

The image shows the Bronze Horseman monument in St. Petersburg, Russia. The bronze statue of Peter the Great on a rearing horse is mounted on a large, light-colored granite base. The base shows significant signs of weathering and corrosion, with dark, irregular patches and a rough, pitted texture. Snow is piled up around the base and on top of the monument. In the background, there are city buildings, a street lamp, and a clear blue sky with some clouds. A group of people is standing near the base of the monument, looking at it.

# КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Санкт-Петербургский Государственный университет

# ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**КОРРОЗИЯ** – самопроизвольное разрушение (окисление) металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Протекает без подведения энергии извне.

Металлы встречаются в природе, в основном, в виде окислов и солей, из которых состоят руды. Человек, расходуя энергию, извлекает металлы из руд. В результате коррозии металл переходит в окислы и соли, аналогичные природным соединениям. Энергия высвобождается.



Причина коррозии: окисное состояние металла более стабильно, чем нульвалентное.

## Скорость коррозии

$$V = \Delta q \cdot 10^6 / S \cdot t, \text{ г / м}^2/\text{год, где}$$

$\Delta q$  - потеря массы образца в весовых единицах  $g$  (мг, г, кг и т.д.);

$S$  - площадь в мм<sup>2</sup>;

$t$  - время испытаний (годы).

(масса металла, превратившаяся в коррозионный продукт на единицу площади поверхности за единицу времени  $\theta$ )

**Глубинный показатель коррозии** (глубина коррозионного разрушения в ед. времени):

$$\delta = V / \rho = \Delta q \cdot 8760 \cdot 10^3 / S \cdot t \cdot \rho, \text{ мм/год, где}$$

$V$  - скорость коррозии, г / м<sup>2</sup>;

$\rho$  - плотность материала, г / см<sup>3</sup>

# Ранжирование коррозионной устойчивости металла и коррозионной активности среды

<b>Балл</b>	<b><math>\delta = V / \rho,</math> мм / год</b>	<b>Коррозионная устойчивость металла</b>	<b>Коррозионная активность среды</b>
<b>1</b>	<b>0.001</b>	<b>Полная</b>	<b>Неактивная</b>
<b>2</b>	<b>0.001 - 0.005</b>	<b>Повышенная</b>	<b>Низкая</b>
<b>3</b>	<b>0.005 - 0.010</b>	<b>Повышенная</b>	<b>Низкая</b>
<b>4</b>	<b>0.01 - 0.05</b>	<b>Устойчивый</b>	<b>Средняя</b>
<b>5</b>	<b>0.05 - 0.10</b>	<b>Устойчивый</b>	<b>Средняя</b>
<b>6</b>	<b>0.1 - 0.5</b>	<b>Пониженная</b>	<b>Повышенная</b>
<b>7</b>	<b>0.5 - 1.0</b>	<b>Пониженная</b>	<b>Повышенная</b>
<b>8</b>	<b>1.0 - 5.0</b>	<b>Слабоустойчив</b>	<b>Высокая</b>
<b>9</b>	<b>5.0 - 10.0</b>	<b>Слабоустойчив</b>	<b>Высокая</b>
<b>10</b>	<b>10.0</b>	<b>Неустойчив</b>	<b>Очень высокая</b>

# Классификации коррозии

## 1. ПО УСЛОВИЯМ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

- 1. Атмосферная** – происходит под влиянием атмосферы, содержащихся в ней газов, паров кислот, частиц пыли и дыма.
- 2. Подземная** – происходит под действием почв и грунтов.
- 3. Морская** – происходит под действием морской атмосферы
- 4. Речная** – происходит под действием речной атмосферы.

## 2. ПО ХАРАКТЕРУ РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

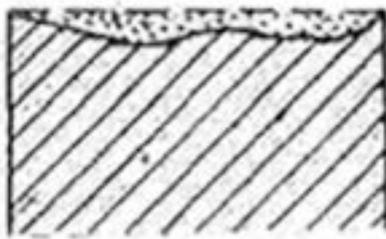
Питтинговая (точечная, очаговая)

