

СОВРЕМЕННЫЕ ДЕКОРАТИВНО-ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВАХ. РЕСТАВРАЦИЯ СКУЛЬПТУР ИСААКИЕВСКОГО СОБОРА

С.М. Бондаренко, М.А. Дегтярев

Аннотация

Предложена и обоснована методика реставрации скульптурных композиций из медных сплавов с применением технологии холодного газодинамического напыления (ХГН). Приведены основные этапы использования метода в ходе реставрации скульптур Исаакиевского собора «Апостол Павел» и «Ангелы со светильником». На основе анализа результатов испытаний качества покрытий дается оценка перспективности широкого применения метода.

Ключевые слова

холодное газодинамическое напыление; декоративно-защитные покрытия; атмосферная коррозия меди

MODERN DECORATIVE AND PROTECTIVE COATINGS ON COPPER AND COPPER ALLOYS. ST. ISAAC'S CATHEDRAL RESTORATION SCULPTURE

S.M. Bondarenko, M.A. Degtjarev

Annotation

The technique of restoration of sculptural compositions from copper alloys with application of technology of the cold gas dynamic spraying (CGS) is offered and proved. The main operational stages of a method are given during restoration of sculptures of St. Isaac's Cathedral "Apostle Pavel" and "Angels with the lamp". On the basis of the analysis of results of tests of quality of coverings the assessment of prospects of broad application of a method is given.

Keywords

cold gas dynamic spraying; decorative and protective coatings; atmospheric corrosion of copper

Во многих городах мира, в разных частях света старинная бронзовая и медная скульптура, элементы архитектурного декора, а также медные крыши покрыты пленкой продуктов коррозии разных оттенков, называемой патиной [1].

Пatina выполняет не только функцию естественного защитного покрытия, но и создает определённый художественный облик предмета, обеспечивая гармоничную интеграцию металлических объектов в сложившуюся городскую или архитектурно-ландшафтную среду.

В историческом центре Санкт-Петербурга у многих скульптурных композиций, выполненных из меди и медных сплавов, в результате воздействия агрессивной городской атмосферы произошло разрушение и утрата естественного защитного слоя – патины. Их реставрация является актуальной задачей, требующей незамедлительного решения.

В реставрационной практике, для создания декоративно-защитного покрытия, скульптуру обрабатывают специальными патинирующими растворами и пастами [1-5]. Следует отметить, что такого рода покрытия существенно различаются как по декоративным качествам, так и по физико-химическим свойствам. В большинстве случаев они тонки и трещиноваты, подвержены разрушению под действием агрессивных факторов атмосферы, что вызывает необходимость периодически повторять процесс перепатинирования.

Кроме этого, важно учесть и тот факт, что отдельные части скульптуры нередко выполнены из медных сплавов разного состава. При формировании химического покрытия, даже если после нанесения раствора поверхность выглядит однородной, со временем пленки подвергаются химическому перерождению, изменяется их состав, строение, окраска и другие качества. Все это вносит негативные изменения во внешний облик скульптуры, меняет его.

Из вышесказанного можно сделать вывод об актуальности разработки новых видов покрытий и способов их нанесения, позволяющих воспроизводить состав и структуру естественной минеральной патины.

Задача может быть решена путем напыления на металлическую поверхность минеральных соединений меди.

Основой предлагаемого метода создания покрытия, обеспечивающего долговременную защиту поверхности и придание декоративного вида скульптуре, является процесс нанесения на реставрируемую поверхность металлов и сплавов (медь, третник) и минеральных соединений меди в виде высокодисперсных частиц. Для

нанесения указанных материалов используется сверхзвуковой поток подогретого газа (воздуха), который переносит к поверхности высокодисперсные частицы порошков.

Сущность процесса напыления наглядно представлена на рисунке 1.

