

The image shows the famous Bronze Horseman statue in Saint-Petersburg, Russia. The statue is a bronze equestrian sculpture of Peter the Great, standing on a large, light-colored granite pedestal. The pedestal shows significant weathering and corrosion, with dark, irregular patches and lines across its surface. Snow is piled up around the base of the statue and on the surrounding ground. In the background, the city of Saint-Petersburg is visible under a clear blue sky with some light clouds. A few people are standing near the base of the statue, looking at it. The overall scene is a winter day in a city square.

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

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

Δq - потеря массы образца в весовых единицах г (мг, г, кг и т.д.);

S - площадь в мм;

t - время испытаний (годы).

(масса металла, превратившаяся в коррозионный продукт на единицу площади поверхности за единицу времени 0

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 / м²;

ρ - плотность материала, г / см³

Ранжирование коррозионной устойчивости металла и коррозионной активности среды

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

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)

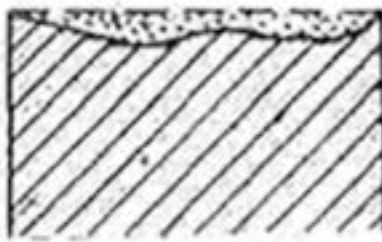


Равномерная

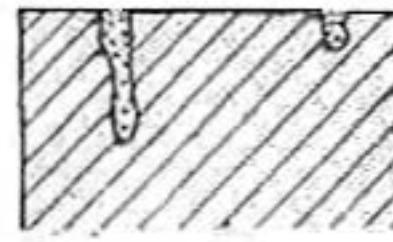


а

Неравномерная

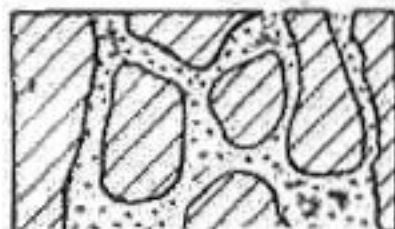


б



в

Межкристаллитная

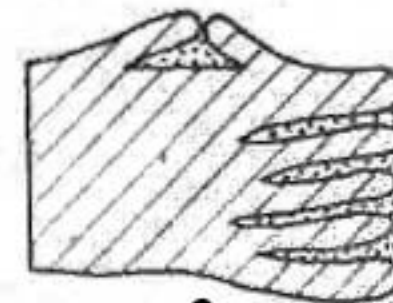


г

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

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

Восстановление окислителя

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

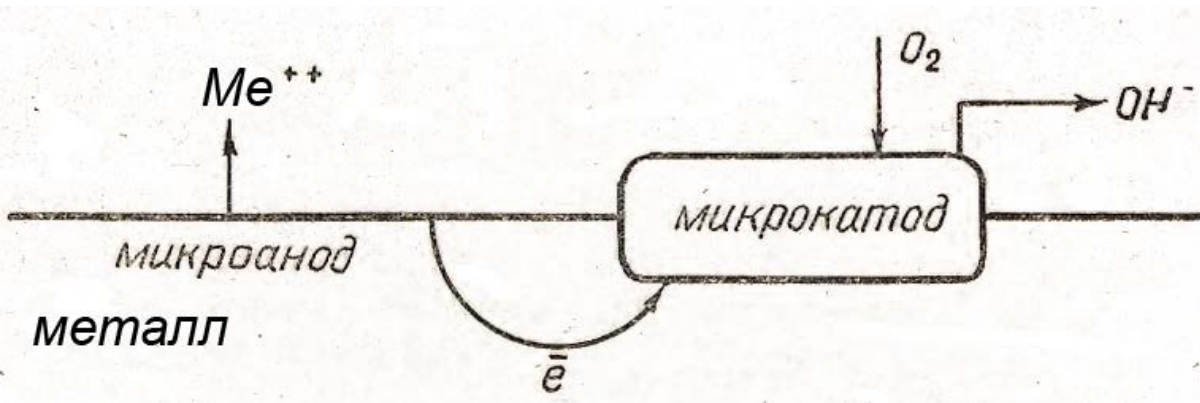
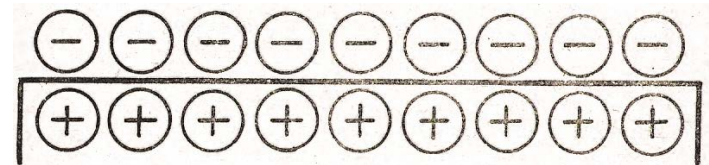
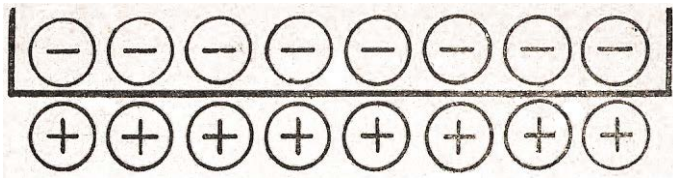


