

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕДИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-
ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

Е.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

INTERPHASE REACTIONS ON THE BOARD COPPER – POLYMERIC GEL-ELECTROLYTE

E.V. Abdulmenova, E.T. Kim

Scientific Supervisor: Associate professor, PhD G.V. Lyamina

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

E-mail: eva5@tpu.ru

The copper patinas samples were formed in the solutions various composition and researched by a cycling voltammetry. The patinas formed in the acid solution of copper nitrate and silver nitrate has the best corrosion stability.

Немалую часть среди объектов, требующих реставрации занимают изделия из меди и ее сплавов. Неверно выбранный способ очистки может привести к повреждению или разрушению изделия. Для того, чтобы правильно провести реставрационные работы необходимо, во-первых, тщательно изучить состав объекта, выявить наличие внутренних и внешних повреждений; во-вторых, не ошибиться с выбором способа очистки.

Зачастую для защиты от внешних воздействий и создания декоративной окраски объекты из меди покрывают слоем патины. Однако даже если использовать известные рецепты для патинирования, получить воспроизводимый фазовый состав на поверхности меди достаточно сложно.

Нашей научной группой предложено использовать гель электролиты для проведения реставрационных работ [1, 2].

Цель работы – на модельных объектах изучить возможность получения защитного покрытия с помощью гель-электролита на основе метакрилового сополимера, наполненного полиэтиленгликолем и ионогенными добавками

Таблица 1. Составы растворов для патинирования

Цвет	Состав, % масс
Тёмно-коричневый	$\text{NiSO}_4 - 20; \text{KClO}_3 - 3; \text{H}_2\text{O} - 77$
Тёмно-оливковый	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - 20; \text{AgNO}_3 - 0,8; \text{HNO}_3 - 9; \text{H}_2\text{O} - 70,2;$
Коричневый	$\text{CuSO}_4 - 12; \text{H}_2\text{O} - 88$
Коричневый	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0,5; 10\% \text{NH}_4\text{OH} - 1; \text{H}_2\text{O} - 98,5$

Помимо гелей мы использовали химические растворы для патинирования, составы которых приведены в табл. 1. Видно, что в зависимости от состава раствора получаются патины различных цветов. При этом, худшая воспроизводимость цвета наблюдается для патин, сформированных в растворе сульфата никеля.

При контакте меди с полимерным гелем образуется покрытие изумрудно зеленого цвета. Видно по

оптическому изображению, что текстура покрытия сильно отличается от патины, сформированных в растворах. Недостатком покрытия является наличие макродефектов, которые образуются, вероятно, в местах менее плотного прилегания геля к поверхности. Эту проблемы мы надеемся устранить уменьшением толщины пленки гель-электролита.

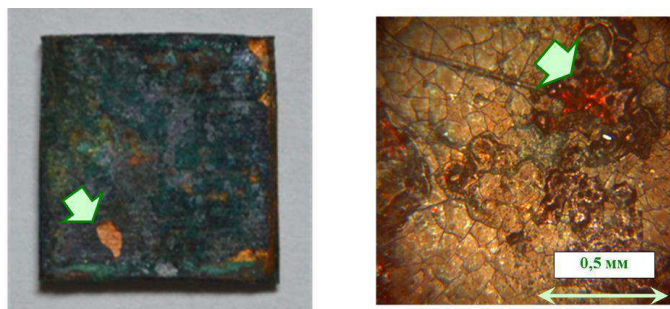


Рис. 1. Медь после контакта с гелем MMA – МАК – ПЭГ – CF₃COONH₄

Для количественной оценки защитных свойств покрытий нами были определены их потенциалы и токи коррозии (табл. 2).

По величине доверительного интервала видно, что патина, сформированная в растворе сульфата никеля, обладает худшей воспроизводимостью состава поверхности. Наименьшие значения тока

коррозии имеют патины сформированные в уксуснокислой меди и в нитрате меди и серебра.

Таблица 2. Потенциалы и токи коррозии меди после патинирования

Патина	KCl		Выдержанная в KCl	
	I _{корр} , А · 10 ⁻⁹	E _{корр} , мВ	I _{корр} , А · 10 ⁻⁹	E _{корр} , мВ
Cu(CH ₃ COO) ₂ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH	20±1,2	217±51	200±172	185±43
NiSO ₄ , KClO ₃	170±86	118±102	140±72	128±15
Cu(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ , HNO ₃	21±6	284±30	130±49	221±142
Гель MMA – МАК – ПЭГ	23±1,9	208±71		

После выдержки в агрессивной среде видно, что ток коррозии для патины, сформированной в растворе уксуснокислой меди, имеет большие значения, что говорит о ее неустойчивости. Для патины, сформированной в растворе нитрата меди и серебра, также видно закономерное увеличение значений тока коррозии, однако оно является наименьшим в исследуемом ряду патины. Высокую устойчивость рассматриваемой патины, так же подтверждает наибольшее значение потенциалов коррозии.