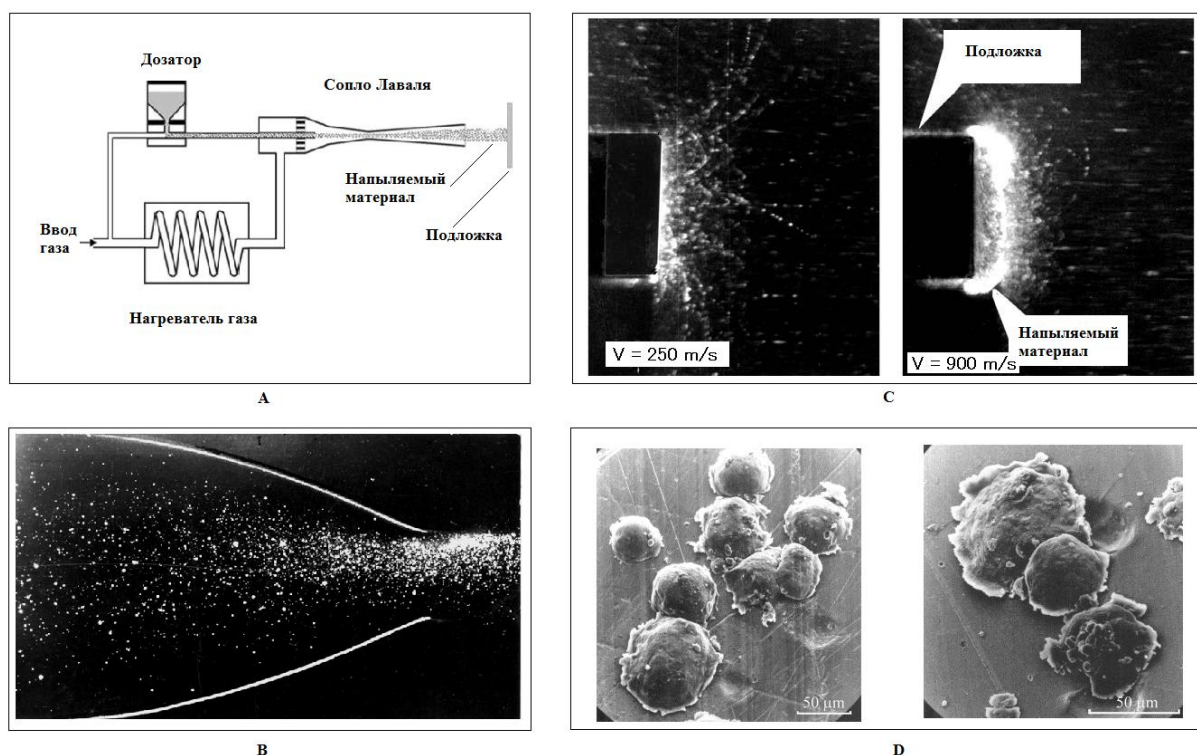


Рис. 1 Принцип работы установки холодного газодинамического напыления (ХГН)

а - блок-схема установки ХГН; б - распределение частиц в расширяющейся зоне сопла Лавалья; с - количество напыленного материала при различных скоростях потока напыляемых частиц; d - иллюстрация закрепления частиц на подложке при напылении.

В сопло Лавалья одновременно подаются: из дозатора напыляемый на подложку материал (металлы, сплавы, керамика, минералы) и транспортирующий этот материал, предварительно разогретый газ (воздух, азот, гелий, их смеси, др.). В сопле Лавалья смесь газа и напыляемого материала ускоряются, и затем на подложке происходит формирование покрытия, за счет преобразования кинетической энергии напыляемых частиц в тепловую. При этом наблюдается равномерное распределение напыляемых частиц в ускоряющей зоне сопла, что дает возможность получить более однородное по толщине покрытие. В зависимости от скорости напыляемого материала на срезе сопла (например, при 250 м/с и 900 м/с) возникает различная способность к компактированию частиц на субстрате (подложке) [6-8].

Температура потока двухфазной системы (газ + твердая частица) и температура, возникающая при соударении твердой частицы с поверхностью элемента скульптуры не

вызывают существенных изменений структуры материала основы.

Максимальная температура поверхности реставрируемого элемента при напылении не превышает 100°C, таким образом, формирование покрытия осуществляется при температурах, существенно меньших температур плавления и окисления материала частиц в процессе ударно-импульсного взаимодействия, а в случае напыления металлов, - температуры пластической деформации частиц и основы.

Метод позволяет наносить различные металлы: медь, цинк, свинец, олово, а также сплавы этих и других металлов (латунь, бронза, томпак, шпиагр, третник и др.), т.е. использовать материалы, из которых в основном и выполнены скульптуры, элементы декора. Таким образом осуществляется возможность восполнения утрат металла или его полное воссоздание в случае утраты частей памятника, заращивание мелких повреждений (трещин, каверн и сквозных отверстий), частичная замена технологий пайки напылением третника с последующим нанесением слоя меди для выравнивания электропотенциала реставрируемой поверхности и подготовки к нанесению декоративно-защитного покрытия.