Схема коррозии в нейтральной среде

Двойные электрические слои на поверхности металла

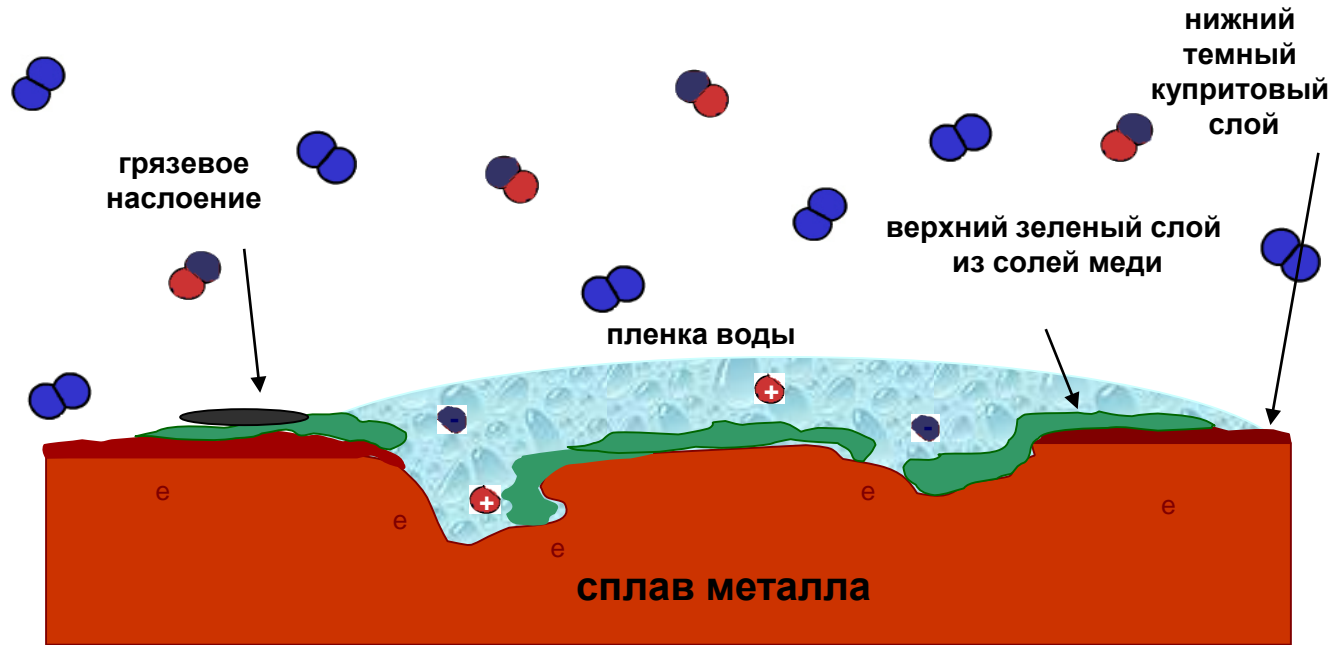
Катионы переходят в раствор

Катионы оседают на поверхности



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

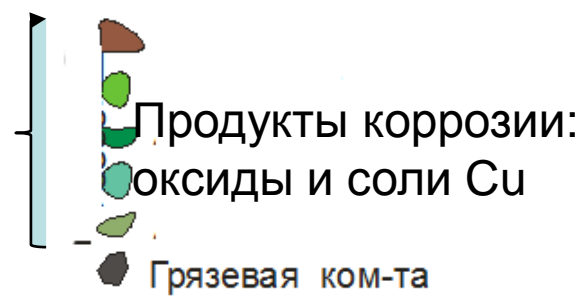
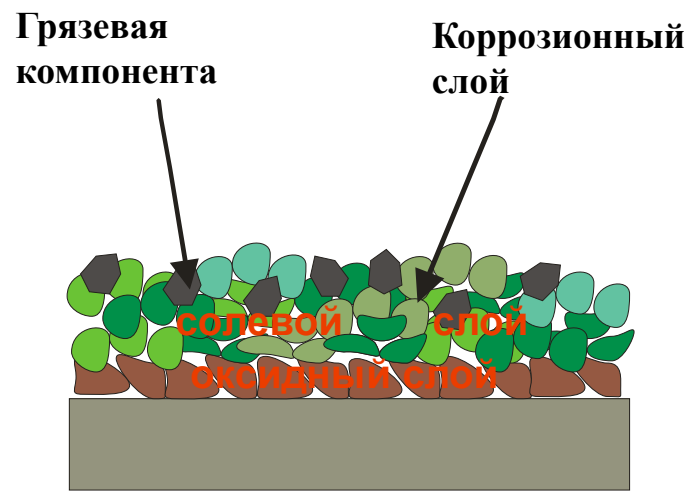
ПАТИНА – наслоение на поверхности медного сплава, состоящее из продуктов коррозии и других компонент, поступающих из окружающей среды.



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

Основные компоненты патины на бронзовых памятниках СПб

Структура патины



Кварц SiO_2
Гипс $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Кальцит 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)

