

На правах рукописи

А.А. Павлу

Павлова Алина Евгеньевна

**РАЗРАБОТКА УПРАВЛЯЕМОГО ПРОЦЕССА ПАТИНИРОВАНИЯ
ИЗДЕЛИЙ ДЕКОРАТИВНО-ПРИКЛАДНОГО ИСКУССТВА,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕГО ПОЛУЧЕНИЕ ЗАДАННОГО ЦВЕТА**

Специальность: 17.00.06 – Техническая эстетика и дизайн

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» на кафедре «Материаловедения и технологии художественных изделий»

Научный руководитель: Пряхин Евгений Иванович
доктор технических наук, профессор,
декан механического факультета,
заведующий кафедрой материаловедения и
технологии художественных изделий
ФГБОУ ВПО НМСУ «Горный»

Официальные оппоненты: Жукова Любовь Тимофеевна
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой технологии
художественной обработки материалов и
ювелирных изделий ФГБОУ ВПО СПГУТД

Петрова Светлана Георгиевна
кандидат технических наук, доцент кафедры
материаловедения и технологии материалов
ФГБОУ ВПО СПбГМТУ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургская государственная художественно-промышленная академия им. А. Л. Штиглица», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «10» октября 2013 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 241.

Текст автореферата размещен на сайте <http://www.sutd.ru>

С диссертационной работой можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.

Автореферат разослан «9» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лезунова Наталья Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В художественной отделке изделий из металлов одной из широко используемых технологий является процесс патинирования, заключающийся в создании декоративного цветного покрытия на их поверхности.

Патинирование позволяет расширить возможности художественных средств и приёмов для реализации авторских идей с яркой индивидуальностью и выразительностью. Использование различных составов и технологий патинирования даёт возможность имитировать металл, камень, керамику, дерево, старую бронзу, серебро и т.п.

История патинирования насчитывает много веков и, несмотря на то, что в настоящее время известно множество различных составов и технологий, на практике находят применение лишь немногие из них, и те используются, лишь благодаря опыту технологов и мастеров-патинировщиков. Применение такого ограниченного количества растворов объясняется отсутствием научных исследований, анализирующих химические процессы, происходящие на поверхности изделий при патинировании, а так же отсутствием системной научной базы по изучению технологических параметров влияющих на колористические характеристики патины.

Актуальность исследования определяется необходимостью получения научно обоснованных представлений о химических процессах, протекающих при патинировании художественных изделий и получении на основании этого заданного цвета патины.

Степень теоретической разработанности проблемы

В ходе комплексного исследования влияния технологических параметров на процесс образования различных цветов патины на латунях, изучены работы:

– по технологии патинирования: *R. Hughes, M. Rowe, R. D. Young, S. La-Niece, P. Craddock*;

– по технологии химической и электрохимической обработки металлов: Д. Бартла, М. Беккерта, Л. А. Гутова, М. К. Никитина;

– по исследованию оксидного слоя на различных металлических материалах: П. К. Лаворко, В. И. Лайнера, М. К. Калиша;

– по истории технологии патинирования: *B. B. Piotrovskii*, И. Сугимори.

Область исследования соответствует научной специальности 17.00.06 «Техническая эстетика и дизайн» (п.15. Способы декорирования и реставрации художественных изделий).

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка научно обоснованного процесса патинирования для получения декоративных покрытий на латуни с заданными колористическими свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

1. Провести изучение влияния состава растворов и концентрации различ-

ных реагентов на цвет патины.

2. Установить влияние рН растворов, температуры, иммерсионного времени на цветовые характеристики патин.

3. Провести исследование влияния технологических параметров процесса патинирования на цвет патины.

4. Разработать рекомендации по внедрению технологий патинирования с применением предложенных методик.

Объект и предмет исследования

– объектом исследования является процесс патинирования художественных изделий, поверхность которых декорирована с использованием различных патинирующих составов и технологий патинирования;

– предметом исследования являются технологические и физико-химические процессы получения патины на поверхности латуней разных марок.

Методология и методы исследования

В качестве методологической базы был применен системный подход, предполагающий комплексное рассмотрение предмета исследования. Для получения аналитических данных использован метод сравнительного анализа. В работе использованы основные положения теории спектрофотометрии, примененные для получения количественных характеристик цвета образцов патин. Обработка результатов осуществлена с применением методов математической статистики на ПК с использованием стандартных программ.

Для получения образцов оксидных плёнок патины на латуни было использовано специальное оборудование и материалы: установки для патинирования образцов, химические растворы на основе различных реагентов.

Кислотность и основность растворов определена потенциометрическим методом с применением портативного рН-метра *ProfiLine pH 3110*.

Колористические свойства и цветовые характеристики исследуемых объектов оценены с помощью методов спектрофотометрии с использованием спектрофотометра *X-Rite Color Digital Swatchbook*.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана классификация патинирующих растворов по принципу наибольшей молярной концентрации основного реагента в растворе.

