

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ПАТИНИРОВАНИЯ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОЛУЧЕНИЕ ЗАДАННОГО ЦВЕТА

Портнова В.А.

г. Новокуйбышевск, ГБОУ СОШ №5 «ОЦ», 11 класс

Научный руководитель: Богомолова М.А., г. Новокуйбышевск, учитель химии, ГБОУ СОШ № 5 «ОЦ»

Сейчас набирает популярность техника плетения из проволоки *wire wrap* и идеальным материалом для нее является медь – мягкая, удобная и, кроме того, известна своим бактерицидным действием. В естественных условиях металл покрывается налетом *благородной патины*, но ждать придется слишком долго. Как в таком случае поступить?

Как в короткий срок придать своей работе законченный вид, расставить необходимые акценты, добавить некую магию и очарование старины? Для этого используют технику искусственного патинирования, заключающуюся в создании декоративного цветного покрытия на поверхности меди.

Патинирование позволяет расширить возможности художественных средств и приемов для реализации авторских идей с яркой индивидуальностью и выразительностью.

Цвет меди в естественных условиях изменяется несколько раз, начиная с момента рождения и до полного формирования патины на ее поверхности. Непосредственно после изготовления металла он покрывается оксидом  $\text{Cu}_2\text{O}$  и поверхность меди становится нежно-розовая и блестящая. Под действием кислорода воздуха пленка из оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  становится более толстой и цвет густеет; медь становится ярко красной. Затем на ней начинает образовываться оксид черного цвета. Затем цвет темнеет и постепенно меняется на коричневый. Становясь все более непрозрачным, слой  $\text{CuO}$  меняет цвет меди с темно-коричневого в итоге на антрацитово-черный. Затем эта поверхность развивается далее, под воздействием находящихся в воздухе углерода, серы, хлоридов и влаги на ней образуются различные меднозакисные соли, обладающие зеленым цветом, иногда с синеватыми или голубоватыми оттенками. С течением времени наступает последняя стадия процесса окисления и на поверхности образуется ярко-зеленый, иногда зеленый с голубовато – синим оттенком слой патины. На этом процесс практически прекращается. Это и есть так называемая патина, под ней находится оксидная пленка,

а затем чистая медь. Защитная пленка образуется со скоростью от 1 до 2 микрона в год.

В зависимости от экологического состояния и химического состава атмосферы формирование патины занимает от 8 до 30 лет, и ее оттенок во многом определяется окружающей атмосферой, которая различна в разных регионах.

Медь – металл розовато-красного цвета, плотность медь  $8,95 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ . Медь кристаллизуется в гранцентрированной решетке и не имеет полиморфных превращений. На воздухе при наличии влаги и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой патины зеленого цвета, которая является щелочным карбонатом меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Эта пленка в определенной мере защищает медь от дальнейшей коррозии.

Применение меди и ее сплавов обусловлено их высокими характеристиками механических свойств при низких температурах, хорошей коррозионной стойкостью и высокой теплопроводностью. Медь и ее сплавы имеют удовлетворительную технологичность. Медь хорошо деформируется, хорошо сваривается и паяется, поэтому она часто используется как материал для изготовления украшений в технике *wire wrap*. Также часто используется латунь – это сплав меди с цинком. Она хорошо обрабатывается давлением как в горячем, так и в холодном состоянии, обладает хорошими механическими характеристиками, сопротивляется воздействию внешней среды, но без покрытия со временем чернеет. Латунь и медь не всегда легко отличить друг от друга неспециалисту, тем не менее первая обладает твердостью, износостойчивостью, она менее тугоплавкая, но более ковкая и вязкая, а потому удобнее в обработке.

### Естественное и искусственное патинирования сплавов меди

Патина (итал. *patina*), пленка различных оттенков (от зеленого до коричневого), образующаяся на поверхности изделий из меди, бронзы и латуни в результате коррозии металла под воздействием естественной

среды либо в результате патинирования, то есть нагревания или обработки окислителями. Патина второго типа создается для предохранения произведений искусства от разрушения, а также используется в декоративных целях (декоративная ценность патины как «налета старины» была впервые осознана художниками Древнего Рима). Патинированием называют также окраску «под бронзу» изделий не из медных сплавов (например, гипсовой скульптуры). При атмосферном старении изделий из меди и двух ее основных сплавов – бронзы и латуни – образуются карбонаты меди: ярко-зеленый малахит  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  и лазурно-голубой азурит  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Для цинксодержащей латуни возможно образование зелено-синего розазита состава  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Основные карбонаты меди можно легко синтезировать в домашних условиях, приливая водный раствор кальцинированной соды к водному раствору соли меди, например медного купороса. При этом в начале процесса, когда в избытке находится соль меди, образуется продукт, более близкий по составу к лазуриту, а в конце процесса – при избытке соды – к малахиту.

В естественных условиях зеленая патина образуется на поверхности медного кровельного листа в течение 5–25 лет, в зависимости от климата и химического состава атмосферы и осадков. В первые 3–6 мес медь тускнеет, затем за 1–3 года постепенно приобретает темно-коричневый цвет и олько потом – зеленый. Повышенная влажность, соли, сернистый ангидрид и другие агрессивные газы ускоряют этот процесс.

