

## СОЗДАНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЛАТУНИ

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](mailto:eva5@tpu.ru)

## CREATING OF PATINA ON THE SURFACE OF COPPER AND BRASS

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](mailto:eva5@tpu.ru)

**Abstract.** In paper studied the literature on the creation of patina on architectural objects, which made from copper and its alloy. In purposes of cleaning and patination invited to use the polymer a gel, the mixture of polymethylmethacrylate and polymethacrylic acid, polyethylene glycol containing gold nanoparticles. It was found, that using of polymer gel can protect object from environmental hazards, allows us to give a decorative painting, can control processes at the interface of polymer gel electrolyte-copper (brass). Besides, it can restore object complex shape.

Сохранение и восстановление металлических предметов, в особенности сделанных из меди и её сплавов имеют историческую и художественную значимость. Под воздействием вредных факторов на меди и ее сплавах, образуется слой продуктов окисления, называемой патиной.

Естественная патина образуется спонтанно в течение длительного времени пребывания в окружающей среде. Цвет патины, зависит от продуктов окисления, от сплава и частично от окружающей среды. Зеленый цвет формируется в городской атмосфере из-за образования карбоната меди/сульфатных кристаллов [1]. Красный, при формировании оксида меди (I) [2].

Синтетическая или искусственная патина с определенным химическим составом [3]. Например, более темный оттенок формирует сульфид меди или свинца, а более светлый оттенок придаёт наличие карбоната свинца или оксида олова. Бронза коричневого цвета достигается за счет использования сульфидов аммония и натрия. Для того чтобы цвет от зелёного до синего необходимо использовать хлорид аммония и сульфат аммиак. Водный раствор хлорида железа используется для образования ржаво-коричневого цвета и красно-коричневого. Патина приобретает чёрный цвет, если в составе есть куприт [4]. Но на цвет патины влияет не только состав раствора, но и условия проведения эксперимента. В работе [5] установлено определяющее влияние кислотности и основности среды растворов на цвет полученных патин в растворах солей меди: в сильноокислых средах патина имеет розовый цвет; в сильнощелочных средах патина имеет желтый цвет; в кислых, слабокислых, нейтральных, слабощелочных и щелочных средах патина имеет фиолетово-коричневую гамму;

Пatina может не только декоративно украсить объект реставрации, но и защитить изделие от дальнейшего разрушения, однако, существуют ряд опасных соединений, которые напротив разрушают объект интенсивнее, например, хлоридные патины приводят к «раку бронзы».

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 представляет историческую и художественную ценность. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование является актуальной задачей.

Учёные, занимающиеся реставрацией медных сплавов, используют для создания патин водные растворы различного состава. Например, в работе [6] коричневая патина была получена с помощью нанесения на бронзовую поверхность 6% раствора сульфида калия. Бронзовая поверхность была предварительно нагрета до температуры около 100 °С. Затем поверхность промывали дистиллированной водой. Для придания зелёного цвета (хлоридная патина) на теплую поверхность полученной коричневой патины (около 50°С) наносили щеткой водный раствор состава:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Нитратную патину (зелёную) наносили на горячую поверхность с помощью кисти: при варьировании времени выдержки коричневой патины можно получить цвет от синего до зелёного.

В нашей работе мы предлагаем использовать для очистки и мягкого патинирования гель на основе метакриловых сополимеров, содержащий наночастицы благородных металлов (рис.1). Благородные частицы создают на поверхности систему микрогальванических элементов, которая усиливает процессы образования продуктов окисления.

В качестве объекта исследования в работе использовались модельные образцы меди и латуни. На поверхности очищенной меди (латуни) создавалась патина с помощью водных растворов по традиционным методикам патинирования [7, 8] и полимерных гелей. Полимерный гель электролит использовался в двух видах: прессованной плёнки и раствора.

Проведенные исследования показали, что при использовании полимерных гелей на основе метакриловых сополимеров с добавлением наночастиц золота, можно получать воспроизводимые патины с широким спектром цветов и однородной структурой (рис.2.).

