

3. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение, 2007. – 526 с.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА

*Е.Т. Ким, аспирант*

*Е.В. Абдульменова, студент гр. 4Б13*

*Г.В. Лямина, к.х.н., доцент*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30,*

*E-mail: kim\_elena11@mail.ru*

Немалую часть среди объектов требующих реставрации занимают изделия из меди и ее сплавов. Для придания декоративной окраски и защиты поверхности от внешних воздействий, такие объекты покрывают слоем патины. Однако даже если использовать известные рецепты для патинирования добиться воспроизводимого фазового состава на поверхности меди и ее сплавов достаточно сложно. Поэтому поиск новых методов для создания патины на поверхности медных предметов культуры и искусства является актуальной задачей. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе смеси гомополимеров полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты, содержащий наночастицы благородных металлов [1-4].

**Методика эксперимента.** В работе использовали потенциостат-гальваностат ИРС-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трех электродной ячейке. В качестве фонового электролита использовали 0,1М растворы KCl, HCl и NaOH, приготовленные с использованием деионизованной воды; электрода сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод; вспомогательного электрода – графитовый стержень. Исследуемые образцы – медные пластины, со сформированными на них патинами (5x5 мм) – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ЦВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от -1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с. Перед патинированием поверхность меди была очищена травителем ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{NaCl}:\text{ZnSO}_4 = 300:200:2:1,5$ , %, масс.). На очищенной поверхности электродов были сформированы патины химическим способом и с использованием растворов полимерных гелей (табл.1).

Полимерные гели на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, наполненный полиэтиленгликолем использовали в работе в виде растворов в композиционном растворителе: метилцеллозольв, бутилацетат, толуол. Наночастицы в растворе геля получали методом лазерной абляции. Раствор полимерного геля помещали на поверхность образцов методом полива. Морфологию образцов исследовали на оптическом микроскопе “Метам РВ-21-1”.

Таблица 1. Составы растворов для патинования.

Растворы для получения патины химическим способом			
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{NiSO}_4$ , $\text{KClO}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{HNO}_3$	$\text{CuSO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$
Полимерные гели			
ПММА, МАК, ПЭГ	ГЭМА, ММА, ПЭГ, $\text{CF}_3\text{COONa}$ , $\text{NaClO}_4$	ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	ММА, МАК, ПЭГ, Au мг/л

**Результаты и обсуждение.** На рисунке 1 показаны ЦВА кривые патинования полученных химическим способом и с использованием полимерных гелей электролитов. Фоновый электролит 0,1М КСl.