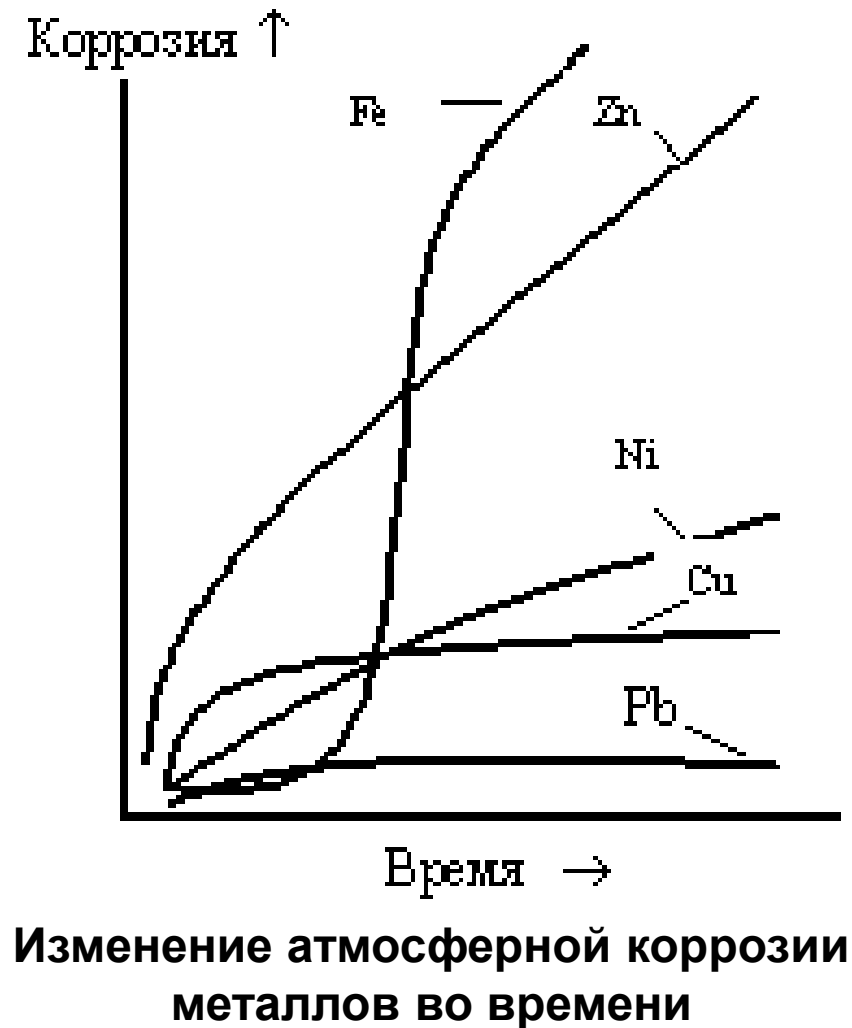
сплав металлов

окружающая среда

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

Данные М.С. Зеленской

Коррозия различных металлов



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



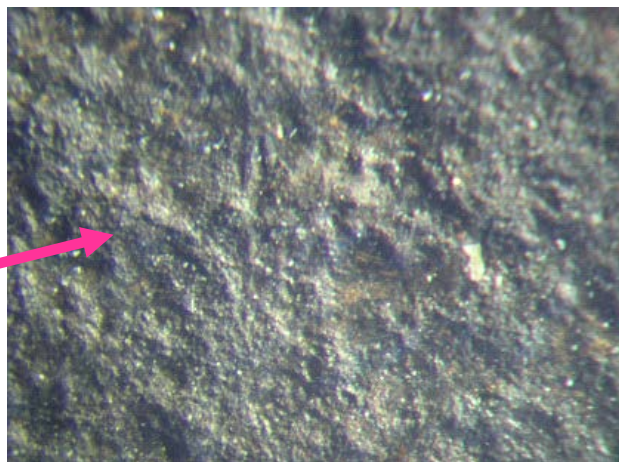
**Памятник А.Г.Рубинштейну.
Некрополь Мастеров Искусств**

