети, уменьшение вредных выбросов химических предприятий в атмосферу).

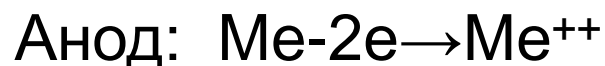
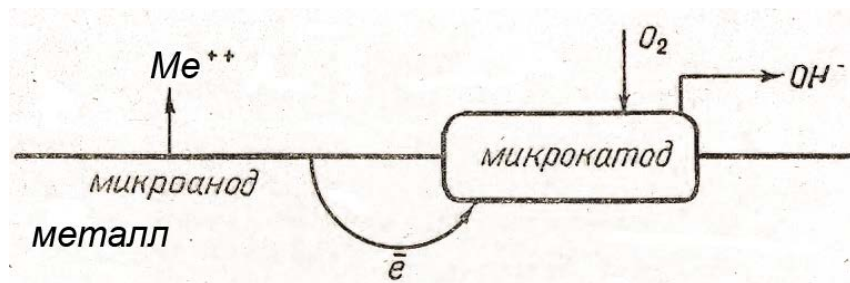
2.2 Введение ингибиторов-замедлителей коррозии.

.

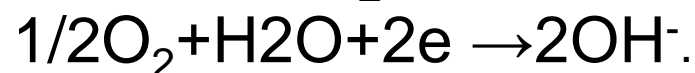
3. Навязывание металлу такого электродного потенциала, при котором коррозия становится либо невозможной, либо сильно заторможенной.

3.1 Электрохимическая защита- поляризация металла приложенным извне током до потенциала, при котором коррозия не возможна.

3.2. Протекторная защита- создание искусственной микропары, в которой присоединяемый протектор служит анодом и разрушается, а защищаемая конструкция катодом и не разрушается.



(Окисление металла)



Электродный потенциал : разность электрических потенциалов между металлом и раствором электролита

**Новый метод консервации бронзовых  
монументов - плазменное нанесение  
защитно-декоративного покрытия  
из оксидов меди (автор В.Г. Сорин)**

**Восстанавливает на поверхности бронзовых  
памятников слой из оксидов меди,  
составляющих основу «благородной» патины .**

**Метод был успешно применен для сохранения  
уникальных памятников Санкт-Петербурга.**

# **Основные этапы метода:**

- Вихревая очистка поверхности монумента (только в местах нарушения исторической патины);**
- создание защитно-декоративного покрытия с использованием плазменного распыления окисленных высоко дисперсных порошков меди или бронзы, химический состав которых идентичен составу сплава памятника;**
- усиление защитных свойств покрытия путем заполнения пор пленки бензотриазолом (ингибитором коррозии);**
- применение барьерных слоев из синтетических или природных полимеров (обычно восков) для того чтобы защитить созданное покрытие из оксидов меди от агрессивного влияния окружающей среды.**

**Преимущество этого метода – обратимость.  
Покрытие может быть легко удалено.**



**Недостаток метода: зеленый карбонатно-сульфатный слой не образуется, что уменьшает декоративные свойства покрытия**



## **Новые идеи :**

**Создание долгоживущих консервационных покрытий, которые пропускают молекулы кислорода, оксидов углерода, азота и воды, но закрыты для коррозионных агентов. Будучи покрыта таким слоем поверхность бронзового монумента будет открыта для образования благородной патины, но закрыта для развития других видов атмосферной коррозии.**

# Кристаллографические характеристики основных минералов патины

| Соединение           | Сингония              | $\Delta T/T_{cp}$<br>, % | П.Э.Я., Å    |                       |                       |             |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
|                      |                       |                          | <i>a</i>     | <i>b</i>              | <i>c</i>              | $\beta$     |
| <b>сплав</b>         | <b>кубическая</b>     | <b>0</b>                 | <b>3.65</b>  | <b>3.67–<br/>3.64</b> | <b>3.67–<br/>3.64</b> | <b>90</b>   |
| <b>куприт</b>        | <b>кубическая</b>     | 15                       | <b>4.24</b>  | <b>4.24</b>           | <b>4.24</b>           | <b>90</b>   |
| <b>тенорит</b>       | <b>моноклинная</b>    |                          | <b>4.68</b>  | <b>3.42</b>           | <b>5.13</b>           | <b>99.5</b> |
| <b>парамелаконит</b> | <b>тетрагональная</b> |                          | <b>5.83</b>  | <b>5.83</b>           | <b>9.93</b>           | <b>90</b>   |
| <b>малахит</b>       | <b>моноклинная</b>    |                          | <b>9.50</b>  | <b>11.94</b>          | <b>3.25</b>           | <b>98.7</b> |
| <b>брошантит</b>     | <b>ромбический</b>    |                          | <b>12.75</b> | <b>9.86</b>           | <b>6.03</b>           | <b>90</b>   |
| <b>антлерит</b>      | <b>ромбический</b>    |                          | <b>8.25</b>  | <b>12..01</b>         | <b>6.04</b>           | <b>90</b>   |
| <b>нантокит</b>      | <b>кубическая</b>     |                          | <b>5.416</b> | <b>5.416</b>          | <b>5.416</b>          | <b>90</b>   |
| <b>атакамит</b>      | <b>ромбическая</b>    |                          | <b>6.892</b> | <b>9.080</b>          | <b>6.055</b>          | <b>90</b>   |

Коррозионная пленка имеет хорошее сцепление с металлом, когда кристаллическая решетка и коэффициенты термического расширения образующегося соединения близки к соответствующим характеристикам металла.