Равномерная

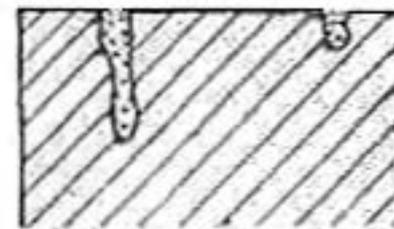


а

Неравномерная

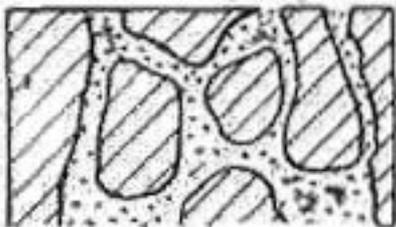


б



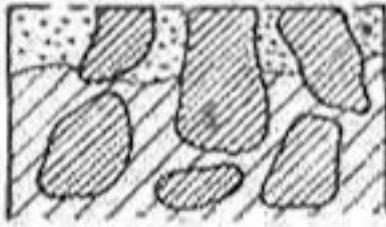
в

Межкристаллитная

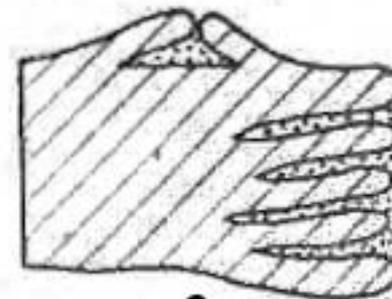


г

Подповерхностная



д



е

Избирательная (напр., обесцинкование)

## Механизмы атмосферной коррозии

**Химическая (газовая) коррозия** – происходит под действием окружающей среды без возникновения в системе электрического тока (нет направленного перемещения электрических зарядов).

**Электрохимическая коррозия** – происходит под действием окружающей среды с возникновением в системе электрического тока (с направленным перемещением электрических зарядов от одного участка поверхности к другому).

Анод:  $\text{Me} - 2\text{e} \rightarrow \text{Me}^{++}$   $\longrightarrow$  Окисление металла

Катод:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$   $\downarrow$   $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ .

Восстановление окислителя

При электрохимической коррозии отдача и прием электронов происходят в разных местах поверхности и, как следствие, возникают зоны с различными зарядами - гальванопары.

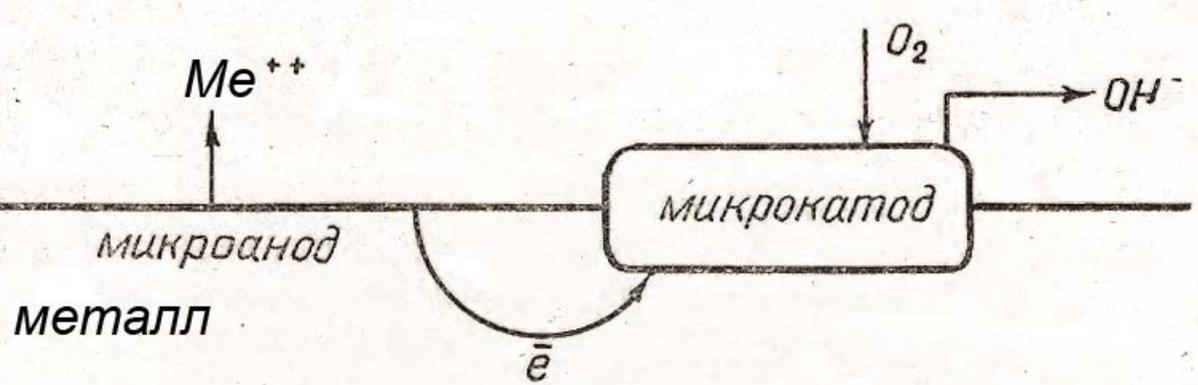
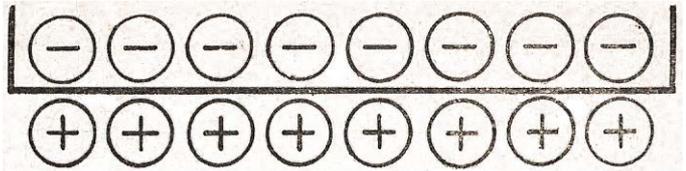


