

ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТАЕ.В. Абдульменова, Е.Т. Ким

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

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

E-mail: eva5@tpu.ru

OBTAINING OF PATINAS ON THE SURFACE OF COPPER WITH USING OF GEL ELECTROLYTE WITH ADDING GOLD NANOPARTICLESE.V. Abdulmenova, E.T. Kim

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eva5@tpu.ru

The copper patinas samples were formed with help gel-electrolyte with adding of gold nanoparticles at the different temperatures and researched by a cycling voltammetry. The patinas formed at 40 °C have the best corrosion stability.

Введение

Немалую часть среди объектов, требующих реставрации занимают памятники культуры, антикварная мебель, посуда, ювелирные украшения и много других объектов, выполненных из меди. Зачастую для придания декоративной окраски и обеспечения защиты поверхности, объект порывают слоем патины. Однако сложность создания защитного слоя на реальных объектах заключается в том, что они имеют окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Предварительная очистка образца не всегда возможна, так как можно уничтожить рельеф изделия, который может представлять историческую и художественную ценность. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование, актуальная задача. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе метакриловых сополимеров, содержащий наночастицы благородных металлов [1, 2].

Методика эксперимента

Полимерные гели на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, наполненный полиэтиленгликолем использовали в работе в виде растворов в композиционном растворителе: метилцеллозоль, бутилацетат, толуол. Наночастицы в растворе геля получали методом лазерной абляции.

Раствор полимерного геля помещали на поверхность образцов размером 1×1 см. Изменения фазового состава поверхности после контакта металла с гелем контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (XRD-7000 (Shimadzu)). Коррозионную устойчивость полученных покрытий оценивали с использованием метода циклической вольтамперометрии. В работе использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трехэлектродной ячейке: электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод,

вспомогательный электрод – графитовый стержень, исследуемые образцы – медные пластины (5x5 мм), со сформированными на них патинами – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от -1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с в трёх средах: HCl, KCl, NaOH.

Морфологию образцов исследовали на оптическом микроскопе “Метам РВ-21-1”.

Результаты и обсуждение

На рис.1. представлены результаты РФА меди после патинирования, на всех дифрактограммах наблюдаются сигналы элементной меди и куприта. Видно, что патина сформированная при 40 °С наиболее устойчива, так как пики характеризующие медь выражены гораздо слабее, это значит, что патина распределена равномерно, что можно видеть также на фотографиях (рис.2). Патина сформированная при температуре 80 °С имеет больший сигнал на дифрактограмме, отвечающий меди, что свидетельствует о меньшей толщине пленки. Появление участков с зеленой окраской, свидетельствует об образовании поверхностных карбонатов, которые обычно менее коррозионно

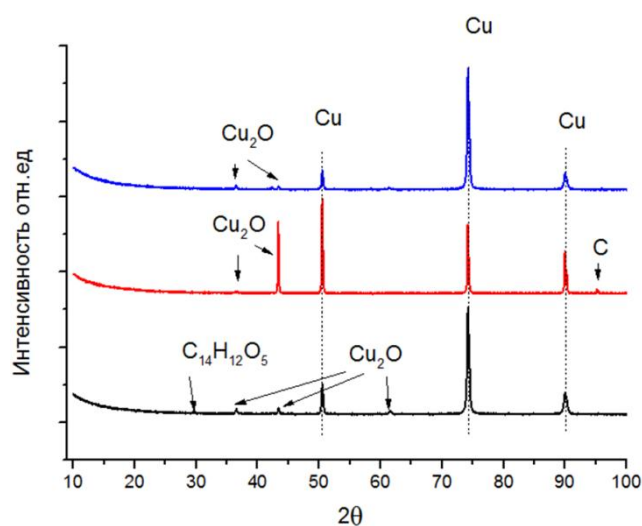


Рис. 1. РФА меди после патинирования. Чёрная линия – при комнатной температуре. Красная линия при 40 °С, синяя линия при 80°С

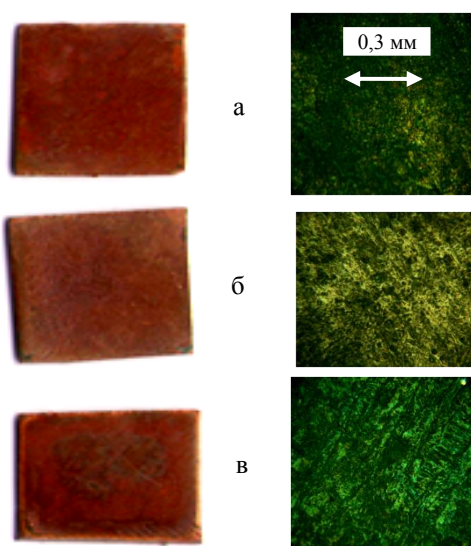


Рис. 2. Фотографии и оптические изображения патины, полученной а – при комнатной температуре, б – при 40 °С, в – при 80 °

устойчивы, чем куприт.

Для исследования защитных свойств патины результаты вольтамперметрии патины, полученных с помощью гель-электролита с добавлением наночастиц, были сопоставлены с патинами, полученные химическим методом [1] (табл.1).

Наименьшие значения тока коррозии имеют патины сформированные химическим методом в трёх средах. Данный факт подтверждает и высокие потенциалы коррозии. Но картина меняется после суточной выдержки, патины, полученные с помощью гель-электролита при добавлении наночастиц проявляют устойчивость во всех трёх средах, на что указывает меньший ток коррозии. Высокую устойчивость рассматриваемых патины, так же подтверждает наибольшее значение потенциалов коррозии.

Таблица 1

Потенциалы и токи коррозии меди после патинирования

Состав электролита		$I_{\text{корр}}$ А·10 ⁻⁹	$E_{\text{корр}}$ мВ	$I_{\text{корр}}$ А·10 ⁻⁹	$E_{\text{корр}}$ мВ
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		KCl		Выдержанная в KCl	
	40°C	62,7±38	252,8±23	75,3±63	121,5±121
	80°C	92±59	185±15	88±25	95,8±22
Cu(CH ₃ COO) ₂ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH		23,3±6	206±24	131,7±86	198,3±23
NiSO ₄ , KClO ₃		73,3±61	215±86	183,3±51	129±12
Cu(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ , HNO ₃		27,7±29	291±10	113,3±38	247,7±64
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		HCl		Выдержанная в HCl	
	40°C	17,7±7	321,5±15	105,3±92	230,6±49
	80°C	68,7±16	280±9	156,7±71	238,2±53
Cu(CH ₃ COO) ₂ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH		32±7	351,3±12	32±28	230,7±15
NiSO ₄ , KClO ₃		38,3±23	243,3±24	24±17	258±45
Cu(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ , HNO ₃		18,3±4	257,7±12	62±7	265,3±15
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		NaOH		Выдержанная в NaOH	
	40°C	43,7±11	112,5±80	109,7±87	66±30
	80°C	21±20	118±10	87±13	177,8±102
Cu(CH ₃ COO) ₂ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH		39,3±10	88,7±18	118,7±17	114±3
NiSO ₄ , KClO ₃		32,7±3	53±44	183,3±51	129±12
Cu(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ , HNO ₃		40±36	128,7±7	160±9	191,3±21

Выводы

1. Патины, полученные с использованием геля с наночастицами золота, преимущественно состоят из фазы куприта.
2. Патины более коррозионно устойчивы в нейтральной и щелочной среде, по сравнению с патинами, сформированными в жидких электролитах.

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 // Высокие технологии в современной науке и технике: тезисы докл. Всерос. конф. (Томск, 27-29 марта 2013г.). Томск – 2013.