2. Выделено шесть основных групп патинирующих растворов, позволяющих получать обширную гамму цветов патин.

3. Установлено, что изменяя концентрацию солей меди в патинирующих растворах, возможно управлять цветом полученной патины.

4. Впервые определено прямое влияние рН растворов на цвет получаемой патины.

Достоверность результатов и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается тщательной обработкой и обобщением большого объема экспериментальных данных по изучаемой проблеме, использованием современных методов исследования, статистической обработ-

кой данных с применением стандартных программ.

Практическая значимость работы

1. Разработан рабочий каталог «Технологии патинирования латуней», позволяющий выбрать технологию и химический состав патинирующего раствора, исходя из требуемого цвета патины.

2. Разработаны и внедрены рекомендации по технологии патинирования латуней в производство ООО «Пассим» (СПб, 2012).

3. Полученные результаты используются в учебном процессе для специальности 261001.65 «Технология художественной обработки материалов».

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах в Санкт-Петербургском государственном Морском техническом университете (СПб, 2012) и Санкт-Петербургской государственной художественно-промышленной академии им. А. Л. Штигица (СПб, 2012), Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами» (СПб, 2007).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, включающего 50 наименований и приложения. Текст работы изложен на 118 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка и 20 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, цель и задачи исследования, изложена научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость, даны сведения об апробации работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан объем и структура диссертации.

В первой главе «Технологии патинирования. История и современное состояние» рассмотрен исторический аспект использования процесса патинирования и его роль в отделке изделий декоративно-прикладного искусства. Представлен обзор наиболее характерных направлений и технологических решений, характеризующих в различные периоды развития технологии патинирования художественных изделий. Осуществлен анализ современного состояния процесса патинирования на изделиях ДПИ. Особое внимание в этой главе уделено химическому составу естественных патин, образующихся на медных сплавах. Проанализированы и систематизированы существующие технологии патинирования, которые по принципу нанесения раствора были разделены на технологии погружения, нанесения и компрессионные технологии.

Обсуждены возможности патинирования при дизайнерских решениях художественных изделий, а также особенности патинирования литейных и де-

формируемых сплавов.

Рассмотрены возможности использования патинирования при реставрации старинных изделий из латуней. Характерной особенностью использования патинирования при реставрации изделий является необходимость получения патины близкой по своим колористическим и химическим характеристикам к исходной патине изделия старины, что обеспечивает возможность сохранить эстетические и исторические ценности реставрируемых художественных изделий.

При разработке технологий реставрации с использованием патинирования необходимо произвести:

- анализ состояния поверхности изделия;
- химический анализ предыдущей патины;
- изучение аналогов.

Особую сложность представляет подбор цвета патины при реставрации изделий старины. К воссозданной патине, кроме заданных колористических свойств, предъявляются и определённые механические требования - чистота, плотность, стойкость к истиранию, равномерное распределение по поверхности изделия, что связано с функциональным назначением изделия. Получение патины с заданными свойствами должно основываться на анализе предыдущей патины. Выбор патинирующего состава должен быть максимально приближен к оригиналу, исходя из химического анализа предыдущей патины, или же аналогичный, если оригинальный получить не удаётся.

Анализ существующих патентных и литературных источников выявил отсутствие систематизации сведений о процессах патинирования, несмотря на весь исторический опыт, а соответственно, и отсутствие каких-либо научных рекомендаций по патинированию, которые помогли бы на практике воспроизводить патины заданного цвета.

Во второй главе «Методика выполнения исследований» описано основное оборудование, используемое для изготовления образцов. Для проведения эксперимента были собраны установки для горячего и холодного патинирования, позволяющие решать следующие задачи:

- обеспечение требуемого режима патинирования;
- контроль температуры нагрева раствора;
- надёжная фиксация латунной пластины.

Исследование колористических характеристик патин проведено на трех различных марках листовой латуни и одной марке литейной латуни, представленных в таблице 1. Химический состав материала реставрационного образца определён с помощью электронного микроскопа *JEOL 6510LA* с энергодисперсионной приставкой *JED-2200*. Результаты анализа показали, что исследуемый материал содержит 65 % меди и 35 % цинка и соответствует химическому составу латуни. Все составы для патинирования образцов были подобраны таким образом, чтобы цвет патины на всех трех видах латуни был примерно одинаков. Это важно при реставрации старинных изделий, т. к. часто в

процессе реставрации требуется замена утраченных конструктивных элементов изделий.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых латуней

Марка латуни	Содержание основных элементов, %		
	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>
Л63	63	37	-
ЛС59-1	59	40	1
Реставрационный образец (РО)	65	35	-
ЛС59 (литейная)	59	40	1

Подготовка экспериментальных образцов проведена в трёх основных режимах патинирования: в кипящем растворе, в горячем растворе и с наложением компрессов. Для удаления окислов образцы были подвергнуты механической очистке, травлению в 10 %-м растворе динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с последующими операциями промывки, нейтрализации, сушки и обезжиривания.