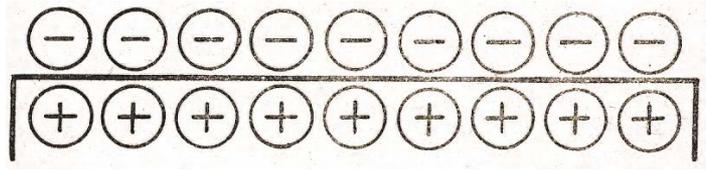
Схема коррозии в нейтральной среде

### Двойные электрические слои на поверхности металла

Катионы переходят в раствор

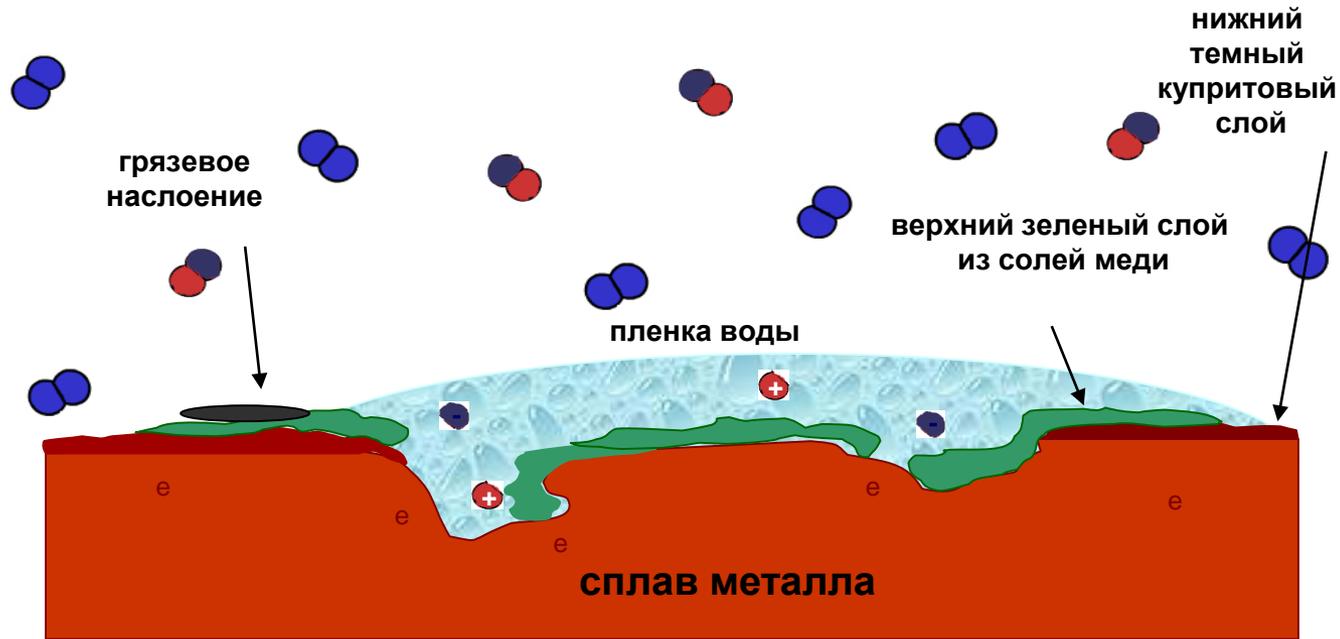


Катионы оседают на поверхности



В реальных условиях слои не равновесны (состоят из различных ионов) и процессы окисления / восстановления не затухают.

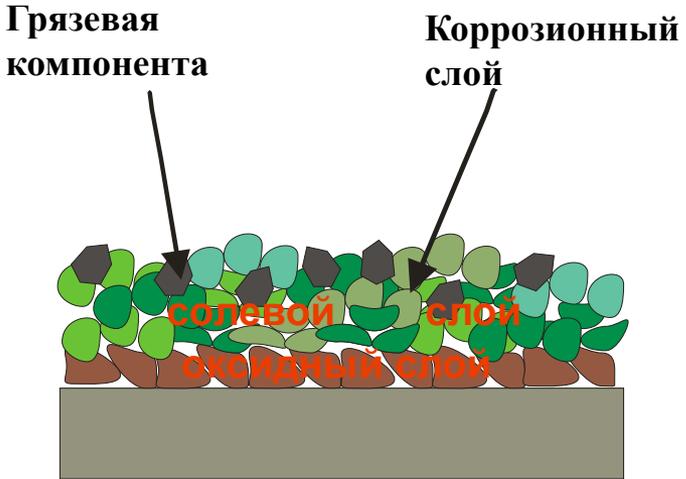
**ПАТИНА** – наслоение на поверхности медного сплава, состоящее из продуктов коррозии и других компонент, поступающих из окружающей среды.