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

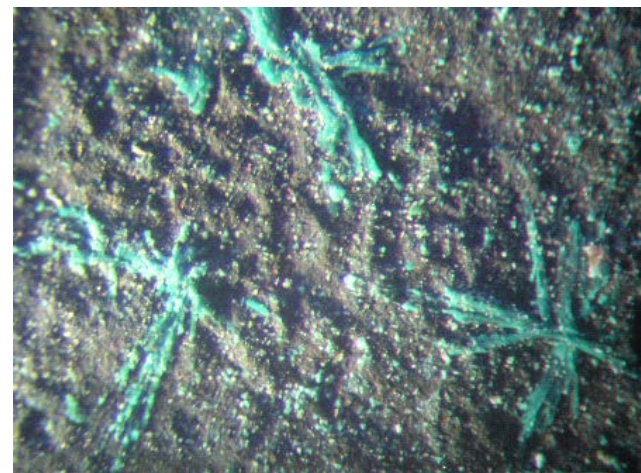


Фигура Ангела на
Александровской колонне
Скульптор – Б. Орловский



Плотная пленка
из куприта
 Cu_2O

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

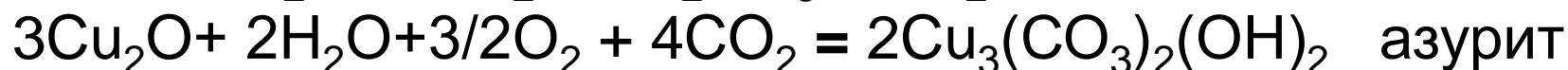
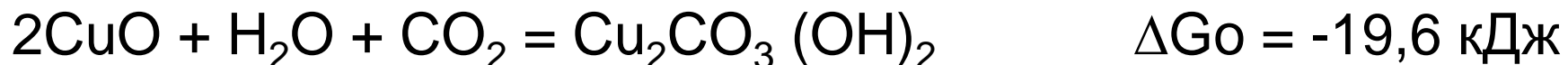
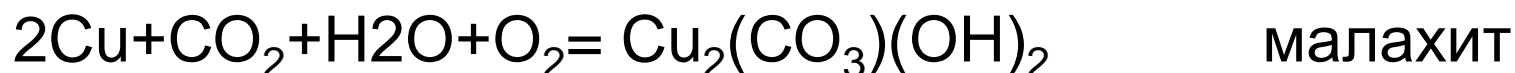


Образование продуктов атмосферной коррозии

Оксиды меди

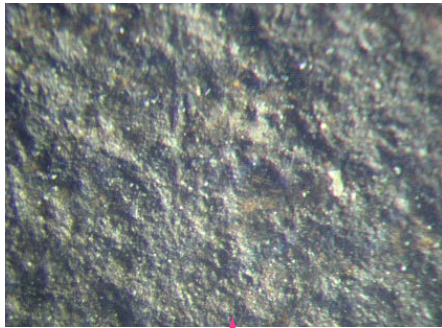


Карбонаты меди