Цветовые характеристики патин были оценены с помощью методов спектрофотометрии. Для исследования колористических характеристик полученной патины определён коэффициент зеркального отражения $R(\lambda)$, в видимой области спектра (380 – 750 нм), и координаты цветности образцов патин на листовой латуни Л63, ЛС59-1 и реставрационном образце. Из исследования были исключены образцы, полученные при компрессионных технологиях, т.к. их поверхность изначально подразумевает разнообразие цвета патины. Координаты цветности были измерены на образцах размером 25×80 мм в колориметрических системах:

- *CIE Lab*, где (L) - яркость, (*Luminance, Light*); a - величина красной/зеленой составляющей; b - величина желтой/синей составляющей.
- *CIE LCh*, где (L) - яркость, (h) - цветовой тон и (C) - насыщенность.

Перед измерениями спектрофотометр был откалиброван относительно белого стандарта. Применён стандартный источник излучения D65, который наиболее точно воспроизводит дневное освещение. Угол наблюдения составлял 2°, в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по освещению (МКО). При измерении цветовых характеристик каждое измерение проведено трижды на различных участках образца.

В третьей главе «Изучение зависимости цвета патины от состава и концентрации компонентов в патинирующих растворах» изучено влияние состава и концентрации компонентов патинирующих растворов на колористические свойства патин.

В хорошо известных специалистам зарубежных справочных изданиях патинирующие растворы классифицируют по цвету патины на металле. Для патинирования изделий из латуни существует более двухсот растворов. При выборе

перспективных растворов из исследований были исключены растворы, содержащие реагенты, входящие в список прекурсоров; растворы, формирующие на поверхности латуни неоднородные и бледные патины; растворы патинирования в которых происходит в два этапа.

Для исследований было отобрано двадцать патинирующих растворов, которые в данной работе были разделены и классифицированы по принципу наибольшей молярной концентрации основного реагента в растворе на следующие шесть групп:

- *сульфата меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;*
- *нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$;*
- *ацетата меди (II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$;*
- *карбоната гидроксомеди $[Cu(OH)_2]CO_3$;*
- *карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$;*
- *тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.*

Для изучения влияния концентрации реагентов на колористические свойства патины были выбраны три группы растворов - растворы сульфата меди (II), ацетата меди (II) и карбоната гидроксомеди.

Для эксперимента приготовлены растворы с различной молярной концентрацией соли меди в растворе. С помощью этих растворов были получены образцы патин на латунях различного состава. Изменение концентрации основного реагента в растворе приводит к изменению хода основной реакции на границе металл-раствор, что непосредственно влияет на цвет патины.

В результате спектрофотометрических измерений для каждого цвета патины, полученного на экспериментальных образцах листовой латуни, был определён коэффициент зеркального отражения R (λ , нм) и координаты цветности в системах *CIE Lab* и *CIE LCh*. Колористические характеристики патин, полученные в растворах сульфата меди (II) различной концентрации на образцах из латуни, представлены в таблице 2.

Анализ полученных результатов был проведен с использованием методов математической статистики, позволяющих численно характеризовать как интенсивность и направление зависимостей, так и степень влияния различных факторов процесса патинирования на количественные цветовые показатели патины.

В ходе оценки цветовых характеристик патины были выявлены зависимости доминирующей длины волны (λ), яркости (L) и насыщенности цвета (C) от молярной концентрации основного реагента в растворе, на рисунках 1-3 приведены функции регрессии для цветовых характеристик патин, полученных в растворах сульфата меди (II) на образцах латуни Л63, ЛС59-1 и реставрационном образце (РО).

Таблица 2 – Результаты измерения цветовых характеристик патин, полученные на образцах латуни Л63, ЛС 59-1 и реставрационном образце (РО), в растворах сульфата меди (II) различной концентрации (C ; моль/л)