Пленка воды и различные наслоения на поверхности медных сплавов в городской среде

# Основные компоненты патины на бронзовых памятниках СПб

## Структура патины



Кварц  $\text{SiO}_2$   
Гипс  $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
Кальцит  $\text{CaCO}_3$

## Источники поступления

### элементов

Элемент	Содержание в двухслойной патине (мас. %)
Cu	16-96
Zn	0,2-26
Pb	0,3-3
Sn	0,7-26,3
Ti	0,1-0,2
Fe	0,1-56
Al	0,2-12,2
S	0,3-24,8
P	0,1-1
Cl	0,1-2,5
Si	0,1-14,5
Mn	0,2-0,11
K	0,04-3,4
Ca	0,1-1,9
Mg	0,3-0,6

Микроскопические грибы в грязевом слое (25 видов)

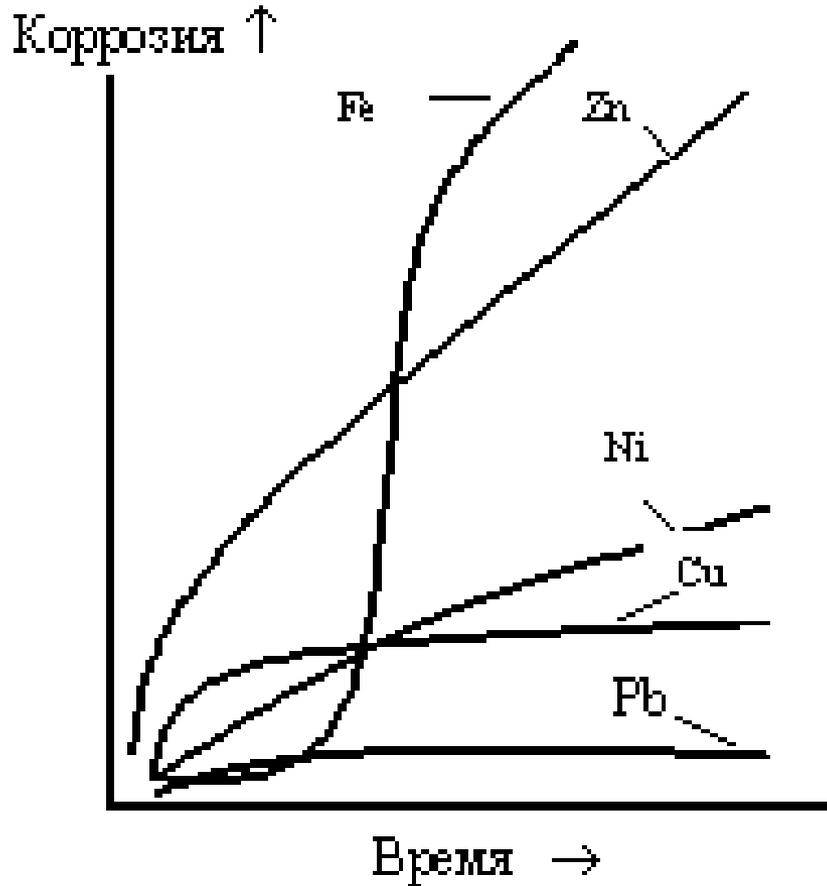
сплав металлов

окружающая среда

Alternaria alternate, Aureobasidium pullulans, Cladosporium herbarum, Epicoccum nigrum, Paecilomyces javanicus, Penicillium diversum, Penicillium herqueri

Данные М.С. Зеленской

# Коррозия различных металлов



Изменение атмосферной коррозии металлов во времени

**Интенсивность коррозии зависит от величины сродства металла к кислороду или другим неметаллам — сере, хлору, фосфору..**

Химическое сродство характеризует стремление элементов к соединению. Его мерой является химическая (свободная), энергия, которая выделяется при взаимодействии элементов.

$Al \gg Fe > Zn > Ni > Cu > Pb$

**Сродство к кислороду (на 1 г/атом металла) :**

Fe - 89, Al -189, Zn -76 ккал

# **ПАТИНА НА БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКАХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА**

**“Благородная”-однородная плотная**



***Памятник А.С.Даргомыжскому.  
Некрополь Мастеров Искусств***

**“Дикая” – неоднородная рыхлая**



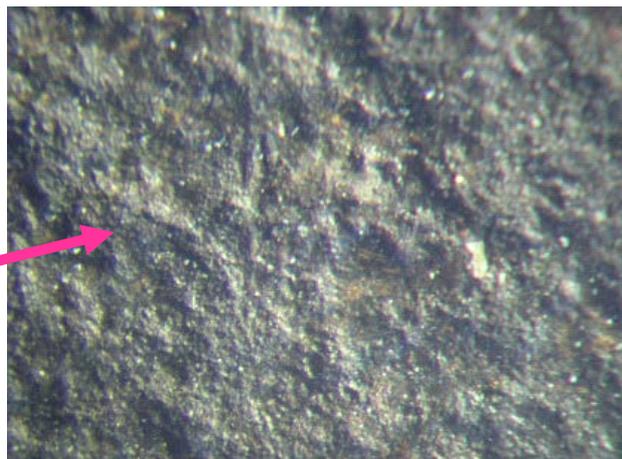
***Памятник А.Г.Рубинштейну.  
Некрополь Мастеров Искусств***