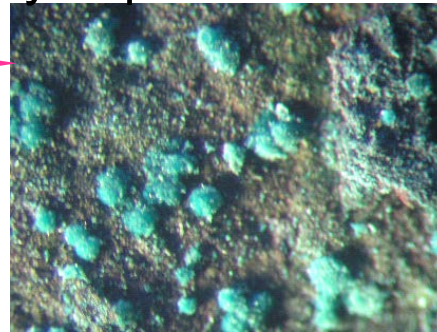


Наружный солевой слой возникает вследствие взаимодействия поверхности первичной патины с содержащимися в атмосферном воздухе газовыми примесями и твердыми частицами, хотя возможно и взаимодействие этих частиц с выходящими на поверхность патины ионами металла

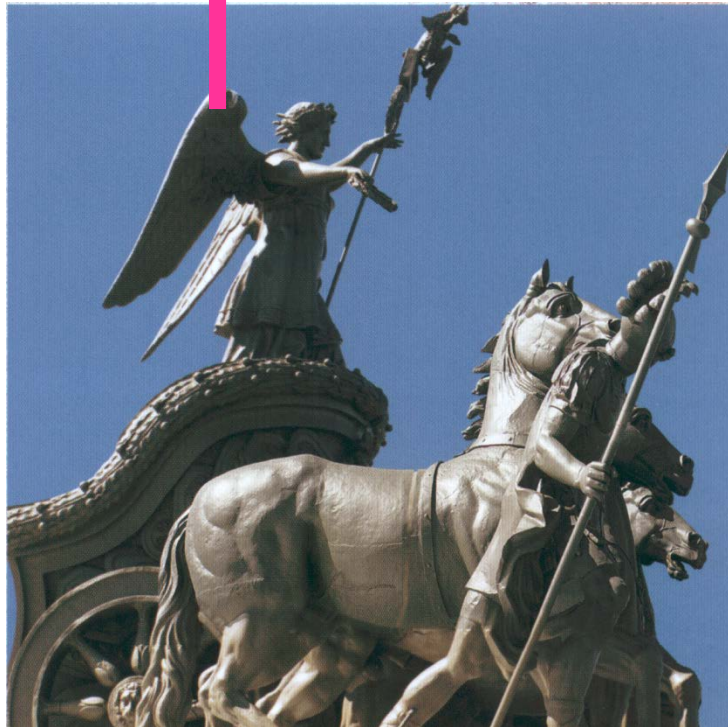
Образование сульфатов



Плотная
пленка из
куприта
 Cu_2O

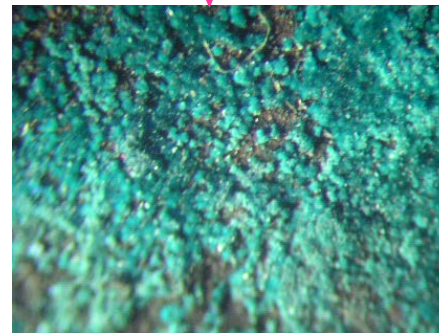


Скопление
антлеритовых
 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
зерен

