

**ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛАТУНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-
ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА**

Е.В. Абдульменова

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 BRASS WITH USING OF GEL ELECTROLYTE
WITH ADDING GOLD NANOPARTICLES**

E.V. Abdulmenova

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

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

E-mail: eva5@tpu.ru

***Abstract.** In work results of influence of concentration methacrylic copolymer in solution with gold nanoparticles on the morphology and phase composition of the brass surface are presented. It was found that increasing concentration of polymer from 10 to 20% by weight. leads to an decrease in the thickness of the coating formed on the brass and to an decrease in the corrosion resistance of the coating. It is shown that surface of brass in contact with the gel is enriched copper atoms. The resulting coatings are predominantly amorphous structure.*

Введение. Сохранение и восстановление изделий, выполненных из латуни, имеют историческую и культурную значимость. Реставрация реального объекта затруднена тем, что на поверхности уже сформирован окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Поэтому предварительная очистка изделия не всегда возможна, так как можно уничтожить рельеф изделия. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование является актуальной задачей. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе метакриловых сополимеров [1].

В предыдущих исследованиях [1, 2] нами была показана возможность использования прессованных пленок и пленок, полученных из растворов полимеров, содержащих наночастицы золота, обработки поверхности латуни. В то же время фактор влияния концентрации макромолекул в растворе на морфологию и фазовый состав обрабатываемой поверхности остался неизученным.

Цель работы: оценить влияние содержания сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой в растворе с наночастицами золота на морфологию и фазовый состав поверхности латуни.

Экспериментальная часть. 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 размером 1×1 см. Изменения фазового состава поверхности после контакта металла с гелем контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (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 – латунные пластины (1x1 см), со сформированными на них патинами – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ЦВА 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 латуни после контакта с гелем, где видно, что на всех дифрактограммах наблюдаются сигналы, отвечающие сплаву меди с цинком. При увеличении концентрации геля в растворе от 10 до 20% начинают проявляться сигналы элементной меди. Кроме того, так же можно увидеть увеличение относительной интенсивности пиков, отвечающих сплаву. Это свидетельствует об увеличении «металлической» составляющей и об обогащении поверхности атомами меди. Так как других сигналов на поверхности исследуемых объектов не обнаружено, то можно сделать вывод о том, что если покрытия и формируются, то они имеют небольшую толщину и представлены преимущественно аморфной фазой.

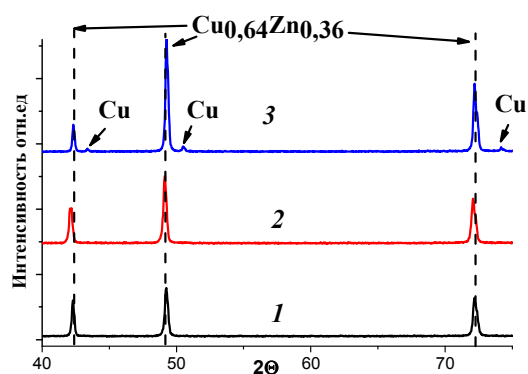


Рис. 1. РФА латуни после контакта с раствором с различной концентрацией геля: 10 (1), 15 (2) и 20 (3) %, масс. $C(\text{Au}) = 32 \text{ мг/л}$

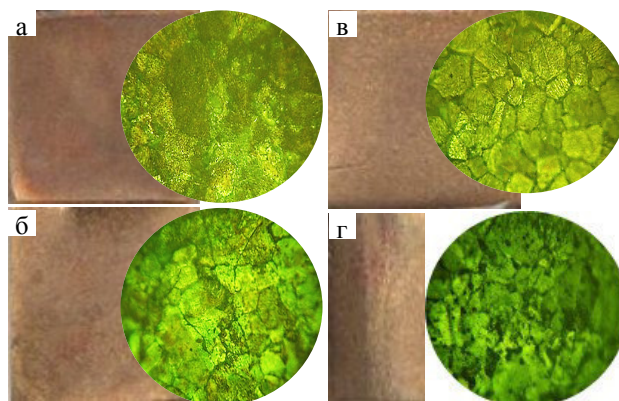


Рис. 2. Фотографии и оптические изображения латуни до (а) и после контакта с раствором с различной концентрацией геля: 10 (а), 15 (б) и 20 (в) %, масс. $C(\text{Au}) = 32 \text{ мг/л}$

Для оценки защитных свойств покрытий, полученных с помощью гель-электролита, значения потенциалов и токов коррозии, были сопоставлены с аналогичными данными, полученными для патины, полученных из растворов по традиционной методике [2] (табл.1). Видно, что латунь обработанная гелем при первой регистрации ЦВА кривых более коррозионно устойчива во всех средах, по сравнению с выбранным эталонным образцом, о чем свидетельствуют меньшие значения токов коррозии и большие значения потенциалов коррозии. Покрытия, полученные с помощью геля, проявляют большую устойчивость в нейтральной и щелочной средах после суточной выдержки в агрессивной среде; в кислой среде уступают эталонным образцам.

При оценке влияния концентрации полимеров, было выявлено, что более эффективно проводить обработку в растворах с концентрацией 10 и 15 %. На границе раздела металл полимер проходят два конкурирующих процесса: образование окисленных форм на поверхности и диффузия ионов в матрицу

геля. К тому же с увеличением вязкости раствора геля затрудняются процессы диффузии наночастиц золота к поверхности металла из объема геля и, соответственно, уменьшается количество микрогальванических элементов, интенсифицирующих окисление.

На оптических изображениях (рис.2) видно, что процесс диффузии ионов меди и цинка в гель идет с большей скоростью, по сравнению с формированием новых фаз на поверхности латуни. Практически, в этом случае формируется самое тонкое покрытие и, как следствие, самая низкая коррозионная устойчивость. Покрытие, при котором структура латуни уже не прослеживается формируется в 10%-м растворе.

Таблица 1

Потенциалы и токи коррозии латуни после патинирования

Состав электролита	$I_{корр}, A \cdot 10^9$	$E_{корр}, мВ$	$I_{корр}, A \cdot 10^9$	$E_{корр}, мВ$
	KCl		24ч в KCl	
KClO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	13±12	76±27	18±28	70±29
10%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	7,1±5	117±9	5±1	75±11
15%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	5,3±3	80±31	5±1	83±4
20%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	11±7	52±15	11±5	84±3
	HCl		24ч в HCl	
KClO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	51±35	46±10	7,4±5	75±1
10%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	14±15	120±43	10±7	73±61
15%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	7±5	163±3	29±24	160±83
20%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	8±4	157±39	17±7	134±5
	NaOH		24ч в NaOH	
KClO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	21±17	40±16	57±12	63±35
10%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	16±3	42±36	8±3	56±17
15%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	17±13	58±15	5±3	18±11
20%-й раствор - MMA, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	10±8	17±18	22±19	70±39

В результате мы предлагаем использовать гель на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой с наночастицами золота для создания равномерного, тонкого покрытия с декоративным блеском на поверхности латуни, которое сможет защитить изделие от воздействия окружающей среды. Также наш подход можно использовать для щадящей реставрации латунных объектов.

Выводы

1. Установлено, что увеличение концентрации полимера от 10 до 20%, масс. приводит к уменьшению толщины формируемого покрытия на латуни и снижению ее коррозионной устойчивости. Наибольшей коррозионной устойчивостью обладают покрытия, сформированные в растворе геля с концентрацией 15%, масс.

2. С помощью РФА показано, что при контакте с гелем поверхность латуни обогащается атомами меди, а образующиеся покрытия имеют преимущественно аморфную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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, 2013. – Т. 2. – С. 297–300.
2. E.T. Kim, E V Abdulmenova, G.V. Lyamina, A.Yu Godymchuk. Formation of patina on a copper surface in polyacrylate gels with gold nanoparticles // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – №98. – 2015. – P. 1–5.