*Атмосферная доброкачественная патина* представляет собой тонкий и твердый слой минералов различного состава, имеющий прочное сцепление с основой, обладающий хорошими защитными свойствами и отличающийся высокими декоративными качествами; такая патина имеет разную окраску – от коричневой и черной до зеленой и голубой с множеством оттенков. **Калиш, 1971).**

# Минеральный состав коррозионных пленок и стадии патинообразования

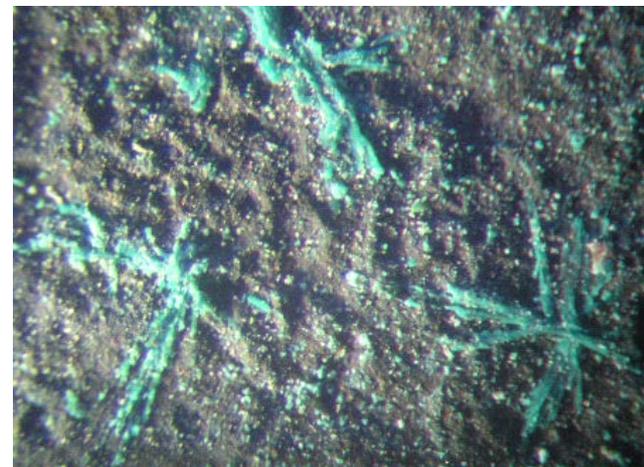


Фигура Ангела на  
Александровской колонне  
Скульптор – Б. Орловский



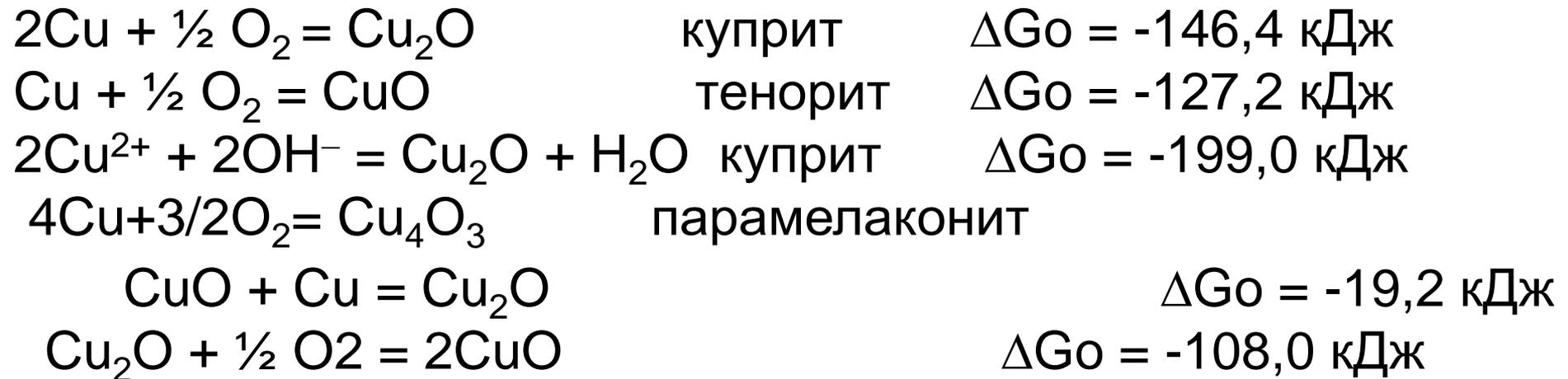
Плотная пленка  
из куприта  
 $\text{Cu}_2\text{O}$

Малахитовые  
«звезды»  
 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$   
на пленке из  
куприта