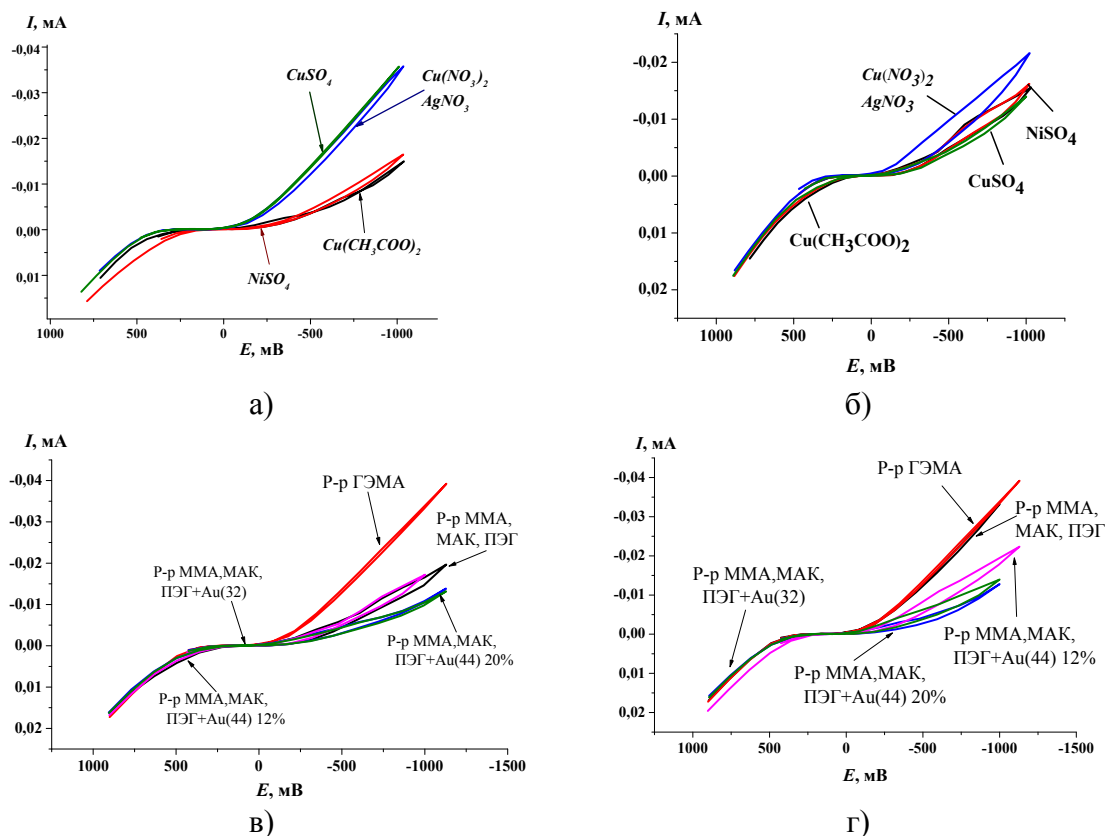


Рис. 1. ЦВА кривые полученных патинов. Фоновый электролит (а, в) 0,1М КСl; (б, г) выдержанная в течение суток в 0,1М КСl.

Так как выделение окислителей, например, водорода, на поверхности металла протекает более активно, чем на поверхности оксидов, очевидно, что образцы патинов, сформированных в растворе сульфата меди и нитрата меди и серебра, а также ГЭМА, ММА, ПЭГ имеют ювенильные участки, свободные от патины, что видно на оптических изображениях (рис. 2). Однако на поверхности патинов, сформированных в растворах сульфата никеля, ацетата меди и полимерных гелей

ММА, МАК, ПЭГ с добавлением наночастиц золота восстановление окислителя проходит не так активно (рис. 1 а, в).

Значения потенциала и тока коррозии показаны в таблице 2. Среди патин полученных химическим способом лучшими защитными свойствами обладает патина, сформированная в растворе нитрата меди и серебра. Данная патина имеет наименьшее значение силы тока и большее значение потенциала коррозии. При сравнении патин, полученных с использованием полимерных гелей, большими защитными свойствами обладает патина, сформированная в растворе геля (ММА, МАК, ПЭГ). При добавлении в данный состав наночастиц золота повышается воспроизводимость патины, что видно по величине ошибки.

Таблица 2. Значения потенциалов и токов коррозии патин, полученные при 3-ей последовательной регистрации ЦВА кривых.

Состав раствора	$I_{корр}, A \cdot 10^{-9}$	$E_{корр}, мВ$	$I_{корр}, A \cdot 10^{-9}$	$E_{корр}, мВ$
	КСl		Выдержанная в КСl	
$Cu(CH_3COO)_2, NH_4OH, CH_3COOH$	23±1,3	206±48	132±113	198±46
$NiSO_4, KClO_3$	73±45	215±186	183±94	129±15
$Cu(NO_3)_2, AgNO_3, HNO_3$	28±8	291±30	113±43	248±159
$CuSO_4, H_2O$	17±2	277±60	116±47	93±13
Р-р ММА МАК ПЭГ_20%	31±11	206±113	113±59	138±22
Р-р ГЭМА, ММА, ПЭГ, $CF_3COONa$ _25%	62±31	192±72	130±98	133±44
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(44)_20%	70±38	174±50	106±59	149±31
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(44)_12%	55±37	181±48	126±44	145±18
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(32)_20%	53±23	193±78	107±34	174±27

Наиболее показательными являются данные полученные после суточной выдержки в растворе электролита. Значения силы тока патин возросло на порядок (табл. 2), однако патины, полученные с использованием полимерных гелей электролитов, имеют меньшие значения тока коррозии, чем патины, полученные химическим способом. Видно, что при добавлении наночастиц золота в раствор геля увеличивается коррозионная устойчивость получаемых патин. Однако увеличение количества частиц в объеме геля практически не влияет на свойства патин.