№ образца	Цвет патины	C	L	a	b	L	C	h	λ , нм
1; Л63	фиолетово – коричневый	0,05	34,092	26,820	8,794	34,092	37,367	17,417	597,5
1; ЛС59-1			33,486	25,908	8,265	33,486	38,275	18,123	583,0
1; РО			32,301	21,571	10,098	32,301	23,818	25,085	592,0
2; Л63	фиолетово – коричневый	0,1	22,856	27,528	13,886	22,856	34,011	28,038	577,5
2; ЛС59-1			12,211	30,857	16,466	12,211	33,958	21,696	561,0
2; РО			14,308	13,591	8,341	14,308	23,053	26,754	572,0
3; Л63	фиолетово – коричневый	0,2	11,720	24,691	10,505	11,720	19,130	29,912	525,0
3; ЛС59-1			12,467	16,570	9,470	12,467	41,545	24,975	526,0
3; РО			16,308	33,997	23,849	16,308	26,833	23,047	529,0
4; Л63	оранжево – коричневый	0,4	39,733	30,707	29,348	39,733	36,469	79,418	625,0
4; ЛС59-1			34,844	6,690	35,836	34,844	33,329	72,686	603,0
4; РО			42,425	9,924	31,804	42,425	42,576	43,322	630,5
27; Л63	розовый	0,025	60,433	31,554	31,252	60,433	40,661	35,130	655,0
27; ЛС59-1			50,623	33,214	23,378	50,623	25,141	39,493	648,0
27; РО			48,122	23,249	19,159	48,122	44,433	44,723	662,0

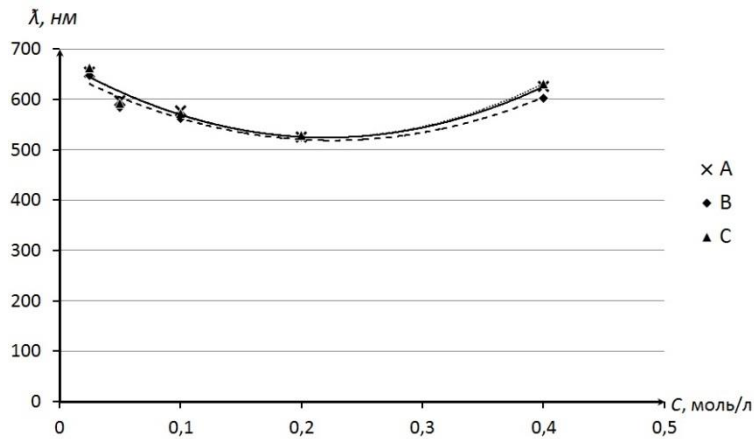


Рисунок 1 – Зависимость доминирующей длины волны (λ , нм) от молярной концентрации сульфата меди (II) (C , моль/л) в патинирующем растворе:

A – Л63, B – ЛС59-1; C – реставрационный образец

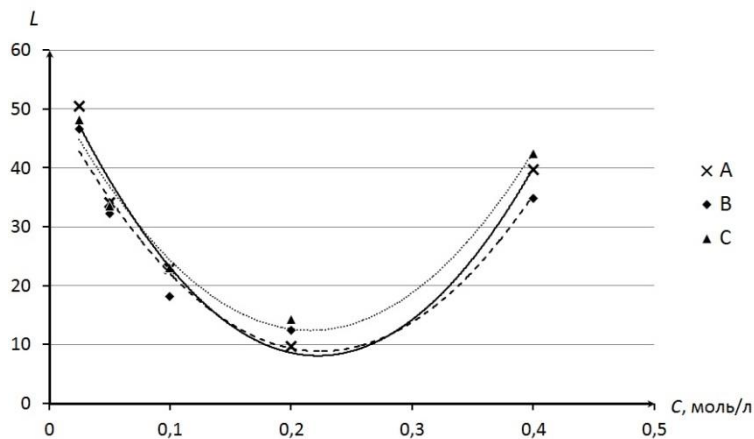


Рисунок 2 – Зависимость яркости (L) от молярной концентрации сульфата меди (II) (C , моль/л) в патинирующем растворе:
 A – Л63, B – ЛС59-1; C – реставрационный образец

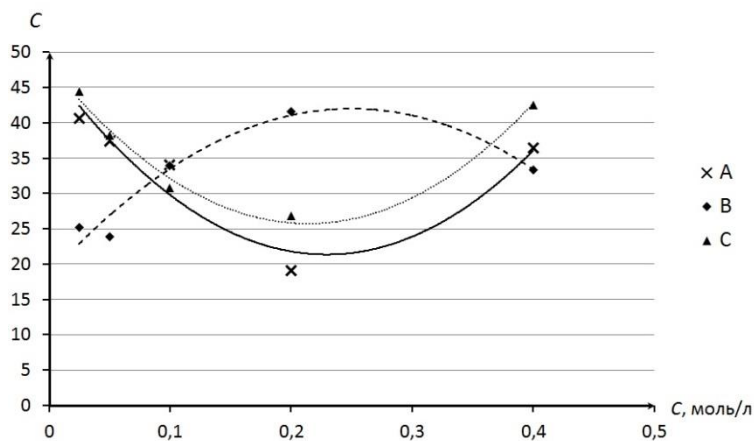


Рисунок 3 – Зависимость насыщенности (C) от молярной концентрации сульфата меди (II) (C , моль/л) в патинирующем растворе:
 A – Л63, B – ЛС59-1; C – реставрационный образец

Результаты исследований были подвергнуты математической обработке. В качестве функции регрессии выбран полином второго порядка

$$C = at^2 + bt + c,$$

где a , b , c – коэффициенты полинома второго порядка.