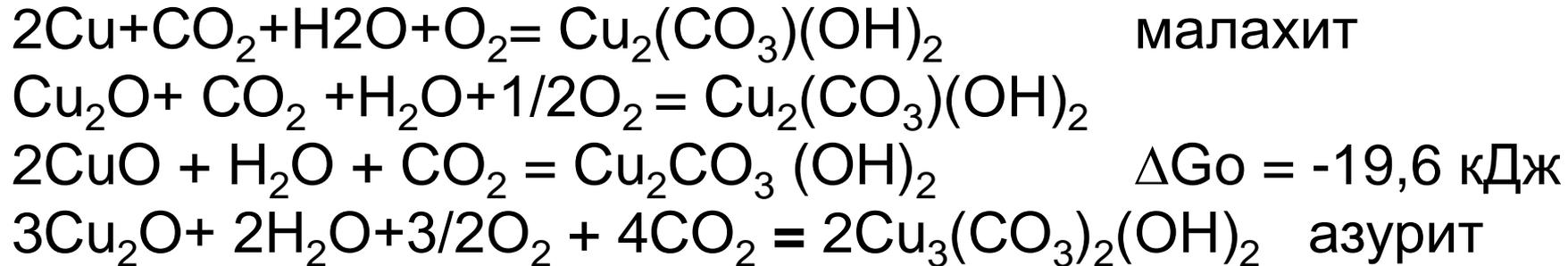


# Образование продуктов атмосферной коррозии

## Оксиды меди

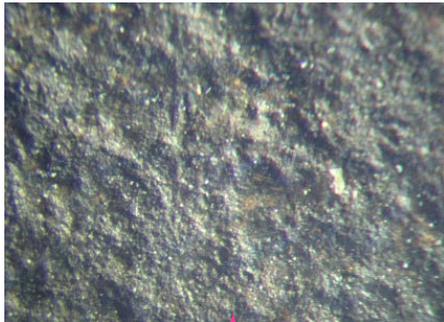


## Карбонаты меди

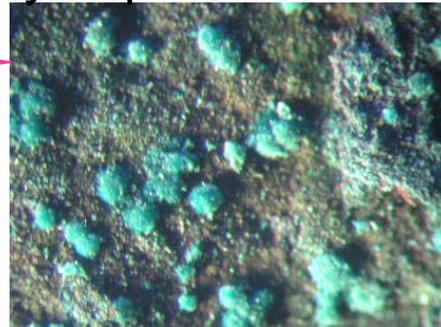


Наружный солевой слой возникает вследствие взаимодействия поверхности первичной патины с содержащимися в атмосферном воздухе газовыми примесями и твердыми частицами, хотя возможно и взаимодействие этих частиц с выходящими на поверхность патины ионами металла

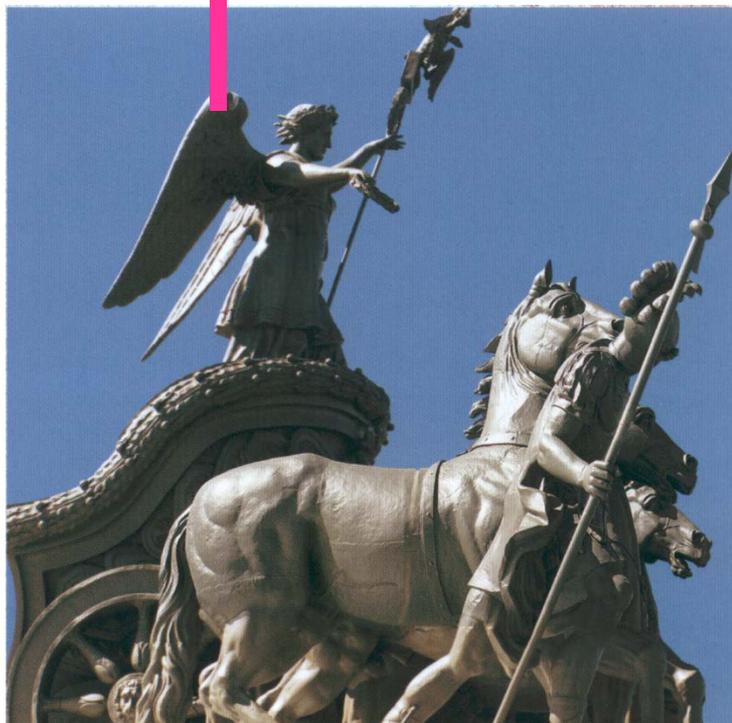
# Образование сульфатов



Плотная пленка из куприта  $Cu_2O$



Скопление антлеритовых  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$  зерен