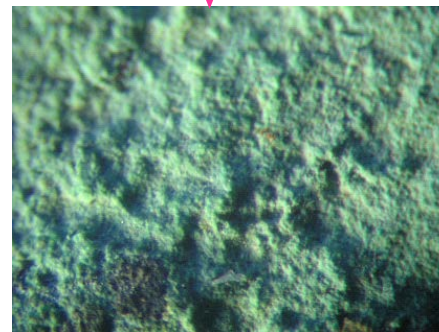


Колесница Славы на
арке Главного штаба

Начало образования
сульфатной пленки:



Антлерит
 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
+
Брошантит
 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$



Сплошная
сульфатная
пленка

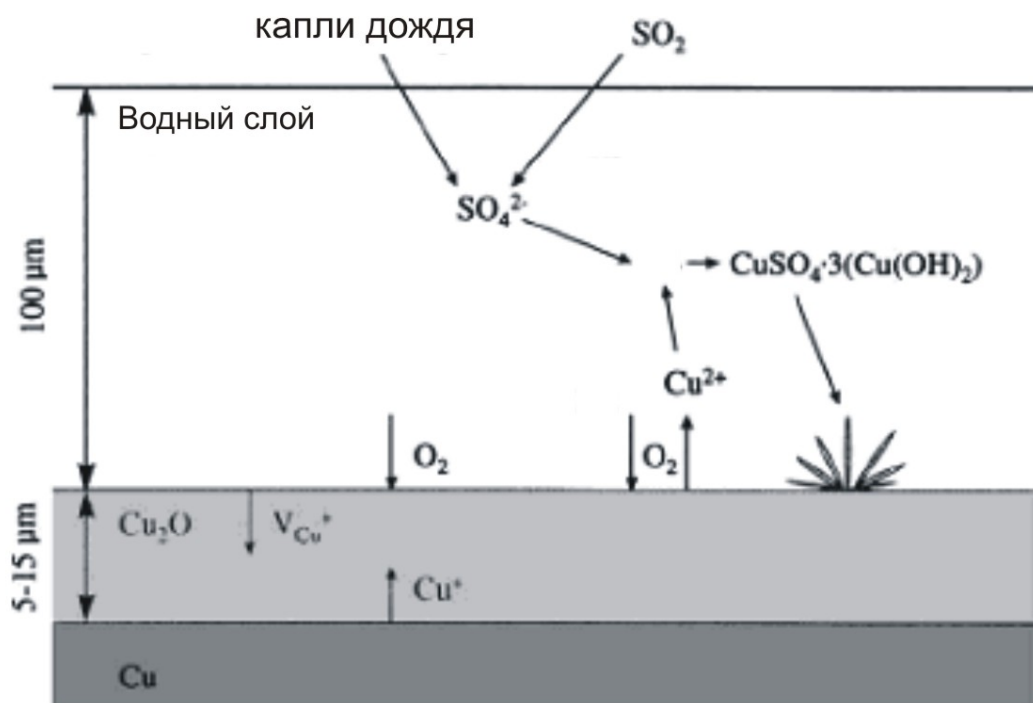