Так же на поверхности патин, полученных химическим способом и с использованием геля (ММА, МАК, ПЭГ без добавления наночастиц), увеличилось количество ювенильных участков, что видно по более активному восстановлению окислителя (рис. 1 б, г). Таким образом, наибольшую устойчивость показали патины, сформированные растворами полимерного геля электролита с добавлением наночастиц золота.

#### Выводы:

1. Катодное восстановление окислителей на поверхности патин, сформированных химическим способом, проходит с большей скоростью.
2. Патины, полученные с использованием полимерных гелей электролитов,

обладают большими защитными свойствами, чем патины, сформированные химическим способом.

3. Добавление наночастиц золота в полимерные гель электролиты повышает устойчивость формируемых патин на поверхности меди и их воспроизводимость.

4. Увеличение количества частиц в объеме геля практически не влияет на защитные характеристики полученных патин.

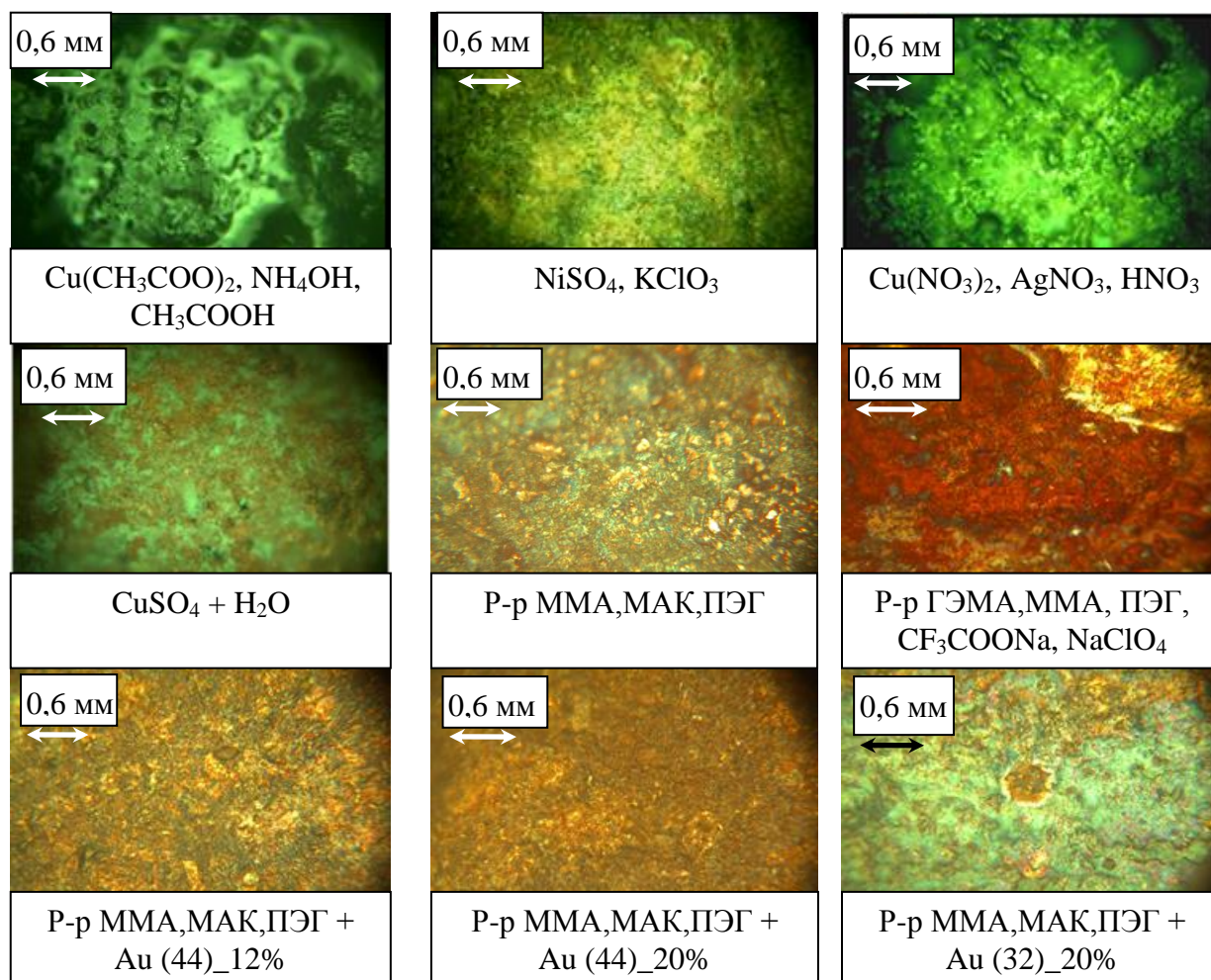


Рис. 2. Оптические изображения патин полученных химическим способом и при использовании полимерных гель-электролитов.

### Список литературы:

1. Никитин М. К. Химия в реставрации: Справочное пособие – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Ким Е.Т., Лямина Г.В. Реставрация меди и ее сплавов полимерным гель – электролитом // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 27-29 марта 2013 г. – Томск. – 2013.
3. Ким Е.Т., Абдульменова Е.В., Лямина Г.В. Защитные свойства патин в растворе KCl// Тезисы докладов международной конференции «Фундаментальная наука и

технологии - перспективные разработки», г. Москва 28-29 ноября 2013 г. – Москва. – 2013.

4. Ким Е.Т., Абдульменова Е.В., Лямина Г.В. Электрохимическое изучение свойств патины // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 10. – С. 42–43.

### **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В СТАЛИ 06МБФ ПРИ КРУЧЕНИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА**

*В.С. Кошовкина<sup>1</sup>, магистрант гр. ОБМ41*