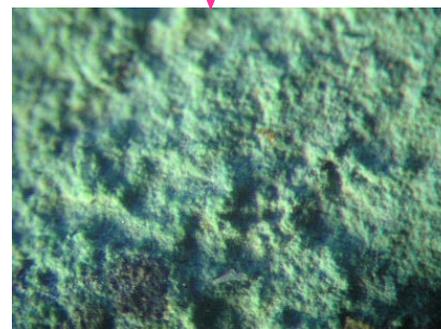


Колесница Славы на арке Главного штаба

Начало образования сульфатной пленки:



Антлерит  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$   
+  
Брошантит  $Cu_4SO_4(OH)_6$



Сплошная сульфатная пленка

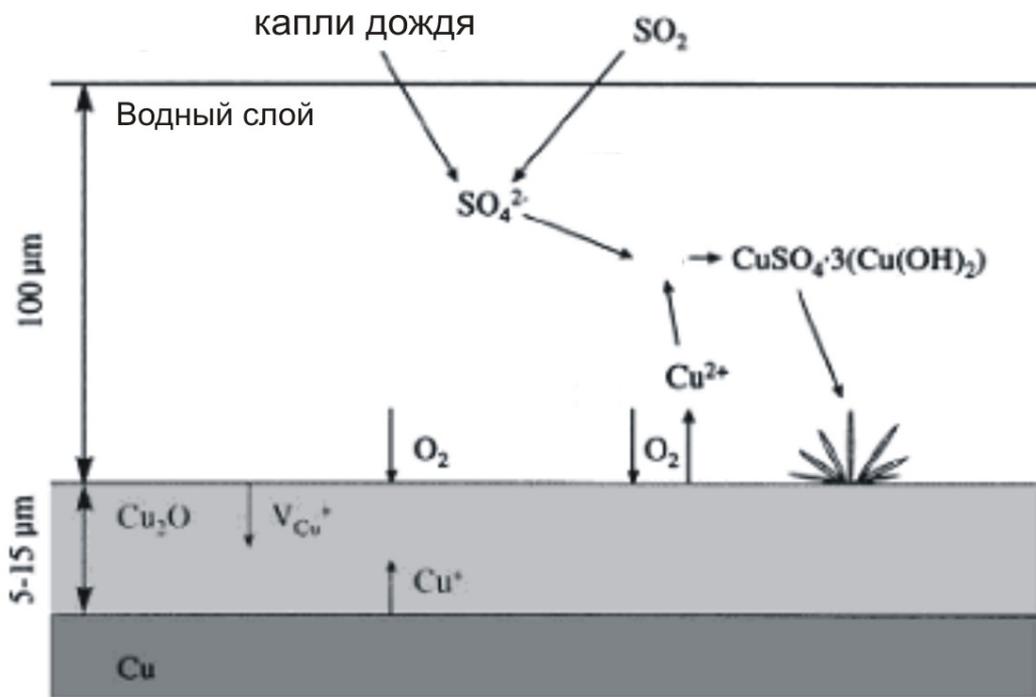
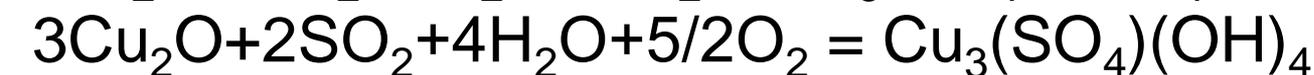
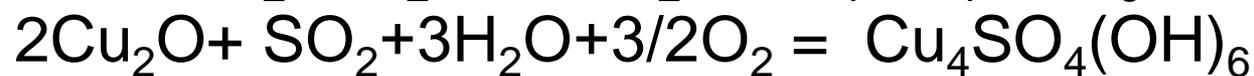
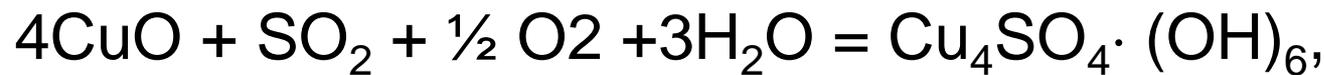