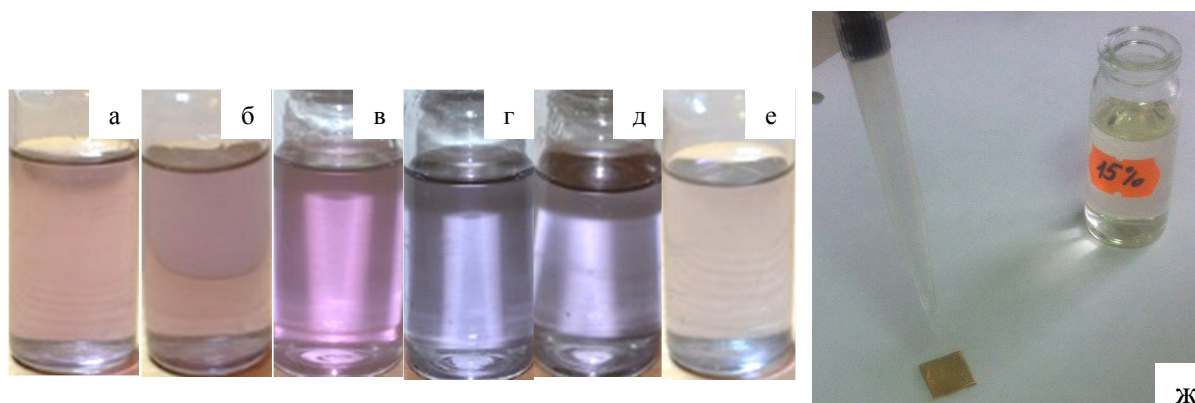


Рис. 1. Коллоидный раствор с наночастицами золота: а, б, в – ММА, МАК, ПЭГ; г, д, е – ММА+МАК+ПЭГ+  $\text{CF}_3\text{COONH}_4$  после 1 (а, г), 2 (б, д), 3 (в, е) дней выдержки; ж – нанесение геля на латунь

Патины, полученные с использованием ММА-МАК-ПЭГ-Аи коррозионно более устойчивы в нейтральной среде, чем патины, сформированные в растворах; имеют сравнимую коррозионную устойчивость в кислой и щелочной средах.

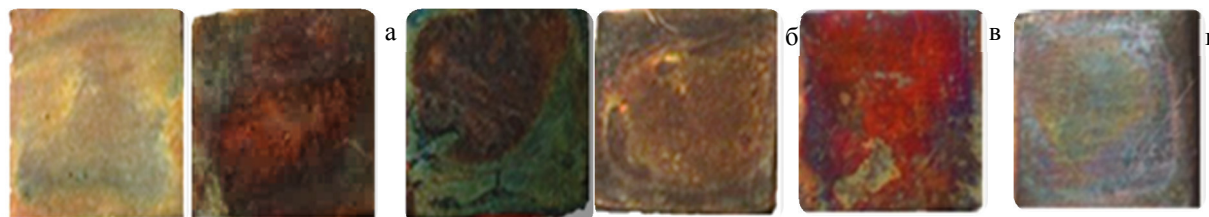


Рис. 2. Фотографии патин, полученных с помощью раствора ММА-МАК-ПЭГ: а- 20%, н.ч – 0 мг/л; б – 20%, н.ч – 44 мг/л; в – 20%, н.ч – 32 мг/л; ГЭМА, МАК, ПЭГ,  $CF_3COONa$ ,  $NaClO_4$  25%, н.ч 0 мг/л

Соответственно, использование полимерного геля электролита в целях реставрации позволяет защитить изделие от вредного воздействия, придать декоративную окраску, проконтролировать реакции на границе раздела полимерный гель-электролит – металл в процессе очистки и патинирования, реставрировать изделия разной формы и локализовать процесс на определенном участке. Кроме того, при получении геля используются относительно недорогие реактивы, производимых на территории РФ и доступные технологии синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Marušić K., H. Otmacić -C' urković, S'. Horvat-Kurbegović, H. Takenouti, E. Stupnišek-Lisaca. Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor // *Electrochimica Acta*. – № 54. – 2009. – P 7106–7113
2. Cronyn J.M. The Elements of Archaeological Conservation // Routledge. – London and New York. – 199. – P 213
3. Katarina Marušić, Helena Otmacić Curković, Hisasi Takenouti. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolyimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium // *Electrochimica Acta*. – № 56. – 2011. – P 7491–7502
4. C. Chiavari, A. Balbo, E. Bernardi, C. Martini, M.C. Bignozzi, M. Abbottoni, C. Monticelli. Protective silane treatment for patinated bronze exposed to simulated natural environments // *Materials Chemistry and Physics* 141. – 2013. – P 502–511
5. Павлова А. Е. Технология изготовления декоративно прикладных изделий из сплавов на основе меди / А. Е. Павлова // Сб. науч. тр. II Всероссийской научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных: Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами. – СПб.: Изд-во СЗТУ, 2008. – С 143–148
6. Tadeja Koseca, Helena Otmacić Curkovic, Andraz Legat. Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze. // *Electrochimica Acta*. – № 56. – 2010. – P. 722–731
7. Никитин К., Мельников Е.П. «Химия в реставрации» Л.: Химия, 1990. – С 304
8. Бродеран Г.Г. Золотая рецептура. – М:Альфа. – 1992. – С 272