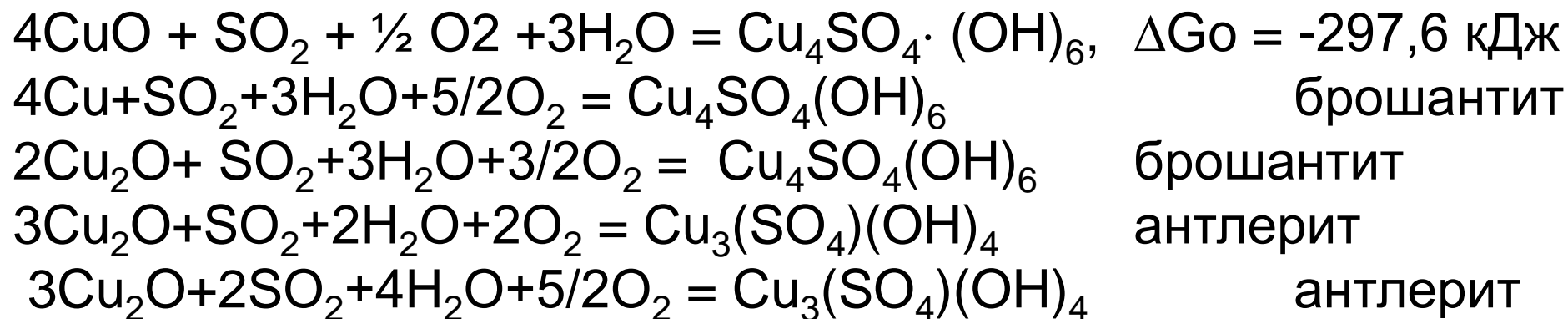
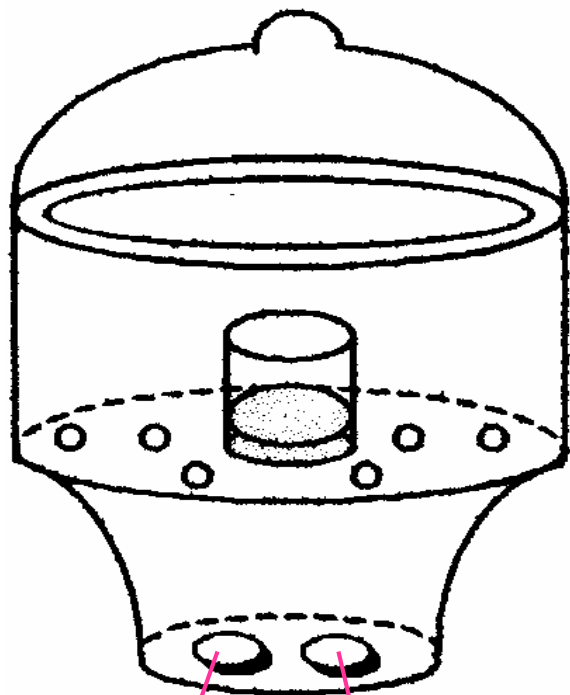


Схема образования
брошантита
на поверхности бронзы



Моделирование образования хлоридов меди в парах HCl



1 серия.

Стакан с раствором HCl 2 или 4 mol/l

.

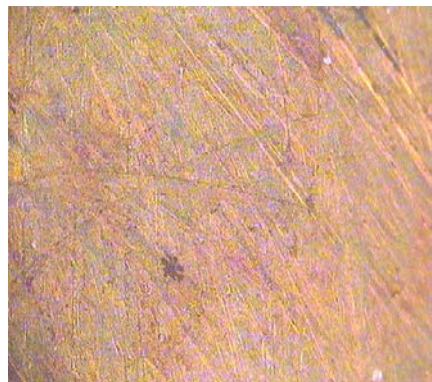
2 серия.