Схема образования  
брошантита  
на поверхности бронзы



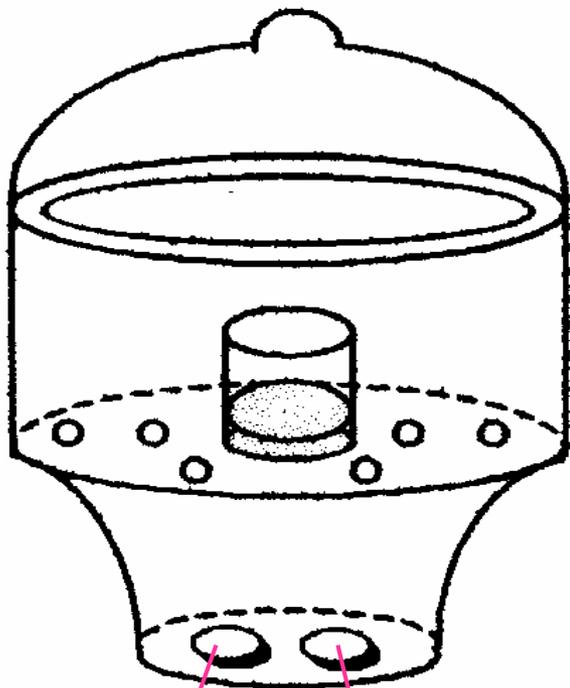
брошантит

брошантит

антлерит

антлерит

# Моделирование образования хлоридов меди в парах HCl



**1 серия.**

**Стакан с раствором HCl 2 или 4 mol/l**

**.**

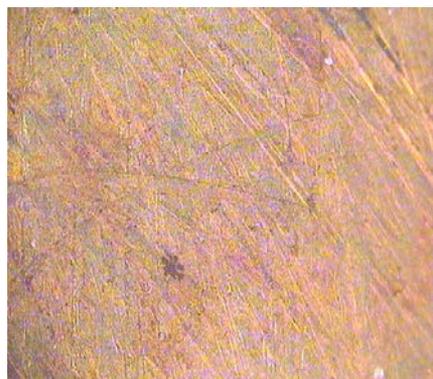
**2 серия.**

**Стакан с раствором HCl 2 mol/l +  
стакан с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16 mol/l).**



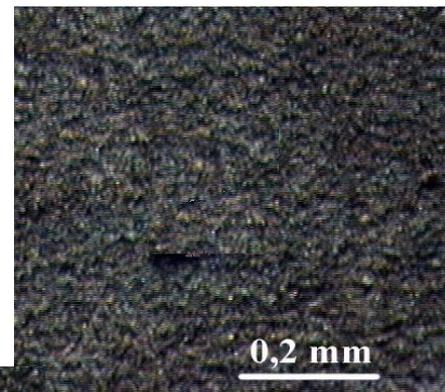
**Пластины из художественной бронзы  
были помещены в эксикатор.  
Предварительно их поверхность  
была отшлифована.**

# Последовательность образования хлоридов меди *in vitro*



Зерна куприта  
 $Cu_2O$

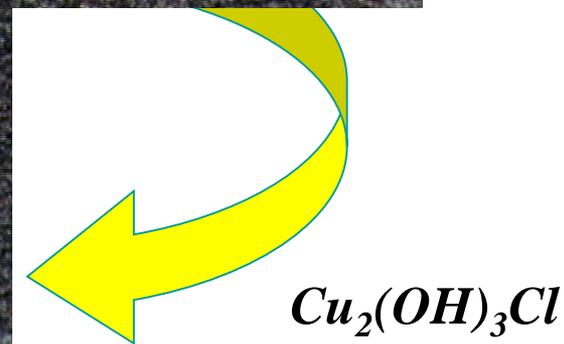
Пленка  
из куприта



Зерна нантокита  
на пленке из куприта



$CuCl$



$Cu_2(OH)_3Cl$

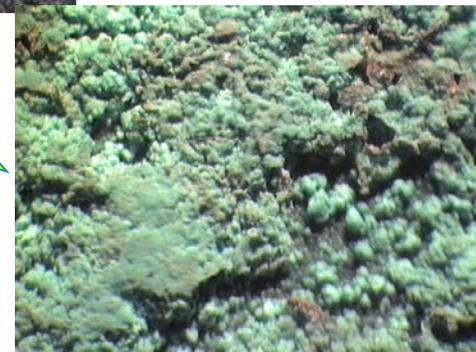
$CuCl$

2 серия.

1 серия.



Скопление зерен  
нантокита



Пленка из хлоридов меди  
нантокуит + атакомит

## Образование простых хлоридов меди



нантакит



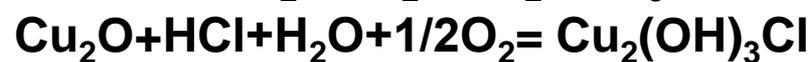
калюмитит



нантакит



## Образование атакамита



## Образование соляной кислоты на поверхности памятников из бронзы