В географических зонах с относительно высоким содержанием солей хлора в воде и воздухе, то есть вблизи морей, изделия из меди и медных сплавов подвергаются разрушительному воздействию хлоридов меди (I и II), которые участвуют в сложном циклическом процессе окисления меди с участием воды и кислорода. В результате реакций образуются основные хлориды меди: темно-зеленый атакамит, синевато-зеленый боталлакит и зеленый паратакамит состава  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Эти соединения являются изомерами, то есть у них одинаковый химический состав, однако они отличаются строением кристаллических решеток, что приводит к различию в цветовых оттенках и к разным физическим свойствам.

Естественное образование патины на поверхности меди препятствует ее дальнейшей коррозии. При этом важно, чтобы не менялся химический механизм ее образования, так как в противном случае можно получить обратный эффект. Толстые, 3–6-миллиметровые, кованые листы кровельной

меди, которые использовали мастера в древности, обладают высокой атмосферной стойкостью. Рекордсменом, по-видимому, является медная крыша собора в Хильдесхайме в Нижней Саксонии (Германия), которому уже 700 лет.

Естественная или искусственная патина на бронзовых музейных экспонатах, скульптуре, археологических находках выполняет не только функцию защитно-декоративного покрытия, но и создает определенный художественный облик предмета. Исстари любое художественное изделие из металла декорировалось защитной пленкой, причем мастера учитывали назначение предмета и материал, из которого он выполнен. Возможно, кто-то из старых мастеров обратил внимание на черно-коричневый налет, образующийся от перегоревшего масла и жира на стенках чугунной посуды. Там, где была такая пленка, посуда не ржавела. Потом пленку стали намеренно наносить на скульптуру и другие художественные отливки из чугуна. Прочное покрытие надежно защищало металл от ржавчины и делало работу краше, своеобразнее.

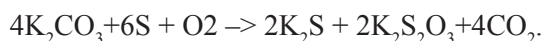
Искусственные патины неустойчивы в атмосферных условиях, и их обычно покрывают слоем воска, лака, олифы. Эти органические покрытия некоторое время выполняют защитную функцию, затем неравномерно разрушаются; при этом защитная пленка растрескивается и шелушится, возникают очаги неравномерно изменяющейся патины. Искусственные оксидные и оксидно-солевые пленки по составу близки к естественным патинам. Пленки различных оттенков коричневого цвета однослойные и состоят, как и естественные, из оксида меди (I), зеленые и голубые искусственные патины, по цвету подобные естественным, двухслойны. Внутренний слой в них образован оксидом меди (I), а наружный – основными солями меди. В искусственных патинах редко встречаются карбонаты меди (малахит и азурит), но часто – основной нитрат меди. В отличие от естественных патин, искусственные обычно образованы одной солью, часто с примесью промежуточных продуктов реакций. Почти все искусственные пленки более тонкие, пористые, рыхлые, чем естественная атмосферная патина.

#### **Патинирование раствором – серная печень**

Подготовленную поверхность обрабатывают чаще всего раствором сульфида аммония или полисульфида калия (серная печень). Получающиеся при этом пленки по химическому составу принципиально отличаются от естественных патин, имеют

глухой черный цвет. Их, как правило, защищают от внешних воздействий обработкой воском, так как на открытом воздухе составляющие патину сульфиды достаточно быстро преобразуются в карбонаты и сульфаты. Преимущество сульфидного патинирования состоит в том, что патина образуется на любых медных сплавах, в том числе на латунях и даже на старой патине; недостаток – однообразие сульфидных патин как по декоративным, так и по физико-химическим свойствам, достаточно быстрое их изменение под воздействием внешних факторов.

Серная печень является смесью различных полисульфидов калия с тиосульфатом калия. Получают серную печень сплавлением серы с поташом (карбоната калия  $K_2CO_3$ ) в течение 15–20 мин. При доступе воздуха происходит взаимодействие между компонентами расплава и образуется коричневая вязкая масса:



Сульфидное патинирование изделий из меди и ее сплавов может быть достигнуто: а) нанесением растворов на нагретую или холодную поверхность; б) обработкой в холодном или горячем растворе; в) обработкой в парогазовой фазе. Качество пленок искусственной патины зависит от метода их получения и предварительной подготовки поверхности.

#### Патинирование в парах нашатырного спирта (аммиак $NH_4OH$ )

Цвета: темно-коричневый, оливковый, если использовать соль, пятнистый ярко-голубой с вкраплениями чистого цвета металла (менее заметны на латуни и бронзе). Это химический метод оксидирования с помощью 10%-го водного раствора аммиака (гидроксида аммония).

#### Патинирование в опилках

Цвета: крапчатый золотой, зеленый / голубой, коричневый и черный – на латуни. Крапчатый светло-розовый, ярко-голубой и черный – на меди. Слегка крапчатый на бронзе и очень слабый крапчатый на никеле. Возможно появление эффекта травления на изделиях из латуни и меди.