Стакан с раствором HCl 2 mol/l +
стакан с раствором H₂SO₄ 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

CuCl

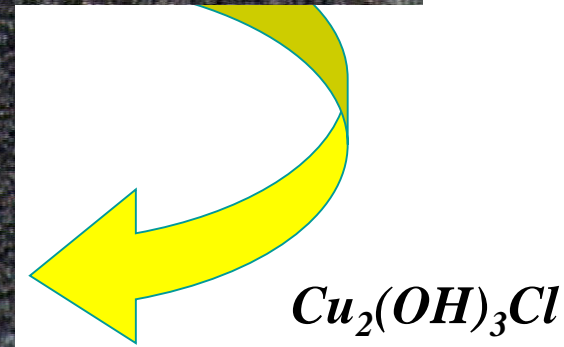
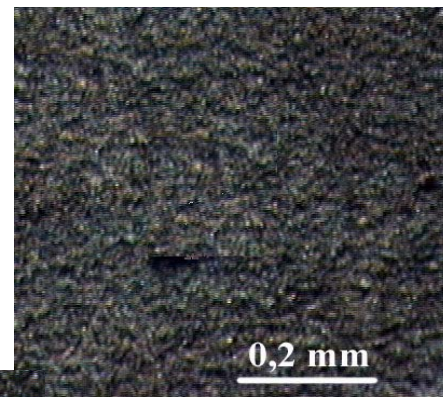
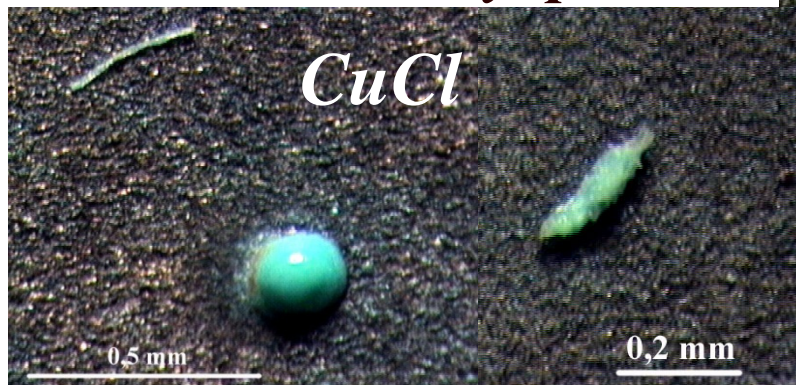


Скопление зерен
нантокита

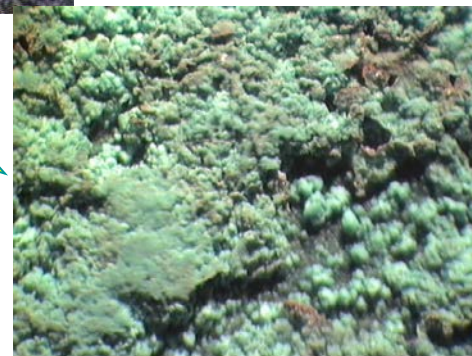
Пленка
из куприта



Зерна нантокита
на пленке из куприта



$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$



Пленка из хлоридов меди
нантокит + атакомит



Образование простых хлоридов меди



нантакит



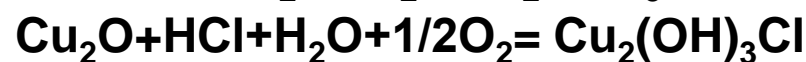
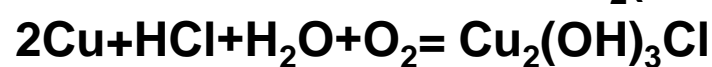
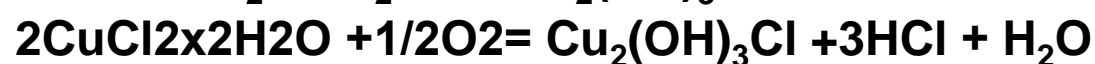
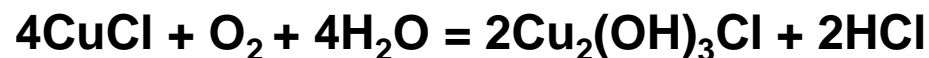
калюмитит



нантакит



Образование атакамита



Образование соляной кислоты на поверхности памятников из бронзы