Технология ХГН даёт возможность напыления на поверхность скульптуры тонкого, низкопористого слоя минералов, состоящего из слоёв, практически идентичных по цвету и составу к естественному покрытию – патине.

Формирование покрытия состоит из последовательного нанесения слоев куприта, тенорита и слоя минеральных солей меди в однородном или смешанном составе в заданном процентном соотношении, что даёт возможность управления химическим составом формируемого покрытия, а также его цветом.

Минеральная пленка является не только декоративным, но и, прежде всего, защитным барьером поверхности скульптуры, подвергающимся агрессивным воздействиям атмосферы промышленного города.

Толщина полученного двухслойного покрытия в результате напыления составляет не менее 40-50 мкм, что является достаточным для защиты металла и сохраняет авторскую поверхность скульптуры.

В образованном покрытии впоследствии возможны дальнейшие химические процессы:

- диффузия ионов металла и электронов к поверхности;
- диффузия окисляющих атомов или ионов с поверхности к металлу.

Однако эти реакции не будут носить такой активный и длительный по времени характер, как при образовании естественной патины, а только еще более стабилизируют все компоненты покрытия.

Сплошность и однородность образованного покрытия в дальнейшем будет противостоять агрессивному воздействию атмосферы.

Исследования и испытания покрытий

В процессе исследований были отработаны параметры процесса напыления многослойного декоративно-защитного покрытия на основе минералов меди. После получения удовлетворительных экспериментальных результатов и достижения воспроизводимости проведены климатические испытания образцов покрытий. Для этого 10 медных пластин, размером 150x75x5 были очищены по всем плоскостям. Далее на одну сторону всех образцов методом ХГН был напылен слой меди марки ПМС-1 (фракция - 40мкм) толщиной 40-60 мкм.

На пяти образцах по предложенной схеме: медь – куприт – тенорит – антлерит, было сформировано покрытие.

В течение 15-ти циклов (цикл — 24 часа) непрерывно проводилось определение стойкости покрытий образцов применительно к условиям их эксплуатации в умеренно-холодном климате УХЛ1 по ГОСТ 9.104 в промышленной атмосфере (тип II по ГОСТ 15150). Также использовались методики ГОСТ 9.401, метод 6 и ГОСТ 9.407, ИСО 4624:2002. Продолжительность испытаний в 15 циклов соответствует примерно 2 годам эксплуатации. До и после испытаний определяли адгезию методом отрыва клеевого соединения «грибка» с исследуемой поверхностью.

Адгезия оксидно-минерального покрытия к медному слою составила 9,41 МПа у контрольного образца до испытаний; у образцов, прошедших испытание от 5,95 до 7,5 МПа.

Адгезия по медному покрытию составила для контрольного образца 12,11 МПа (когезионный отрыв) и 9,27-10,00 МПа на образцах, прошедших испытания (когезионно-адгезионный отрыв).

Внешний вид образцов с медным покрытием (ПМС-1) и минеральным покрытием в процессе испытаний изменился незначительно за счет появления единичных точек коррозии меди (куприт). Другие дефекты покрытия: растрескивание, отслаивание, пузыри, растворение, сморщивание отсутствуют.

Полученные результаты исследований и испытаний оксидно-минерального покрытия позволили принять решение о проведении реставрации скульптур по предложенной авторами методике.

Для определения укравистости покрытия и сравнения морфологии его поверхности с естественной патиной, методом электронной микроскопии на электронном микроскопе Camscan 1200, были выполнены снимки декоративно-защитного покрытия. Естественная патина исследовалась на электронном микроскопе "Hitachi" S – 3400 (Рис. 2).

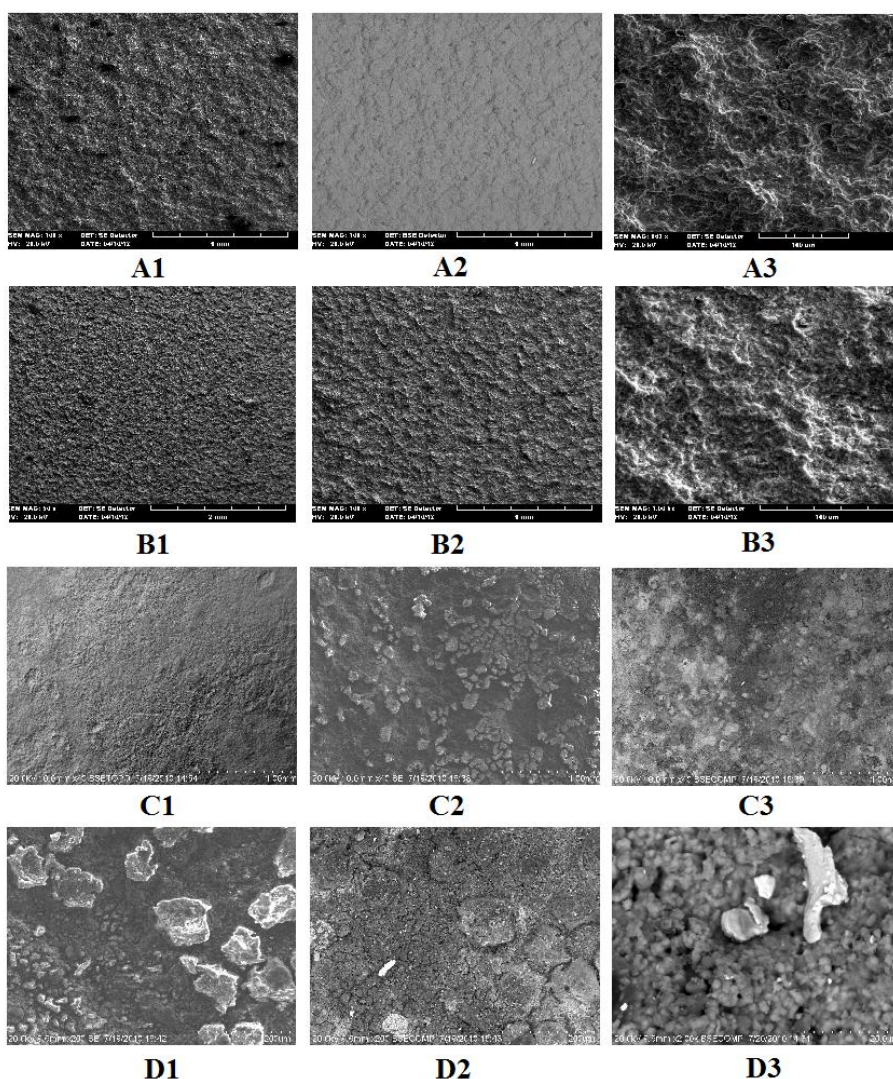


Рис. 2 Морфология поверхности покрытия (А, В) и естественной патины (С, D)

A1-A3, B1-B3 — образцы покрытия нанесенного по технологии ХГН

A1-A2 (куприт), x100; A3, x500 B1-B2 (брошантит), x100; B3, x500

C1-C3, D1-D3 — образцы естественной патины

C1-C3, D1, D2, x100; D3 - x500

В 2010-2012 гг. проведены работы по реставрации скульптуры «Апостол Павел» (рисунок 3) и скульптурной группы «Ангелы со светильником» Государственного музея памятника «Исаакиевский собор» (рисунок 4).



Рис. 3 Скульптура «Апостол Павел»

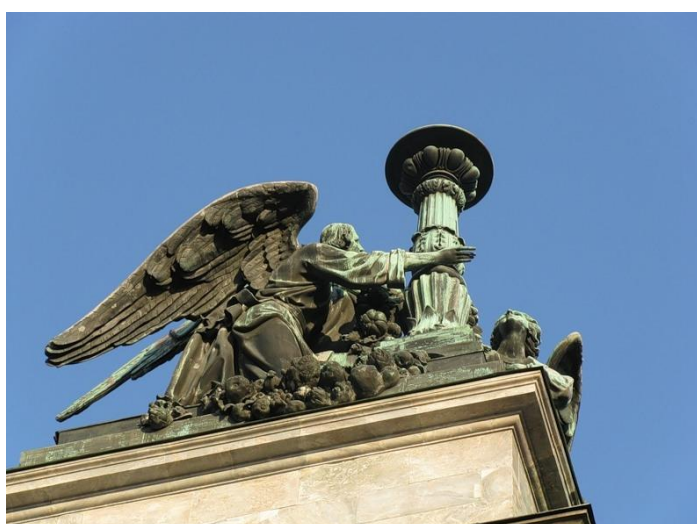


Рис. 4 Скульптура «Ангелы со светильником»

При поступлении на реставрацию скульптуры находились в крайне неудовлетворительном состоянии. Наблюдался общий износ конструкций каркаса, поверхностная коррозия его элементов, а также сквозная коррозия в местах примыкания

черного металла к медной оболочке. Наибольшему воздействию атмосферы была подвержена медная оболочка, наблюдались многочисленные трещины и разрывы, как в местах стыковой пайки частей, так и в основном массиве металла.

Пострадало и естественное декоративно-защитное покрытие – патина. На многих участках произошло обнажение основы из меди или третника – смеси свинца и олова, используемого для устранения дефектов оболочки и пайки стыковых соединений (рисунки 5, 6).

Как правило, дефекты оболочки (небольшие разрывы и трещины), неизбежно появляющиеся при изготовлении формы медновыколотным способом, традиционно ликвидируются путем пайки меди сплавом свинца и олова. То же самое касается и деталей, полученных гальванопластическим способом, – стыковые соединения наиболее сложных по пластике деталей при сборке пропаивались третником.



Рис. 5 Фрагмент скульптуры «Ангелы со светильником»

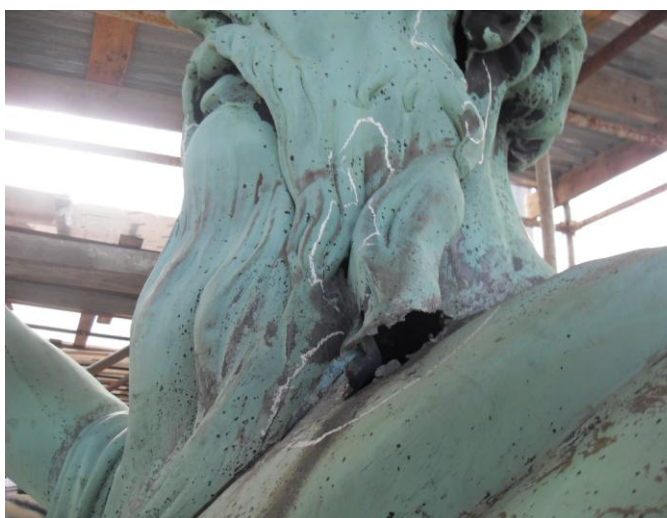


Рис. 6 Фрагмент скульптуры «Апостол Павел»

При осмотре скульптур была выявлена необходимость проведения комплексных аналитических исследований образцов естественной патины для определения состава и структуры слоя, последующего выбора реставрационных материалов при создании декоративно-защитного покрытия.

Строение покрытия изучалось методами оптической микроскопии на оборудовании Leica DFC 320 High Resolution Color Digital Camera (рисунок 7).

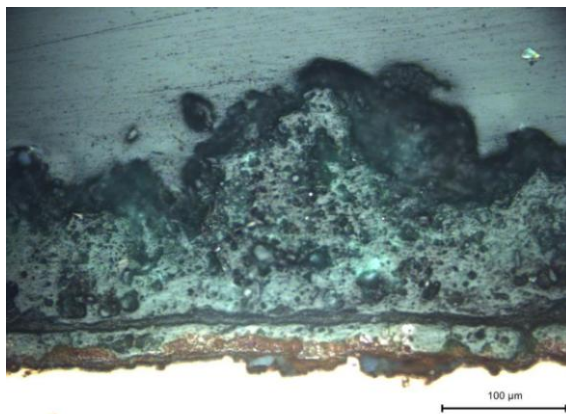


Рис. 7 Снимок торцевого среза естественного покрытия

На снимке видно наличие слоёв с границами раздела сред, а также включений органического и неорганического происхождения.

Расположение минеральных слоев патины соответствует традиционным представлениям об атмосферной коррозии меди [1-4], а именно: внутренний слой оксида меди (I), минерал куприт, наружный слой серосодержащих основных солей меди (II), минералы брошантит, антлерит.

На снимке также можно видеть промежуточный слой черного цвета, представляющий собой органическое покрытие (пчелиный воск), с наполнителем в виде сажи.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М по стандартным методикам. Фазовый состав естественной патины представлен в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав минеральной патины		
Оксиды меди	Основные сульфаты меди	Минеральные включения
Куприт 5% - 20%	Антлерит 10% - 75%	Гипс 10% - 35%
Тенорит 1% - 5%	Брошантит 50% - 95%	Репидкрекит 10% - 30%
		Кварц 3% - 45%
		Кальцит - до 35%

Наличие большого количества серосодержащих минералов меди (антлерит и брошантит) в большей части образцов, а также куприта естественно для скульптур центральной части Санкт-Петербурга.

Значительное содержание гипса, кальцита и репидкрекита можно объяснить попаданием частиц мраморной пыли в процессе реставрации облицовки фасадов Исаакиевского собора в 2002-2003 г.г.

Кварц – пылевидные включения песка. Минералы свинца – предположительно продукты взаимодействия третника с серосодержащими минералами патины и окружающей атмосферы.

Методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе “Hitachi” S – 3400 проведен элементный количественный (микрорентгеноспектральный) анализ образцов патины, позволивший выявить её состав и структуру.

Выявлено неравномерное распределение основных элементов: С, О, Cu, S, а также большое число примесей и загрязнений: N, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Fe, Sn, As, Pb, Ba, Ti, Zr, Zn, Na V.

Наличие Mg, Al, P, As, Ti в количествах до 1% характерно для сплавов меди. Наличие Fe - от сотых долей процента до 3,9%, Pb - 1-3,5%, Sn – 2-5% характерны как для сплавов меди, так и для составляющих частей (третник, каркасы, металлические элементы на крыше) скульптуры и собора.

Содержание кальция от 0,25 до 5,5 % во всех образцах – следствие попадания гипса и кальцита на поверхность покрытия.

Большое содержание Au (10,55%), а также характерных для сплавов золота примесей Pd, Co, V можно объяснить попаданием частиц золота с куполов собора.

Полученные данные удовлетворительно коррелируют с данными фундаментальных работ в области коррозии металлов, в части состава и структуры естественного покрытия городской скульптуры, выполненной из меди и медных сплавов.

На основе проведенных исследований образцов естественной патины был осуществлен выбор материалов для последующего напыления защитно-декоративного покрытия на поверхность скульптуры.

На рисунке 8 представлен фрагмент скульптуры «Ангелы со светильником» (крыло) в процессе реставрации. Показано состояние оболочки до реставрации, после меднения участков поверхности и после нанесения оксидно-минерального покрытия.



Рис. 8 Фрагмент скульптуры «Ангелы со светильником» (крыло) в процессе реставрации

а – при поступлении на реставрацию; б – после нанесения слоя меди;

в – после нанесения декоративно-защитного покрытия

В заключение следует отметить, что работы по реставрации скульптур «Апостол Павел» и «Ангелы со светильником» ГМП «Исаакиевский собор», выполненные по

предложенной методике, дали достоверно положительные результаты, что позволяет прогнозировать широкое использование метода.

Библиографический список

1. Калиш М.К. Естественные защитные плёнки на медных сплавах. М.: «Металлургия», 1971. 200с.
2. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. Изд. АН СССР, М.: 1960, 187 с.
3. Каданер Л.И. Защитные пленки на металлах. Изд. Харьковского университета, Харьков, 1956, 344 с.
4. Демидов А.И. Термодинамика образования патины. СПбГПУ. Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. Вып. 4., с. 12-18.
5. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. СПб.: Центр ТЕХИНФОРМ. 2002, 265 с.
6. Бобров Г.В., Ильин А.А., Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология, оборудование. Учебное пособие для студентов вузов. – М. «Интернет Инжиниринг», 2004, 281 с.
7. Алхимов А.П. Место холодного газодинамического напыления среди газотермических методов нанесения покрытий / Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф. – Новосибирск: ИТПМ, 1995 г., с. 46-53.
8. Способ получения специальных покрытий и твердотельных форм на художественных изделиях из металлических и неметаллических материалов. / Алхимов А.П., Бондаренко С.М., Дегтярёв М.А. – Заявка на изобретение № 2011118238/12 от 10.05.2011.

Сведения об авторах

Бондаренко Сергей Максимович

Место работы и должность: Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, старший научный сотрудник

Рабочий адрес и телефон: Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29,
тел.: 8-(911)-924-15-82, моб. 8-(931)-209-60-49,

Дегтярев Матвей Антонович

Место работы и должность: Правительство Санкт-Петербурга, Комитет по государственному контролю, использованию и охране памятников, ведущий специалист.

Ученая степень, звание: кандидат технических наук

Рабочий адрес и телефон: Санкт-Петербург, пл. Ломоносова, д.1,
тел.: (812) 314-29-34, моб. 8-(921)-355-49-63,

E-mail: MatveyD@list.ru