#### Сульфат меди ( $CuSO_4$ )

Используется этот химикат, если необходимо получить зеленый цвет, но в последствии изделие нельзя нагревать.

Цвета: бледно-зеленый. Пятнистый, неравномерный зеленый цвет. В результате патинирования этим составом получается довольно толстый и непрозрачный слой, так что текстура поверхности часто теряется.

#### Коррозионная патина

Кроме благородных патин, существуют и вредные патины, разрушающие металл. Одна из них имеет, например, ярко-зеленый цвет – это так называемая дикая патина, состоящая из хлористых соединений меди. Эти соединения образуются на металле в условиях влажной среды и могут вызвать весьма активную коррозию, в результате чего металл превращается в рыхлую рассыпающуюся массу.

Вредная корродирующая патина другого вида, так называемая голубая патина Коха, представляет двойную соль углекислого натрия и углекислой.

#### Лабораторное патинирование раствором – серная печень

##### Ход работы

Готовим раствор: на 1 л воды 10–20 г порошка серной печени. Если нужна менее интенсивная окраска – в литр воды насыпаем 2–3 г поваренной соли и 2–3 г серной печени. Опускаем в раствор медную пластинку. После появления серого цвета необходимой тональности промываем пластинку чистой водой и сушим.

Наличие осадка на дне вполне допустимо и не влияет на результат оксидирования. Кисточкой наносим раствор на поверхность металла, пытаюсь распределить равномерно.

При комнатной температуре в 1% растворе я получила следующие результаты:

Время, с	13	28	60
Цвет меди	светло-коричневый	темно-коричневый	темный, почти черный

Время, мин	1	5	10
Цвет латуни	светло-желтый	желто-коричневый	светло-коричневый

Вывод: окисление меди происходит очень быстро – за 1–2 с. Не больше, чем через минуту, медь покрывается оксидной пленкой коричнево-фиолетового цвета. При повторном нанесении состава медная поверхность темнеет, вплоть до черного.

#### Лабораторное патинирование в парах нашатырного спирта (аммиак $NH_4OH$ )

Исходный металл должен быть тщательно очищен, и его поверхность должна иметь шершавую текстуру (чем грубее, тем лучше).

**Ход работы**

Патинирование (оксидирование) поверхности меди осуществляется в закрытой стеклянной емкости. При этом, оксидируемая деталь помещается в стеклянную емкость с раствором аммиака (нашатыря), емкость закрывается и оставляется на несколько минут.

Время, мин	5	25
Цвет меди	светлый оливковый	коричнево-оливковый

Время, мин	5	15
Цвет латунь	желтовато-серый	серый

**Вывод:** медь реагирует достаточно медленно при комнатной температуре.

Если поставить емкость в более теплое место, процесс пойдет интенсивнее, и цвет получается более насыщенным. Уже на 15-й мин получается коричнево-оливковый цвет.

Пары аммиака достаточно быстро разрушают тонкую проволоку. Заготовка продержалась 25 мин до первых признаков разрушения, еще через 5 мин начала разрушаться.

Медь начинает очень быстро темнеть – буквально, на глазах (требуется 10–15 мин). Поверхность меди приобрела глубокий коричневый оттенок, а местами (в углублениях) потемнела сильнее – до черноты.

Чтобы на меди получить вкрапления ярко- и темно-голубого цвета нужно намочить поверхность изделия и посыпать ее солью перед патинированием.

Через пару часов проверяем, как идет процесс, для этого споласкиваем водой комнатной температуры, оцениваем результат и, если нужно, снова посыпаем солью и отправляем назад патинироваться.

Пatina, полученная на металле раствором серной печени, прочная и красивая, глубокого черного цвета. Настоящий ярко-голубой цвет виден только после окончательной просушки изделия.

**Вывод:** на скорость патинирования влияют температура, концентрация раствора, герметичность емкости.

На скорость патинирования влияют, прежде всего, концентрация растворов и температура среды. При повышении температуры раствора на 10° патинирование происходит быстрее.

Если раствор серной печени был слишком слабым, то оксидная пленка в этом случае будет ненасыщенного цвета, с бензиновыми разводами, если слишком насыщенным, то за считанные секунды металл почернеет.

**Вывод:** чем выше температура воды, тем быстрее идет реакция. Но при слишком высокой температуре воды может образовываться быстрая, но не устойчивая патина, которая будет стираться даже пальцами.

**Список литературы**

1. Ермаков М.П. Технология декоративно-прикладного искусства. Основы дизайна. Художественное литье : учеб. пособие / сост. М.П. Ермаков. – 2012. – 397 с. : 508 ил.
2. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.
3. Медь и ее сплавы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [expertmeet.org/topic/17421-med-i-ee-splavy](http://expertmeet.org/topic/17421-med-i-ee-splavy).
4. Латунь – это сплав меди [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [fb.ru/article/143264/latun---eto-splav-medi-sostav-latuni](https://fb.ru/article/143264/latun---eto-splav-medi-sostav-latuni).
5. Технический форум «Кладоискатель» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [forum.kladoiskatel.ru/viewtopic.php?f=33&t=14011](http://forum.kladoiskatel.ru/viewtopic.php?f=33&t=14011).