*Е.Г. Астафурова<sup>2</sup>, д.ф.-м.н., доцент,*

*Г.Г. Майер<sup>2</sup>, к.ф.-м.н.*

<sup>1</sup>*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,*  
<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г.Томск,*  
*пр. Академический, 2/4,*  
*тел. (3822)-286-961*  
E-mail: [koshovkina\\_vs@mail.ru](mailto:koshovkina_vs@mail.ru)

Создание новых и модификация структуры известных материалов с целью получения специальных свойств является актуальной задачей физического материаловедения. Один из возможных путей получения таких материалов – формирование в них ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-2]. Отличительной особенностью таких структур является малый размер кристаллитов (зерен, субзерен) и высокая объемная доля границ структурных элементов. Ключевой задачей в исследовании УМЗ состояний является изучение их термической стабильности, так как они обладают большой запасенной энергией, и процессы рекристаллизации в них начинаются при температурах  $\sim 0.3$  Тпл [3] (Тпл - абсолютная температура плавления материала), что на 0.1-0.2 Тпл ниже, чем в крупнокристаллических материалах. Цель данной работы – исследовать границы термической стабильности ультрамелкозернистой структуры, сформированной методом кручения под давлением, и микротвердости в стали 06МБФ.

В качестве объекта исследования была выбрана низкоуглеродистая сталь 06МБФ (0,09 С, 0,32 Si, 0,63 Mn, 0,007 P, 0,004 S, 0,79 Cr, 0,20 Ni, 0,16 Cu, 0,08 Mo, 0,03 Al, 0,03 Ti, 0,03 Nb, 0,06 V, в мас. %) после закалки при 920°C (30 мин.). Деформацию проводили кручением под давлением на наковальнях Бриджмена при T=20°C под давлением 6 ГПа на пять полных оборотов. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,18 мм. После деформации сталь подвергали часовым отжигам в интервале температур 400÷700°C.

Исследования структуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI и растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D с использованием метода анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов