

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И РЕСТАВРАЦИИ СТАЛИ

Г.В. Лямина, к.х.н., доц.,

О.В. Дубинина, аспирант

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

тел.(3822)-444-555

E-mail: lyamina@tpu.ru

Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,

Тел.(3822)-421-345

E-mail: oksanak@micran.ru

Проблема очистки, реставрации и сохранения изделий из металла, особенно имеющих историческую ценность, в настоящее время весьма актуальна [1–3].

В реставрационной практике широко распространены методы обработки металлических поверхностей водными растворами кислот и щелочей. Эти методы не всегда обеспечивают необходимое качество обработки, поскольку диффузионные процессы в растворе не обеспечивают глубокой промывки, а термодинамические условия не приводят к фазовым превращениям окисленных форм металла. Использование комплексообразователей при обработке поверхности удаляет практически все нерастворимые в воде окисленные формы металла, однако, из-за межкристаллических дефектов в металле это может привести к его хрупкости. Применение электрохимических методов очистки может привести к тому, что поверхность покроется тонким слоем свежевосстановленного металла.

Таким образом, актуальной задачей является поиск принципиально новых подходов, позволяющих решать проблемы, связанные с очисткой и реставрацией металлических объектов. Одним из таких подходов является применение, в качестве очищающей среды, полимерных гелей. Такие материалы должны прочно связывать загрязнения и окисленные формы металлов, предотвращая пассивацию поверхности; легко удаляться с поверхности после контакта с металлом; компоненты очищающего состава не должны вызывать окисление поверхности.

В нашей работе мы предлагаем использовать в качестве очищающих систем полимерные гель-электролиты на основе метакриловых полимеров, органических растворителей и ионогенных компонентов. В процессах очистки и реставрации металлических объектов их можно применять в виде раствора или пленки. В случае использования раствора полимера удаление окисленных форм металла проводят, нанося его методом полива на обрабатываемую поверхность, а после испарения растворителя образовавшуюся пленку удаляют. Использование полимера в виде раствора позволяет удалять продукты коррозии, находящиеся в углублениях и трещинах. В случае использования прессованной пленки, гель удерживается на поверхности металла за счет адгезии. Пленку полимера можно удалить с окисленной поверхности в любой момент времени, что позволяет контролировать процесс очистки. Ранее мы уже продемонстрировали применение полимерных гелей для очистки и реставрации объектов на основе меди и ее сплавов [4, 6].

Полимерные гели, применяемые в работе, представляют собой трехмерную физическую сетку, образованную смесью гомополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и полиэтиленгликолем [5]. Присутствие ионогенных солей в составе полимера увеличивает проводимость полимерных систем, что повышает скорость диффузии окисленных форм металла с поверхности в объем геля.

Важно отметить, что протекание реакций на границе раздела металл (сплав) – полимерный гель, напрямую зависит как от природы металла, входящего в состав исследуемого объекта, и фазового состава поверхности, так и от природы полимерного геля.

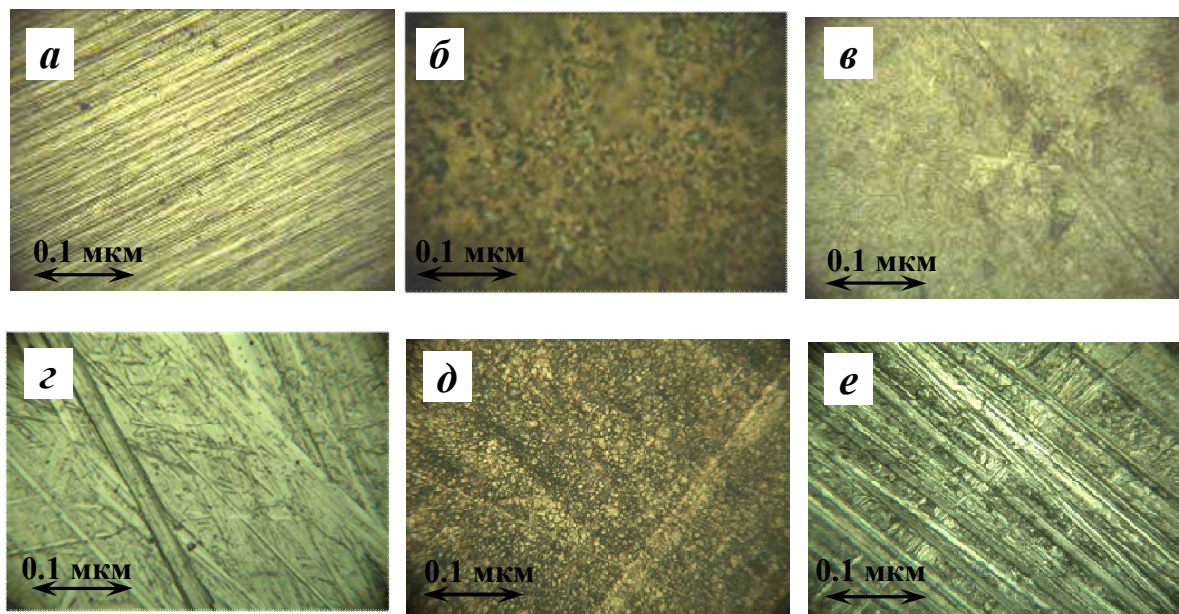


Рис. 1. Оптические изображения поверхности стали 0.8 КП и 12Х18Н10Т после шлифовки (а, с), коррозии (б, д), контакта с полимерным гелем ММА-МАК-ПЭГ (е), содержащим CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, после электролиза в течении 6 минут (е).

Так под влиянием различных факторов на поверхности металлических объектов образуется коррозионный слой, представляющий собой смесь солей и оксидов металлов.

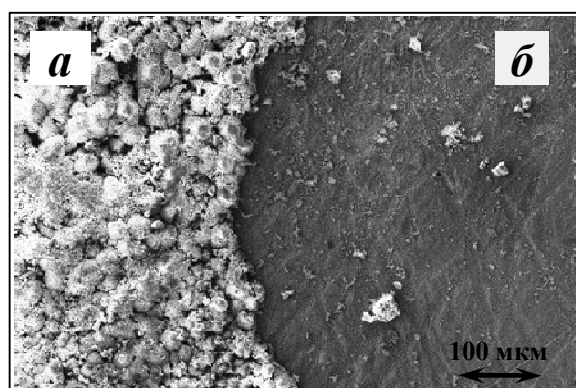


Рис. 2. РЭМ изображение окисленной поверхности стали 0.8 КП (а) и после контакта с полимером (б)

Чем менее прочно эти соединения связаны с поверхностью, тем быстрее идет очистка. Поверхность стали, в зависимости от степени легирования, покрыта гидратированными оксидами или твердыми растворами железа и легирующих компонентов. Данные соединения прочно связаны с поверхностью, что значительно затрудняет процесс очистки или реставрации таких металлов. Так для низкоуглеродистых сталей 65 Г и 0.8 КП основной фазой окисленных форм является $\text{FeO}(\text{OH})$, толщина

коррозионного слоя составляет 40 – 50 мкм. (табл. 2). У этих соединений низкая адгезия к металлу, и поэтому сорбция окисленных форм с поверхности проходит быстрее даже при комнатной температуре. Поверхность низколегированных сталей легко очищается при обычном контакте полимерной пленки с металлом. На рис. 1, а, б, в представлены оптические изображения поверхности стали 0.8 КП после грубой шлифовки, искусственной коррозии и контакта с полимерным гелем. Видно, что полимерный гель удаляет окисленные формы стали, при этом происходит уменьшение толщины основного металла менее чем на 1 микрон (рис. 2).

В свою очередь, поверхность высоколегированной стали 12Х18Н10Т покрыта окисленными формами железа, соединения которых прочно связаны с поверхностью, что замедляет процесс их сорбции в объем полимерным гелем (табл. 2) [7]. Для того чтобы очистить высоколегированную сталь, в этом случае, необходимо применить электролиз (рис. 1, з, д, е).

Рисунок 3 демонстрирует возможность применения полимерных гелей для реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века (рис. 3, а).

В данном случае реставрируемый объект имеет два вида коррозии: равномерную и язвенную (рис. 3, а).

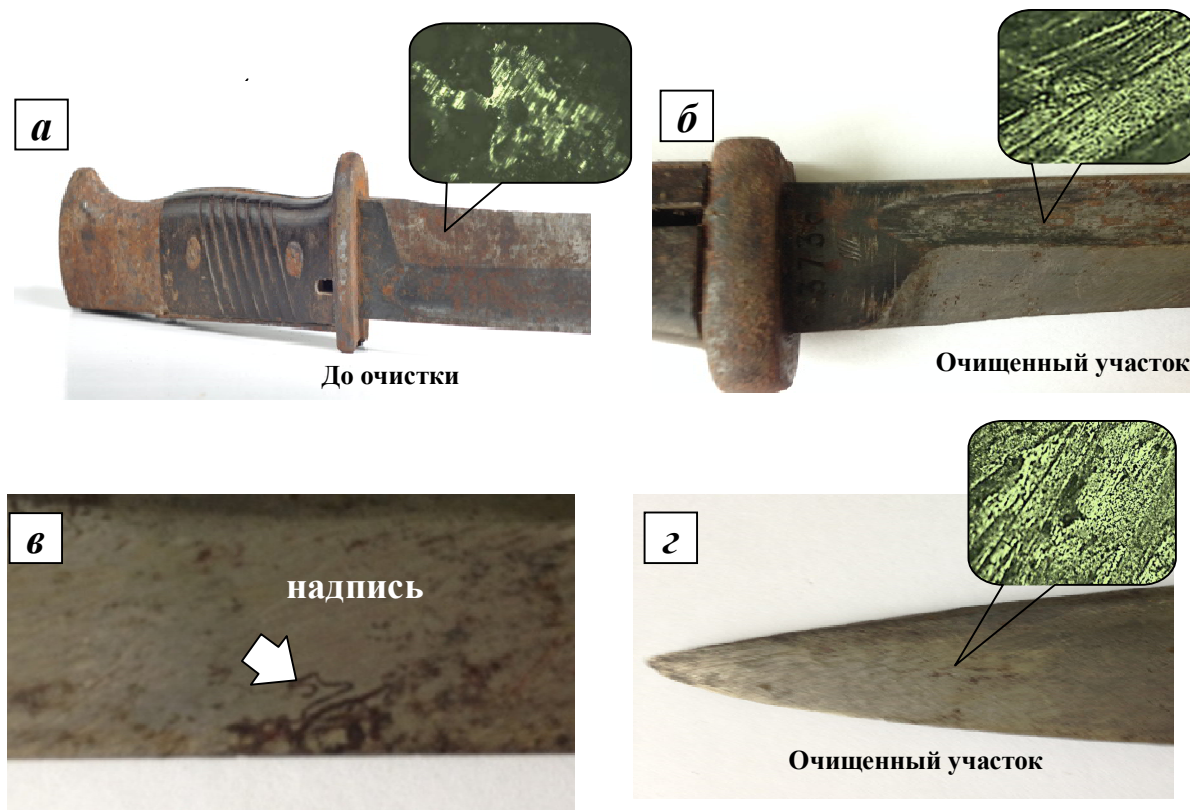


Рис. 3. Фотографии стального штык-ножа до (а) и после (б, в, г) реставрации.

б – контакт с полимерным гелем, содержащим $\text{CF}_3\text{COONH}_4$; г – контакт с полимерным гелем, содержащим CF_3COOH

Для удаления продуктов коррозии с участков, где наблюдается, равномерная коррозия был применен гель с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (рис. 3, б). Для очистки участков с

язвенной коррозией был применен гель с CF_3COOH (рис. 3, з) [8]. Гель с CF_3COOH является более сильным электролитом, чем с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, что позволяет эффективнее проводить процесс очистки. После первого цикла очистки на поверхности стали была видна надпись (клеймо). Поэтому, для ее сохранения, второй цикл очистки проводили с помощью полимерных пленок, полученных методом термопрессования (рис. 3, в) [9, 10].

Список литературы:

1. Никитин М.К. и другие, Химия в реставрации. – Ленинград: Химия, 1990. – 250 с.
2. R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti, P. Baglioni, New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions and hydroxide nanoparticles // *Accounts of Chem. Research.* – 2010. – № 43. – С. 695-704.
3. E. Carretti, M. Bonini, L. Dei, B.H. Berrie, L.V. Angelova, P. Baglioni, R.G. Weiss, New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond // *Accounts of Chem. Research.* – 2010. – № 43. – С. 751-704.
4. Репинская И.В., Шватсберг М., Избранные методы синтеза органических соединений. – Москва, 2000. – 300 с.
5. Изаак Т. И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // *Высокомолекулярные соединения, Сер. А.* – 2005. – Т. 47. – № 11. – С. 1117-1122.
6. Лямина Г. В., Камчатная О. В., Акимова О. Л. И Полимерный гель-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // *Бутлеровские сообщения.* – 2011. – Т.24. – №2. – С.51 – 57.
7. Кислицина С.Б., Верещак М.Ф., Манакова Л.А., Озерной А.Н., Сатпаев Д.А., Тулеушев Ю.Ж. Блистеринг и $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения при отжиге стали 12X18H10T, облученной низкоэнергетическими альфа-частицами // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2013. – № 84. – С.17-22.
8. О.В. Камчатная, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов, Г.М. Мокроусов. Применение ионопроводящих полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии. // *Известия вузов. Физика.* – 2011. – Т.54. – №9/2. – С. – 64 – 68.
9. Т. И. Изаак, Г. В. Лямина, Г. М. Мокроусов, Е. Б. Фирхова Способ очистки поверхности металлических материалов // Патент на изобретение *RUS 2495156* 10.10.2013
10. Вайтулевич Е.А., Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Вещество для очистки поверхности металлических материалов // Патент на изобретение *RUS 2415971* 08.09.2008