Коэффициенты a , b и c определены методом наименьших квадратов.

При проведении эксперимента в качестве фактора влияющего на изменение цветовых характеристик патины была использована молярная концентрация основного реагента в растворе.

Были получены уравнения регрессии второго порядка, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость цветовых характеристик патины от молярной концентрации сульфата меди (II) в растворе

x	y	Марка латуни	Уравнения регрессии
C , (моль/л)	λ , нм	Л63	$y = 3137,3x^2 - 1384,1x + 676,81$
		ЛС59-1	$y = 2804,8x^2 - 1263,2x + 660,64$
		РО	$y = 3240,2x^2 - 1412,4x + 677,91$
	L	Л63	$y = 1007,1x^2 - 447,43x + 57,792$
		ЛС59-1	$y = 856,75x^2 - 384,06x + 51,899$
		РО	$y = 891,66x^2 - 384,55x + 53,877$
	C	Л63	$y = 504,63x^2 - 231,43x + 47,89$
		ЛС59-1	$y = -378,68x^2 + 189,09x + 18,39$
		РО	$y = 491,5x^2 - 210,37x + 48,249$

Основным химическим процессом, протекающим при патинировании латуни, является осаждение на её поверхности продуктов реакции переменного состава в результате возникновения гальванической пары, которая образуется при погружении латуни в растворы солей меди, имеющих ионную проводимость. В этом случае цинк, входящий в состав латуни, выступает в качестве анода, так как имеет более отрицательную величину электродного потенциала ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ В), а медь выступает в качестве катода, так как имеет более положительный электродный потенциал ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337$ В). Таким образом, в процессе этой электрохимической реакции цинк растворяется и переходит в раствор, а на поверхность латуни осаждается металлическая медь, которая в различных дисперсных состояниях имеет богатую палитру цвета от жёлтого кристаллического до фиолетово-коричневого. Эти процессы можно представить в виде электронного уравнения:



Равномерному растворению цинка способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя.

В ходе патинирования в растворах сульфата меди (II) протекает следующая основная химическая реакция:

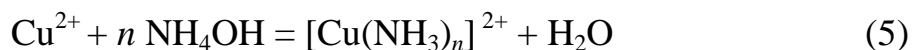


А также реакции с образованием оксидов меди CuO и Cu_2O , которые имеют чёрный и красно-коричневый цвет, соответственно.



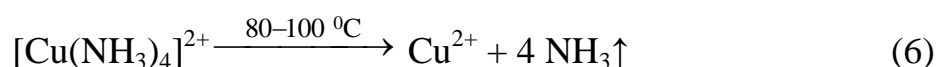


В растворах сульфата меди (II) реакции были проведены в щелочной среде. Для ее создания использовался водный раствор аммиака с различной концентрацией соли. Аммиачные растворы сульфата меди (II) окрашивают поверхность по-разному. Растворы № 1, 2, 3 содержат аммиачные комплексы переменного состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]\text{SO}_4$, образующиеся по реакции, уравнение которой:



где $n = 1-4$, т. к. аммиак взят в недостатке.

При кипячении катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ частично разлагается по уравнению



На поверхности образцов может сорбироваться $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, который имеет сине-фиолетовую окраску, в сочетании с оксидами CuO и Cu_2O , цвет патины имеет фиолетово-коричневый оттенок.

В растворе № 27 аммиак взят в избытке, относительно концентрации меди, поэтому, кроме реакций (2) и (4), может происходить реакция по уравнению



Выделяющийся H_2 может восстанавливать CuO до Cu_2O , который в мелкодисперсном виде может иметь оранжевый цвет.

В четвертой главе «Изучение зависимости цвета патины от pH растворов и технологических параметров процесса патинирования» исследовано влияние кислотности и основности среды патинирующих растворов на цвет патины.

Для эксперимента были выбраны растворы солей меди (II) – сульфата, ацетата и нитрата. Цвета патин и составы растворов, с различными значениями pH представлены в таблице 4.

В результате спектрофотометрических измерений для каждого цвета патины, сформированного на экспериментальных образцах, был определен коэффициент зеркального отражения R (λ , нм) и координаты цветности в системах CIE Lab и CIE LCh , представленные в таблице 5. В ходе оценки цветовых характеристик патины была выявлена зависимость яркости (L), насыщенности (C) и доминирующей длины волны (λ) цвета от pH растворов. На рисунках 4-6 приведены функции регрессии для цветовых характеристик патин, полученных в растворах сульфата меди (II) на латуни Л63.

Таблица 4 – Растворы сульфата меди (II) с различными значениями pH для патинирования латуни

№ р-ра	Молярная концентрация; моль/л		pH	Цвет патины
	Основной реагент	Дополнительный реагент		
1	CuSO ₄ ; 0,1	H ₂ SO ₄ ; 3,0	- 0,78	бронзовый люстр, розовая основа
2		H ₂ SO ₄ ; 0,01	2,0	жёлтый с кристаллами
3		CH ₃ COOH; 0,1	2,9	фиолетово - коричневый
4		-	4,17	фиолетово - коричневый
5		NH ₄ OH; 0,4	10,4	фиолетово - коричневый
6		NH ₄ OH; 2,0	11,7	жёлтый

Таблица 5 – Результаты измерения цветовых характеристик патин, полученных в растворах сульфата меди (II) с различным значением pH

№	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>h</i>	λ , нм
1	66,739	28,780	19,868	66,739	34,972	34,618	549,0
2	50,475	-1,827	29,209	50,475	29,266	93,580	530
3	31,417	25,656	5,711	31,417	26,284	12,550	510,5
4	28,719	21,364	9,513	28,719	23,386	24,002	498,0
5	31,926	25,887	6,672	31,926	26,733	14,452	520,5
6	58,047	-4,131	33,522	58,047	33,776	97,025	566,5

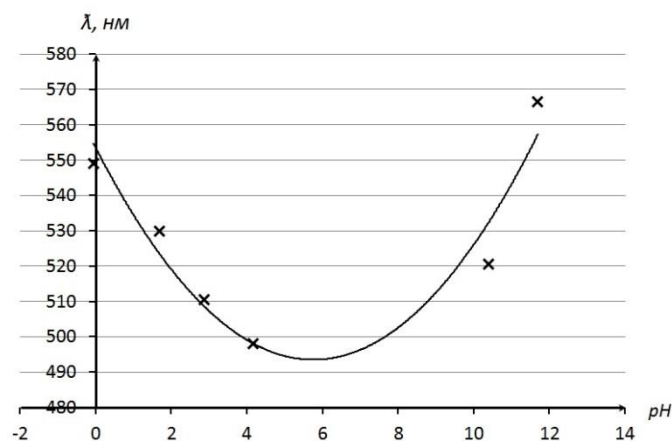


Рисунок 4 – Зависимость доминирующей длины волны (λ , нм) цвета патины от pH в растворах сульфата меди (II)

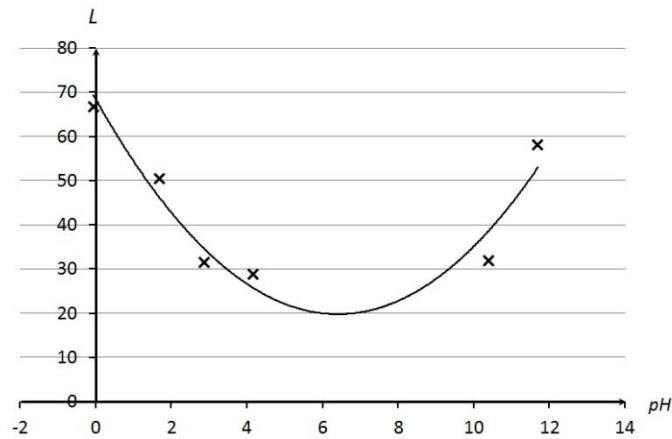


Рисунок 5 – Зависимость яркости цвета патины (L) от рН в растворах сульфата меди (II)

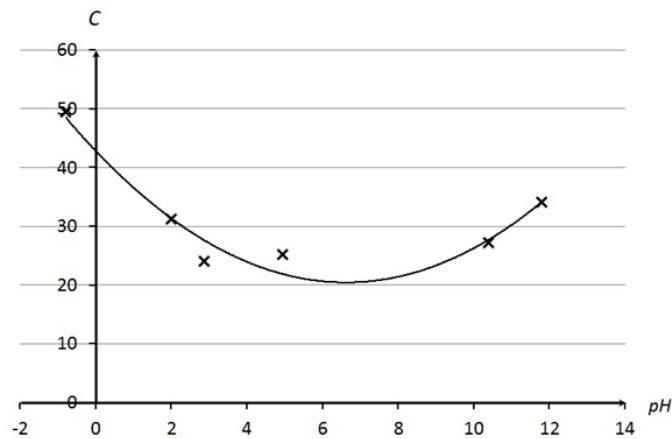


Рисунок 6 – Зависимость насыщенности цвета патины (C) от рН в растворах сульфата меди (II)

Результаты исследований были подвергнуты математической обработке. В качестве функции регрессии выбран полином второго порядка

$$C = at^2 + bt + c,$$

где a , b , c – коэффициенты полинома второго порядка.

Коэффициенты a , b и c определены методом наименьших квадратов.

При проведении эксперимента в качестве фактора влияющего на изменение цветовых характеристик патины был использован рН патинирующих растворов.

Получены уравнения регрессии второго порядка

$$y = 1,8101x^2 - 20,863x + 553,69,$$

где x – рН раствора, а y – доминирующая длина волны (λ , нм)

$$y = 1,1878x^2 - 15,226x + 68,542,$$

где x – рН раствора, а y – яркость (L);

$$y = 0,3496x^2 - 4,3153x + 35,277,$$

где x – рН раствора, а y – насыщенность (C).

Разница в цвете, полученном на образцах латуни, объясняется тем, что серная кислота в растворе № 1 создает сильноокислую среду. В ходе патинирования в этом растворе протекает основная реакция (2). Пatina розового цвета, с бронзовым люстровым блеском указывает на то, что вторичных реакций не происходит.

В растворе № 2 к такому же количеству сульфата меди добавляется меньшее количество серной кислоты. При этом изменяется цвет патины, она становится светлее и на поверхности образуются золотистые кристаллы. Вероятнее всего, помимо основной реакции (2) идёт побочная реакция (3) с образованием оксида меди (I) (Cu_2O), мелкодисперсные кристаллы которого также могут иметь желтую окраску.

В третьем растворе использовался 0,1 моль/л, более слабой, чем серная, уксусной кислоты. Помимо основной реакции (2), в этом растворе протекают реакции (3) и (4). В результате полученные продукты реакции образуют на поверхности латуни патину, отличающуюся от предыдущего результата. В отличие от раствора № 2 реакция (3) протекает с образованием патины красно-коричневого цвета. Смешение полученных в результате этих реакций продуктов дает фиолетово-коричневый цвет.

В растворе № 4, образуется патина, того же цвета, что и в предыдущем случае, слой которой более ровный. Водный раствор сульфата меди (II) гидролизует с образованием слабоокислой среды, т.к. соль образована более слабым основанием.



Реакции протекают по уравнениям (2), (3), (4).

В растворах № 5 и № 6 реакции были проведены в щелочной среде. Для ее создания использовался водный раствор аммиака различной концентрации. Аммиачные растворы сульфата меди (II) окрашивают поверхность по-разному. Раствор № 5 содержит аммиачные комплексы переменного состава $[Cu(NH_3)_n]SO_4$, образующиеся по реакции (5). При кипячении катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ частично разлагается по уравнению (6), затем протекают реакции по уравнениям (2) и (3),(4). В этом слое может сорбироваться $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, который имеет сине-фиолетовую окраску, что делает патину фиолетово-коричневой. Основность раствора достаточно высока в данном случае.

В растворе № 6 аммиак взят в избытке (2 моль/л), может происходить реакция по уравнению (7). Выделяющийся H_2 восстанавливает CuO до Cu_2O , в виде жёлтых кристаллов.

Анализ результатов исследования показал, что задача управляемого процесса патинирования латуней может решаться изменением кислотности и основности среды (рН) патинирующего раствора для получения необходимого цвета декоративной пленки на поверхности латуни.

При исследовании колористических характеристик выявлена общая тенденция к снижению яркости цвета патины в растворах солей меди, на образцах марки ЛС59-1, показанная в таблице 7, которая в своём составе содержит 1 % свинца. Снижение яркости (L) и насыщенности (C) цвета объясняется тем, что на поверхности латуни кроме основных реакций происходит побочная реакция с образованием оксида свинца Pb_2O , который имеет коричневый цвет, что в сочетании с другими соединениями даёт затемнение патины.

Таблица 7 – Изменение яркости (L) и насыщенности (C) цвета патины на разных марках латуни в растворах солей меди

№ образца	Цвет патины	Марка латуни	L	C	h
2	фиолетово - коричневый	PO	23,053	30,839	26,754
		Л63	22,856	34,011	28,038
		ЛС59-1	12,211	15,958	21,696
19	розовый	PO	57,968	22,497	18,536
		Л63	53,484	23,377	19,445
		ЛС59-1	51,709	21,363	20,461
9	бледно - желтый	PO	80,447	24,616	94,751
		Л63	85,066	27,936	98,956
		ЛС59-1	51,097	19,614	57,648

В пятой главе «Практическое применение результатов исследования процесса патинирования латуней» разработаны рекомендации по практическому использованию экспериментальных данных, полученных в данной работе.

Полученные экспериментальные данные по патинированию латуней были подготовлены к практической реализации в виде рекомендаций в производственном процессе реставрационной компании ООО «Пассим». Была создана рабочая программа (веб – проект) в виде каталога «Технологии патинирования латуней», функциональным назначением которого является возможность технолога или мастера - патинировщика при заданном цвете патины выбрать технологию и химический состав патинирующего раствора для реализации проекта. На рисунке 8 показана итоговая страница каталога «Технологии патинирования латуней».

Для реализации поставленной задачи была составлена блок-схема алгоритма обработки информации включающая в себя:

- выбор группы патины по цвету;
- выбор марки латуни;
- окончательный выбор желаемого оттенка из предложенных.