Защитные свойства патины, сформированной при контакте с полимерным гель-электролитом, сравнимы по значению тока и потенциала коррозии с патиной, сформированной в нитрате меди и серебра.

Преобразования, которые происходят с гелем при контакте с медью были оценены нами с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2). Наиболее информативной в ИК-спектре является полоса валентных колебаний карбонильной группы, которая есть и у сополимера – 1734 см⁻¹, и у ионогенных добавок. Например трифторуксусная кислота имеет в спектре такую полосу при 1780 см⁻¹. При контакте с медью эти полосы смещаются, что говорит об образовании комплексов меди с участием 2-х и четырех функциональных групп полимера. При наличии в матрице трифторуксусной кислоты связывание ионов меди происходит преимущественно с ней.

Для оценки фазового состава получаемых патины нами был проведен РФА анализ образцов. Патина, сформированная в растворе сульфата никеля, содержит следующие фазы: медь и оксид меди (I) (тенорит), в нитрате меди и серебра – медь, руаит и серебро, а патина, полученная в уксуснокислой меди – медь и

окись меди (куприт). Для покрытия, сформированного при контакте с гелем электролитом, фазовый состав представлен аквагидроксо карбонатом меди и оксидом меди (куприт). Эти соединения считаются в практике реставрации лучшими, т.е. обеспечивающими надежную защиту металлу

Использование геля в реставрационной практике позволяет проводить очистку и патинование на

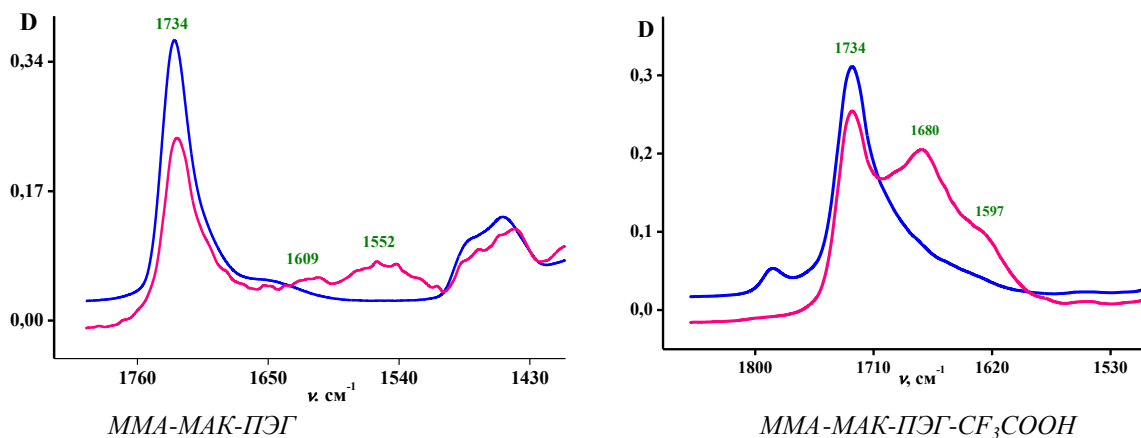


Рис. 2. ИК – спектры гелей до (синяя кривая) и после (красная кривая) контакта с медью

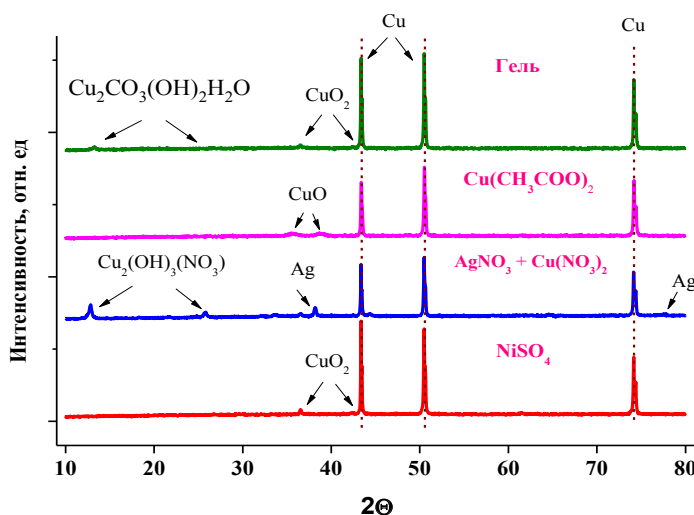


Рис. 3. РФА меди после патинования

отдельных участках, контролировать процесс, так как реакции на границе раздела достаточно медленные по сравнению с растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. В. Камчатная, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов, Г.М. Мокроусов. Применение полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9/2. – С. 64–68
2. Лямина Г.В., Камчатная О.В., Акимова О.Л., Фирхова Е.Б., Вайтулевич Е.А., Мокроусов Г. М. Полимерный гель-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // Бултеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. – № 2. – С.51–57.