Реализация сценария, графики, программирования, анимации осуществ-

лена на виртуальном локальном сервере Денвер, на языке *HTML* + *CSS*. Управление программой производится через *CMS* - систему управления контентом сайта, с помощью которой в каталог через административную панель возможно добавление различных материалов и графики. Апробация рабочего каталога «Технологии патинирования латуней» проводится в настоящее время при проведении реставрационных работ ООО «Пассим».

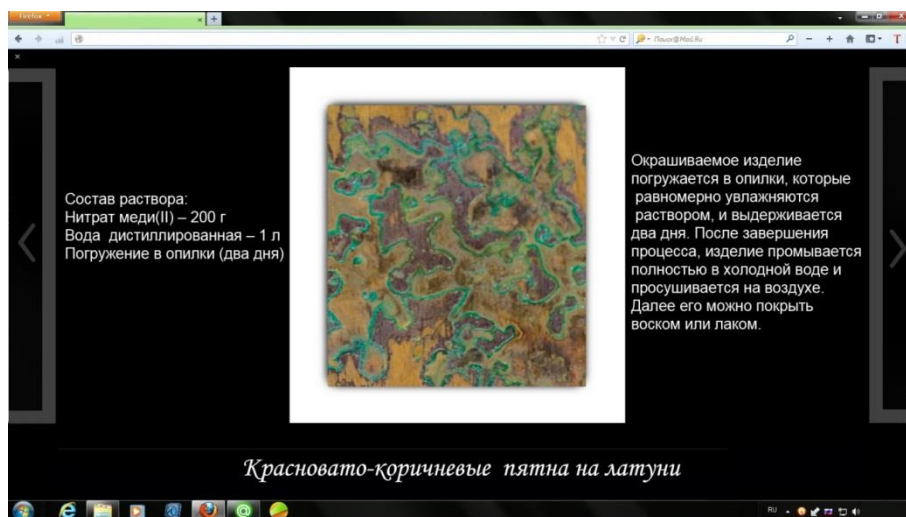


Рисунок 8 – Итоговая страница каталога «Технологии патинирования латуней»

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Определены основные группы патинирующих растворов, обеспечивающие широкую гамму цветов при патинировании латуни:
 - группы солей меди, позволяющие получать гамму цветов от жёлтого до чёрного;
 - группа карбоната аммония, обеспечивающая получение разнофактурных комбинированных цветов патин;
 - группа тиосульфата натрия, дающая возможность получать серии люстровых цветов.
2. Выявлена возможность изменения цвета патины путём изменения молярной концентрации солей меди:
 - при малых (до 0,05 моль/л) и высоких (выше 0,4 моль/л) концентрациях солей меди в растворах выделяется Cu_2O в кристаллическом или мелкодисперсном виде, который определяет жёлтую и оранжево-розовые гаммы цветов;
 - в интервале между данными концентрациями цвет патины определяется смешением на поверхности оксидов Cu_2O и CuO , формирующих фиолетово-коричневую гамму цветов.
3. Установлено определяющее влияние кислотности и основности среды растворов на цвет полученной патины в растворах солей меди:
 - в сильноокислых средах патина имеет розовый цвет;

– в сильнощелочных средах патина имеет жёлтый цвет и кристаллическую поверхность;

– в кислых, слабокислых, нейтральных, слабощелочных и щелочных средах патина имеет фиолетово-коричневую гамму;

4. Выявлено, что в группе патинирующих растворов тиосульфата натрия, изменение концентрации основного реагента не влияет на изменение цвета патины, основным фактором определяющим цвет патины является время выдержки в растворе.

5. Разработан рабочий каталог «Технологии патинирования латуней», позволяющий выбрать технологию патинирования и химический состав патинирующего раствора, исходя из требуемого цвета патины.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ

1. Манасевич Д. С. Анализ процесса патинирования изделий декоративно-прикладного искусства, изготовленных из латуней / Д. С. Манасевич, А. Е. Павлова, Е. И. Пряхин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 2 (22). – С. 88-90 .

2. Анализ влияния рН патинирующих растворов на цвет пленки патины / Д. С. Манасевич, А. Е. Павлова, Е. И. Пряхин, И. А. Сраго // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 3 (23). – С. 108-109.

3. Сивенков А. В. Практическое применение результатов исследований процесса патинирования латуней / А. В. Сивенков, А. Е. Павлова, М. А. Сивенкова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 3 (23). – С. 110-111.

4. Павлова А. Е. Анализ влияния состава и рН патинирующих растворов на колористические характеристики патины / А. Е. Павлова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – № 1 (26). – С. 79-83

Статьи, опубликованные в сборниках научных трудов

1. 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.

Подписано в печать 03. 09. 2013. Формат 80x64 1/16
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0.
Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26